

целлюлозы ПОО и мискантуса, образец ГЦ СЛМ характеризуется наименьшей реакционной способностью к гидролизу. Причем, гидротропная обработка не привела к увеличению степени конверсии. Результаты определения концентрации РВ при ферментализе исходной СЛМ и ГЦ СЛМ показали близкую реакционную способность: выход РВ 37-38 % на массу субстрата.

Таким образом, проведенные исследования ферментализа ПОО, мискантуса и образцов гидротропной целлюлозы, полученных из них, показали, что гидротропная обработка сырья приводит к увеличению выхода РВ при гидролизе: ПОО с 11 % до 86 %, мискантуса с 20 % до 78 %. В случае СЛМ этого явления не наблюдается и исследования следует продолжить.

ВЫВОДЫ

В результате исследования ферментативного гидролиза плодовых оболочек овса, мискантуса, соломы льна-межеумка и образцов целлюлозы, полученных из них гидротропной варкой в одинаковых условиях, построен ряд реакционной способности для сырья и для образцов гидротропной целлюлозы: ГЦ ПОО > ГЦ М > ГЦ СЛМ > СЛМ > М > ПОО соответственно. В отличие от соломы льна-межеумка, гидротропная обработка сырья обеспечивает увеличение степени конверсии при ферментализе: ПОО на 75 %, мискантуса на 58 %. Работу по изучению влияния гидротропной обработки соломы льна-межеумка на реакционную способность к гидролизу необходимо продолжить.

Работа выполнена при поддержке проекта фундаментальных исследований № 5 Программы 3 Президиума РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gabov K., Fardim P., Gomes F. Hydrotropic fractionation of birch wood into cellulose and lignin: a new step towards green biorefinery // Bioresources. – 2013. – V. 8, № 3. – P. 3518-3531.
2. Митрофанов Р.Ю., Будаева В.В., Денисова М.Н., Сакович Г.В. Гидротропный метод получения целлюлозы из мискантуса // Химия растительного сырья. – 2011. – № 1. – С. 25-32.
3. Денисова М.Н., Будаева В.В., Ильясов С.Г., Черкашин В.А., Сакович Г.В. Гидротропный способ переработки целлюлозосодержащего сырья // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 179-184.
4. Денисова М.Н. Нейтральный способ получения целлюлозы из плодовых оболочек злаков // Ползуновский вестник. – 2011. – № 4-1. – С. 239-243.
5. Ильясов С.Г., Черкашин В.А., Сакович Г.В., Пархоменко Д.А. Получение ацетонлигнина из гидротропного лигнина // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 154-158.
6. Ильясов С.Г., Черкашин В.А., Сакович Г.В. Деполимеризация лигнина гидротермальным методом // Химия растительного сырья. – 2013. – № 4. – С. 21-27. DOI: 10.14258/jcrpm.1304021.
7. Будаева В.В., Гисматулина Ю.А., Золотухин В.Н., Роговой М.С., Мельников А.В. Физико-химические свойства целлюлозы из льна-межеумка // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 168-173.
8. Пат. 2472808 Россия, С 1. Способ получения целлюлозы (варианты) и устройство для его осуществления. / Будаева В.В., Цуканов С.Н., Сакович Г.В. – № 2011134207/05, заявлено 15.08.2011; опубл. 20.01.2013, Бюл. № 2. – 10 с.
9. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – 320 с.
10. Будаева В.В., Макарова Е.И., Скиба Е.А., Сакович Г.В. Ферментативный гидролиз продуктов гидротермобарической обработки мискантуса и плодовых оболочек овса // Катализ в промышленности. – 2013. – № 3. – С. 60-66.

НИТРОВАНИЕ 2-ФЕНИЛЭТАНОЛА

Мурадов К.К., Крюков Ю.А., Сысолятин С.В.

Исследовано нитрование 2-фенилэтанола. Получен 2-(4-нитрофенил)этанол, пригодный для использования в фармацевтической промышленности.

Ключевые слова: нитрование, гидролиз, 2-(4-гидроксифенил)этанол, 2-фенилэтанол, 2-(4-нитрофенил)этилнитрат, 2-(4-нитрофенил)этанол, 2-(2,4-динитрофенил)этилнитрат.

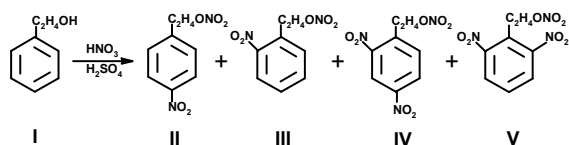
ВВЕДЕНИЕ

Нитропроизводные 2-фенилэтанола (I) являются ценным химическим сырьем для

органического синтеза. История нитрования 2-фенилэтанола насчитывает без малого столетие; в многочисленных публикациях описано нитрование как азотной кислотой различ-

НИТРОВАНИЕ 2-ФЕНИЛЭТАНОЛА

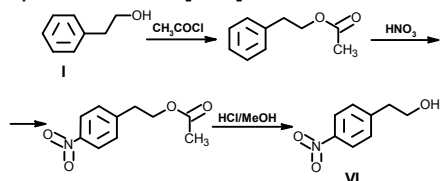
ной концентрации [1–4], так и серно-азотной смесью [5]. В процессе нитрования образуются моно- и динитропроизводные 2-фенилэтанола.



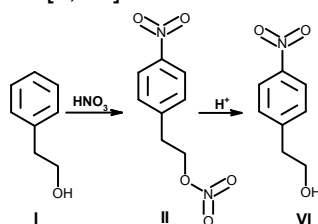
Наибольшую практическую ценность представляет монозамещенное *пара*-производное (I) – 2-(4-нитрофенил)этанол (VI), которое является промежуточным продуктом в синтезе *p*-тирозола – 2-(4-гидроксифенил)этанола – природного соединения, обладающего высокой биологической активностью [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из наиболее известных способов получения VI является нитрование I с предварительной ацетильной защитой гидроксильной группы с последующим гидролизом нитропроизводного [7, 8].



Аналогичный результат может быть получен и более простым способом – в результате прямого нитрования I с последующим гидролизом II [9, 10].



Нитрование 98 %-ной азотной кислотой проводили с модулем нитрации 10 для создания гомогенной среды и создания условий для наиболее полной конверсии исходного вещества, поскольку при малых количествах нитрующего агента наблюдается расслоение реакционной массы. Результаты нитрования I приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты нитрования 2-фенилэтанола 98 %-ной азотной кислотой

№ п/п	t, °C	Модуль нитрации	Состав продуктов, %		
			II	III	IV
1	-10	10	49	25	26
2	35	10	35	24	31

Полученные результаты показали, что при нитровании концентрированной азотной кислотой даже при температуре –10 °C образуется смесь моно- и динитропроизводных I. Увеличение температуры приводит к снижению выхода продуктов нитрации, что может быть связано с протеканием окислительных процессов.

Данный способ неудобен для получения чистых соединений по причине низкого выхода при разделении изомеров способом кристаллизации. Использование вакуумной дистилляции для этой цели оказывается неприемлемым по причине неустойчивости термолабильных нитроэфиров.

При снижении концентрации азотной кислоты до 93 % наблюдается увеличение выхода II и снижение выхода IV (таблица 2).

Установлено, что при увеличении температуры выдержки реакционной массы количество 2-(2,4-динитрофенил)этилнитрата (IV) повышается с 0,5 до 5%, а снижение модуля нитрации ниже 6 приводит к понижению общего выхода нитроэфиров.

Таблица 2 – Результаты нитрования 2-фенилэтанола 93 %-ной азотной кислотой

№ п/п	t, °C	Модуль нитрации	Состав продуктов, %		
			II	III	IV
1	-10 (0)*	10	70	29,5	0,5
2	-10 (15)	10	69	29	2
3	-10 (20)	10	68	27	5

* – в скобках указана температура выдержки реакционной массы

Продукты нитрования из реакционной массы выделяли экстракцией. В качестве экстрагентов использовали хлороформ и эфир. Для разделения изомеров и выделения II остаток после отгонки растворителя подвергали кристаллизации при отрицательных температурах (минус 10 °C – минус 20 °C). После выделения II перекристаллизовывали из спирта. Выход чистого продукта (т. пл. 54–56 °C) составил 41,7 %. Индивидуальность соединения установлена методом ТСХ, строение и состав подтверждены результатами элементного анализа, ЯМР- и ИК-спектроскопии.

Таким образом, установлено, что нитрование 93 %-ной азотной кислотой является наиболее приемлемым способом получения II. Кроме того, применение способа позволяет отказаться от использования мочевины при нитровании [11].

Изучено нитрование серно-азотной смесью, обладающей меньшей окислительной способностью и большей нитрующей активностью по сравнению с азотной кислотой.

Экспериментально показано, что нитрование серно-азотной смесью, помимо динитропроизводных [11], приводит также к образованию моонитроэфиров. Для проведения нитрования использовали нитрующую смесь (40 % H_2SO_4 /60 % HNO_3) с модулем 10. Установлено, что при увеличении температуры снижается выход соединений II и III с одновременным увеличением выхода динитропроизводных IV и V (таблица 3).

Таблица 3 – Результаты нитрования 2-фенилэтанола серно-азотной смесью

№ п/п	Температура, °С	Состав продуктов, %			
		II	III	IV	V
1	-10	43	13	44	–
2	0	32	12	47	9
3	15	22	10	50	18
4	25	–	5	70	25

Однако для получения индивидуальных соединений II–V данный способ мало пригоден из-за сложности разделения и низкого выхода чистых соединений. Индивидуальные соединения III и V получали разделением на колонке с силикагелем. Состав и строение соединений III и V подтвержден результатами элементного анализа, ЯМР- и ИК-спектроскопии.

В литературе [12] описаны способы получения IV нитрованием 2-(2,4-динитрофенил)этанола азотной кислотой. Нами впервые предложен способ получения IV нитрованием II 98 %-ной азотной кислотой. При температуре 20–25 °С и модуле нитрации 10–20 реакция проходит с выходом 95 %. Индивидуальность продукта подтверждена методом ТСХ, состав и строение – результатами элементного анализа, ЯМР- и ИК-спектроскопии.

Поскольку наибольший практический интерес представляет 2-(4-нитрофенил)этанол, с целью получения последнего изучен гидролиз II. Процесс проводили с использованием различных минеральных кислот при температуре 50 °С в течение 6 ч. Использовали концентрированную соляную кислоту, а также серную и азотную кислоты с концентрацией 30 %. Полученные результаты показывают, что с увеличением количества азотной и соляной кислот выход продуктов гидролиза повышается, а увеличение температуры гидролиза до 90 °С приводит к образованию нитробензойной кислоты (т. пл. 241–243 °С). Использование серной кислоты для гидролиза нецелесообразно по причине низкого выхода продуктов (рисунок 1).

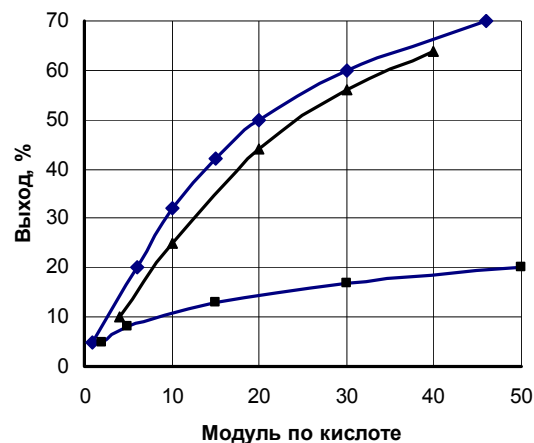


Рисунок 1 – Результаты гидролиза 2-(4-нитрофенил)этилнитрата соляной (1), азотной (2) и серной (3) кислотами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ продуктов методом ВЭЖХ проводили с помощью жидкостного хроматографа «Agilent 1200» (США), оснащенного градиентным насосом и диодно-матричным детектором.

Элементный анализ продуктов проводили на элементном анализаторе «Flash EA 1112 /CHNS-O» (Италия).

ИК-спектроскопию проводили на образцах веществ, предварительно высушенных до постоянной массы, в дисках с бромидом калия (0,3 мг препарата в 100 мг бромида калия) в области от 4000 до 600 cm^{-1} . Для анализа использовали Фурье-спектрометр «ФТ-801» (Россия) со спектральным разрешением 0,5 cm^{-1} и систематической погрешностью $\pm 0,05 cm^{-1}$.

Определение температур плавления выполняли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) на термоаналитическом комплексе METTLER TOLEDO DSC 822^e (Швейцария).

ЯМР-спектры продуктов реакций получены на приборе «Bruker Avance^{III} Nano Bay-400» (Германия).

Нагрев и охлаждение реакционных масс осуществляли в лабораторном термостате «Julabo MC-4» (Германия) со стабильностью температуры $\pm 0,01$ °С.

Разделение фаз после экстракционного выделения продуктов реакций проводили на лабораторной центрифуге «Sigma-Aldrich 6K15» (США) при скорости вращения 5000 min^{-1} в течение 10 мин.

В качестве исходного вещества использовали 2-фенилэтанол с содержанием основного вещества не менее 99 %. Для нитрова-

ния и гидролиза использовали кислоту азотную марки Б по ГОСТ 701-89, кислоту серную марки Ч по ГОСТ 4204-77, концентрированную соляную кислоту марки Ч по ГОСТ 3118-77.

Нитрование азотной кислотой

Нитрование 93 %-ной азотной кислотой

1. В трехгорлую колбу загружают 120 г 93 %-ной азотной кислоты, 8 мл воды и при охлаждении до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ дозируют 12,2 г 2-фенилэтанол. По окончании дозировки выдерживают реакционную массу при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин. Выливают реакционную массу в 300 мл воды и кристаллизуют продукт. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают водой на фильтре. Получают 12 г технического 2-(4-нитрофенил)этилнитрата, который дважды перекристаллизовывают из изопропилового спирта. Получают 8,9 г чистого 2-(4-нитрофенил)этилнитрата с температурой плавления $54\text{--}56\text{ }^{\circ}\text{C}$. Выход 42 %. Найдено, %: $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5$: С: 45,32; Н: 3,75; N: 13,30; O: 37,63. Рассчитано, %: С: 45,28; Н: 3,81; N: 13,23; O: 37,70. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3112, 3084, 2974, 2942, 2906, 2852, 2452, 1929, 1798, 1620, 1518, 1466, 1437, 1379, 1349, 1319, 1278, 1193, 1109, 1006, 984, 895, 859, 776, 762, 745, 710, 696, 621, 567. ЯМР ^1H , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ , м.д.: 3.22 (т, 2H, CH_2); 4.82 (т, 2H, CH_2); 7.58 (д, 2H, Ar); 8.15 (д, 2H, Ar). ЯМР ^{13}C , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ , м.д.: 32.7; 73.1; 123.5; 128.3; 130.7; 145.2.

2. В трехгорлую круглодонную колбу загружают 120 г 98 %-ной азотной кислоты (плотность $1,5\text{ г/см}^3$), охлаждают смесью лед/соль до минус $10\text{--}13\text{ }^{\circ}\text{C}$ и приливают при перемешивании 8 мл воды. При температуре минус $10\text{--}13\text{ }^{\circ}\text{C}$ и интенсивном перемешивании дозируют из капельной воронки 12,2 г 2-фенилэтанол в течение 40 мин. По окончании дозировки выдерживают реакционную массу при температуре минус $10\text{--}13\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 мин, поднимают температуру до $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдерживают 30 мин. Выливают в 300 мл ледяной воды. Кристаллический продукт отделяют от водной фазы. Водный раствор экстрагируют 2×30 мл хлороформа. Отделенный продукт растворяют в экстракте и промывают 3×10 мл ледяной воды. Упаривают хлороформ на роторном испарителе. Получают 20,44 г неочищенного 2-(4-нитрофенил)этилнитрата и 2-(2-нитрофенил)этилнитрата. Выход на стадии нитрования 94,6 %. Кристаллизуют 2-(4-нитрофенил)этилнитрат при $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Фильтруют продукт и получают 8,68 г 2-(4-нитрофенил)этилнитрата. Ополаскивают воронку Бюхнера 25 мл изопропилового спирта, объединяют с

маточником и повторно кристаллизуют. Выделяют еще 2,33 г продукта. После третьей кристаллизации получают 1 г 2-(4-нитрофенил)этилнитрата. Объединяют продукт и дважды перекристаллизовывают из этанола с модулем 3. Получают 8,84 г (41,6 %) чистого продукта с температурой плавления $54\text{--}56\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Нитрование 98 %-ной азотной кислотой

1. В трехгорлую колбу загружают 120 г 98 %-ной азотной кислоты и при охлаждении до минус $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ дозируют 12,2 г 2-фенилэтанол. По окончании дозировки выдерживают реакционную массу при температуре $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин. Выливают реакционную массу в 300 мл воды и кристаллизуют продукт. Отфильтровывают выпавший 2-(4-нитрофенил)этилнитрат и промывают водой на фильтре. Получают 6 г технического 2-(4-нитрофенил)этилнитрата, который дважды перекристаллизовывают из изопропилового спирта. Получают 3,85 г чистого 2-(4-нитрофенил)этилнитрата с температурой плавления $54\text{--}56\text{ }^{\circ}\text{C}$. Выход 18,6 %.

2. В трехгорлую колбу загружают 60 г 98 %-ной азотной кислоты и при охлаждении до $20\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5 минут прикапывают 3 г 2-(4-нитрофенил)этилнитрата. Выдерживают реакционную массу при этой температуре в течение 30 мин и выливают реакционную массу в 200 мл ледяной воды. Водную фазу экстрагируют 2×20 мл хлороформа. Промывают 3×7 мл ледяной воды. Отгоняют хлороформ и получают 3,55 г неочищенного 2-(2,4-динитрофенил)этилнитрата. После перекристаллизации из спирта получают 3,23 г чистого продукта с температурой плавления $33\text{--}35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Выход 87%. Найдено, %: $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_7$: С: 37,25; Н: 2,66; N: 16,45; O: 43,64. Рассчитано, %: С: 37,36; Н: 2,74; N: 16,34; O: 43,55. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1632, 1610, 1442, 1348, 1348, 1280, 1192, 1151, 1068, 963, 883, 853, 835, 778, 757, 742, 709, 673, 652, 636, 615, 575, 555. ЯМР ^1H , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ , м.д.: 3.52 (т, 2H, CH_2); 4.91 (т, 2H, CH_2); 7.93 (д, 1H, Ar); 8.49 (д, 1H, Ar), 8.76 (с, 1H, Ar).

Нитрование серно-азотной смесью

1. В трехгорлую колбу загружают 50,4 г 98 %-ной азотной кислоты, охлаждают ледяной водой и медленно приливают 84,3 г 93 %-ной серной кислоты. Охлаждают до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ и медленно прикапывают 12,2 г 2-фенилэтанол. По окончании дозировки выдерживают реакционную массу при данной температуре в течение 30 мин и выливают реакционную массу в 400 мл воды. Водный слой экстрагируют 2×30 мл хлороформа. Экстракт промывают 3×10 мл ледяной воды. От-

гоняют хлороформ на роторном испарителе. Получают 21,24 г жидкого продукта, состоящего из 2-(4-нитро-фенил)этилнитрата, 2-(2-нитрофенил)этилнитрата и 2-(2,4-нитрофенил)этилнитрата. Кристаллизуют 2-(4-нитрофенил)этилнитрат при -18°C . Фильтруют продукт и получают 5,04 г неочищенного 2-(4-нитрофенил)этилнитрата.

Дважды перекристаллизовывают из этанола и получают 3,2 г 2-(4-нитрофенил)этилнитрата. Выход 15 %.

2. В трехгорлую колбу загружают 50,4 г 98 %-ной азотной кислоты, охлаждают ледяной водой и медленно приливают 84,3 г 93 %-ной серной кислоты. К нитрующей смеси медленно прикапывают 12,2 г 2-фенилэтанола, поддерживая температуру в реакционной массе 15°C . По окончании дозирования выдерживают реакционную массу при данной температуре в течение 30 мин и выливают реакционную массу в 400 мл воды. Водный слой экстрагируют 2×30 мл хлороформа. Экстракт промывают 3×10 мл ледяной воды. Отгоняют хлороформ на роторном испарителе. Получают 23,08 г жидкого продукта, состоящего из 2-(4-нитрофенил)этилнитрата, 2-(2-нитро-фенил)этилнитрата, 2-(2,4-нитрофенил)этилнитрата и 2-(2,6-нитрофенил)этилнитрата. Кристаллизуют 2-(4-нитрофенил)этилнитрат при минус 18°C . Фильтруют продукт и получают 0,5 г неочищенного 2-(4-нитрофенил)этилнитрата. Дважды перекристаллизовывают из этанола и получают 0,3 г 2-(4-нитрофенил)этилнитрата. Выход 1,4 %.

Гидролиз 2-(4-нитрофенил)этилнитрата

Гидролиз 36 %-ной соляной кислотой

В коническую колбу, снабженную обратным холодильником, загружают 150 мл 36 %-ной соляной кислоты и 3 г 2-(4-нитрофенил)этилнитрата. Нагревают при перемешивании до $65\text{--}70^{\circ}\text{C}$ в течение 45 мин. Охлаждают реакционную массу и отгоняют кислоту под вакуумом. Остаток объемом 25 мл экстрагируют 3×20 мл хлороформа. Экстракт промывают 3×6 мл воды и отгоняют хлороформ. Получают 2,1 г сырого 2-(4-нитрофенил)этанола. После перекристаллизации из водного спирта выделяют 1,8 г 2-(4-нитрофенил)этанола с т.пл. $60\text{--}63^{\circ}\text{C}$. Выход 76 %. Найдено, %: $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3$: С: 57,56 ; Н: 5,37; N: 8,32; O: 28,75. Рассчитано, %: С: 57,48; Н: 5,43; N: 8,38; O: 28,71. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3305, 3110, 3080, 2943, 2870, 2451, 2363, 1936, 1805, 1708, 1599, 1517, 1442, 1403, 1347, 1242, 1204, 1180, 1109, 1063, 1051, 1030, 1016, 966, 905, 857, 840, 771, 750, 721, 699, 620.

ЯМР ^1H , DMSO, δ , м.д.: 2.78 (т, 2H, CH_2); 3.60 (т, 2H, CH_2); 4.68 (с, 1H, OH); 7.4 (д, 2H, Ar), 8.06 (д, 2H, Ar).

Гидролиз 20 %-ной соляной кислотой

В коническую колбу, снабженную обратным холодильником, загружают 150 мл 20 %-ной соляной кислоты и 3 г 2-(4-нитрофенил)этилнитрата. Нагревают при перемешивании до 90°C в течение 2 ч. Охлаждают реакционную массу и экстрагируют 60 мл диэтилового эфира. Экстракт промывают водой 3×6 мл и отгоняют эфир. После перекристаллизации из водного спирта выделяют 1,56 г *п*-нитробензойной кислоты с т.пл. $241\text{--}243^{\circ}\text{C}$. Выход 77 %. Найдено, %: $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$: С: 50,38 ; Н: 3,06 ; N: 8,25; O: 38,31. Рассчитано, %: С: 50,31; Н: 3,02; N: 8,38; O: 38,29. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3116, 3063, 2995, 2838, 2671, 2551, 1959, 1821, 1692, 1606, 1542, 1495, 1428, 1350, 1311, 1293, 1280, 1177, 1127, 1110, 1014, 977, 931, 878, 860, 821, 801, 788, 716, 560. ЯМР ^1H , DMSO, δ , м.д.: 8.07 (д, 2H, Ar); 8.22 (т, 2H, CH_2); 13.59 (с, 1H, OH). ЯМР ^{13}C , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ , м.д.: 123.55; 130.87; 131.0; 128.3; 150.66; 165.12.

Гидролиз серной кислотой

В коническую колбу, снабженную обратным холодильником, загружают 50 мл 30 %-ной серной кислоты и 1 г 2-(4-нитрофенил)этилнитрата. Нагревают при перемешивании до 50°C в течение 16 ч. Соотношение 2-(4-нитрофенил)этилнитрат : 2-(4-нитрофенил)этанол 80:20. При увеличении температуры до 75°C данная степень конверсии достигается за 3,5 ч.

Гидролиз азотной кислотой

В коническую колбу, снабженную обратным холодильником, загружают 30 мл 20 %-ной соляной кислоты и 1 г 2-(4-нитрофенил)этилнитрата. Нагревают при перемешивании до 90°C в течение 3 ч. Реакционную массу охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают и промывают на фильтре водой. Получают 0,45 г *п*-нитробензойной кислоты с т.пл. $242\text{--}243^{\circ}\text{C}$. Выход 67 %.

ВЫВОДЫ

Показано, что нитрование 2-фенилэтанола без предварительной ацетильной защиты гидроксильной группы с последующим гидролизом нитроэфира приводит к получению VI более коротким химическим путем.

Установлено, что высокие результаты достигаются при нитровании 2-фенилэтанола 93 %-ной азотной кислотой с модулем нитрации 10.

Увеличение модуля соляной и азотной кислот при гидролизе 2-(4-нитрофенил)этилнитрата приводит к повышению выхода 2-(4-нитрофенил)этанола.

Предложен новый способ получения 2-(2,4-динитрофенил)этилнитрата нитрованием 2-(4-нитрофенил)этилнитрата 98%-ной азотной кислотой в высоком выходе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л.П. Финн, Э.Б. Грекова, М.Я. Романкевич. Методы получения химических реактивов и препаратов. Вып. 13 — М.: ИРЕА, 1965. — С. 7–9.
2. А. с. 128011 СССР, МПК⁶ С 07 С 205/4, С 07 С 201/08. Способ получения паранитростирола / П.М. Кочергин, Л.С. Блинова — № 636631/23, заявл. 15.08.1959; опубл. 01.01.1960, Бюл. № 9; РЖХим., 1961, 14Л165.
3. А. с. 154536 СССР, МПК⁶ С 07 С 205/19, С 07 С 201/06. Способ получения β-(п-нитрофенил)этилового спирта / П.М. Кочергин. — № 766263/23-4, заявл. 23.02.1962; опубл. 01.01.1963, Бюл. № 10; РЖХим., 1965, 1Н63.
4. Синявский, В.Г. 1-Винил-2,4-диаминобензол / В.Г. Синявский, Р.А. Корниенко // Журнал органической химии. — 1970. — Т. IV, вып. 6. — С. 1222–1223.
5. Пат. 3037057 США, МПК С 07 С 205/37, С 07 С 205/38, С 07 С 205/42, С 07 С 213/02. Production of aromatic aminoalcohols / Samuel W.

Tinsley and John T. Fitzpatrick. — Заявл. 23.01.1959; опубл. 29.05.1962 С.А. — 1962. — Vol. 57. — N 10. P. 12382e.

6. Крысин, А.П. л-Тирозол: синтез и свойства / А.П. Крысин, В.С. Кобрин, И.В. Сорокина // Химия в интересах устойчивого развития. — 2010. — № 18. — С. 543–550.

7. Ferber, E. Über die Existenz des Dihydro- und Oktohydro-p-indols / Ferber E. // Berichte. — 1929. — Vol. 62. — P. 183–195.

8. Woodburn H. M., Stuntz C. F. The synthesis of β-(3-amino-4-hydroxyphenyl)-ethanol // JACS. — 1950 — Vol. 72. — P. 1361–1364.

9. Кочергин, П.М. Химия нитроэфиров XVII. Метод получения эфиров мезоксалево́й кислоты // П.М. Кочергин, Р.М. Титкова // Журнал органической химии. — 1994. — Т. 30, вып. 7. — С. 986–988.

10. Кочергин, П.М. Химия нитроэфиров XVIII. Упрощенный синтез 2-(4-нитрофенил)этанола / П.М. Кочергин, Л.С. Блинова // Журнал органической химии. — 1994. — Т. 30, вып. 10. — С. 1478–1480.

11. Синявский, В.Г. Моно- и динитрофенилэтилнитраты/ В.Г. Синявский, В.Ф. Ковалева // Журнал органической химии. — 1970. — Т. VI, вып. 6. — С. 1692–1696.

12. А. с. 169503 СССР, МПК С 07 С 205/4, С 07 С 201/14, С 07 В 35/06. Способ получения 2,4-динитростирола / И. С. Шмидт, П.М. Кочергин — № 897809/23-4, заявл. 29.04.1964; опубл. 06.08.1965, Бюл. № 16.

УДК 547.791.1(083.744)

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ЗАМЕЩЕНИЯ НИТРОГРУППЫ 1-МЕТИЛ-5-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛА 2-(4-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ЭТИЛОВЫМ СПИРТОМ

Мерзликина И.А., Суханов Г.Т., Филиппова Ю.В.

Нуклеофильным замещением нитрогруппы 1-метил-5-нитро-1,2,4-триазола 2-(4-гидроксифенил)этиловым спиртом впервые синтезирован 1-метил-5-(4-{2-[(1-метил-1Н-1,2,4-триазол-5-ил)оксифенил]этил}феноксифенил)-1Н-1,2,4-триазол, обладающий умеренной биологической активностью — замедление образования холестерина и стимулятор агрегации тромбоцитов. Процесс сопровождается конкурентными реакциями субстрата с гидроксид-анионом и образующимся в этой реакции 1-метил-1,2,4-триазол-5-оном. В результате в продуктах реакции зафиксирована N-C триазолилтриазолоновая структура — 2,2'-диметил-2Н,2'Н-[3,4]би([1,2,4]триазолил)-3'-он. Его доля составляет 10 %.

Ключевые слова: бифункциональный О-нуклеофил, 1-метил-5-нитро-1,2,4-триазол, 2-(4-гидроксифенил)этиловый спирт, 2,2'-диметил-2Н,2'Н-[3,4]би([1,2,4]триазолил)-3'-он, биологическая активность.

Химия 1,2,4-триазола и его производных в последние десятилетия развивается весьма успешно. Особый интерес представляют нитротриазолы, характеризующиеся уникаль-

ным комплексом свойств — высокой энергоемкостью при значительной термостабильности и высоким содержанием азота