

В литературе показано, что ряд производных бензофуроксана обладают биологической активностью. Известна их антибактериальная и антигрибковая активность. Некоторые бензофуроксаны запатентованы как алгициды и инсектициды. Имеются сообщения о применении бензофуроксановых соединений в качестве сосудорасширяющих препаратов [3,4,5]. Эти данные позволяют рассматривать их как один из перспективных классов соединений, для синтеза биологически активных веществ [6,7]. Авторами [1] был получен активный субстрат - 5,7-дихлоро-4,6-динитробензофуроксан. Высокая реакционная способность данного соединения [2] в реакции нуклеофильного замещения позволяет надеяться на успешный синтез целого ряда новых биологически активных 5,7-бифункциональных производных 4,6-динитробензофуроксана. Синтез 5,7-дихлоро-4,6-динитробензофу-роксана осуществляется исходя из 2, 4, 6-трихлоро-нитробензола в три стадии: азидирование 5 нитрование 4 термоциклизация 1 Для получения 4,6-динитро-5,7-дихлор-бензофуроксана (1) основным продуктом является 2,4,6-трихлоронитробензол (5), поэтому к нему предъявляются особые требования: он должен быть химически чистым - без примесей. Целью работы является усовершенствование способа получения 2,4,6-трихлоронитробензола - исходного сырья в синтезе 5,7-дихлоро-4,6-динитробензофуроксана. В работе нами был рассмотрен путь синтеза 2,4,6-трихлоронитробензола (5) из 2,4,6-трихлороанилина (6) и 2,4,6-трихлоробензола (8) по схеме: Первый путь синтеза 2,4,6-трихлоронитро-бензола состоит из стадии окисления 2,4,6-трихлороанилина до 2,4,6-трихлорнитрозобензола с дальнейшим его окислением до 2,4,6-трихлоронитробензола по схеме: Окисление до 2,4,6-трихлорнитрозобензола из 2,4,6-трихлороанилина проводили 30%-ной перекисью водорода, при температуре 35-400С в течение 10 часов. Выход 2,4,6-трихлорнитрозобензола составил 89%, Тпл. 137-1400С; ИК-спектр, см-1: 1640 (бензольное кольцо), 730(C-Cl), 1568(-N=O), 640(Сарен-Н); на хроматограмме 2 пика: продукт реакции - 2,4,6-трихлоронитрозобензол и исходное сырье - 2,4,6-трихлороанилин. По элементному анализу найдено: С=34,67%, Н=0,5 %, N=0,8%. Анализ ДСК показал Тпл=136,94-139,250С, вершина пика имеет «размытый» характер; убыль массы по ТГА составил 18,03% при 91,010С по причине разложения примеси - 2,4,6-трихлороанилина. Для очистки 2,4,6-трихлоронитрозобензола была проведена двойная кристаллизация соединения. В качестве растворителя был применен ИПС. После очистки Тпл составила 141-1420С, ИК-спектр, см-1: 1635(бензольное кольцо), 732,74(C-Cl), 1570(-N=O), 640(Сарен-Н); на хроматограмме 1 пик. По элементному анализу найдено: С=34,2%, Н=0,94%, N=0,48%. Анализ ДСК (ТГА, ДТА) показал Тпл=140,96-141,970С, острая вершина пика; убыль массы при 91,990С на 7,15%. Далее 2,4,6-трихлоронитрозобензол окислили до 2,4,6-трихлоронитробензола азотной кислотой (94%) при температуре 60-650С в течение 2 часов. Получили продукт

коричневого цвета. Выход составил 85%. ТплТХНБ=67-690С; ИК-спектр, см-1: 1640(бензольное кольцо), 730(C-Cl), 660,53(Сарен-Н), 1538(NO₂); на хроматограмме 2 пика, что свидетельствует о наличие примеси. По элементному анализу вычислено: С=31,78%, Н=0,88%, N=6,18%; найдено: С=31,69%, Н=0,65%, N=6,17%. Анализ ДТА указал на Тпл=67,4-70,340С (острая вершина пика), при 124,830С-ном нагревании наблюдается 52,82%-ная убыль массы. Это говорит о термической неустойчивости ТХНБ. Таким образом 2,4,6-трихлоронитробензол из 2,4,6-трихлороанилина получается с побочными продуктами. Второй путь синтеза заключается в получении 2,4,6-трихлоронитробензола из 2,4,6-трихлоро-бензола по схеме: 2,4,6-Трихлоробензол нитровали в концентрированной азотной кислоте при температуре 60-65оС, в течение 30 минут. Получили рассыпчатый порошок бело-кремового цвета. Исследование полученного продукта показало, что образование побочных продуктов не наблюдается. В качестве примеси методом ТСХ был идентифицирован недонитрованный исходный 2,4,6-трихлоробензол. Выход 2,4,6-трихлоронитробензола составил 56%. Тпл=73-750С; ИК-спектр, см-1: 1620 (бензольное кольцо), 729,44(C-Cl), 630(Сарен-Н), характерным является появление пика нитрогруппы, который отсутствует в ИК-спектре 2,4,6-трихлоробензола - 1531(NO₂); на хроматограмме 2 пика, один из которых определили как недонитрованный 2,4,6-трихлоробензол. По элементному анализу вычислено: С=31,78%, Н=0,88%, N=6,18%; найдено: С=31,78%, Н=1%, N=6,13%. Анализ ДСК-ТГА- Тпл=73,03-75,930С, «размытая» вершина пика, убыль массы составила 48,48% при нагревании в 128,820С. После оптимизации реакции нитрования был получен 2,4,6-трихлоронитробензол: Тпл.= 69,5-70,50С; ИК-спектр, см-1: 1635 (бензольное кольцо), 733,71(C-Cl), 640(Сарен-Н), 1530(NO₂); на хроматограмме 1 пик. Выход 91%. Элементный анализ показал содержание С=31,77%, Н=0,89%, N=6,2%. Анализ ДСК-ТГА выявил Тпл=69,81-69,960С, острая вершина пика, убыль массы на 48,17% при 128,530С-ном нагревании. Таким образом, сравнивая 2 пути синтеза 2,4,6-трихлоронитробензола с использование в качестве исходного продукта 2,4,6-трихлороанилина ведет к образованию примесей и побочных продуктов в ходе реакций. Данные побочные продукты и примеси неизбежно приводят к изменению свойств и к низкому выходу конечного целевого продукта-5,7-дихлоро-4,6-динитробензофуросана, чего не наблюдается при использовании 2,4,6-трихлоробензола - как исходного соединения. Кроме того синтез 5,7-дихлоро-4,6-динитробензофуросана из 2,4,6-трихлоробензола на одну стадию короче, что тоже является немаловажным в химической промышленности. Экспериментальная часть Синтез 2,4,6-трихлоронитробензола В реакционную колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, последовательно приливали 100 мл уксусной кислоты, 30 мл 30%-ной перекиси водорода, 5 мл серной кислоты при температуре 200С. Затем присыпали 10 г (0,05М) ТХА. Реакционную массу при

перемешивании нагревали до 35-400С и при этой температуре выдерживали в течении 10 часов. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали водой. Синтез 2,4,6-трихлоронитробензола В реакционную колбу с обратным холодильником, мешалкой и термометром заливали 7 мл концентрированную азотную кислоту (94%), при охлаждении и перемешивании добавляли 7 г (0,03М) трихлорнитрозобензола с такой скоростью, чтобы температура не превышала 25-300С. После окончания дозировки температуру реакционной массы поднимали до 60-700С и при этой температуре выдерживали 2 часа. Продукт реакции выделяли высаживанием в воду. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали водой до нейтральной реакции. Синтез 2,4,6-трихлоронитробензола из 2,4,6-трихлоробензола В реакционную колбу заливали 8 мл концентрированной азотной кислоты, при охлаждении и перемешивании добавляли 5г 2,4,6-трихлоробензола (0,03М). После окончания дозировки температуру реакционной массы поднимали до 60-650С и при этой температуре выдерживали 30 минут. Продукт реакции выделяли высаживаем в толченый лед. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали водой. Получили рассыпчатый порошок бело-кремового цвета. ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре UR-20 (Германия) в интервале 400 - 4000 см⁻¹ при комнатной температуре. Кристаллические образцы исследовались в виде таблетки с порошком KBr. Жидкостную хроматографию проводили на хроматографе с насосом высокого давления High pressure pump 5001 (HPP 5001) (Чехия). Рабочее давление насоса составило 8,5 МПа, температура термостата +200С, ультрафиолетовый детектор в 254 нм длины волны, тип колонки - сепарон GXC, 7мкм., наполнитель - силикагель; подвижная фаза - ИПС. Для элементного анализа применялся прибор элементный анализатор EuroVector EA3000 (Италия). Температура сжигания 11000С, газ-носитель - гелий. Анализ ДСК (ТГА-ДТА) проводили на системе термического анализа METTLER TOLEDO (Швейцария) в интервале температур от 25 до 1500С в атмосфере воздуха, скорость протекавшего воздуха через прибор составил 15 см³/мин. Скорость нагрева - 100/мин. Температуру плавления продуктов реакций отмеряли на сернокислотном блоке. Полноту протекания реакций контролировали методом ТСХ на пластинках Sorbfil (Россия) в среде гексан-хлороформ (8:2).