

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

НИТРОВАНИЕ БЕНЗИЛБЕНЗОАТА

Холиков Турсунали Суюнович

канд. хим. наук, доцент, Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: t.xoliqov@nuu.uz

Таджимухамедов Хабибулла Сайфуллаевич

канд. хим. наук, и.о. профессора, Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: h.tojimuhamedov@nuu.uz

Сапаев Фрунза Адомбоевич

докторант, Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: f.sapaev@nuu.uz

NITRATION OF BENZYL BENZENOATE

Tursunali Kholikov

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor. National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent

Khabibulla Tadjimuhamedov

Candidate of Chemical Sciences, Acting Professor. National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent

Frunza Sapaev

PhD Student. National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Изучено нитрование бензилового эфира бензойной кислоты нитрующей смесью и концентрированной азотной кислотой при температуре 0-5⁰С. Показано, что при нитровании нитрующей смесью образуется две продуктов - п-нитробензиловый эфир м-нитробензойной кислоты и п-нитробензиловый эфир бензойной кислоты, в случае азотной кислоты образуется единственный продукт п-нитробензиловый эфир бензойной кислоты. Структура полученных веществ доказаны с помощью ИК- и ПМР спектроскопией.

ABSTRACT

The nitration of benzoic ester of benzoic acid with a nitrating mixture and concentrated nitric acid at a temperature of 0-5⁰С was studied. It was shown that during nitration with a nitrating mixture, two products are formed - p-nitrobenzyl ester of m-nitrobenzoic acid and p-nitrobenzyl ester of benzoic acid, in the case of nitric acid, the only product is formed p-nitrobenzyl ester of benzoic acid. The structure of the obtained substances was proved using IR and PMR spectroscopy.

Ключевые слова: бензилбензоат, нитрование, нитрующей смесь, азотная кислота, тонкослойная хроматография, спектроскопия.

Keywords: benzyl benzoate, nitration, nitrating mixture, nitric acid, thin-layer chromatography, spectroscopy.

В литературах имеются данные по нитрованию эфиров бензойной кислоты. В этих работах реакции алкиловых эфиров бензойной кислоты проводилась с

нитрующей смесью [1,2]. Обычно для нитрования ароматических соединений используют различные нитрующие агенты. Например, в работах [3-5]

применялись азотная кислота в растворе дихлорэтана, нитрат серебра, и нитрат алюминия в кислой среде.

На основе литературных данных можно сделать следующие выводы: а) при нитровании производных бензойной кислоты, содержащие неразветвленный алифатический радикал содержание м-нитропродукты образуются больше чем в случае нитрования разветвленных производных; б) чем ближе разветвленный радикал к бензоильному остатку тем меньше образование м-изомеров.

С повышением температуры происходит уменьшение содержания м-изомеров, а содержание о- и п-изомеров увеличивается.

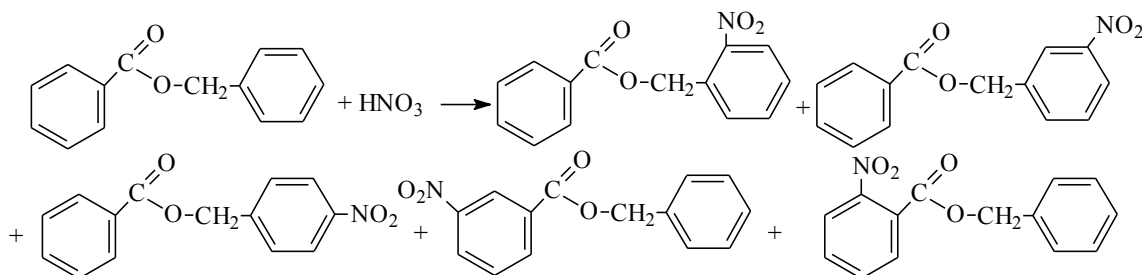
При нитровании производных бензойной кислоты при температуре 25⁰С образуется больше побочных продуктов, по этому нитрование проводят при пониженных температурах (0⁰С).

В реакциях нитрования в основном используют нитрующую смесь состоящую из концентрированной азотной и серной кислот. Для нитрования некоторых соединений, нестабильных в кислой среде используют азотную кислоту или производных азотной кислоты.

Для нитрования бензилбензоата нами использована смесь азотной и серной кислоты. Известно, что нитрование является электрофильным замещением в ароматической ядре, и в этой реакции в качестве основного нитрующего агента вступает катион нитрония NO₂⁺.

При нитровании алифатических эфиров бензойной кислоты нитрование протекает на ароматическое ядро кислоты, а при нитровании эфиров бензойной кислоты, содержащие ароматическое ядро нитрование протекает на более активное ароматическое ядро. Например при нитровании 4-дифенилилбензоата образуются в основном 4'-, 2'-, 2-нитропроизводные.

На основе этих можно сделать вывод, что при нитровании бензилбензоата образуются не только нитропродукты бензильного ядра, а также производные бензоильного ядра. В молекуле бензилбензоата имеется два бензоильных кольца с разной реакционной способностью. Ядро бензильного спирта легко вступает в реакцию электрофильного замещения. Реакцию мононитрования можно представить по следующему:



Из уравнения реакции видно, что при этой реакции могут получиться 5 продуктов нитрования.

В литературе не встречаются данные по нитрованию бензилбензоата, по этому для нитрования мы

выбрали методику нитрования этилбензоата. Опыты проводились при температуре 0-5⁰С. Результаты опытов приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Результаты нитрования бензилбензоата нитрующей смесью (температура 0-5⁰С)

Соотношение реагентов: бензилбензоат:нитрующая смесь-HNO ₃ •H ₂ SO ₄	Продолжительность реакции, час	Общий выход продукта, %
1:1	1,5	47
1:1,3	1,5	54
1:2	1,5	74
1:2	2	58

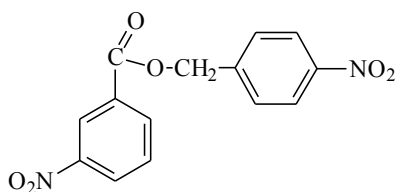
Из таблицы видно, что выход продуктов зависит от соотношения продуктов, с увеличением продолжительности реакции выход продукта уменьшается.

Самый высокий выход продуктов (74%) достигается при соотношении реагентов бензилбензоат: нитрующая смесь 1:2, в течение 2 часов

При изучении состава реакционной смеси с помощью тонкослойной хроматографии найдено, что кроме бензилбензоата в смеси содержится две вещества. Хроматографические константы для первого

вещества R_f =0,37; для второго вещества R_f =0,58 (система: бензол:ацетон=5:1; проявитель пары йода). С целью разделения смеси веществ реакционную смесь промывали в бензоле, ацетоне и спирте, при этом установили, что один из продуктов плохо растворим в этих растворителях при низких температурах, при перекристаллизации этого вещества получили желтое кристаллическое вещество с температурой плавления 104-105⁰С. При повторной хроматографии определяли, что это вещество соответствует первому веществу с R_f =0,37. Изучением данных ИК- и ПМР- спектроскопии установили строение этого вещества и оно

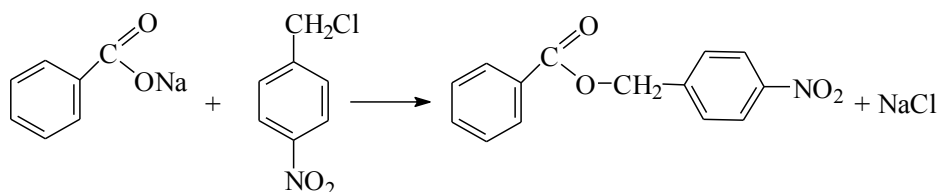
соответствует п-нитробензиловому эфиру м-нитробензойной кислоты



В ИК-спектре: $\nu_{as}CH_2 = 2920 \text{ см}^{-1}$, $\nu_sCH_2 = 2850 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{C=O} = 1720 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{C=C} = 1602 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{as}NO_2 = 1525 \text{ см}^{-1}$, $\nu_sNO_2 = 1342-1270 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{CH} = 854 \text{ см}^{-1}$ (1,4 дизамещённое бензольное кольцо), $\delta_{CH} = 1070 \text{ см}^{-1}$ (1,3 дизамещённое бензольное кольцо).

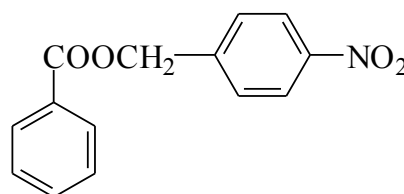
В ПМР спектр (ДМСО, $CHCl_3$, ГМДС, δ , м.д.) $\delta = 8,0-8,5$ м.д. (5 АгН (2,4,6,3'5')) (мультиплет), $\delta = 7,5-7,8$ м.д. (3 АгН (3,2'6')) (мультиплет), $\delta = 5,3$ м.д. (2Н OCH_2) (синглет).

Второе вещество в составе реакционной смеси хорошо растворяется в холодном ацетоне, после упаривания ацетона полученное вещество очищали перекристаллизацией из спирта и получили белые игольчатые кристаллы с т.пл. $88-89^\circ\text{C}$ и $R_f = 0,58$. Строение этого вещества определили с помощью ИК- и ПМР спектроскопией. Спектроскопические



Полученную 4-нитробензилбензоат очищали перекристаллизацией из спирта, физико-химические константы полученного продукта соответствует с вторым веществом полученного из первой реакции ($R_f = 0,58$ т.пл. $88-89^\circ\text{C}$).

данные показали, что его строение соответствует п-нитробензиловому эфиру бензойной кислоты:



В ИК-спектре наблюдались следующие полосы поглощения: $\nu_{as}CH_2 = 2926 \text{ см}^{-1}$, $\nu_sCH_2 = 2854 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{C=O} = 1723 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{C=C} = 1602 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{as}NO_2 = 1524 \text{ см}^{-1}$, $\nu_sNO_2 = 1340-1270 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{CH} = 855 \text{ см}^{-1}$ (1,4 дизамещённое бензольное кольцо), $\delta_{CH} = 712 \text{ см}^{-1}$ (монозамещённое бензольное кольцо).

В ПМР спектре (ДМСО, $CHCl_3$, ГМДС, δ , м.д.) $\delta = 8,3$ м.д. (2Н АгН (3'5')), $\delta = 8,0$ м.д. (2Н АгН (2,6)), $\delta_{4,3,5,2',6} = 7,5-7,8$ м.д. (5Н АгН (4,3,5,2',6)) (мультиплет), $\delta = 5,4$ м.д. (2Н OCH_2) (синглет).

С целью получения второго вещества другим путём проводили реакцию натриевой соли бензойной кислоты п-нитробензилхлоридом в присутствии ДМФА и получили 4-нитробензиловый эфир бензойной кислоты.

Следующие опыты по нитрованию бензилбензоата проводили концентрированной азотной кислотой, при этом определили выход продуктов от соотношения реагентов. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Результаты нитрования бензилбензоата концентрированной азотной кислотой (температура $0-5^\circ\text{C}$)

Мольное соотношение реагентов: бензилбензоат:азотная кислота	Продолжительность реакции, час	Выход продуктов, %
1:1	1,5	15,6
1:1,3	1,5	33
1:2	1,5	47
1:2	2	39

В данном опыте также наблюдалось, что с увеличением продолжительности реакции выход продуктов уменьшается. При исследовании продуктов реакции с помощью тонкослойной хроматографии наблюдалось образование только одного продукта. Физические константы этого вещества соответствует п-нитробензилбензоату. $R_f = 0,58$. Т.пл. $= 88-89^\circ\text{C}$.

Результаты нитрования бензилбензоата показали, что нитрование нитрующей смесью идет в обе ароматическое ядро. При нитровании азотной кислотой образуется единственный продукт 4-нитробензиловый эфир бензойной кислоты.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на спектрометре SPECORD-75IR и Avator 360 в таблетках KBr, спектры ЯМР ^1H

– на “Unity 400plus (Varian)” в ДМСО, CHCl_3 , внут-
ренний стандарт – HMDSO.

Синтез бензилбензоата осуществляли по
методике приведенной [6]. ИК-спектре 712.29 см^{-1}
 $\nu_{\text{CH(Ar)}}$; 1453.76 см^{-1} $\nu_{\text{C=C (Ar)}}$ - $1700-1697 \text{ см}^{-1}$ $\nu_{\text{C=O}}$.

Нитрование бензилбензоата нитрующей смесью
осуществляли по следующему: в пробирку вводили
0,01 моль бензилбензоата и при охлаждении
добавили 0,01 моль конц. азотной ($\rho=1,52 \text{ г/см}^3$) и

0,015 моль серной кислоты ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$).
Реакционную смесь продержали в ледяной бане в
течение 1,5 часов перемешивая со временем, после
наливали в стакан с ледяной водой. При этом
продукты реакции выделяются в виде кристаллов.
Для удаления остаточной кислоты реакционную
смесь 3 раза промывали холодной водой. Кристаллы
отделили от реакционной смеси фильтрованием.

Список литературы:

1. O. Klais, H. Hoffmann, E. Kyaw Naing. Nitration of Alkyl Benzoates with Mixed Acid. Chemical Engineering and Technology/ Volume32, Special Issue: Chemical Safety/February, 2009 P 319-327
2. Горелик М.В., Эфрос Л.С. Основы химии и технологии ароматических соединений. -М.: Химия, 1992.-133-158 с.
3. Hitomi Suzuki, Toyomi Takeuchi, Tadashi Mori. Ozone-Mediated Nitration of Phenylalkyl Ethers, Phenylacetic Esters, and Related Compounds with Nitrogen Dioxide. The Highest Ortho Substitution Observed in the Electrophilic Nitration of Arenes. J. Org. Chem. 1996, 61, 17, 5944-5947.
4. Tian-Shu Zhang, Rong Wang, Pei-Jun Cai, Wen-Juan Hao, Shu-Jiang Tu and Bo Jiang. Silver-catalyzed nitration/annulation of 2-alkynylanilines for a tunable synthesis of nitrated indoles and indazole-2-oxides.
5. Kevin A. Juárez-Ornelas, J. Oscar C. Jiménez-Halla, Terumasa Kato, César R. Solorio-Alvarado, Keiji Maruoka. Iodine(III)-Catalyzed Electrophilic Nitration of Phenols via Non-Brønsted Acidic NO_2^+ Generation. Org. Lett. 2019, 21, 5, 1315-1319.
6. Холиков Т.С., Бобоназарова С.Х., Таджимухамедов Х.С. Получение бензилбензоата из бензоата натрия и хлористого бензила в присутствии малых количеств диметилформамида// Докл.Акад. наук РУз. – Тошкент, 2005. -№1- С. 34-36.