

ОСОБЕННОСТИ НИТРОВАНИЯ 5,7-ДИХЛОРБЕНЗОФУРОКСАНА

Кадырова Расиля Фанисовна

магистрант, Казанский национальный исследовательский технологический университет имени Кирова – КХТИ, РФ, г. Казань

Григорьева Эльвира Вячеславовна

магистрант, Казанский национальный исследовательский технологический университет имени Кирова – КХТИ, РФ, г. Казань

Нацибуллина Эльнара Юсубовна

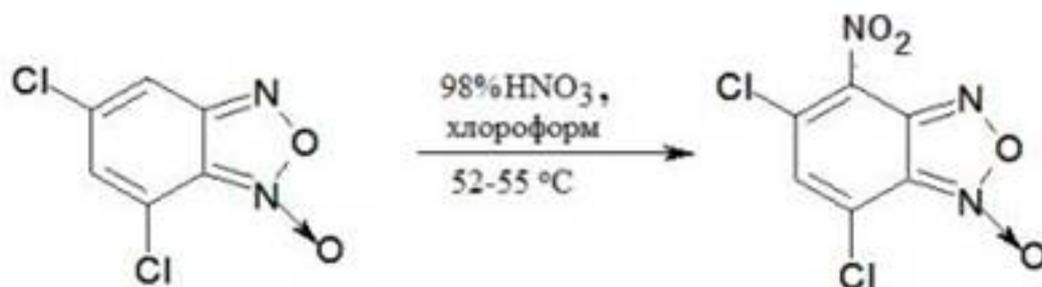
магистрант, Казанский национальный исследовательский технологический университет имени Кирова – КХТИ, РФ, г. Казань

В настоящее время большое количество исследований проводимых в области современной медицины и синтетической химии направлено на выявление новых биологически активных веществ. Целью этих исследований является получение новых соединений, проявляющих высокую биологическую активность при низких концентрациях. 5,7-дихлорбензофуроксан известен как промежуточное соединение в синтезе галогенопроизводных бензофуроксана. Достоинством этих соединений является то, что они представляют собой биологически активное соединение, проявляют низкую токсичность, высокую акарицидную и бактерицидную активность [1].

Для нитрования 5,7-дихлорбензофуроксана с дальнейшим получением моонитропродукта 4-Н-5,7-ДХБФО перед нами стояла задача выбора нитрующей смеси. Из литературы известно, что некоторые соединения в смеси азотной и серной кислот могут подвергаться гидролизу[1]. Поэтому для получения 4-нитро-5,7-дихлорбензофуроксана задача выбора нитрующей смеси была очень ответственной.

1. Исследование нитрования 5,7-дихлорбензофуроксана азотной кислотой в среде хлороформа;

Для введения одной нитрогруппы, которая вступит в положение 4 бензольного кольца, может быть достаточно нитрование только азотной кислотой. Для исключения возможного гидролиза и создания мягких условий в первую очередь нами исследовано нитрование 5,7-дихлорбензофуроксана азотной кислотой в среде хлороформа по схеме:



К навеске 1 г 5,7-дихлорбензофуоксана добавили 9,21 мл хлороформа. При температуре не выше 20 °С прибавили по каплям 9,21 мл азотной кислоты. Затем реакционную смесь нагревали до 34-36 °С с обратным холодильником в течение 30 мин. После выдержки реакционную массу охладили и разбавили 9,21 мл воды при температуре не выше 60 °С.

Реакционную массу переливали в делительную воронку. Органический слой отделили от водно-кислотного. Органический слой пропустили через бумажный складчатый фильтр, чтобы избавиться от остатков водной кислоты. Органический слой вылили в чашку Петри и упаривали. После полного испарения хлороформа на чашке остаются жёлтые кристаллы 4-нитро-5,7-дихлорбензофуоксана. Выход составил 0,2927 г (24 %), $T_{пл}$ сырца 87-93 °С. $T_{пл}$ перекристаллизованного 4-нитро-5,7-дихлорбензофуоксана 100-101 °С Низкий выход, видимо, связан с тем, что часть продукта оставалась в кислотной смеси.

Отсутствие в продукте исходного вещества и образование целевого продукта доказывали методом ТСХ (элюент - гексан:хлороформ 4:1; $R_f = 0,28$), структуру идентифицировали методом ИК-спектроскопии. ИКС, $см^{-1}$: 1560 и 1377 (NO_2), 1278 ($N\rightarrow O$), 1620 ($C=N$), 1600,1514,1463 (бензольное кольцо), 800-600 ($C-Cl$). Результаты представлены на рисунках 1 и 2.



Рисунок 1. ТСХ:

№1- 5,7-дихлор-4,6-динитробензофуоксан;

№2- 4-нитро-5,7-дихлорбензофуоксан.

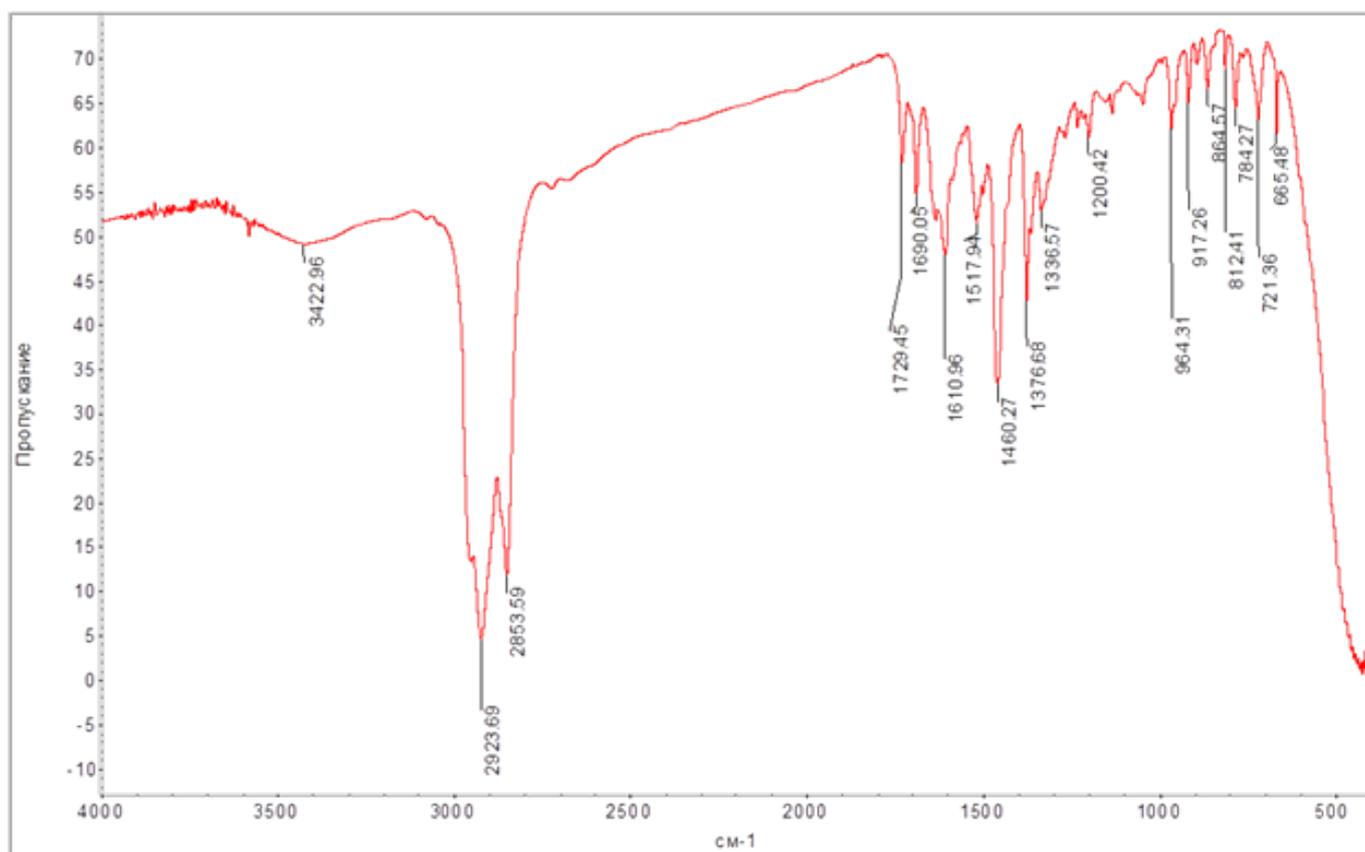
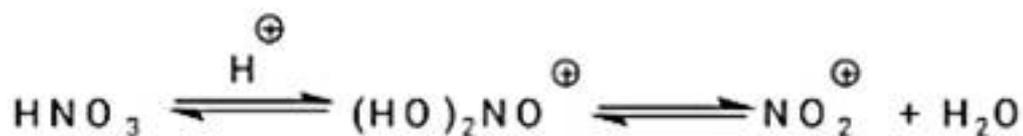
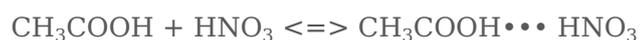


Рисунок 2. ИК-спектр 4-N-5,7-ДХБФО

2. Исследование нитрования 5,7-дихлорбензофуроксана смесью азотной и уксусной кислот;

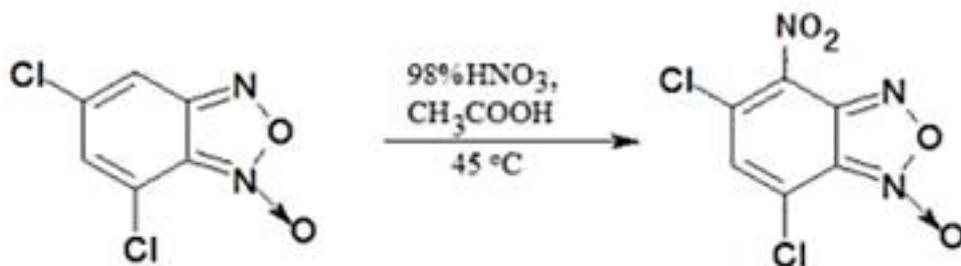
Смеси азотной кислоты с уксусной кислотой или с уксусным ангидридом, являющиеся источником ацетилнитрата $\text{CH}_3\text{COONO}_2$, представляют собой относительно мягкие нитрующие агенты, которые применяются для нитрования реакционно способных ароматических или гетероциклических соединений. Их часто применяют в тех случаях, когда действие нитрующей смеси оказывается слишком жестким и приводит к разрушению нитруемого соединения или образованию полинитросоединений. Уксусная кислота и уксусный ангидрид служат в качестве растворителей, а также связывают выделяющуюся в процессе нитрования воду.

С уксусной кислотой азотная кислота не взаимодействует, происходит лишь разрушение димеров азотной кислоты, существование которых было доказано физико-химическими методами, а затем образование комплекса кислота — растворитель за счет водородной связи:



Нитрование смесью азотной и уксусной кислот характеризуется низкой окислительной активностью реагентов, легко регулируется нитрующая активность реагентов, поэтому можно нитровать активированные арены, нитрование в среде уксусной кислоты идёт более

селективно и NO₂-группа в бензофуроксана преимущественно идёт в 4 положение по схеме:



К навеске 1 г (0,004 моль) 5,7-дихлорбензофуоксана добавили 2 мл (0,04 моль) 98 % азотной кислоты и 2 мл (0,04 моль) ледяной уксусной кислоты при перемешивании. Выдерживали в течение 1 часа при постоянном

перемешивании и температуре 58 °С. По окончании реакции продукт охлаждали в бане со льдом и разбавили водой и фильтровали. В данном случае, при разбавлении водой продукт осмоялся, образовывалось темно-коричневое вещество. При перекристаллизации выход продукта составляет всего 8-12%.

Было предложено после выдержки реакционную массу перелить в лед. При воспроизведении этого метода, было замечено, что образовывается продукт светло-желтого цвета, с выходом 65%. После перекристаллизации из ИПС, продукт приобретал светло-коричневый цвет, выход составил 34%.

Отсутствие в продукте исходного вещества и образование продукта отслеживали методом ТСХ (элюент - гексан : хлороформ 4:1; R_f = 0,51), идентификацию проводили методом ИК-спектроскопии. ИКС, см⁻¹: 1560 и 1340 (NO₂), 1250 (N@O), 1630 (C=N), 1600,1500,1450 (бензольное кольцо), 800-600 (C-Cl).



1 2

Рисунок 3. ТСХ:

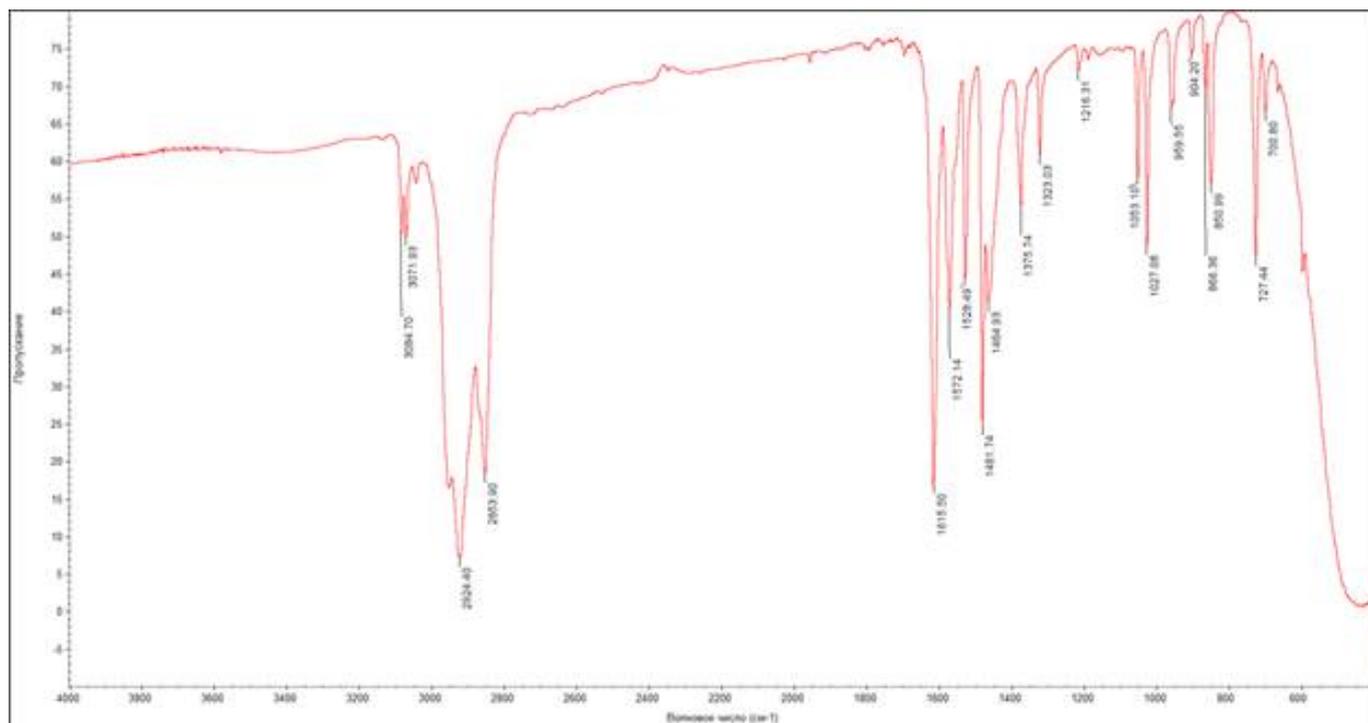


Рисунок 4. ИК-спектр 4-Н-5,7-ДХБФО

Список литературы:

1. Хмельницкий Л. И. Химия фуруксанов: Реакции и применение / Л.И. Хмельницкий, С.С. Новиков, Т.И. Годовикова. – 2-ое изд., перераб. и доп. - М.: Наука, 1996. - 382 с.