



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009116326/04, 28.04.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
28.04.2009

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 28.04.2009

(43) Дата публикации заявки: 10.11.2010 Бюл. № 31

(45) Опубликовано: 10.06.2011 Бюл. № 16

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Orlov V.Yu., et al: «Effect of the electronic structure of the radical anions of 4-substituted 1,2 and 1,3-dinitrobenzenes on the regioselectivity of reduction of the nitro groups», Russian Journal of General Chemistry, 2006, vol.76, no.1, pp.76-81. Орлов В.Ю. и др. Спектральные ЯМР1Н характеристики смесей продуктов моновосстановления (см. прод.)

Адрес для переписки:

150000, г.Ярославль, ул. Советская, 14, каф.  
химии ГОУ ВПО ЯрГУ, к.х.н. Р.С. Бегунову

(72) Автор(ы):

Бегунов Роман Сергеевич (RU),  
Орлов Владимир Юрьевич (RU),  
Яковлева Юлия Сергеевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное  
учреждение высшего профессионального  
образования Ярославский государственный  
университет им. П.Г. Демидова (RU)

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 4-ЙОД-3-НИТРОАНИЛИНА

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу получения 4-йод-3-нитроанилина, заключающийся в восстановлении паранитрогруппы в 2,4-динитроидбензоле хлоридом титана (III), взятых в соотношении 1:

6, в кислой гетерогенной системе растворителей вода-изобутанол при температуре 50°C в течение 0.1 часа. Технический результат: предложен технологически и экономически эффективный способ получения 4-йод-3-нитроанилина.

(56) (продолжение):

1-замещенных-2,4-динитробензолов. Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология, 1998, т.41, вып.6, с.79-83. D'Ambra, Thomas E., et al: «Conformationally restrained analogues of pravadoline: nanomolar potent, enantioselective, (aminoalkyl)indole agonists of the cannabinoid receptor», J. Med. Chem., 1992, 35(1), pp.124-135. Бегунов Р.С. и др. Ориентация моновосстановления в несимметричных однозамещенных динитробензолах. Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология, 1998, т.41, вып.4, с.61-64. SU 72449 A1, 1948. SU 1704402 A1, 27.08.1995.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2009116326/04, 28.04.2009**(24) Effective date for property rights:  
**28.04.2009**

Priority:

(22) Date of filing: **28.04.2009**(43) Application published: **10.11.2010** Bull. 31(45) Date of publication: **10.06.2011** Bull. 16

Mail address:

**150000, g.Jaroslavl', ul. Sovetskaja, 14, kaf.  
khimii GOU VPO JarGU, k.kh.n. R.S. Begunovu**

(72) Inventor(s):

**Begunov Roman Sergeevich (RU),  
Orlov Vladimir Jur'evich (RU),  
Jakovleva Julija Sergeevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie  
vysshego professional'nogo obrazovanija  
Jaroslavskij gosudarstvennyj universitet im.  
P.G. Demidova (RU)****(54) METHOD OF PRODUCING 4-iodo-3-NITROANILINE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing 4-iodo-3-nitroaniline, involving reduction of the para-nitro group in 2,4-dinitroiodobenzene with titanium (III) chloride, taken in ratio 1:6, in

an acidic heterogeneous water-isobutyl solvent system at temperature 50°C for 0.1 hours.

EFFECT: technologically and economically efficient method of producing 4-iodo-3-nitroaniline.

1 ex

RU 2 420 514 C2

RU 2 420 514 C2

Изобретение относится к способу получения замещенных нитроанилинов, в частности синтезу 4-йод-3-нитроанилина, который используется для синтеза органических нелинейных оптических материалов (Пат. 61060638. Япония, 1986, Kurihara Takashi, Fujiki Michiya, Ebisawa Fumihiro, Tabei Hisao), а также биологически активных препаратов, обладающих антивирусной активностью (Ott D.E., Hewes S.M., Alvord W.G., Henderson L.E., Arthur L.O. // Virology, 1998, 243 (2), p.283-292).

Известен способ получения 4-йод-3-нитроанилина, основанный на восстановлении одной из двух нитрогрупп в 2,4-динитроидбензоле хлоридом титана (III), взятых в соотношении 1:3 (50%-ная конверсия 2,4-динитроидбензола в расчете на одну нитрогруппу), в кислой гомогенной системе растворителей вода - метанол при температуре 50°C (Orlov V.Yu., et al // Russian Journal of General Chemistry, 2006, vol.76, no.1, p.76-81; Орлов В.Ю. и др. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология, 1998, т.41 вып.6, с.79-83; Бегунов Р.С. и др. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология, 1998, т.41, вып.4, с.61-64). В данных источниках указывается на высокий суммарный выход продуктов реакции и исходного 2,4-динитроидбензола. Содержание целевого 4-йод-3-нитроанилина в реакционной смеси колеблется от 42,36 до 50,71%. Остальные компоненты выделенной смеси - это примерно 50% исходного 2,4-динитроидбензола и около 4% 2-йод-5-нитроанилина, для отделения которых требуется многостадийный этап разделения. При этом отмечается, что в данной гомогенной системе растворителей вода - метанол при увеличении количества вносимого хлорида титана (III) (степень конверсии более 50%) происходит образование продукта дивосстановления - 4-йодбензол-1,3-диамина и поэтому получение 4-йод-3-нитроанилина с высоким выходом при 100% конверсии исходного субстрата невозможно. Кроме того, осуществление реакции восстановления в вышеописанных условиях требует трудоемкой стадии выделения - обработки реакционной массы аммиаком и экстракцией хлороформом, что значительно увеличивает операционное время процесса. Недостатками известного способа синтеза 4-йод-3-нитроанилина являются: сложность выделения 4-йод-3-нитроанилина, а также низкий выход целевого продукта 42,36-50,71%.

Цель изобретения - сокращение операционного времени стадии выделения, а также повышение чистоты и выхода целевого продукта.

Поставленная цель достигается тем, что взаимодействие 2,4-динитроидбензола с хлоридом титана (III) проводят в гетерогенной системе растворителей вода - изобутанол и мольном соотношении 2,4-динитроидбензол : хлорид титана (III) = 1:6 (100%-ная конверсия 2,4-динитроидбензола в расчете на одну нитрогруппу) при температуре 50°C в течение 0.1 часа. Использование в качестве растворителя вместо метанола несмешивающегося с водой изобутилового спирта позволяет увеличить селективность процесса и исключить необходимость выделения целевого продукта экстракцией хлороформом. В результате сокращается операционное время синтеза и выделения 4-йод-3-нитроанилина с 2,5 ч до 0.5 ч и повышается выход целевого продукта до 91%.

Строение и чистоту 4-йод-3-нитроанилина анализировали методом ПМР, определением температуры плавления и элементного состава.

Изобретение иллюстрируется следующим примером.

Пример 1. 4-йод-3-нитроанилин

К 5.88 г (0.02 моль) 2,4-динитроидбензола, растворенного в 100 мл изобутилового спирта, вносят при интенсивном перемешивании 125 г (0.12 моль) 15%-ного водного раствора хлорида титана (III) и перемешивают в течение 0.1 ч. Затем реакционную

массу разделяют на органическую и неорганическую фазы. Неорганическую фазу нейтрализуют 25%-ным раствором гидроксида аммония. Выпавший гидроксид титана отфильтровывают и промывают 100 мл изобутилового спирта. После объединения органических фаз изобутиловый спирт отгоняют. Получают 4.8 г (91% от теории) 4-  
5 йод-3-нитроанилина, т.пл. 142-143°C.

Найдено, % С 27,03; Н 1,84; N 10,73

Вычислено, % С 27,27; Н 1,90; N 10,61

ПМР (DMSO-d<sub>6</sub>) δ, мд: 5.82 с (2Н, NH<sub>2</sub>), 6.67 дд (1Н, Н<sup>5</sup>, J 1.5 Гц, J 9.0 Гц), 7.06 д (1Н,  
10 Н<sup>3</sup>, J 1.5 Гц), 5.59 д (1Н, Н<sup>6</sup>, J 9.5 Гц)

#### Формула изобретения

Способ получения 4-йод-3-нитроанилина, заключающийся в восстановлении пара-  
15 нитрогруппы в 2,4-динитроидбензоле хлоридом титана (III), взятых в соотношении 1:  
6, в кислой гетерогенной системе растворителей вода-изобутанол при температуре  
50°C в течение 0,1 ч.

20

25

30

35

40

45

50