

УДК 547.548

## Новый метод бромирования ароматических полинитросоединений

А. М. АНДРИЕВСКИЙ

Государственный научный центр

*“Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей”,  
ул. Б. Садовая, д. 1, корпус 4, Москва 123995 (Россия)*

E-mail: ShebanGV@yandex.ru

### Аннотация

Предложен простой метод бромирования с хорошим выходом сильно дезактивированных ароматических соединений, таких как 1,3-динитробензолы и полициклические нитросоединения. Предложенный метод основан на действии брома в серной кислоте в присутствии азотной кислоты. Стехиометрия реакции соответствует расходу 0.5 моль брома и 0.5 моль азотной кислоты на 1 моль ароматического субстрата. Обсуждается природа бромирующего агента.

**Ключевые слова:** бромирование, ароматические соединения, динитробензолы, бром, азотная кислота

### ВВЕДЕНИЕ

Ароматические соединения, содержащие в кольце атом брома, имеют важное значение для органического синтеза. Бром вводят в ароматическое кольцо для придания нужных потребительских свойств конечному продукту или нужной реакционной способности интермедиату. К первой группе относятся выпускаемые в промышленных масштабах замедлители горения, топливные присадки, некоторые фармацевтические и агрохимикаты, красители [1]. Соединения второй группы намного разнообразнее, так как бромарены способны вступать в большое число реакций, связанных с обменом брома. К ним относятся: реакции нуклеофильного ароматического замещения галогена [2], реакции замещения с переносом электрона [3], реакция Ульмана [4], получившие интенсивное развитие в последние десятилетия реакции кросс-сочетания, катализируемые соединениями палладия [5].

Основным путем введения брома в ароматический цикл служит замещение атома водорода при действии электрофильного бромирующего агента. Электрофильное бромирование легко протекает при наличии в коль-

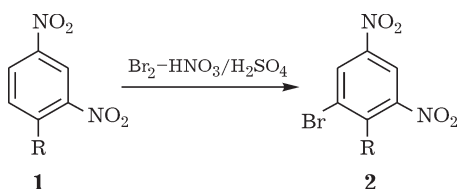
це активирующих электронодонорных заместителей. Ввиду отсутствия электрооакцепторных заместителей, дезактивирующих систему, требуется разработка специальных методов.

Степень дезактивации арена зависит от суммарного электрооакцепторного воздействия заместителей на ароматическую систему. Условно арены можно разделить на умеренно дезактивированные и сильно дезактивированные. Первые содержат в кольце один электрооакцепторный заместитель, вторые – два таких заместителя. Методы бромирования умеренно дезактивированных аренов не всегда пригодны для бромирования сильно дезактивированных аренов. К типичным соединениям первой группы относится нитробензол, который переходит при монобромировании в 3-бромнитробензол, а типичное соединение второй группы – 1,3-динитробензол, превращающийся в 5-бром-1,3-динитробензол.

В отличие от активированных соединений, умеренно дезактивированные ароматические соединения реагируют с молекулярным бромом исключительно в присутствии катализаторов или сореагентов, таких как  $SbCl_5$  в дихлорэтано [6],  $Pb_3O_4$  в трифторуксусной кислоте [7],  $Ag_2SO_4$  в серной кислоте [8] и др.

Бромирование сильно дезактивированных соединений молекулярным бромом практически не исследовалось.

Нами найден простой метод бромирования сильно дезактивированных соединений, обработкой бромом в серной кислоте в присутствии азотной кислоты [9, 10]. Нагревание 1,3-динитробензола (**1а**) в концентрированной  $H_2SO_4$  с бромом и азотной кислотой (молярное соотношение 1 : 0.5 : 0.5) при 80 °С приводит к образованию с высоким выходом 5-бром-1,3-динитробензола (**2а**). Аналогично бромированием 1,3-динитробензолов (**1б-д**), замещенных в положении 4, синтезированы соответствующие 5-бромпроизводные (**2б-д**).



R = H(**а**), Cl(**б**), F(**в**), Me(**д**)

В отсутствие азотной кислоты те же соединения не изменяются. Введение в положение 5 молекулы 1,3-динитробензола еще одного электроноакцепторного заместителя – нитро- или карбоксигруппы – препятствует бромированию. При концентрации  $H_2SO_4$  менее 90 % бромирующая способность системы уменьшается, а в случае концентрации  $H_2SO_4$

менее 85 % система теряет активность. Данный метод нашел препаративное применение для получения 5-бром-1,3-динитробензола [11].

Этот метод был распространен на дезактивированные полициклические нитросоединения. Показано, что 2,4,7-тринитрофлуоренон превращается в 5-бромпроизводное (**3**) [9], 2,4,8-тринитро-6(5*H*)-фенантридинон – в 10-бромпроизводное (**4**) [12]. 2,5-Динитро- и 2,7-динитро-9,10-фенантренины переходят в 7-бром- и 4-бромзамещенные соответственно. 1,5-Динитроантрахинон при действии избытка брома в концентрированной  $H_2SO_4$  в присутствии  $HNO_3$  с высоким выходом дает тетрабромзамещенное соединение (**5**) [13]. Строение соединений подтверждено данными рентгеноструктурного анализа (схема 1).

В случае сильно дезактивированных ароматических соединений в условиях конкуренции между бромированием и нитрованием протекает практически исключительно бромирование, тогда как в случае умеренно дезактивированных соединений преобладает нитрование. Так, 3,4-дихлорнитробензол (**6**) при действии брома и азотной кислоты в концентрированной серной кислоте превращается главным образом в 1,3-динитро-4,5-дихлорбензол (**7**), а не в 3-бром-1-нитро-4,5-дихлорбензол (**8**). Во избежание конкуренции нитрования целесообразно применять другой окислитель. 3-Бром-1-нитро-4,5-дихлорбензол (**8**)

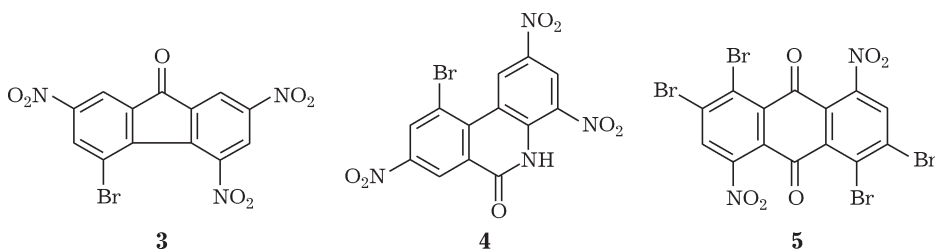


Схема 1.

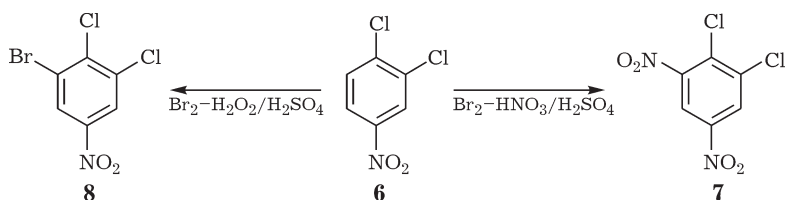


Схема 2.

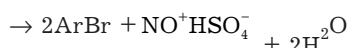
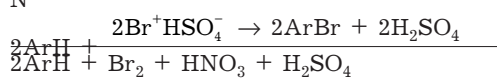
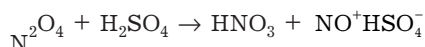
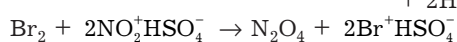
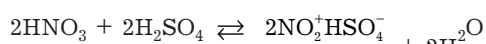
удается синтезировать взаимодействием соединения **6** в концентрированной серной кислоте с бромом при постепенном внесении пероксида водорода [9]. Окислителем при этом, по-видимому, выступает образующаяся пероксосерная кислота (схема 2).

Тот факт, что с увеличением степени дезактивации ароматического соединения реакция нитрования подавляется в большей степени, чем реакция бромирования, свидетельствует о меньшей субстратной селективности последней. Такая особенность открывает возможность объединения реакций нитрования и бромирования в одну препаративную стадию. 4-Хлорнитробензол (**9**) при обработке бромом и азотной кислотой в концентрированной серной кислоте переходит непосредственно в 5-бром-1,3-динитро-4-хлорбензол (**10**) в результате протекания избирательно сначала нитрования, а затем бромирования. Это и было положено в основу способа получения 6-бром-2,4-динитроанилина (**11**) – диазокомпонента для дисперсных красителей – из 4-хлорнитробензола (**9**) в две технологические стадии [14]. Вместо традиционного пути получения в три стадии через 4-хлор-1,3-динитробензол (**12**) и 2,4-динитроанилин (**13**) осуществлены совместное нитрование-бромирование и последующий аммонолиз бромдинитрохлорбензола (схема 3).

Азотная кислота, выступая в качестве окислителя, восстанавливается до тетраоксида диазота  $N_2O_4$ , который диспропорционирует в серной кислоте с образованием азотной кислоты и гидросульфата нитрозония (нитрозилсерной кислоты). Суммарное уравнение соответствует рас-

ходу  $0.5 \text{ M HNO}_3$  на 1 моль ароматического субстрата при полном использовании 0.5 моль брома.

Роль окислителя заключается в генерировании высокоактивного бромирующего агента из молекулярного брома. Известно, что азотная кислота в серной кислоте с концентрацией более 90% находится в виде катиона нитрония [15]. Перенос электрона от брома к катиону нитрония представляет собой ключевую ступень процесса:



Сравнительный анализ различных окислителей показал, что эффективность в реакции бромирования напрямую не связана с величиной окислительно-восстановительного потенциала. Более сильные окислители, такие как бихроматы, броматы, хлораты ( $E_0 = 1.36\text{--}1.45 \text{ В}$  [16]), оказываются неэффективными, тогда как более слабые, такие как азотная кислота, йодаты, оксид ртути ( $E_0 = 0.80\text{--}1.08 \text{ В}$  [16]), вызывают бромирование.

Вероятно, перенос электрона от брома к окислителю осуществляется через интермедиат, который распадается с генерированием электрофильного бромирующего агента, стабилизируемого в среде серной кислоты. Эффективность окислителя зависит от энергетического барьера образования интермедиата. Строение интермедиата для различных окислителей может быть специфичным, но

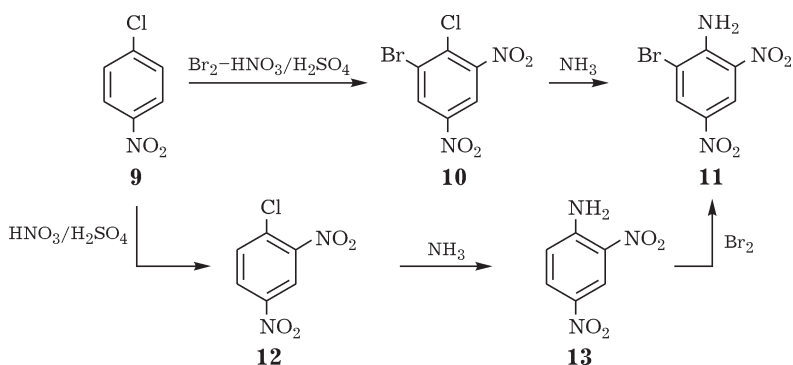
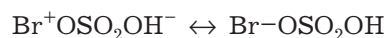


Схема 3.

собственно бромлирующий агент, генерируемый из интермедиата в серной кислоте, по видимому, общий. Катион брома, возникающий в результате переноса электрона к окислителю путем образования – распада интермедиата, стабилизируется в среде с низкой нуклеофильностью за счет связывания с противоионом  $\text{HSO}_4^-$  и ассоциации с неионизированными молекулами серной кислоты в комплексе типа  $\text{Br}^+\text{HSO}_4^- \cdot n\text{H}_2\text{SO}_4$ . Этот ассоциат подобен комплексу иона нитрония в серной кислоте  $\text{NO}_2^+\text{HSO}_4^- \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$  [17]. Ионная пара комплекса может рассматриваться как граничная структура сульфогипобромита, где связь атома брома с кислородом уходящей группы сильно поляризована:



#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для бромирования сильно дезактивированных ароматических соединений эффективно использовать действие брома и азотной кислоты или другого подходящего окислителя в концентрированной серной кислоте.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ioffe D., Kampf A. // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 5th Ed., Vol. 4. Wiley-Intersci., 2007. P. 340.
- 2 Горелик М. В., Эфрос Л. С. Основы химии и технологии ароматических соединений. М.: Химия, 1992. С. 302.
- 3 Rossi R. A., Pierini A. B., Penenory A. B. // Chem. Rev. 2003. Vol. 103. P. 71.
- 4 Hassan J., Sevignon M., Gozzi C., Schulz E., Lemaire M. // Chem. Rev. 2002. Vol. 102. P. 1359.
- 5 Metal-Catalysed Cross-Coupling Reactions. 2nd ed. / A. de Meijere, F. Diederich (Eds.). Weinheim: Wiley-VCH, 2004. 938 pp.
- 6 Uemura S., Onoe A., Okano M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1974. Vol. 47. P. 147.
- 7 Махоньков Д. И., Чепраков А. В., Родкин М. А., Сергучев Ю. А., Давыдова В. Г., Белецкая И. П. // Изв. АН. Сер. хим. 1987. № 11. С. 2609.
- 8 Derbyshire D. H., Waters W. A. // J. Chem. Soc. 1950. P. 573.
- 9 Андриевский А. М., Горелик М. В., Авидон С. В., Альтман Е. Ш. // Журн. орг. химии. 1993. Т. 29, № 9. С. 1828.
- 10 Pat. WO 9007479; Chem. Abstr. 1990. Vol. 113. P. 211867.
- 11 Jian H., Tour J. M. // J. Org. Chem. 2003. Vol. 68, No. 13. P. 5091.
- 12 Андриевский А. М., Чельшева О. В., Поплавский А. Н., Никонов В. В., Четкина Л. А., Бельский В. К., Заводник В. Е., Перов А. А., Андропова Н. А., Дюмаев К. М. // Химия гетероцикл. соед. 1990. № 6. С. 789.
- 13 Попов С. И., Копылова Т. М., Андриевский А. М., Авидон С. В., Тафеев В. А. // Журн. орг. химии. 1993. Т. 29. С. 798.
- 14 Pat. WO 90 07489; Chem. Abstr. 1990. Vol. 113. 190886.
- 15 Schoffield K. Aromatic Nitration. Cambridge: Univ. Press, 1980. P. 376.
- 16 Турьян Я. И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. М.: Химия, 1989.
- 17 Богачев Ю. С., Шапетько Н. Н., Горелик М. В., Андриевский А. М., Авидон С. В., Кисин А. В., Кузнецова М. Г. // Журн. общ. химии. 1993. Т. 63. С. 1214.