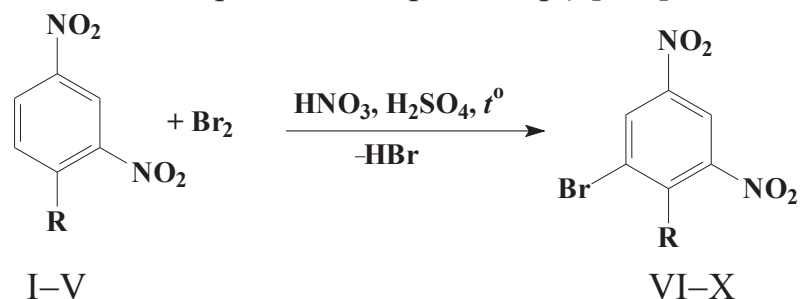


**РЕАКЦИЯ БРОМИРОВАНИЯ 1,3-ДИНИТРОБЕНЗОЛА**

Известно, что ароматические соединения с сильными электроноакцепторными (ЭА) заместителями в бензольном кольце обладают пониженной реакционной способностью в реакциях электрофильного замещения. Такие соединения можно условно разделить на умеренно дезактивированные (содержат один ЭА) и сильно дезактивированные (содержат два ЭА) [1]. В этой связи весьма ограничено число реагентов и методик, позволяющих осуществить в таких субстратах различные  $S_E$ -реакции, в частности, бромирование [1, 2]. Введение брома в бензольное кольцо требуется в промышленном синтезе, например, красителей, топливных присадок, агрохимикатов и др. Наличие брома в бензольном кольце обеспечивает возможность реализации разнообразных синтезов на основе реакций нуклеофильного замещения [1].

В литературе описан метод бромирования 1,3-динитробензола (I), и ряда аналогичных субстратов (II–V) под действием брома в серной кислоте в присутствии азотной кислоты или других окислителей (иодная кислота, пероксид водорода и др.) [1, 2].



R = H (I, VI), Cl (II, VII), Br (III, VIII), F (IV, IX), CH<sub>3</sub> (V, X)

Эту реакцию проводили следующим образом [2]:

В раствор 0,01 моль субстрата в 100 мл 93%-ной серной кислоты добавляли 0,08 моль 98%-ной азотной кислоты и затем при 80–85° С в течение 2 ч под слой жидкости вводили 0,052 моль брома, перемешивали при той же температуре 3–8 ч до отсутствия исходного соединения или присутствия лишь его следов в пробе на ТСХ. По охлаждении реакционную массу выливали в 600 г льда, осадок отфильтровывали и промывали водой. При бромировании соответствующих субстратов получены следующие соединения (после кристаллизации из этанола): (VI), 91%, т. пл. 77–78° С и др.

Однако, в данной методике используется 98%-ная азотная кислота, которая отсутствует в нашем арсенале реагентов, поэтому была разработана модификация указанной методики. Модифицированная методика бромирования 1,3-динитробензола.

В конической колбе смешали 3,4 г (0,04 моль) нитрата натрия и 20 мл 96%-ной серной кислоты. В 30 мл 96%-ной серной кислоты растворили 0,69 г (0,004 моль) 1,3-динитробензола. К последнему добавили первый раствор, затем при перемешивании и температуре 75–80° С постепенно прибавили 1,33 мл (0,026 моль) брома. Перемешивание продолжали при этой температуре в течение 5 ч. После охлаждения реакционную массу вылили в 300 г льда, для удаления избытка брома добавили раствор тиосульфата натрия, кислоты нейтрализовали содой до pH 5. Образовавшийся осадок сульфата натрия промыли хлороформом, водный слой экстрагировали также хлороформом. Объединенные органические слои сушили безводным хлоридом кальция, который отфильтровали. Растворитель отогнали на роторном испарителе, в результате получили 0,129 г сырого продукта. Аналитическая ТСХ последнего показала отсутствие исходного соединения при наличии двух продуктов. Элюент – толуол: петролейный эфир (40–70) 1 : 1. В ходе перекристаллизации остатка из этанола, а затем из эфира удалось выделить 0,24 г кристаллов с т. пл. 76–80° С. ИК-спектр (KBr), см<sup>-1</sup>: 3086, 1584, 1530, 1420, 1341, 855, 725, 569, 507.

Из маточного раствора в результате препаративной ТСХ на силикагеле (5/40) было выделено 0,19 г продукта (выход 43,8%), по ТСХ идентичного полученному ранее, и 0,59 г второго более полярного продукта в виде масла, которое затем закристаллизовалось (выход 45,2%). ИК-спектр (тонкий слой), см<sup>-1</sup>: 3088, 1596, 1534, 1415, 1341, 856, 726, 532, 506.

На основании литературных данных, анализа спектральных характеристик и хроматографической подвижности первому продукту приписана структура 1-бром-3,5-динитробензола (VI), а второму – 1,2-дибром-3,5-динитробензола (VIII).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Андриевский, А.М. Новый метод бромирования ароматических полинитросоединений // А.М. Андриевский // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. – Т. 19. – С. 633–636.

2. Андриевский, А.М. Бромирование дезактивированных ароматических соединений // А.М. Андриевский, М. В. Горелик, С. В. Авидон, Е. Ш. Альтман // ЖОрХ. – 1993. – Т. 29, Вып. 9. – С. 1828–1834.