

542.95

Т 58

Академик
А.В. ТОПЧИЕВ

НИТРОВАНИЕ
УГЛЕВОДОРОДОВ
И ДРУГИХ
ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

1946

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

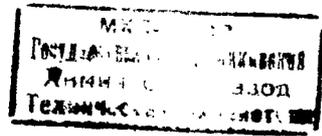
547.21
T. 26

Академик

А. В. Т О П Ч И Е В

**НИТРОВАНИЕ
УГЛЕВОДОРОДОВ
И ДРУГИХ
ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ**

инв. 971



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
Москва 1949 Ленинград

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР

академик Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ

ОТДЕЛ РЕДАКЦИИ

ВВЕДЕНИЕ

Реакция нитрования органических соединений, открытая в 1834 г. (Митчерлих, синтез нитробензола), является одной из важнейших реакций в органической химии. Широкое применение нитросоединений для получения различных органических соединений стало возможным лишь после того, как выдающийся русский химик Н. Н. Зинин¹ сделал замечательное открытие, значение которого в истории органической химии вряд ли можно переоценить. В 1841 г. им было показано, что при восстановлении сернистым аммонием нитробензол превращается в анилин. Благодаря найденному Зининым переходу от нитросоединений к первичным аминам химики получили возможность применить нитросоединения для синтеза самых разнообразных органических соединений. Действительно, как известно, исходя из первичных аминов, через диазосоединения можно получить: фенолы, простые эфиры, галоидопроизводные, нитрилы и т. д. Ароматические амины являются в настоящее время важнейшими полупродуктами анилинокрасочной, фармацевтической и многих других отраслей органической промышленности.

В то время как химия нитросоединений ароматического ряда успешно развивалась и нашла широкое промышленное применение уже много лет назад, удобные методы получения нитросоединений жирного ряда разработаны лишь в последние десятилетия.

Причиной этого отставания химии алифатических нитросоединений в ее историческом развитии является большая инертность парафиновых углеводородов, по сравнению с аро-

матическими, к действию азотной кислоты. В течение многих лет попытки ввести нитрогруппу в алифатические углеводороды прямым нитрованием не давали положительных результатов (это также относится к нитрованию боковой цепи ароматических углеводородов). Для осуществления синтеза нитропарафинов приходилось прибегать к обходным путям, иногда весьма сложным (например, действовали галогеналкилами на азотистокислые соли, причем наряду с нитропарафином всегда получался в качестве побочного продукта эфир азотистой кислоты).

В конце прошлого столетия крупнейшему русскому химику М. И. Коновалову² впервые удалось показать возможность введения нитрогруппы в углеводороды жирного ряда и боковую цепь жирноароматических углеводородов прямым нитрованием азотной кислотой.

Метод Коновалова был в дальнейшем подробно изучен другим русским ученым, В. В. Марковниковым,³ который установил зависимость реакции нитрования от концентрации азотной кислоты и других условий.

Классические работы Коновалова и Марковникова легли в основу исследований позднейшего периода; из последних должны быть отмечены работы русских химиков С. С. Наметкина^{4,6}, Н. Н. Ворожцова,⁵ Б. В. Тронева,⁶ отличающиеся стремлением проникнуть более глубоко в механизм процесса нитрования ароматических соединений азотной кислотой. Заслуживают внимания также работы П. П. Шорыгина и А. М. Соколовой,⁸ которые, используя данные М. И. Коновалова,⁷ практически осуществили нитрование жирноароматических углеводородов в растворе уксусной кислоты (на примере толуола).

Однако работы Коновалова, Марковникова и позднейших химиков, относящиеся к нитрованию углеводородов жирного ряда, вследствие особенных условий реакции нитрования, неприемлемых для реализации процесса в промышленном масштабе (см. главу вторую), а также низких выходов получаемых нитросоединений, не разрешили проблемы промышленного синтеза нитропарафинов.

Следующим этапом в химии алифатических нитросоединений, который нужно считать поворотным пунктом к осуществлению промышленного синтеза нитропарафинов, являются работы последних 14—15 лет, главным образом советских химиков (П. П. Шорыгина [и А. В. Топчиева,⁹ А. И. Титова,¹⁰ Н. Я. Демьянова,¹¹ М. И. Богданова¹²), посвященные изучению реакции нитрования органических соединений окислами азота. Данные этих исследований использованы для разработки современных промышленных методов парофазного нитрования углеводов жирного ряда.

Успехи, достигнутые в синтезе нитропарафинов, в свою очередь, вызвали целый ряд работ по изучению свойств нитропарафинов в целях изыскания различных путей их применения в органическом синтезе.

Ввиду того что свойства нитропарафинов сравнительно мало известны широкому кругу химиков, мы считаем целесообразным дать краткий обзор основных их свойств.*

Почти все мононитропарафины представляют собой бесцветные жидкости с т. кип. от 101.7° и выше. Нитрометан растворяется в воде в объемном отношении 1:10 при 20°; растворимость остальных нитропарафинов уменьшается с повышением молекулярного веса.

Большинство органических растворителей (ароматические углеводороды, спирты, сложные эфиры, кетоны, эфиры, карбоновые кислоты) смешивается с нитропарафинами.

Нитрометан является прекрасным растворителем для эфиров целлюлозы; такими же свойствами обладает 2-метил-2-нитропропан. Смеси нитропарафинов со спиртами являются хорошими растворителями не только для сложных эфиров целлюлозы, но и для винилитовых смол, простых эфиров целлюлозы и смешанных сложных эфиров целлюлозы, как, например, ацетата-бутирата и ацетата-пропионата целлюлозы.

* Лишь в последнее время в печати появился обстоятельный обзор А. И. Якубовича, посвященный промышленным методам нитрования парафинов [Успехи химии, вып. 5, 577 (1946)].

Нитропарафины представляют собой соединения, довольно своеобразные с химической стороны. Переходя в таутомерную форму «нитроновой кислоты», они обладают способностью к различным превращениям и реакциям конденсации. При конденсации с альдегидами они дают нитроспирты, которые, в свою очередь, могут служить источником получения сложных и простых эфиров, аминоспиртов и др.

Из продуктов превращения нитропарафинов заслуживают также внимания нитроолефины, которые, обладая активной двойной связью, могут давать различные продукты конденсации.

Восстановление нитропарафинов

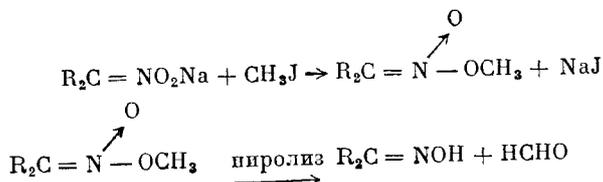
Восстановление нитропарафинов до аминов осуществляется при действии различных реагентов: цинка, свинца или железа в кислой среде, ¹³⁻¹⁷ амальгамы алюминия ¹⁸ и т. д.; нитропарафины гидрируются в паровой фазе в присутствии катализатора Адамса, ¹⁹ а также никеля, меди и платины; ²⁰ хорошие результаты получены при гидрировании с никелевым катализатором Ранея.

Нитропарафины восстанавливаются до алкилгидроксиламинов при действии металлов, например Sn и Zn, в присутствии кислот ^{21,22} или в нейтральной среде ²³ при действии SnCl₂, ²⁴ а также при каталитическом гидрировании. Нитропарафины гидрировали ^{25,26} до алкилгидроксиламинов в присутствии палладированного BaSO₄. Алкилгидроксиламины могут быть получены посредством восстановления нитропарафинов электрохимическим путем. ²⁷

Превращение нитропарафинов в гидроксиламины может производиться алкилметаллами и алкилметаллогалоидами. ²⁸

Из нитропарафинов могут быть получены и оксимы. Так, например, получены ²⁹ оксимы при обработке нитропарафинов цинковой пылью в присутствии ледяной уксусной кислоты.

Первичные и вторичные нитропарафины могут быть превращены в оксимы путем пиролиза продукта алкилирования их до нитроновых сложных эфиров

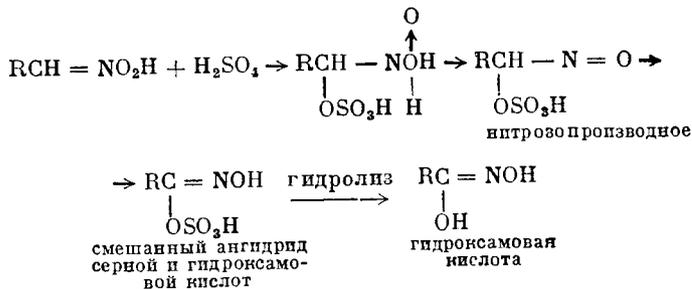


Действие минеральных кислот на нитропарафины

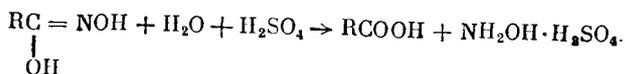
При действии концентрированных сильных минеральных кислот нитропарафины дают в качестве продуктов реакции карбоновые кислоты и соли гидроксиламина с хорошими выходами. Так, например, этим путем синтезирована уксусная кислота из нитроэтана ³⁰ с выходом 90%, пропионовая из 1-нитропропана с выходом 96% и изомасляная из 1-нитроизобутана с выходом 90%. Одновременно при этой же реакции получены соли гидроксиламина с выходом 86—90%.

Для осуществления этого процесса смесь 1 моля нитропарафина и 1 моля 85%-ной серной кислоты нагревали с обратным холодильником при размешивании до наступления экзотермической реакции, по окончании которой нагревание продолжали еще в течение 8 часов.

Как предполагают, механизм вышеуказанной реакции состоит в предварительной таутомеризации нитропарафинов в аци-форму (нитроновую кислоту), которая присоединяет по двойной связи минеральную кислоту; полученное соединение переходит, теряя воду, в нитрозопроизводное; нитрозопроизводное перегруппировывается в смешанный ангидрид серной и гидроксамовой кислот, который, подвергаясь гидролизу, дает гидроксамовую (алкилгидроксамовую) кислоту

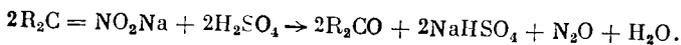


Гидроксамовая кислота, в свою очередь, подвергается гидролизу с образованием конечных продуктов реакции — карбоновой кислоты и соли гидроксилamina



Некоторым авторам удалось выделить при действии минеральных кислот на нитропарафины алкилгидроксамовую кислоту, которая, согласно вышеуказанной схеме, является промежуточным продуктом реакции. * Бамбергер и Рюст³¹ получили соответствующую алкилгидроксамовую кислоту из фенилнитрометана с выходом 2%. Липпинкот и Гесс³⁰ синтезировали пропангидроксамовую кислоту из 1-нитропропана с выходом 44%.

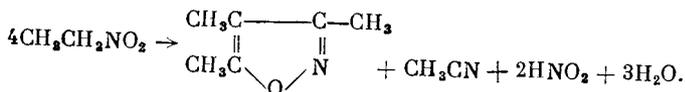
При действии разбавленных сильных минеральных кислот на нитропарафины реакция приводит к синтезу альдегидов и кетонов³²



Кальциевые соли аци-нитропарафинов реагируют с разбавленными кислотами с лучшими выходами, чем натриевые соли.³³ Применяя кальциевые соли, Джонсон и Дегеринг³³ осуществили превращение нитропарафинов в альдегиды и кетоны с выходом 80—85%.

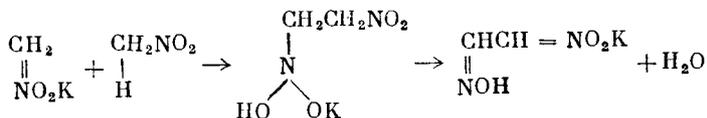
Действие оснований на нитропарафины

При действии оснований на нитропарафины получают триалкилизоксазолы,³⁴ например, при действии щелочи на нитроэтан получается триметилизоксазол:

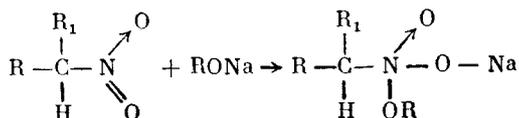


* Гидроксамовая кислота применяется в качестве флотационного агента для некоторых медных руд.

В отличие от других нитропарафинов нитрометан дает при действии оснований метазоновую кислоту. Последняя реакция, как предполагают, протекает по следующей схеме:



С алкоксидами натрия нитропарафины реагируют с образованием продукта присоединения основания к нитрогруппе



Получение галоидпроизводных нитропарафинов

Для получения хлорпроизводных нитропарафинов применяются весьма разнообразные методы. При действии хлорной воды на натриевую соль нитрометана получен монохлорнитрометан.³⁵ Хлорированием нитрометана в присутствии водной суспензии CaCO_3 , которую добавляли для поддержания слабокислой реакции, получен с количественным выходом хлорпикрин.³⁶ Последний продукт может быть также получен из нитрометана при действии гипохлоритов щелочных и щелочноземельных металлов.³⁷

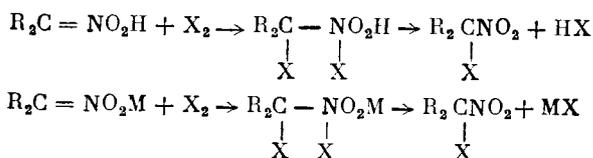
Монохлорпроизводные нитроэтана, 1-нитропропана, 2-нитропропана и 1-нитро-2-метилпропана получают посредством пропускания газообразного хлора в водный раствор натриевой соли аци-нитропарафина.^{38,39} Хлорнитропарафины получают при действии NO_2Cl на ненасыщенные углеводороды.⁴⁰ Хлорнитропарафины могут быть получены и другими, весьма разнообразными путями, например, нитрованием хлорпарафинов азотной кислотой,^{41,42} хлорированием нитроолефинов,^{43,44} действием нитрозилхлорида или гипохлоритов на оксимы,⁴⁵ действием PCl_5 на нитроалкоголи⁴⁶ и т. д. Разработан метод получения дихлорнитропарафинов посредством хлорирования нитропарафинов или же монохлорпроизводных последних.⁴⁷

Из хлорнитропроизводных 1,1-дихлор-1-нитроэтан является инсектицидом, другие хлорнитропарафины применяются в качестве селективных растворителей для очистки смазочных масел. ⁴⁸

Бромирование нитропарафинов хорошо изучено; эта реакция протекает настолько быстро, что ее применяют как способ определения превращения нитропарафинов в таутомерную нитроновую кислоту.

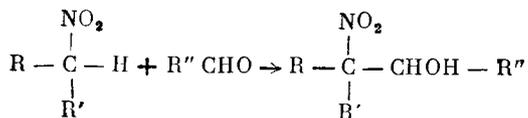
Иодопроизводные также легко получают прямым иодированием нитропарафинов, но эти соединения являются неустойчивыми. ⁴⁹

Механизм реакции галоидирования нитропарафинов (в присутствии основания), как предполагают, заключается в присоединении галоида к нитроновой кислоте или соли последней с последующей потерей HX или MX.

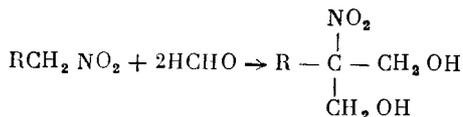


*Конденсация нитропарафинов с альдегидами
(образование нитроалкоголей)*

Реакция конденсации нитропарафинов с альдегидами, впервые обнаруженная Анри, ⁵⁰ приводит к образованию весьма интересных соединений—нитроалкоголей, имеющих большое практическое применение. Эта реакция в общем виде может быть представлена следующей схемой:



или для случаев конденсации нитропарафинов с формальдегидом



Конденсация нитропарафинов с альдегидами относится к альдольному типу и состоит в том, что один, два или три атома водорода, связанных с атомом углерода, при котором находится нитрогруппа, присоединяются к кислороду альдегида с образованием оксиалкилзамещенных нитропарафинов. Необходимым условием для осуществления этой реакции является предварительная таутомеризация нитропарафина в нитроновую кислоту (аци-форму). Значение оснований, применяющихся в очень слабых концентрациях в качестве катализаторов этой реакции, заключается в том, что они повышают концентрацию нитроновой кислоты, сдвигая равновесие между нитропарафином и его аци-формой (нитроновой кислотой) в сторону образования последней по мере того, как имеющаяся в наличии нитроновая кислота прореагирует с альдегидом. Эта реакция может быть осуществлена с большей эффективностью,⁵¹ если альдегид заменить его бисульфитным соединением, а нитропарафин — соответствующей натриевой солью: бисульфитное соединение освобождает нитроновую кислоту без повышения концентрации водородных ионов, которые действуют отрицательно, превращая аци-форму нитропарафина в его нейтральную форму.

В качестве катализаторов при вышеуказанном синтезе нитроалкоголей, по данным Вандербильта и Гесса,⁵² могут быть применены основания, карбонаты, метилат и этилат натрия, сульфит натрия, ацетат натрия и бура. Исследования этих авторов показали также, что активность щелочного катализатора в большей мере зависит от его рН, чем от концентрации его в реакционной смеси. Так, например, NaOH в концентрации 0.9% более активен, чем Na₂CO₃ в более высокой концентрации.

При конденсации нитропарафинов с альдегидами основной процесс образования нитроалкоголей сопровождается следующими побочными реакциями: 1) альдольной конденсацией; 2) полимеризацией реагирующего альдегида; 3) превращением нитропарафина в изоксазол или, в случае нитрометана, в метазоновую кислоту (см. выше «действие оснований на нитропарафины», стр. 8—9); 4) образованием соответствующего

нитроолефина и продукта его полимеризации. Для устранения первых трех побочных реакций необходимо применять минимальное количество щелочного катализатора. Последняя реакция доводится до минимума посредством применения низких температур, которые не благоприятствуют возникновению нитроолефинов (по данным Вандербильта и Гесса, оптимальной температурой при синтезе нитроалкоголей является 30—35°). Кроме того, для уменьшения полимеризации поддерживают концентрацию альдегида на низком уровне, добавляя его постепенно к нитропарафину, что устраняет одновременно и возможность образования оксиальдегидов.

При конденсации формальдегида с нитропарафинами реакционная способность последних уменьшается в гомологическом ряду с повышением молекулярного веса. Нитрометан может легко конденсироваться с тремя молекулами формальдегида с образованием $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNO}_2$. При конденсации нитрометана с другими альдегидами реакция протекает труднее, особенно, если альдегид содержит более пяти атомов углерода; в последнем случае реакция часто останавливается после присоединения одной или двух молекул альдегида.

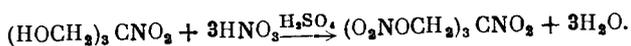
При конденсации гомологов нитрометана с уксусным альдегидом и следующими по гомологическому ряду альдегидами только одна молекула альдегида присоединяется сравнительно легко, другие молекулы присоединяются значительно трудней. Вторичные нитропарафины реагируют намного медленней, чем первичные, а третичные, которые не имеют атомов водорода в α -положении, не реагируют с альдегидом.

Очистка нитроалкоголей от обычной примеси нитроолефинов не представляет никаких трудностей, так как нитроолефины легко полимеризуются и могут быть удалены в виде смол.⁵²

Из нитроалкоголей промышленное применение получили



Из соединений, получаемых из нитроалкоголей, наибольшее значение имеют их сложные эфиры и аминокислоты. Сложные эфиры азотной кислоты могут быть получены при действии на нитропарафины охлажденной (интервал температуры от 0° до —20°) концентрированной азотной кислоты в присутствии серной кислоты, например:

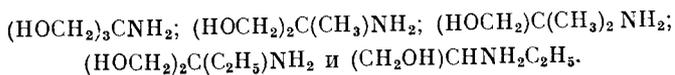


Эфир азотной кислоты и нитроалкоголя $(\text{HOCH}_2)_3 \text{CNO}_2$ обладает большей взрывчатой способностью (на 7% больше нитроглицерина).⁵³

Нитроалкоголи реагируют с хлорокисью фосфора с образованием соответствующих сложных эфиров фосфорной кислоты.⁵⁴ Сложные эфиры фосфорной кислоты и нитроалкоголей находят применение в качестве пластификаторов для эфиров целлюлозы. Эфиры органических кислот и нитроалкоголей получают при действии на последние кислот, ангидридов кислот и хлорангидридов в присутствии серной кислоты. Эти эфиры применяются в качестве пластификаторов.

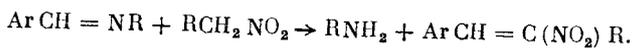
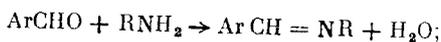
Аминокислоты могут быть получены из нитроалкоголей посредством восстановления водородом *in situ nascendi* при действии олова и соляной кислоты или же железа и уксусной кислоты, а также посредством гидрирования. Аминокислоты приготовлены гидрированием нитроалкоголей при применении в качестве катализатора палладия в растворе щавелевой кислоты;⁵⁵ они могут быть также получены в присутствии никелевого катализатора Ранея.⁵⁶

Из аминокислот применяются

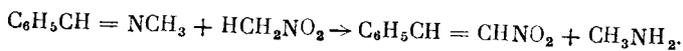
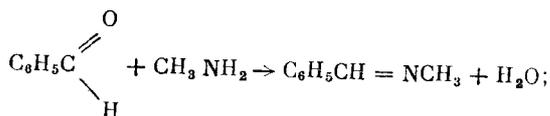


Эти соединения отличаются ценными свойствами давать с высшими жирными кислотами мыла, обладающие высокой эмульгирующей способностью.

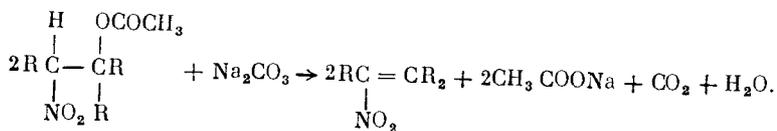
Как указано выше, ароматические альдегиды в присутствии неорганических оснований конденсируются с нитропарафинами с образованием нитроалкоголей. Если же конденсацию проводить, применяя в качестве катализатора амины, то продуктом реакции являются нитроолефины



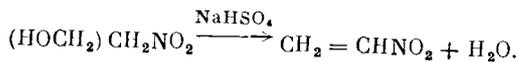
Этим путем можно, например, легко получить ω -нитростирол из бензальдегида и нитрометана ⁵⁷



Нитроолефины могут быть также получены из ацетатов нитроалкоголей, при нагревании этих соединений в присутствии карбонатов ⁵⁸



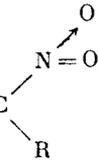
Действие на нитроалкоголи водоотнимающих средств также приводит к нитроолефинам ⁵⁹



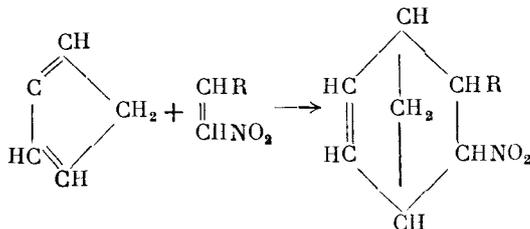
Нитроолефины, в свою очередь, могут подвергаться различным превращениям; так, например, они могут быть восстановлены в соответствующие амины. 1-фенил-2-нитро-1-пропен при гидрировании в присутствии никелевого ката-

лизатора Ранея дает соответствующий амин с выходом 40%.⁶⁰ Из ω -нитростирола посредством гидрирования в присутствии окиси платины может быть получен β -фенетил-амин с выходом 93%, а 3,4-метилен-диокси- ω -нитростирол и 3-нитро- ω -нитростирол в присутствии этого же катализатора гидрируются в соответствующие амины.¹⁹

Действием на нитроолефины железных стружек и соляной кислоты⁴³ получены кетоны (при избытке HCl) и кетоксимы (при минимальном количестве HCl).

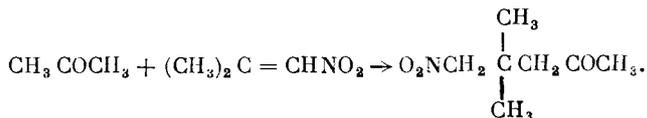
Так как нитроолефины $R_2C=C$  содержат активную

двойную связь, они могут быть конденсированы по реакции Дильса — Альдера.⁶¹ При обработке нитроэтилена, 1-нитропропена и 1-нитро-1-пентена циклопентадиеном получаются продукты конденсации по следующей общей схеме:

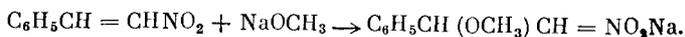


1-нитро-1-пентен конденсируется также с бутадиеном, метилбутадиеном и 2,3-диметилбутадиеном.

Кроме углеводородов нитроолефины могут давать продукты конденсации и с карбонильными соединениями. Так, например, 1-нитро-2-метилпропен вступает во взаимодействие с ацетоном с образованием 5-нитро-4,4-диметил-2-пентанона⁶²

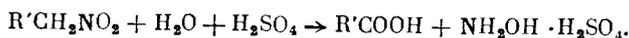


С метилатом натрия нитроолефины также вступают в реакцию; например, ω -нитростирол конденсируется с CH_3ONa по следующему уравнению ⁶³



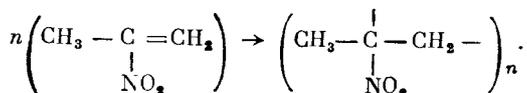
При действии кислот нитроолефины подвергаются гидролизу. ⁴³

С серной кислотой реакция протекает по следующему уравнению:

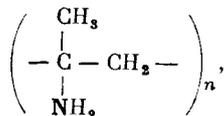


Нитроолефины обладают большой склонностью к реакции полимеризации. ^{59, 64}

В присутствии водного раствора бикарбоната калия 2-нитропропен полимеризуется ⁶⁵ с образованием растворимого в органических растворителях высокомолекулярного продукта



Этот полимер при гидрировании в присутствии катализатора Ранея дает соответствующий поливиниламин



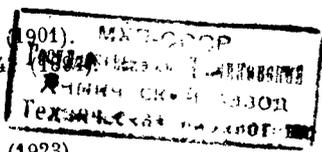
который хорошо растворим в воде, но в отличие от полимера 2-нитропропена нерастворим в большинстве органических растворителей.

Можно предполагать, что алифатические нитроалкоголи, так же как и их сложные и простые эфиры, наряду с высокомолекулярными полинитросоединениями в дальнейшем приобретут большое техническое значение.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Зинин. J. prakt. Chem. **1**, 27, 149; Ann. **44**, 286; Bull. Sc. de l'Acad. de St. Petersburg X, 273 (1842).
2. М. П. Коновалов. ЖРХО **25**, 389, 472, 509 (1893); Ber, **28**, 1861 (1895); ЖРХО **31**, 254 (1899); **36**, 232 (1904).
3. В. В. Марковников. Ann. **302**, 15 (1898); Ber. **32**, 1444 (1899); ЖРХО **31**, 47, 530 (1899); **32**, 1441 (1900); **35**, 1033 (1903).
4. С. С. Наметкин. ЖРХО **40**, 184, 1570 (1908); «К вопросу о действии азотной кислоты на углеводороды предельного характера», 1911.
5. П. Н. Ворождов. В. В. Козлов. ЖОХ **7**, 739 (1937).
6. С. С. Наметкин. Б. В. Тронов. ЖРХО **57**, 92 (1925); Б. В. Тронов. ЖРХО **57**, 2267 (1925); **62**, 2337 (1930).
7. М. И. Коновалов, X. Гуревич. ЖРХО **37**, 537—542 (1905).
8. П. П. Шорыгин, А. М. Соколова. ЖРХО **62**, 673 (1930).
9. П. П. Шорыгин, А. В. Топчиев. ЖОХ **5**, 549 (1935); **7**, 193 (1937); **8**, 981, 986 (1938).
10. А. П. Титов. ЖОХ **7**, 591, 667 (1937); ЖОХ **6**, 1855 (1936); ЖОХ **7**, 1695 (1937).
11. Н. Я. Демьянов. Англинокрас. пром. **132** (1934).
12. М. П. Богданов. Англинокрас. пром. **133** (1933).
13. П. П. Бевад. J. prakt. Chem. **48**, 345 (1893); **63**, 193 (1901).
14. H. Prins. Rec. trav. chim. **44**, 1051 (1925).
15. V. Meyer o. Stüber. Ber. **5**, 203 (1872).
16. H. Krause. Chem. Ztg. **40**, 810 (1916).
17. R. Lyons, L. Smith. Ber. **60**, 13, 173 (1927).
18. Montmollin, Achermann. Helv. Chim. Acta **12**, 873 (1929).
19. O. Schales. Ber. **68**, 1579 (1935).
20. P. Sabatier, J. Senderens, C. R. **135**, 225 (1902); Ann. Chim. Phys. **4**, 414 (1905).
21. I. Züblein. Ber. **10**, 2083 (1877); **34**, 284 (1901).
22. V. Meyer, E. Hoffmann. Ber. **27**, 134 (1894).
23. E. Bamberger. Ber. **27**, 1347 (1894).
24. A. Kirpall. Ber. **25**; 1714 (1892).
25. W. Traube, A. Schulz. Ber. **56**, 1856 (1923).
26. E. Schmidt, A. Scherl, L. Mayer. Ber. **58**, 2430 (1925).
27. P. Pierron. J. Chem. Soc. **76**, 844 (1899).
28. П. Бевад. ЖРХО **39**, 947 (1907).
29. K. Johnson, E. Degering. J. Am. Chem. Soc. **61**, 3194 (1939).
30. S. V. Lippincot. H. B. Hass. Ind. Eng. Chem. **31**, 119 (1939).
31. E. Bamberger, E. Rüst. Ber. **35**, 45 (1902).
32. J. Nef. Ann. **280**, 263 (1894).
33. K. Johnson, E. Degering. J. Org. Chem. **8**, 7 (1943).
- 2 А. В. Топчиев

инв. 97А



34. S. Lippincot. J. Am. Chem. Soc. **62**, 2604 (1940).
35. I. Tscherniak. Ber. **8**, 609 (1875).
36. W. D. Ramage. Amer. pat. 1996388 (2/IV 1935).
37. B. Vanderbilt. Amer. pat. 2181411 (28/XI 1939).
38. L. Henry. Bull. Acad. roy. Belg. **34**, 547 (1898).
39. Schaw. Bull. Acad. roy. Belg. **34**, 1019 (1898).
40. Steinkopf, Kühnel. Ber. **75**, 1323 (1942); Chem. Abs. 4687 (1943).
41. М. И. Коробалов. ЖРХО **38**, 607 (1906).
42. E. Mills. Ann. **160**, 117 (1871).
43. A. Susie. Thesis Purdue University, 1939.
44. Panzio. Gaz. chim. Ital. **36**, 2, 100, 338 (1905).
45. Rheinbold. Ann. **451**, 161 (1927).
46. L. Henry. Bull. Acad. roy. Belg. **34**, 547 (1898).
47. W. Steinkopf. Ber. **42**, 3925 (1909).
48. Hixson, Milley. Amer. pat. 2138166 (29/XI 1938).
49. Viliers. Bull. Soc. Chem. **43**, 323.
50. L. Henry. C. R. **120**, 1265 (1895).
51. Kamlet. Amer. pat. 2151517 (21/III 1939).
52. B. Vanderbilt, Hass. Ind. Eng. Chem. **32**, 34 (1940).
53. Hofwimmer. Schiess- u. Sprengstoffwesen **7**, 43 (1912); J. Soc. Chem. Ind. **31**, 204 (1912).
54. Vanderbilt. Amer. pat. 2177757 (31/X 1939).
55. E. Schmidt, R. Wilkendorf. Ber. **52**, 391 (1919).
56. Hass, Hodge, Vanderbilt. Ind. Eng. Chem. **28**, 339 (1936).
57. D. E. Worall. Organic syntheses. vol. I, 405, New York, 1932; vol. IX, 66, New York, 1929.
58. E. Schmidt, Rutz. Ber. **61**, 472 (1928).
59. H. Wieland, Sakkelarios. Ber. **52**, 898 (1919).
60. I. Tindall. Private communication.
61. R. Alder, H. Rickert, Windermuth. Ber. **71**, 2451 (1938).
62. J. Bourland. Ph. D. Thesis Purdue University.
63. Meisenheimer, Heim. Ber. **38**, 466 (1905).
64. E. Schmidt, Rutz. Ber. **61**, 2442 (1928).
65. Blomquist, Topp, Johnson. J. Am. Chem. Soc. **67**, 1519 (1945).

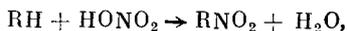
Г Л А В А П Е Р В А Я

**НИТРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ
И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ**

ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О НИТРОВАНИИ

Введение нитрогруппы в ароматические и гетероциклические соединения, обладающие ароматическим характером, обычно осуществляется действием азотной кислоты или нитрующих смесей. Из нитрующих смесей наиболее употребительны смеси азотной кислоты с серной кислотой, уксусным ангидридом или уксусной кислотой. Как полагают, значение добавляемых к азотной кислоте компонентов нитрующих смесей состоит в том, что они вступают в соединение с азотной кислотой, образуя комплексы, которые являются более активными нитрующими агентами, чем свободная азотная кислота.

При нитровании азотной кислотой в процессе реакции, выражаемой общим уравнением



выделяется вода, которая разбавляет азотную кислоту и постепенно понижает ее нитрующую активность, одновременно повышая окислительное действие (в разбавленных растворах окисляющая способность азотной кислоты проявляется в большей степени, чем в концентрированных).

При известном предельном разбавлении нитрующее действие азотной кислоты полностью прекращается. Эта особен-

ность нитрования азотной кислотой заставляет прибегать в большинстве случаев к применению вышеуказанных нитрующих смесей.

Активирование азотной кислоты достигается также внесением в реакционную смесь различных добавок, например солей металлов, являющихся в некоторых случаях катализаторами реакции нитрования.

Ниже мы даем обзор описанных в литературе важнейших экспериментальных данных, относящихся к нитрованию азотной кислотой ароматических и гетероциклических соединений как в отсутствие, так и в присутствии активаторов; в этой же главе значительное внимание уделено и теоретическим работам, освещающим кинетику и механизм нитрования азотной кислотой и нитрующими смесями.

Нитрование бензола, хлорбензола, бромбензола и толуола азотной кислотой различных концентраций исследовано Шпиндлером.¹ Нитрование производилось посредством медленного приливания нитруемого соединения к азотной кислоте, взятой в избытке (на 1 г-мол. нитруемого соединения взято граммолей азотной кислоты: для бензола 3.8, толуола 4.6, хлорбензола 4.4, бромбензола 4.6). Опыты по нитрованию углеводородов азотной кислотой различных концентраций (одно и то же количество кислоты разбавляли различными количествами воды) показали, что с повышением разбавления выход нитросоединений падает сначала очень быстро, затем медленно; начиная с концентрации, соответствующей объемному отношению азотной кислоты (уд. в. 1.5) и воды 10:6, выход нитропроизводных опять быстро падает с дальнейшим разбавлением, и при отношении 20 мл воды на 10 мл кислоты нитрование полностью прекращается.

При нитровании разбавленной азотной кислотой (5 и 10 объемов воды на 1 объем азотной кислоты) в течение 120 час. при нагревании на водяной бане не обнаружено образования нитропроизводных; анализ полученных продуктов показал, что при этих условиях реакция направляется в сторону окисления. Сравнивая экспериментальные данные нитрования бензола, толуола, хлорбензола и бромбензола одними

и теми же концентрациями кислоты, Шпиндлер приходит к выводу, что введение галоида и метильной группы в ароматическое ядро при применении концентрированной и мало разбавленной азотной кислоты повышает выход нитропродуктов; при нитровании же разбавленной кислотой средних концентраций влияние заместителей на нитрование менее заметно, так как оно отчасти компенсируется влиянием разбавления (с увеличением разбавления азотной кислоты выход нитропроизводных толуола, хлорбензола и бромбензола понижается в большей степени, чем это наблюдается у бензола).

При нитровании бензола концентрированной азотной кислотой основным продуктом реакции является мононитробензол; при длительном нагревании с кипящей азотной кислотой образуется *m*-динитробензол.²

Предварительное введение алкильных групп в ароматическое ядро способствует более легкому вступлению нитрогруппы. Так, например, толуол нитруется азотной кислотой при комнатной температуре, причем основными продуктами реакции являются мононитротолуолы, а именно: *o*- и *p*-нитротолуолы (*m*-нитротолуол образуется лишь в небольшом количестве).^{2, 3, 4} Если нитрование производить дымящей азотной кислотой при высоких температурах, то основным продуктом реакции является 2,4-динитротолуол.²

Голлеман⁵ исследовал нитрование толуола азотной кислотой уд. в. 1.475 при различных температурах. Опыты показали, что, несмотря на варьирование температур в широких пределах (от -30 до 60°), отношения количеств полученных изомеров нитропроизводных изменяются незначительно (табл. 1, стр. 22).

Как видно из приведенных в этой таблице данных, с повышением температуры выходы *o*- и *m*-нитротолуолов повышаются, выход же *p*-нитротолуола понижается.

При нитровании *p*-хлортолуола при 0° азотной кислотой уд. в. 1.48, взятой в отношении к углеводороду 4:1, получена смесь нитропродуктов, которая содержала 58% 4-хлор-3-нитротолуола и 42% 4-хлор-2-нитротолуола.

Нитрование при более высоких температурах (30 и 60°) приводит к образованию, кроме вышеуказанных нитропроизводных, еще полинитро-4-хлортолуолов.

Таблица 1

Содержание изомеров нитротолуола в продуктах реакции нитрования толуола HNO₃ в зависимости от температуры реакции

Температура реакции в °С	Содержание в продуктах реакции (в % к общему количеству нитросоединений)		
	о-нитротолуола	п-нитротолуола	м-нитротолуола
—30°	55.6	41.7	2.7
0°	56.0	40.9	3.1
30°	56.9	39.9	3.2
60°	57.5	38.5	4.0

Ксилолы также легко нитруются концентрированной азотной кислотой уже при комнатной температуре. При действии дымящей азотной кислоты на *м*-ксилол образуются 4-нитро-*м*-ксилол и 4,6-динитро-*м*-ксилол; ^{6,7} если же нитрование *м*-ксилола производить избытком концентрированной HNO₃ при нагревании на водяной бане, то продуктами реакции являются 4,6-динитро-*м*-ксилол и 2,4-динитро-*м*-ксилол.⁸ *п*-Ксилол дает при нитровании дымящей HNO₃ при охлаждении льдом 2-нитро-*п*-ксилол;⁹ если же нитровать *п*-ксилол при нагревании, то продуктами реакции являются 2,3-динитро-*п*-ксилол и 2,6-динитро-*п*-ксилол.¹⁰

При нитровании *о*-ксилола дымящей азотной кислотой при комнатной температуре получены ¹¹ 4-нитро-*о*-ксилол и 3-нитро-*о*-ксилол. *о*-Ксилол (50 г) нитровали ¹² азотной кислотой (300 г), охлажденной до —15°, причем углеводород приливали по каплям в нитрующую смесь; температуру во время

реакции поддерживали -4° . Продуктами реакции оказались: 4-нитро-*o*-ксилол, 3-нитро-*o*-ксилол, 3,4-динитро-*o*-ксилол, 4,6-динитро-*o*-ксилол и 4,5-динитро-*o*-ксилол. При нитровании *o*-ксилола (25 г) бóльшим избытком дымящей азотной кислоты (250 г) при температуре $20-25^{\circ}$ получается смесь 3,4-динитро-*o*-ксилола, 4,6-динитро-*o*-ксилола и 4,5-динитро-*o*-ксилола с общим выходом динитроксилолов, близким к теоретическому.

Мезитилен при нитровании концентрированной азотной кислотой (уд. в. 1.38) при нагревании дает мононитромезитилены; если же нитрование производить избытком азотной кислоты уд. в. 1.5 при нагревании на водяной бане в течение 2 час., то получается смесь ди- и тринитромезитиленов, которые можно выделить посредством разбавления продукта реакции водой. Для разделения этих нитропроизводных смесь полинитромезитиленов обрабатывают спиртом, в котором растворяется лишь 2,4-динитромезитилен (т. пл. $87,5^{\circ}$).⁸

Полициклические ароматические соединения нитруются азотной кислотой уже при комнатной температуре. Нафталин при нитровании концентрированной азотной кислотой (уд. в. 1,33) при 20° дает α -нитронафталин.¹³ При действии на нафталин дымящей азотной кислоты при температуре кипения последней образуются 1,5-динитронафталин и 1,8-динитронафталин.¹⁴

При нитровании дифенила дымящей азотной кислотой образуются 4,4'-динитродифенил и 2,4'-динитродифенил.^{15, 16}

Бель и Кенъон¹⁷ при нитровании дифенила дымящей азотной кислотой получили 4,4'-динитродифенил, 4,2'-динитродифенил (т. пл. $70-80^{\circ}$) и 2,2'-динитродифенил (т. пл. $127-128^{\circ}$). Они синтезировали также 2-нитродифенил и 4-нитродифенил по методу Гюбнера и Людденса¹⁸ (обработка дифенила дымящей азотной кислотой в растворе уксусной кислоты при 60°). При нитровании 20 г 2-нитродифенила 14 мл дымящей азотной кислотой, разбавленной 2 мл воды, в течение $\frac{1}{2}$ часа продуктами реакции являются: 4,2'-динитродифенил и 2,2'-динитродифенил; 4-нитро-

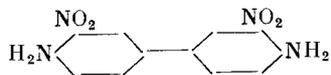
дифенил при этих же условиях нитрования дает 4,2'-динитродифенил.

Довольно хорошо изучено нитрование фенантрена. Еще в 1879 г. Г. А. Шмидт,¹⁹ действуя на фенантрен большим избытком дымящей азотной кислоты, получил смесь α -, β - и γ -нитрофенантронов; из этой смеси ему удалось затем выделить отдельные изомерные нитрофенантроны. Впоследствии Ю. Шмидт²⁰, нитруя фенантрен при комнатной температуре азотной кислотой уд. в. 1.56, синтезировал 3-нитрофенантрен с т. пл. 170—171°, идентичный γ -нитрофенантрону, описанному Г. Шмидтом.

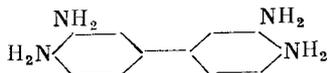
Ю. Шмидт²¹ нитровал азотной кислотой также фенантренхинон по следующему методу: смесь из 30 г чистого фенантренхинона и 900 мл концентрированной азотной кислоты уд. в. 1.4 нагревали до полного растворения фенантренхинона, после чего кипячение смеси продолжали еще в течение 20 мин. При вливании продукта реакции в 2 л воды нитропроизводные выделялись в виде желтых хлопьев, осадок отфильтровывали от жидкой части, промывали водой и обрабатывали кипящим спиртом; при этом в раствор переходил 4-нитрофенантренхинон, который выкристаллизовывался из спирта при охлаждении. После перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты получен чистый 4-нитрофенантренхинон с т. пл. 176—177°. Нерастворившийся в спирту остаток после извлечения 4-нитрофенантренхинона растворяли в ледяной уксусной кислоте, из которой при охлаждении выделен 2-нитрофенантренхинон в виде желтых игольчатых кристаллов с т. пл. 256—260°.

Бруннер и Витт²² применяли нитрование азотной кислотой для получения динитробензидина, исходя из диацетбензидина: 10 г диацетбензидина вносили в 100 г дымящей азотной кислоты при комнатной температуре; полученное динитросоединение осаждали ледяной водой, отфильтровывали и промывали горячей водой. Выход динитродиацетбензидина составлял 12,5 г (93% от теоретического). При умеренном нагревании динитродиацетбензидина с 1.5-кратным количеством концентрированного раствора едкого калия в присут-

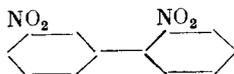
ствии небольшого количества спирта получен с количественным выходом динитробензидин



Динитробензидин нерастворим в воде, растворим в феноле и мало растворим в спирту, при восстановлении дает тетрааминодифенил



При растворении динитробензидина в серной кислоте и последующей обработке нитритом получается диазосоединение; кипячение последнего в растворе абсолютного спирта приводит к разрушению диазогрупп с выделением азота, вследствие чего образуется *m*-динитродифенил (т. пл. 197—198°)



Гетероциклические соединения, обладающие ароматическим характером, при действии азотной кислоты могут быть превращены в соответствующие нитропроизводные. Мейер и Штадлер²³ получили нитротииофен посредством пропускания воздуха, насыщенного парами тиофена, через дымящую азотную кислоту, причем на 1 объем тиофена затрачивалось 4 объема азотной кислоты. По окончании опыта реакционную смесь разбавляли водой и собравшееся над водным слоем масло отделяли и перегоняли с водяным паром. Продуктами реакции оказались моонитротииофен (т. пл. 44°) и два изомерных динитротииофена, из которых один (получающийся с большим выходом) плавился при 52°, а другой при 75—76°.

Нитрование хинолина азотной кислотой при нагревании дает 5- и 8-нитрохинолин с почти одинаковыми выходами наряду с незначительным количеством 6,8- и 5,7-динитрохинолина.²⁴ Значительно труднее нитруется азотной кислотой пиридин; по данным Фридля,²⁵ при кипячении пиридина с концентрированной азотной кислотой в течение 24 час. образуются лишь незначительные количества нитропиридина.

НИТРОВАНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ, УКСУСНОГО АНГИДРИДА И УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Наиболее распространенным методом нитрования ароматических соединений является нитрование смесью азотной кислоты с концентрированной серной кислотой («нитрующей смесью»).

Мак-Кормек ²⁶ получил с хорошим выходом нитропроизводные, пользуясь при нитровании смесью азотной кислоты с концентрированной серной или олеумом. Например, он нитровал хлорбензол смесью, состоящей из 17.7 частей азотной кислоты (87.7%-ной), 64.1 частей азотной кислоты (77.2%-ной), 56.6 частей серной кислоты (93.56%-ной) и 34 частей дымящей серной кислоты (63%-ной) на 100 частей хлорбензола. Хлорбензол, предварительно охлажденный до -5° , частями добавляли в нитрующую смесь при сильном охлаждении (оптимальные результаты получены при поддержании температуры реакционной смеси 10°). Продолжительность нитрования около 4 час. Для повышения производительности процесса Мак-Кормек проводил нитрование хлорбензола также при нагревании в интервале температур $80-95^\circ$ (общая продолжительность нитрования 2.5 часа). В последнем случае он применял нитрующую смесь, составленную из 106.5 частей азотной кислоты (65.5%-ной) и 107.9 частей серной кислоты (93.6%-ной) на 100 частей хлорбензола. Оба метода нитрования приводили к выходу нитропроизводных хлорбензола около 98% от теоретического, причем 7% азотной кислоты оставалось без изменения. Продукт реакции представлял собой смесь, состоящую из 66% *n*-нитрохлорбензола и 34% *o*-нитрохлорбензола.

Нитрование нафталина проводили при 25° смесью из 83 частей азотной кислоты (61.3%-ной) и 233 частей серной кислоты (91%-ной). В качестве продукта реакции получен α -нитронафталин с выходом 85% от теоретического.

В. А. Ленхольду (лаборатория Кинешемского завода) удалось установить наличие очень незначительного количества β -нитронафталина (сотые доли ‰).

При нитровании ацетанилида смесью из 76 частей серной

кислоты (91%-ной) и 73 частей азотной кислоты (61.3%-ной) на 100 частей ацетанилида, которое производилось посредством внесения в нитрующую смесь раствора ацетанилида в 400 частях серной кислоты, Мак-Кормек получил выход *п*-нитроацетанилида 83.5% от теоретического.

Нитрование *о*-ксилола смесью азотной и серной кислот исследовано Кросслеем и Ренуфом.¹² При медленном вливании смеси, состоящей из 25 г азотной кислоты и 100 г концентрированной серной кислоты, в *о*-ксилол, находящийся в охлаждающей смеси (температура реакции ниже 0°), в качестве основных продуктов реакции получают 3-нитро-*о*-ксилол (25 г) и 4-нитро-*о*-ксилол, наряду с небольшим количеством динитро-*о*-ксилолов. Если же нитровать *о*-ксилол (30 г) избытком азотной кислоты, приливая углеводород к смеси, состоящей из 50 г азотной кислоты и 100 г серной кислоты, т. е. в обратном порядке, чем в предыдущем синтезе, то образуются динитро-*о*-ксилолы с выходом, равным теоретическому.

Марквол и Лорнет²⁷ нитровали *о*-ксилол (35 г) в смеси с серной кислотой (65 г серной кислоты 70%-ной) посредством приливания 85 г смеси, содержавшей 56% H_2SO_4 , 28% HNO_3 и 16% H_2O . Нитрование производили при размешивании, причем поддерживали температуру ниже 30°. Выход мононитроксилола составил 45.2 г. При нитровании *м*-ксилола смесью азотной и серной кислот при температуре ниже 0° образуется 4-нитро-*м*-ксилол и 2-нитро-*м*-ксилол.²⁸

Активирующее действие серной кислоты дает возможность получить при нитровании смесью азотной и серной кислот полинитропроизводные, т. е. ввести в ароматическое ядро более одной нитрогруппы (как известно, введение второй и третьей нитрогрупп достигается с большим трудом, чем введение первой).

Кауфман и Деккер²⁹ разработали метод получения динитропроизводных хинолина из соответствующих мононитропроизводных. 6-Нитрохинолин не нитруется смесью азотной и серной кислот даже при кипячении в течение многих дней. Нитрование же 6-нитрохинолина рассчитанным количеством KNO_3

и H_2SO_4 в запаянной трубке в течение 10 час. при $130 - 140^\circ$ дает два динитропроизводных: 6,8-динитрохинолин с т. пл. 154° (идентичный полученному синтезом из 2,4-динитроанилина) и 5,6-динитрохинолин с т. пл. 185° . Значительно легче протекает нитрование 7-нитрохинолина. При нагревании 5 г последнего со смесью 100 мл азотной кислоты (уд. в. 1,5) и 150 мл концентрированной серной кислоты в течение 6 час. с обратным холодильником Кауфман и Деккер получили два нитропроизводных: одно с т. пл. 225° и другое с т. пл. 175° (по форме кристаллов и другим физическим свойствам последнее соединение представляло собой, повидимому, 5,7-динитрохинолин).

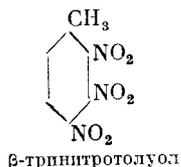
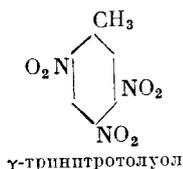
8-Нитрохинолин при действии нитрующей смеси ($\text{HNO}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$) в течение 20 час. при нагревании дал с почти количественным выходом 6,8-динитрохинолин с т. пл. 154° , идентичный продуктам, получающимся при нитровании 6-нитрохинолина (см. выше), а также синтезом из 2,4-динитроанилина. 6,8-Динитрохинолин может быть получен в чистом виде (без примеси 5,6-динитрохинолина), если 6-нитрохинолин (1 часть) нитровать смесью 1 части SO_3 с 2 частями концентрированной азотной кислоты при размешивании и постепенном повышении температуры до 100° в течение 2 час. (6-нитрохинолин вносится в нитрующую смесь). При нитровании 5-нитрохинолина по этому же методу получен 5,8-динитрохинолин.³⁰

Мак-Кормек²⁶ осуществил синтез *m*-динитробензола непосредственно из бензола. К нагретой до 70° смеси, состоящей из 617 г азотной кислоты (59,9%-ной) и 836 г дымящей серной кислоты (20% SO_3), медленно приливают из капельной воронки 69 г бензола; через 2 часа после начала приливания бензола температура реакционной смеси достигает 109° без внешнего нагревания. По окончании экзотермической реакции смесь при сильном размешивании нагревают еще в течение 2 час., поддерживая температуру 109° . Выход динитробензола получается равным 79% от теоретического.

Для получения динитротолуолов толуол нитруют смесью азотной и серной кислот, содержащей 30 — 35% азотной

кислоты. Дальнейшее превращение динитротолуола в тринитротолуол, являющийся взрывчатым веществом, достигают обработкой первого соединения смесью азотной кислоты с олеумом. Нитрование изомерных динитротолуолов исследовано Виллем.³¹ 2,5-Динитротолуол при обработке смесью концентрированной азотной кислоты (1 часть) и олеума с содержанием 20% SO_3 (2 части) в течение длительного времени при нагревании до 95° дает γ -тринитротолуол.

Если исходить из 3,4-динитротолуола, то продуктом реакции является смесь γ -тринитротолуола (75%) и β -тринитротолуола.



2,3-Динитротолуол при действии смеси, состоящей из 5 частей азотной кислоты уд. в. 1.52 и 12 частей олеума, в течение 3 дней при 95° дает чистый β -тринитротолуол.

Полинитроксилы также могут быть получены при обработке ксилолов «нитрующей смесью». Нельтинг и Гейсман³² при нитровании *n*-ксилола смесью, состоящей из 80 г дымящей азотной кислоты и 40 г серной кислоты, в течение 24 час. при нагревании на водяной бане получили два динитроксилы, которые были разделены дробной кристаллизацией из толуола: 2,3-динитроксил с т. пл. 24° и 2,6-динитроксил с т. пл. 124° . Эти же химики получили 2,3,5-тринитро-*n*-ксилол (т. пл. $139 - 140^\circ$) посредством нагревания на водяной бане в течение 16 час. смеси, состоящей из 20 г *n*-ксилола, 80 г дымящей азотной кислоты и 120 г серной кислоты.

Смесь азотной и серной кислот применяется также для нитрования труднонитрующихся соединений, например, пиридина. Последний содержит третичный атом азота, который, по мнению ряда исследователей, оказывает тормозящее действие на нитрование; при нейтрализации отрицательного влияния третичного азота введением амино- или гидроксильной группы нитрование пиридина протекает удовлетворительно.

Фридль³³ осуществил нитрование пиридина, действуя на него смесью серной и азотной кислот (последняя получилась *in statu nascendi* при взаимодействии азотнокислого калия с серной кислотой). В раствор 20 г пиридина в 120 г олеума (18% SO₃), который нагревали на песчаной бане, вносили частями 110 г азотнокислого калия и одновременно через реакционный сосуд и приемник пропускали сильный ток воздуха. Нитрование производили в течение 1 часа при 330°. Дистиллят, состоящий из азотной кислоты, пиридина и нитропиридина, выпаривали на водяной бане для освобождения от большей части азотной кислоты и после нейтрализации содой обрабатывали эфиром (в эфир переходили нитропиридин и избыток пиридина). После отгонки эфира и пиридина остаток растворяли в азотной кислоте. Из раствора при стоянии выделялись кристаллы нитропиридиннитрата; последний растворяли в разбавленной азотной кислоте и добавляя соду выделяли нитропиридин. Очистку сырого продукта производили растворением его в бензоле или спирте и осаждением из этих растворов лигроином или водой. Нитруя пиридин указанным методом, Фридль получил нитропиридин (т. пл. 41°) с выходом 15% от теоретического.

Восстановлением в аминопиридин, который был идентифицирован как β-аминопиридин, Фридль доказал, что продукт нитрования является β-нитропиридином. В данном случае подтвердилось правило, что присутствие третичного атома азота ориентирует заместители отрицательного характера, прежде всего, в β-положение.

Ходчсон и Бэрд³⁴ пользовались нитрующей смесью для получения нитропроизводных ароматических альдегидов. Нитробензальдегид ими был получен следующим образом.

К смеси 160 мл азотной кислоты (уд. в. 1.4) и 700 мл концентрированной серной кислоты добавляют при сильном размешивании в течение 2½ час. 180 г бензальдегида (температура реакции не должна превышать 10°). После внесения всего бензальдегида, размешивание продолжают еще в течение 45 мин. По окончании нитрования выделившийся продукт реакции (*n*-нитробензальдегид) отфильтровывают

от жидкой части (масла), промывают последовательно водой, а затем водным раствором соды и опять водой и сушат для удаления примешанного маслянистого продукта. Выход сырого *m*-нитробензальдегида составляет 152 г. Маслянистый фильтрат экстрагируют эфиром, эфирный экстракт отфильтровывают, сушат над хлористым кальцием и эфир отгоняют. При этом получается в остатке смесь *o*- и *n*-нитробензальдегидов. Общий выход технических нитробензальдегидов составляет 215 г (84% от теоретического). Из содовой вытяжки получают 10 г смеси бензойной кислоты с *o*- и *n*-нитробензойных кислот.

Довольно распространенным методом нитрования ароматических соединений является нитрование смесью азотной кислоты с уксусной кислотой, а также уксусным ангидридом. Так, например, смесью азотной и уксусной кислот удобно пользоваться для получения мононитропроизводных в тех случаях, когда концентрированная азотная кислота в смеси с серной кислотой нитрует до более глубоких степеней нитрования, т. е. дает ди- или полинитропроизводные.

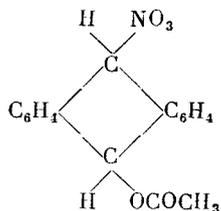
Нитромезитилен получают с выходом 50% при нагревании до кипения в течение 1.5 часа 1 части мезитилена, растворенного в 4 частях ледяной уксусной кислоты, с 1 частью дымящей азотной кислоты. Продукт реакции осаждают водой и, после отделения от последней, подщелачивают едким натром и перегоняют с водяным паром. Из водного дистиллята отгоняют мезитилен и оставшийся нитромезитилен перекристаллизовывают из спирта; при охлаждении нитромезитилен выделяется из спиртового раствора в виде призматических кристаллов.³⁵

Бамбергер и Ризинг³⁶ для получения мононитромезитилена применяли следующий метод нитрования: 100 г концентрированной азотной кислоты (уд. в. 1.51) вносят в смесь из 100 г мезитилена и 400 мл ледяной уксусной кислоты, при этом происходит энергичная реакция с выделением тепла, и жидкость начинает кипеть; кипение жидкости поддерживают еще в течение 50 мин. По окончании нитрования охлажденную реакционную массу вливают в 1 л воды со

льдом; выделившееся при этом тяжелое масло отфильтровывают от взвешенных кристаллов мезитиленовой кислоты и обрабатывают эфиром; эфирную вытяжку несколько раз встряхивают с 20%-ным раствором поташа и затем 15%-ным раствором едкого кали для извлечения мезитиленовой кислоты и ксиллилнитрометана (последний из щелочных растворов выделяется при насыщении CO_2). Из эфирной вытяжки отгоняют эфир и остаток подвергают фракционированной перегонке (с паром); сначала отгоняется мезитилен, а затем нитромезитилен; последний при охлаждении выделяется в виде кристаллов с т. пл. 125° . Основным продуктом реакции при этом способе нитрования служит нитромезитилен, в отличие от нитрования по М. П. Коновалову;³⁷ в последнем случае преобладающим продуктом является ксилилнитрометан, т. е. замещение группой NO_2 происходит преимущественно в боковой цепи.

Синтез нитродифенилов проводят также в среде уксусной кислоты. Например, нитруют дифенил (1 моль) 2 молями азотной кислоты уд. в. 1.5 в присутствии уксусной кислоты при нагревании; при этом образуются *n*-нитродифенил (бесцветные иголки, т. пл. 113°), *o*-нитродифенил (т. пл. 200 — 201°) и 3, 5, 4'-тринитро-4-оксидифенил (т. пл. 202°).³⁸

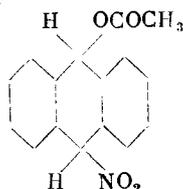
Смесь азотной и уксусной кислот может быть применена также для нитрования антрацена. При действии азотной кислоты (63%-ной) на антрацен, суспендированный в ледяной уксусной кислоте при температуре не выше 30 — 35° , получается антраценнитроацетат



При добавлении воды к этому соединению выделяется вязкая масса, которая при нагревании с разбавленным раствором едкого натра постепенно переходит в нитроантрацен.

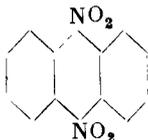
Нитроантрацен может быть получен также обработкой реакционной смеси, содержащей антраценнитроацетат, концентрированной серной кислотой при комнатной температуре.³⁹

Мейзенгеймер и Конрад⁴⁰ исследовали действие азотной кислоты на антрацен в присутствии уксусной кислоты и уксусного ангидрида. К взвеси 50 г антрацена в 200 мл ледяной уксусной кислоты медленно приливали 20 мл азотной уд. в. 1,4; реакцию проводили при охлаждении, причем температура поддерживалась в интервале 30—35°. По истечении 15 мин. в реакционной колбе образовался прозрачный раствор, который выливали тонкой струей в холодную воду; выделившуюся при этом желтую массу промывали водой и после сушки в вакууме растворяли в эфире. Из раствора после долгого стояния выделялись кристаллы нитродигидроантраценацетата от теоретического.

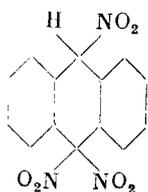


Выход составлял 45% от теоретического.

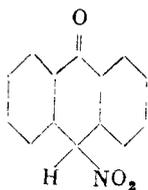
При применении избытка азотной кислоты ими были получены другие продукты реакции. К 20 г смеси антрацена с 80 мл ледяной уксусной кислоты медленно приливали при охлаждении 20 мл концентрированной азотной кислоты (уд. в. 1,4), разбавленной 40 мл уксусной кислоты. Температура реакции поддерживалась в интервале 30—35°. По истечении двух часов из реакционной смеси начали выделяться кристаллы. После двухдневного стояния выделившиеся кристаллы были отфильтрованы от жидкой части, промыты уксусной кислотой и высушены. Из этих кристаллов исследователи выделили следующие продукты: динитроантрацен (т. пл. 294°)



тринитродигидроантрацен (т. пл. 139—140°)



нитроантрон (т. пл. 148°)



Нитро- и динитроантрацены могут быть получены и прямым нитрованием антрацена, если в качестве нитрующего агента применять смесь азотной кислоты с уксусным ангидридом и уксусной кислотой. Метод нитрования состоит в следующем: 10 г тонко измельченного антрацена вносят в 40 мл ледяной уксусной кислоты и к этой смеси медленно приливают из капельной воронки при сильном охлаждении смесь из 10 мл несодержащей окислов азота азотной кислоты (уд. в. 1.5), 6 мл уксусного ангидрида и 15 мл ледяной уксусной кислоты. Температуру реакции поддерживают в интервале 15—20°. Через некоторое время из реакционной смеси начинают выделяться кристаллы, которые отфильтровывают через 24 часа по окончании реакции, промывают спиртом и обрабатывают кипящим спиртом; при этом в раствор переходит нитроантрацен, который выкристаллизуется при охлаждении (т. пл. 145—146°). Нерастворившиеся в спирту кристаллы представляют собой динитроантрацен, который очищают перекристаллизацией из ксилола.

Карбазол нитруется азотной кислотой в смеси с ледяной уксусной кислотой с образованием динитрокарбазола. ⁴¹

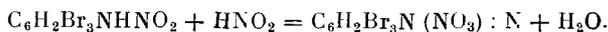
Синтез нитрофенолов также осуществляется обработкой фенолов смесью азотной и уксусной кислот. Например, ни-

трование *m*-крезола можно проводить следующим образом: 140 г *m*-крезола и 140 г ледяной уксусной кислоты охлаждают до -5° и медленно вливают в охлажденную до -15° смесь, состоящую из 200 г азотной кислоты уд. в. 1.5 и 400 г ледяной уксусной кислоты. После добавления всего количества *m*-крезола реакционную смесь оставляют еще на 1.5 часа (температура не должна опускаться ниже -1°). Для выделения продуктов реакции выливают массу в воду со льдом; при этом отделяется вязкая жидкость, которая через некоторое время закристаллизовывается; при перегонке с паром получают 4-нитро-*m*-крезол (т. пл. 56°) и α -нитро-*m*-крезол (т. пл. 129°).⁴²

Смесь азотной и уксусной кислот с успехом применяют для превращения анилина и его производных в соответствующие нитросоединения. Как известно, при нитровании азотной кислотой обычно обрабатывают ею не анилин, а ацетанилид. В этом случае происходит образование преимущественно *n*-нитроацетанилида и лишь в незначительных количествах *o*-нитроацетанилида. Витт и Утерман⁴³ показали, что применение вместо азотной кислоты смеси ее с уксусной кислотой существенно изменяет отношения образующихся изомеров.

По методу Витта и Утермана, в раствор 45 г ацетанилида в 22 г ледяной уксусной кислоты при охлаждении вливают раствор 23 г азотной кислоты (уд. в. 1.5) и 1 г мочевины в 23 г ледяной уксусной кислоты; смесь оставляют на 24 часа. Выделение сырого продукта реакции и разделение изомеров производят следующим образом: к реакционной смеси добавляют 360 г льда и выпавший осадок, состоящий из смеси *o*- и *n*-нитроацетанилидов, обрабатывают спиртовым раствором едкого кали; при этом подвергается омылению лишь *o*-нитроацетанилид, а *n*-изомер остается без изменения. Основным продуктом реакции (в отличие от нитрования азотной кислотой в отсутствие уксусной кислоты) является *o*-нитроацетанилид (отношение количеств *o*-изомера к *n*-изомеру составляет 3:1). Общий выход нитропроизводных (в виде сырого продукта) составляет 87% от теоретического.

Нитрование производных анилина для получения нитроаминосоединений осуществляется также с хорошими результатами при применении смеси азотной кислоты с уксусным ангидридом; так, например, триброманилин этим путем может быть количественно превращен в трибромнитроаминобензол (2,4,6-трибром-фенилнитроамин, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{NH}\cdot\text{NO}_2$).⁴⁴ Метод заключается в следующем. Нитруемое производное анилина растворяют в 98—99%-ной ледяной уксусной кислоте и к раствору при охлаждении приливают азотную кислоту в отношении 2—3 моля на 1 моль нитруемого соединения. К полученной смеси, также при охлаждении, медленно добавляют уксусный ангидрид, следя за тем, чтобы температура не превышала 25°. Для получения хорошего выхода нитроаминов необходимо применять азотную кислоту, не содержащую HNO_2 , так как последняя может диазотировать нитроамин:



Освобождение азотной кислоты от азотистой достигается перегонкой в вакууме при 20—30 мм. Лучшие результаты дает обработка азотной кислоты нитратом мочевины.

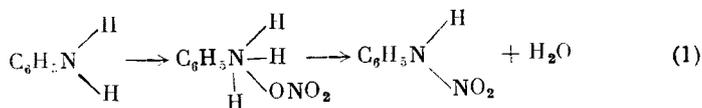
Нитрование соединений, которые содержат мало заместителей и поэтому легче могут подвергаться ацетилированию (например, 2,4-дихлоранилин), можно производить, растворяя нитруемое соединение в ледяной уксусной кислоте и медленно приливая раствор к смеси, состоящей из азотной кислоты, уксусной кислоты и уксусного ангидрида; нитрование осуществляется в этом случае при низких температурах (реакционный сосуд охлаждают водой со льдом). Этот метод дает превосходные выходы нитросоединений при нитровании производных анилина, у которых не замещены одно или оба *o*-положения по отношению к аминогруппе. В качестве побочных продуктов при нитровании этих соединений образуются в незначительных количествах изомерные нитроаминам нитроанилины.

При нитровании диалкиланилинов по этому методу обнаружено, что азотистая кислота активирует процесс, т. е. оказывает противоположное действие тому, которое оказывает

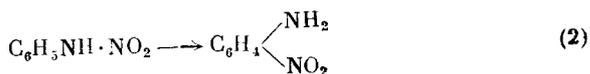
ее присутствие на процесс нитрации других анилинов. Смесь уксусного ангидрида с азотной кислотой, предварительно освобожденной от азотистой кислоты, не реагирует с диалкиланилинами. Если нитрование последних производить смесью уксусного ангидрида с обычной азотной кислотой, содержащей азотистую кислоту, то реакция протекает с выделением тепла, приводя к динитропроизводным. Из *N*-диметиланилина, например, образуется 2,4-динитро-*N*-диметиланилин.

Ацетанилид и *n*-хлорацетанилид нитруются смесью азотной кислоты с уксусным ангидридом в соответствующие нитропроизводные с количественными выходами (оптимальное отношение реагентов: 4 моля азотной кислоты, не содержащей HNO_2 , на 1 моль нитруемого соединения). С другой стороны, 2,4-дихлорацетанилид при обработке смесью азотной кислоты и уксусного ангидрида не подвергается нитрованию.

Бамбергер, ⁴⁵ изучивший реакцию нитрования анилинов смесью азотной кислоты с уксусным ангидридом, высказал предположение о механизме этой реакции. По его представлению, анилин при действии азотной кислоты образует анилиннитрат, который затем превращается в фенилнитроамин с потерей одной молекулы воды



Уксусный ангидрид при этом играет роль дегидратирующего агента. Дальнейшие исследования показали, что у ароматических нитроаминов нитрогруппа, соединенная с атомом азота, переходит в ядро в присутствии минеральных кислот, являющихся катализаторами этой перегруппировки. Например, из фенилнитроамин при каталитическом действии минеральных кислот образуются *o*- и *n*-нитроанилины



Таким образом, применяя две вышеуказанные реакции (1) и (2), можно осуществить нитрование ароматических оснований в две стадии, из которых первая состоит во вступлении нитрогруппы в боковую цепь (получение ароматических нитроаминов), а вторая — в переходе нитрогруппы в ядро (получение нитроанилинов).

Ароматические углеводороды также нитруются смесью азотной кислоты с уксусным ангидридом, причем основными условиями, определяющими течение реакции, являются отношения количеств азотной кислоты к воде и к нитруемому соединению.

Нитрование толуола азотной кислотой, взятой в избытке по отношению к углеводороду (3—4 моля HNO_3 на 1 моль толуола), в отсутствие уксусного ангидрида приводит лишь к небольшому выходу нитропроизводных (17—18%) (отношение азотной кислоты к воде, имеющейся в растворе и образующейся при нитровании, составляет 2.66 : 1). При ведении же реакции в присутствии уксусного ангидрида получается количественный выход нитропроизводных (смесь *o*- и *p*-нитротолуолов).⁴⁴

Нитрование фенантрена смесью азотной кислоты и уксусного ангидрида изучено Ю. Шмидтом и Гейнле.⁴⁶ 80 г чистого фенантрена растворяли в 160 мл горячей уксусной кислоты и к раствору при нагревании на водяной бане медленно добавляли смесь 120 мл уксусного ангидрида и 60 мл концентрированной азотной кислоты уд. в. 1.45. После добавления смеси азотной кислоты и уксусного ангидрида реакционную жидкость еще некоторое время нагревали на водяной бане до полного прекращения выделения нитрозных газов. Продукт реакции выливали в холодную воду, при этом выделялся осадок нитрофенантронов; последний отделяли от жидкой части и промывали водой до полного удаления азотной кислоты и уксусного ангидрида. Для очистки сырого продукта от смолистых примесей его растворяли в спирте. Из этого раствора посредством дробной кристаллизации выделены четыре моонитрофенантрена: 2-нитрофенантрен с т. пл. 99°, 3-нитрофенантрен с т. пл. 170—171°, 4-нитрофенантрен с

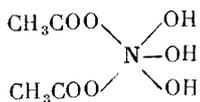
т. пл. $80-82^\circ$ и 9-нитрофенантрен с т. пл. $116-117^\circ$. Основным продуктом реакции оказался 9-нитрофенантрен (60% общего количества моонитрофенантронов, содержащихся в сыром продукте). Общий выход моонитрофенантронов составляет 60—61% теории.

Для превращения галоидных производных фенантронов в соответствующие нитрогалоидопроизводные можно также пользоваться смесью азотной кислоты с уксусным ангидридом. Например, к смеси 9-бромфенантрена (20 г), уксусной кислоты (20 мл) и уксусного ангидрида (8 мл) медленно приливают 5 мл азотной кислоты (уд. в. 1.45) при нагревании на водяной бане в течение 20 мин. При охлаждении реакционной смеси выделяется твердый продукт, который перекристаллизовывают из толуола и затем из ацетона. Выход нитропроизводного (с т. пл. $175-190^\circ$) составляет 8 г.⁴⁷

При нитровании бензойной кислоты смесью азотной кислоты и уксусного ангидрида получается с хорошими результатами *m*-нитробензойная кислота.⁴⁴

Механизм нитрования азотной кислотой в смеси с уксусным ангидридом или уксусной кислотой изучен сравнительно мало. Как предполагают, нитрующим агентом в этих смесях является соединение, образующееся посредством взаимодействия уксусного ангидрида (или уксусной кислоты) с азотной кислотой (диацетилортоазотная кислота, или по другому представлению ацетилнитрат).

Пикте и Женекан⁴⁸ нашли, что при смешении азотной кислоты с уксусным ангидридом или уксусной кислотой образуется смешанный ангидрид уксусной и *o*-азотной кислот — диацетилортоазотная кислота, имеющая строение



Если добавлять азотную кислоту уд. в. 1.4 к равному объему уксусного ангидрида, то происходит энергичная реакция с выделением тепла, приводящая к кипению жидкости. При

фракционированной перегонке продукта реакции удается выделить основную фракцию, которая перегоняется при 127.7° (при 730 мм). Тот же продукт образуется при смешении ледяной уксусной кислоты с дымящей азотной кислотой уд. в. 1.52, но реакция в этом случае протекает менее энергично. Если на 1 моль азотной кислоты брать 2 моля уксусной, то при перегонке при $127-128^\circ$ продукт реакции почти полностью переходит в дистиллят.

Элементарный анализ показал, что полученный продукт соответствует формуле $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_3$, т. е. содержит элементы одной молекулы азотной кислоты и двух молекул уксусной кислоты. Выделение тепла во время реакции, а также тот факт, что температура кипения получаемого продукта выше температур кипения исходных веществ, свидетельствуют об образовании в данном случае соединения, а не смеси компонентов.

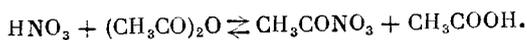
Диацетилортоазотная кислота представляет собой дымящую на воздухе бесцветную жидкость со следующими константами: уд. в. 1.197 (при 15°), $n_D = 1.38432$ (при 23°), т. кип. 127.7° (при 730 мм) и 45° (при 17 мм). В водных растворах диацетилортоазотная кислота полностью диссоциирует на две молекулы уксусной кислоты и одну молекулу азотной кислоты. На органические соединения диацетилортоазотная кислота действует очень энергично ацетилирующим, окисляющим или нитрующим образом в зависимости от условий проведения реакции и природы вещества, подвергающегося ее действию.

Пикте и Женеган полагают, что в смесях азотной кислоты с уксусным ангидридом или уксусной кислотой нитрующим агентом является диацетилортоазотная кислота.

Коген и Вибо ⁴⁹ изучили кинетику нитрования ароматических соединений в присутствии уксусного ангидрида, причем предварительно ими исследована реакция взаимодействия азотной кислоты с уксусным ангидридом в отсутствие нитруемого соединения. Скорость последней реакции измерялась по изменению титра азотной кислоты (в молях на 1000 мл раствора). Найденно, что при небольших начальных концентрациях азотной кислоты скорость реакции несоразмерно меньше

по сравнению с опытами с более высокими начальными концентрациями.

Результаты кинетических измерений показали также, что в первые 75—100 мин. в реакционной смеси еще имеется свободная азотная кислота, которая в дальнейшем вступает в реакцию с уксусным ангидридом с образованием ацетилнитрата



Через 150 мин. после начала реакции становится заметной убыль ацетилнитрата, который вступает во взаимодействие с уксусным ангидридом с образованием нитропроизводных последнего (нитроацетатов).

Для изучения кинетики взаимодействия между бензолом и азотной кислотой в присутствии уксусного ангидрида ставились опыты, которые отличались друг от друга различными начальными концентрациями азотной кислоты, причем варьировались также и количественные отношения компонентов. При небольших концентрациях азотной кислоты и бензола нитрование практически не имеет места. Реакция обнаруживает заметную скорость лишь при начальных количествах реагентов — азотной кислоты 0.8 мол. и бензола 1.2 мол. Для получения более ясной картины течения процесса произведены одновременные измерения концентраций азотной кислоты и нитробензола. Оказалось, что нитрование бензола вначале протекает быстро, но с течением времени замедляется, причем общий расход азотной кислоты и ацетилнитрата превышает то количество этих реагентов, которое затрачивается на образование нитробензола. Полученные результаты указывают, что процесс нитрования ароматического соединения сопровождается побочной реакцией взаимодействия между ацетилнитратом и уксусным ангидридом (см. выше).

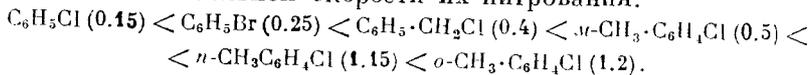
Сравнение обеих исследованных реакций дает следующее представление о реакции нитрования бензола азотной кислотой в присутствии уксусного ангидрида: в начале процесса единственным нитрующим агентом является азотная кислота и лишь в дальнейшем происходит образование другого

нитрующего агента — ацетилнитрата. Последний не только нитрует ароматическое соединение, но и вступает в реакцию с уксусным ангидридом, образуя нитроацетаты.

Изучено также влияние на реакцию нитрования азотистой кислоты; опыты с добавлением мочевины, разрушающей азотистую кислоту, показали заметное снижение скорости реакции по сравнению с другими опытами, что указывает на каталитическое действие азотистой кислоты. В опытах без добавок мочевины обнаружено, что концентрация азотистой кислоты возрастает со значительной скоростью по мере течения реакции, повидимому, в связи с окислительным действием азотной кислоты на бензол, приводящим к образованию новых количеств HNO₂. С повышением концентрации азотистой кислоты повышается ее каталитическое действие. Однако это происходит лишь до известного предела, начиная с которого дальнейшее образование азотистой кислоты уже не отражается заметным образом на скорости реакции.

Кинетика нитрования ароматических углеводородов в их галоидных производных азотной кислотой в уксусном ангидриде исследована Троновым, Камай и Коваленко.⁵⁰

Смесь равномолекулярных количеств азотной кислоты, уксусного ангидрида и испытуемого вещества нагревали при температуре от 0 до 20°. Через определенные промежутки времени смесь оттитровывали раствором едкого натра. Относительную скорость нитрования различных соединений вычисляли по времени, в течение которого происходило одинаковое уменьшение кислотности, т. е. реагировало одно и то же количество азотной кислоты (при этом принимали в расчет и количество щелочи, пошедшее на титрование уксусного ангидрида). Опыты показали, что скорость нитрования углеводородов повышается в следующем порядке (скорость нитрования бензола принята за единицу): бензол (1) < *m*-ксилол (7) < мезитилен (25) < псевдокумол (28). Галоидные соединения могут быть расположены в следующий ряд по возрастанию величин относительной скорости их нитрования:

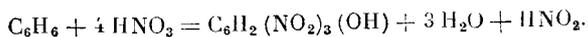


КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОВ ПРИ НИТРОВАНИИ

Еще в 1906 г. обнаружено каталитическое действие азотно-кислой ртути (закисной) при нитровании антрахинона и метилантрахинона.⁵¹ Несколько позднее найдено своеобразное каталитическое действие солей ртути на нитрование бензола. Установлено, что реакция нитрования бензола в присутствии $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ при определенной концентрации азотной кислоты, направляется в сторону образования нитрофенолов. При действии на бензол концентрированной азотной кислотой или смеси азотной и серной кислот в присутствии ртути получают только нитробензол; для образования нитрофенолов необходимо соответствующее разбавление азотной кислоты, при котором она может проявить свое окислительное действие.

Для получения нитрофенолов нагревают на водяной бане смесь из 100 г бензола, 800 г азотной кислоты уд. в. 1.31 и 15 г азотнокислой ртути при сильном размешивании. В качестве продуктов реакции наряду с незначительным количеством нитробензола получают: 2,4-динитрофенол и пикриновую кислоту.

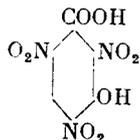
Нитрофенолы образуются в результате комбинирования двух процессов — окисления и нитрования, причем окисление, повидимому, предшествует нитрованию. Последнее допущение подтверждается тем фактом, что при действии азотной кислоты на нитробензол он остается без изменения или же переходит в динитробензол, но не в нитрофенол. Реакция образования пикриновой кислоты из бензола протекает по следующему уравнению, выражающему конечный результат нитрования:



Предполагается, что в качестве промежуточного продукта образуется комплекс бензола с ртутью, который распадается под влиянием избытка азотной кислоты.⁵²

Показано также, что азотнокислая ртуть оказывает каталитическое действие и на процесс нитрования бензойной

кислоты азотной кислотой, направляя реакцию в сторону образования тринитрооксибензойной кислоты (в обычных условиях нитрования, т. е. без катализатора, бензойная кислота дает, как известно, нитробензойные кислоты). Получающаяся тринитрооксибензойная кислота при нагревании переходит с отщеплением CO₂ в пикриновую кислоту, т. е. представляет собой 2,4,6-тринитро-3-оксибензойную кислоту



Таким образом, и в данном случае присутствие ртути способствует образованию гидроксильной группы в ароматическом ядре.⁵³

Действие азотной кислоты в присутствии ртути на ароматические соединения и их производные исследовали также Блехта и Патек.⁵⁴ При нитровании толуола 50%-ной азотной кислотой, в которой растворено 2% ртути, образуются нитротолуолы и *n*-нитробензойная кислота с выходом 10% теории (т. пл. *n*-нитробензойной кислоты 237—238°). В продуктах реакции обнаружен также тринитро-*m*-крезол. Образование нитросалициловой кислоты, на что были указания других исследователей,⁵³ ими не подтверждено.

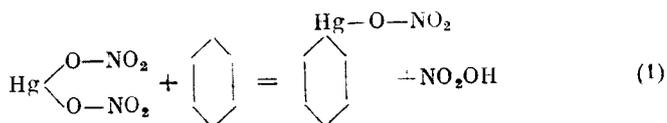
При нитровании бензола смесью азотной и серной кислот в присутствии 2% ртути получены нитробензол и тринитрофенол. Нитрование этой же смесью толуола дает нитротолуолы, нитрокрезол и *n*-нитробензойную кислоту, т. е. те же продукты, которые образуются и при нитровании азотной кислотой. Эти результаты указывают, что добавление серной кислоты не влияет на нитрование ароматических соединений азотной кислотой в присутствии ртути. Далее показано, что нитрование нитробензола 80—85%-ной азотной кислотой в присутствии ртути приводит к большим выходам динитробензола, чем нитрование без активатора.

Механизм нитрования ароматических соединений в присутствии ртути объяснен Блехтой и Патеком следующим обра-

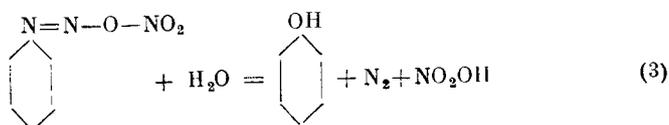
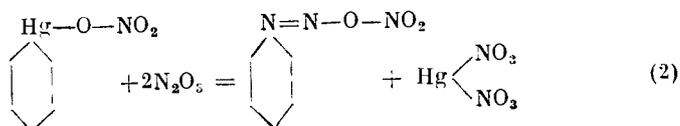
зом: ртутная соль образует комплекс с толуолом, который разлагается при действии азотной кислоты, выделяя углеводород *in statu nascendi*; активированный таким образом углеводород легко нитруется азотной кислотой.

Для объяснения образования пикриновой кислоты из бензола, при нитровании его в присутствии ртутных солей, предложен также следующий механизм реакции.⁵⁵

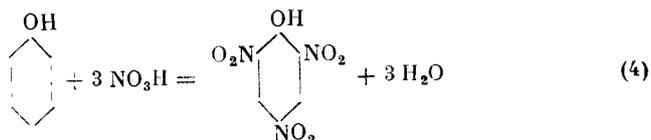
В первой стадии процесса предполагается образование ртутного соединения бензола, в котором ртуть непосредственно связана с бензольным ядром



Далее допускается, что азотистая кислота в форме ее ангидрида реагирует со ртутным соединением бензола с образованием диазобензолнитрата (2), который при гидролизе распадается на фенол, азот и азотную кислоту



Последней стадией процесса является нитрование фенола азотной кислотой, приводящее к конечному продукту реакции — пикриновой кислоте



Нитрование бензола в присутствии ртутных солей изучено также Виньоном.⁵⁶ При нагревании смеси из 100 г бензола, 800 г азотной кислоты (36° Боме) и 20 г азотнокислой ртути в течение 5 час. при 70° Виньон получил пикриновую кислоту (138 г) и нитробензол (32 г). При дальнейшем исследовании им найдено, что нитрование бензола в присутствии ртутных солей отличается следующими особенностями:

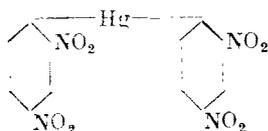
- 1) при концентрации выше определенного предела пикриновая кислота, по мере своего образования, полностью окисляется азотной кислотой до двуокиси углерода;
- 2) избыток бензола по отношению к азотной кислоте, создавая благоприятные условия для образования динитрофенолов, за счет частичного уменьшения выхода пикриновой кислоты, повышает общий выход оксинитропроизводных. Так, например, применяя 5 частей бензола на 10 частей азотной кислоты, можно получить выход нитрофенолов около 85% теории, в то время как при отношении реагентов: 1 часть бензола на 10 частей азотной кислоты — выход составляет только 34%.

Варьируя условия процесса нитрования бензола в присутствии $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, Виньон получил оптимальные результаты при следующем способе проведения реакции: смесь из 100 г азотной кислоты (36° Боме), 50 г бензола и 2,5 г азотнокислой ртути нагревают (с обратным холодильником) в течение 6 час. при $75\text{--}80^\circ$. Избыток бензола облегчает поддержание температуры смеси на этом уровне и растворяет нитрофенолы, которые, таким образом, меньше подвергаются окислительному действию азотной кислоты. По окончании нитрования отделяют бензол, содержащий в растворе нитрофенолы, от водного слоя; последний промывают бензолом, после чего соединяют оба бензольных раствора и отгоняют сначала бензол и затем нитробензол (с водяным паром). Остаток представляет собой смесь нитрофенолов (52% динитрофенола и 48% пикриновой кислоты).

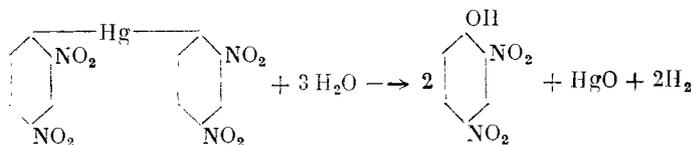
В случае необходимости обрабатывают смесь нитрофенолов азотной кислотой или NaNO_3 и серной кислотой, в результате чего динитрофенол переходит в пикриновую кислоту.

Бродером ⁵⁷ проведено тщательное исследование всех продуктов, образующихся при реакции нитрования бензола азотной кислотой в присутствии нитрата ртути. Ему не удалось обнаружить среди них азота, а найдены лишь окислы азота (NO_2 и N_2O_4). Далее Бродер показал, что при нитровании бензола образуется некоторое количество *o*- и *p*-динитробензолов, появление которых может быть объяснено окислением азотной кислотой соответствующих промежуточных продуктов — нитронитрозобензолов.

Бродер проводил также нитрование бензола слабыми растворами азотной кислоты в присутствии ртути при низких температурах, причем ему удалось выделить в качестве промежуточных продуктов нитробензол и соединение, которому он придает строение

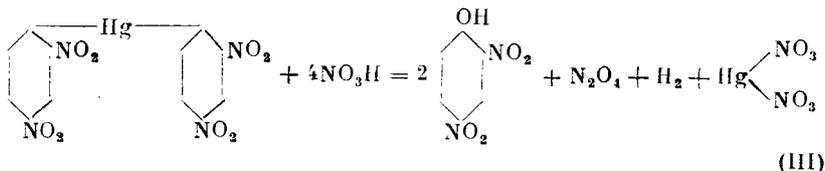
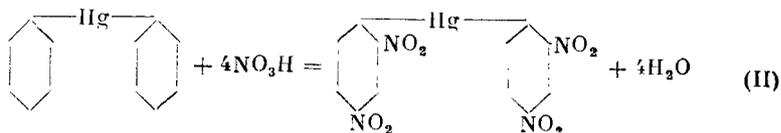
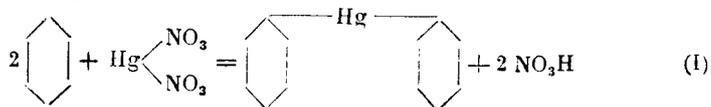


Это соединение (тетранитродифенилртуть) при гидролизе разлагается с образованием динитрофенола

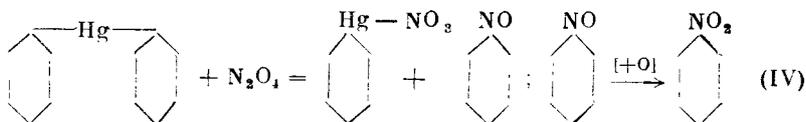


Основываясь на данных Бродера, а также работе Бамбергера, ⁵⁸ который показал, что соединение бензола со ртутью (дифенилртуть) реагирует с N_2O_4 с образованием нитрозобензола и фенилнитрата ртути. Девернье ⁵⁹ представляет механизм нитрования бензола в присутствии нитрата ртути следующим образом: азотнокислая ртуть при действии на бензол дает дифенилртуть (I); последняя реагирует с азотной кислотой с образованием тетранитродифенилртути (II), которая переходит полностью в водную фазу; тетранитродифенилртуть является неустойчивым соединением и быстро разлагается

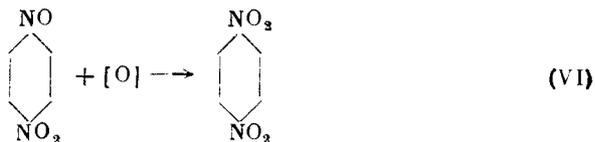
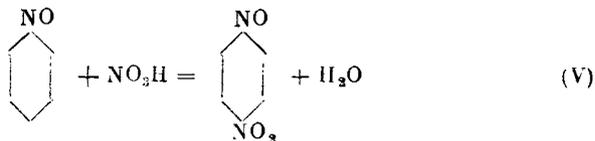
азотной кислотой на динитрофенол и N₂O₄ с регенерацией азотнокислой ртути (III)



Появление в продуктах реакции нитробензола Девернье объясняет действием N₂O₄, образующегося по уравнению (III), на дифенилртуть с последующим окислением азотной кислотой нитробензола в нитробензол (IV)



Девернье также полагает, что азотная кислота может действовать и нитрующим образом на нитрозобензол, превращая его в нитронитрозобензол (V); при дальнейшем окислении последнего образуется *n*-динитробензол (VI), также найденный в продуктах реакции



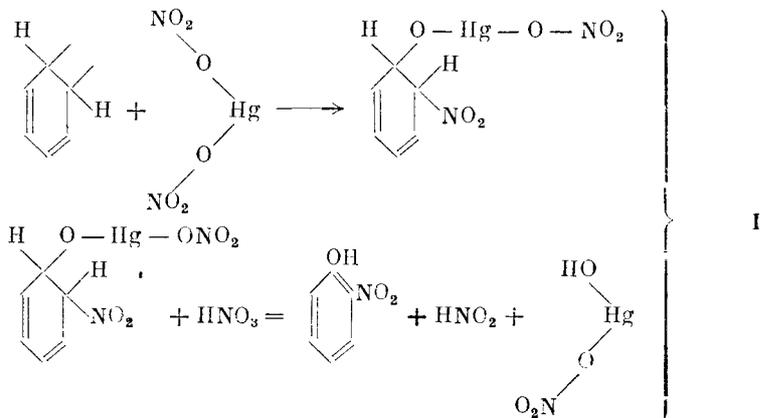
Для выяснения оптимальных условий реакции нитрования бензола в присутствии $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ Девернье поставил ряд опытов, в которых он варьировал концентрацию азотной кислоты, отношения реагентов, температуру и продолжительность нитрования. В некоторых опытах нитрование проводилось посредством пропускания паров бензола через сосуд с азотной кислотой и катализатором. Эти опыты дали менее благоприятные результаты по сравнению с опытами, в которых нитрованию подвергался жидкий бензол. Оптимальные результаты (выход нитрофенолов около 70% теории) получены при следующих условиях: отношение реагентов: 1.4 части бензола, 3 части азотной кислоты (61%-ной), 0.06 частей $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; температура реакции 75 — 80°; продолжительность нитрования 6 час.

Девернье показал также, что при нитровании бензола в присутствии нитратов марганца, алюминия, меди и цинка реакция протекает мало эффективно, приводя лишь к небольшим выходам нитросоединений.

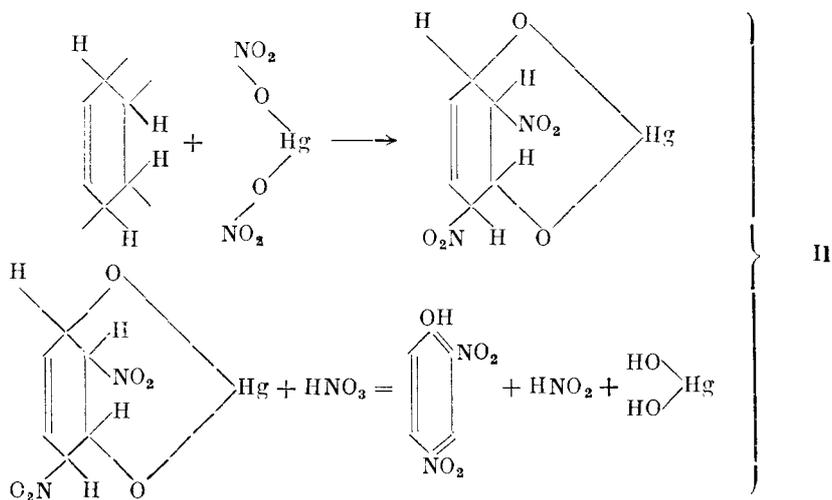
А. И. Захаров⁶⁰ приводит против предложенных Девернье схем образования динитрофенола и нитробензола следующие возражения: 1) превращение бензола в динитрофенол, по Девернье, сопровождается выделением водорода; между тем, при исследовании продуктов реакции Захарову не удалось обнаружить образования водорода даже при нитровании больших количеств бензола; 2) образование нитробензола посредством взаимодействия дифенилртути с N_2O_4 с последующим окислением нитробензола (см. выше) является мало вероятным. По мере течения реакции количество окислов азота должно постепенно возрастать, достигая наибольшего накопления к концу процесса. Если принять схему Девернье, следовало бы поэтому ожидать к концу нитрования преимущественного образования нитробензола за счет понижения выхода нитрофенолов, что в действительности не наблюдается; даже при дополнительном насыщении реакционной массы N_2O_4 выход нитробензола заметно не повышается.

Захаров выдвигает другую схему нитрования, исходя из допущения, что основная роль катализатора сводится к

ослаблению общей стойкости бензольного ядра посредством разрыва двойных связей. Это ослабление ядра может происходить в двух разных местах (схема I и II)



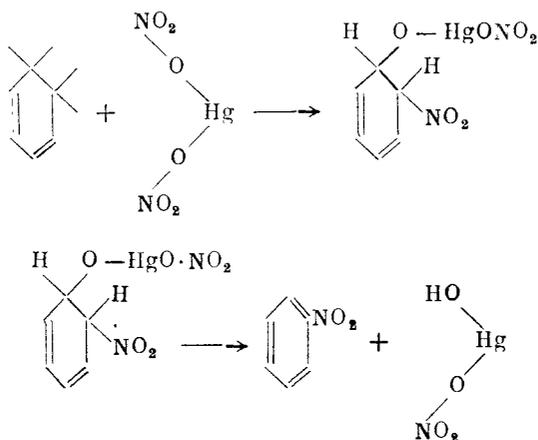
ИЛИ



Опыты Захарова показали, что образование нитрофенолов происходит лишь при низких концентрациях азотной кислоты (ниже 60%), при которых ее окислительная способность выражена наиболее ясно. Если же применять кислоту срав-

нительно высокой концентрации (65 — 70%), то при температуре 60 — 65°, не благоприятствующей окислительному действию азотной кислоты, в начале реакции будет получаться только нитробензол; появление нитрофенолов наблюдается лишь через некоторое время после начала процесса вследствие понижения концентрации азотной кислоты в реакционной смеси.

Захаров считает, что образование нитробензола происходит по следующей схеме:



Захаров исследовал также каталитическое нитрование производных бензола в присутствии $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Оказалось, что эти соединения дают только нитропроизводные, т. е. у них отсутствует способность подвергаться одновременному гидроксильрованию, как это наблюдается у бензола. Например, фенол при нитровании его в присутствии $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ разбавленной азотной кислотой (3 — 4%) при низких температурах (до -5°) почти чистый *m*-изомер нитрофенола дает с выходом 60%. Оптимальные условия нитрования фенола: загрузка небольшими порциями фенола (50 г) в разбавленную азотную кислоту (36 г моногидрата), содержащую катализатор (5 г). При нитровании салициловой кислоты 10 — 12%-ной азотной кислотой в присутствии $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ получена смесь изомерных мононитропроизводных с общим

выходом 92 — 93% (преобладающий продукт нитрования *m*-нитросалициловая кислота). Реакцию необходимо проводить при сильном охлаждении (оптимальная температура 44 — 47°).

Захаров далее показал, что полициклические ароматические углеводороды (нафталин, антрацен) и их производные при нитровании азотной кислотой в присутствии $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ дают только нитропродукты, и притом мононитропроизводные. Нитрование β -нафтола приводит исключительно к α -нитро- β -нафтолу. Захаров рекомендует следующий метод нитрования β -нафтола: β -нафтол (50 г) загружают в 2 — 4%-ную азотную кислоту (44 г моногидрата), содержащую катализатор; реакцию ведут при 30 — 35° с размешиванием. Выход α -нитро- β -нафтола достигает при этих условиях 84 — 85% от теоретического.

Е. И. Орлов⁶¹ исследовал нитрование *m*-ксилола разбавленной азотной кислотой в присутствии ртути. Смесь *m*-ксилола с 45 — 50%-ной азотной кислотой кипятили в присутствии 2% ртути с обратным холодильником в течение 6 час. Продукт нитрования подвергнут перегонке с водяным паром, при этом отогналось небольшое количество масла с запахом нитробензола. Остаток состоял из смеси двух веществ, из которых одно представляло собой желтые кристаллы, растворимые при нагревании в воде, эфире, спирте, бензоле и ксилоле, а второе имело вид оранжевых комков. Исследование показало, что второе вещество является таутомерной формой первого. Для определения содержания нитрогруппы в желтых кристаллах последние восстановлены SnCl_2 в солянокислой среде; после удаления HCl образовавшийся амин разрушен серной кислотой и азот определен по методу Кьельдаля.

Данные анализов на содержание карбоксильных групп и азота показали, что продукт нитрования представляет собой нитро-3-оксibenзолдикарбоновую кислоту.

Нитрование ксилола азотной кислотой в присутствии ртути изучено также Холево и Эйтингом.⁶² В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и мешал-

кой, загружали 800 г азотной кислоты (50.2% HNO_3) и 16 г металлической ртути (или соответствующее количество азотнокислой соли); содержимое колбы нагревали при перемешивании до 75° и постепенно приливали (по каплям) 100 г *m*-ксилола; после введения всего ксилола нагревание ($75 - 80^\circ$) продолжали еще в течение 5 час. при перемешивании. Во всех опытах продуктами реакции оказались 4-нитро-*m*-ксилол и 4-нитро-3-метилбензойная кислота. Оксинитросоединений не было получено.

При проведении нитрования *m*-ксилола в вышеуказанных условиях, но без катализатора, Холево и Эйтингон получили те же соединения и с теми же выходами; например, выход мононитроксилола из 100 г *m*-ксилола составлял 35 г, независимо от того, проводилась ли реакция с катализатором или без него.

Холево и Эйтингон проводили также нитрование *m*-ксилола в условиях, указанных в работе Е. И. Орлова (см. стр. 52). Полученные результаты не подтвердили, однако, данных последнего об образовании оксинитродикарбоновой кислоты в качестве основного продукта реакции. Холево и Эйтингоном выделены при этом мононитроксилол и, в преобладающем количестве, 4-нитро-3-метилбензойная кислота.

На основании экспериментальных данных Холево и Эйтингон приходят к выводу, что ртуть не оказывает каталитического действия на реакцию нитрования *m*-ксилола в отличие от бензола. Это объясняется, по их мнению, способностью ксилола к легкому образованию мононитрокарбоновых кислот, которые уже в дальнейшем не дают возможности ртути проявить каталитическое действие. В этом случае карбоксильная группа как бы противодействует вступлению в ядро оксигруппы, подобно тому, как это имеет место в случае присутствия в ядре некоторых других остатков, например группы NO_2 .

Реакция нитрования ароматических соединений азотной кислотой^{63,64} детально исследовалась также Дэвисом с сотрудниками; в этих работах выяснились механизм реакции и роль добавок азотнокислой ртути.

Опыты с бензолом производились ими в круглодонной колбе из стекла пирекс с пришлифованным холодильником. В колбу загружали сначала азотную кислоту, в которой растворялась окись ртути или $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, затем приливали бензол и смесь нагревали на песчаной бане до умеренного кипения и легкого выделения окислов азота. По окончании реакции добавляли равный объем воды и смесь подвергали перегонке с водяным паром. При этом в первую очередь переходили в дистиллят непрореагировавший бензол и нитробензол; последний содержал довольно значительное количество динитрофенола, от которого его освобождали взбалтыванием с раствором соды. Во вторую очередь отгоняли динитробензолы и 2,4-динитрофенол. Были выделены два динитробензола, которые отделялись друг от друга фракционированной кристаллизацией. Остаток после перегонки с паром, содержащий в осадке соль ртути, подвергали горячему фильтрованию. Из фильтрата при охлаждении выделялись кристаллы пикриновой кислоты. Найдено, что для получения хороших результатов необходимо применять относительно большее количество азотной кислоты, чем это указано в сообщении Вольфенштейна и Бетерса.⁵²

При нитровании 200 г бензола 600 мл азотной кислоты уд. в. 1.42, в которой растворено 10 г окиси ртути, в течение 7 час. получено: 41 г исходного бензола, 61.3 г нитробензола, 105 г пикриновой кислоты и 4 г смеси, состоящей из равных частей *m*-динитробензола и 2,4-динитрофенола и некоторого количества *n*-динитробензола.

Далее показано, что в зависимости от концентрации азотной кислоты (от 100 до 20.6%) изменяются количественные отношения и характер получаемых продуктов реакции. При концентрации азотной кислоты, равной 70% и выше, получают удовлетворительные выходы моно- и динитробензолов, но пикриновая кислота образуется лишь в незначительных количествах. Нитрование толуола азотной кислотой в присутствии ртути протекает значительно более энергично, чем нитрование бензола. Реакцию проводили в течение длительного периода, при постепенном повышении температуры

(12.5 час. при 65 — 85°, 2 часа при 85 — 95°, 1 час при 95° и, наконец, 7 час. при нагревании на песчаной бане). При нитровании 200 г толуола 600 мл азотной кислоты (уд. в. 1.4), в которой растворено 10 г HgO, получены следующие продукты: 48 г непрореагировавшего толуола, 15 г *o*-нитротолуола, 12 г *p*-нитротолуола, 8.8 г *p*-нитробензойной кислоты и 6 г тринитро-*m*-крезола. Образование больших количеств *p*-нитробензойной кислоты, повидимому, объясняется окислением азотной кислотой *p*-нитротолуола.

В отличие от толуола хлорбензол в присутствии ртути реагирует с азотной кислотой значительно медленней, чем бензол. Нитрование хлорбензола (100 г) в течение 10 час. азотной кислотой уд. в. 1.4 (300 мл), в которой растворено 5 г HgO, дало следующие продукты: 57.6 г непрореагировавшего хлорбензола, 7.6 г *p*-нитрохлорбензола и 1.5 г тринитро-*m*-хлорфенола.

Дэвис проводил также нитрование нафталина в условиях, близких к тем, которые оказались оптимальными для бензола. 5 г HgO растворяли в 300 мл азотной кислоты (уд. в. 1.42) и раствор небольшими порциями приливали к 100 г нафталина. По окончании первоначальной бурной реакции реакционную смесь нагревали на кипящей водяной бане при постоянном размешивании. Продукт нитрования (в виде масла) отделяли от азотной кислоты, промывали горячей водой и обрабатывали горячим раствором соды; щелочной раствор подкисляли соляной кислотой и взбалтывали с эфиром. Из эфирного раствора выделен нитронафтол в количестве 1.5% общего веса нитропроизводных. Из остатка после экстракции эфиром получены фракционированной кристаллизацией из спирта, этилацетата и ацетона: α -нитронафталин (20%), 1,3-динитронафталин (т. пл. 144°) (35%) и 1,5-динитронафталин (т. пл. 213 — 213.5°) (40%). В отработанной азотной кислоте найден еще один кристаллический продукт, который оказался нитронафтойной кислотой (т. пл. 207 — 208°).

Дэвис проводил нитрование нафталина и при более мягких условиях, а именно: разбавленной азотной кислотой при

низких температурах. Опыты показали, что в этих условиях образуются преимущественно нитронафтолы, т. е. реакция направляется в сторону образования гидроксильированных нитропроизводных.

Например, смесь 1 моля нафталина с 1 л раствора, содержащего 600 мл азотной кислоты (уд. в. 1.35) и 1 моль азотнокислой ртути, нагревали до 35° при размешивании в течение 37 час. Основным продуктом реакции оказался 2,4-динитро- α -нафтол (т. пл. 138°); кроме того, получено небольшое количество 2-нитро- α -нафтола (т. пл. 128°). Общий выход нитронафтолов составлял 55 г.

Для выяснения роли азотнокислой ртути Дэвис и сотрудники кипятили нитробензол с азотной кислотой в присутствии Hg(NO₃)₂ в течение 4 часов. При этом не обнаружено образования пикриновой кислоты — единственным продуктом реакции оказался динитробензол в небольшом количестве. При кипячении с азотной кислотой и Hg(NO₃)₂ *m*-динитробензола 82% его осталось без изменения, а остальная часть окислялась до шавелевой кислоты; не найдена также пикриновая кислота при кипячении с азотной кислотой 1,3,5-тринитробензола и 2,4,6-тринитробензола, которые при действии других окислителей дают пикриновую кислоту. Из этих опытов сделан вывод, что ртуть не играет роли катализатора, способствующего окислению атомов водорода ароматического ядра, содержащего группы NO₂, т. е. образование пикриновой кислоты из бензола не проходит через предшествующую стадию нитрования бензола.

Дэвис предполагает, что роль ртутной соли заключается в образовании промежуточного комплекса с бензолом, который в дальнейшем окисляется, повидимому, в ртутную соль динитрофенола; последняя при действии азотной кислоты превращается в пикриновую кислоту с регенерацией азотнокислой ртути.

Присоединение Hg(NO₃)₂ к ароматическому ядру в первой стадии реакции происходит, повидимому, таким образом, что —NO₂ присоединяется к одному из атомов углерода, а остаток —O·Hg·O·NO₂ к другому.

При нитровании толуола и хлорбензола в присутствии $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ образуются фенолы с гидроксильной группой, находящейся в *m*-положении по отношению к метильной группе или хлору, которые обычно ориентируют в *o*- и *p*-положения. Этот неожиданный результат может быть удовлетворительно объяснен, если предположить, что группа $-\text{NO}_2$ нитрата ртути присоединяется в положении *o*- или *p*- по отношению к метильной группе или хлору, а остаток $-\text{O}\cdot\text{Hg}\cdot\text{O}\cdot\text{NO}_2$ занимает соседнее положение, т. е. *m*- по отношению к метильной группе или, соответственно, к атому хлора. Таким образом, благодаря образованию комплекса с нитратом ртути нитрование и гидроксильрование ароматического ядра происходят одновременно.

Мак-Ки⁶⁵ исследовал действие $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ при нитровании азотной кислотой или нитрующей смесью ряда ароматических соединений: ксилола, нафталина, бромбензола, фенантрена, фенола, хлорфенола, α -нафтола, бензальдегида и др. Опыты Мак-Ки показали, что в большинстве случаев азотнокислая ртуть оказывает благоприятное действие на нитрование, повышая общий выход нитропроизводных, в том числе гидроксильрованных нитросоединений. При нитровании фенантрена азотной кислотой уд. в. 1.5 в присутствии $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ получен выход нитрофенантрена на 13% больше по сравнению с нитрованием без катализатора; выход нитрофенола при нитровании фенола разбавленной азотной кислотой повышается на 22—25% от добавления ртутной соли; α -нафтол при нитровании смесью азотной и серной кислот в присутствии ртути дает выход α -нитронафтола на 10% больше, чем при нитровании без катализатора.

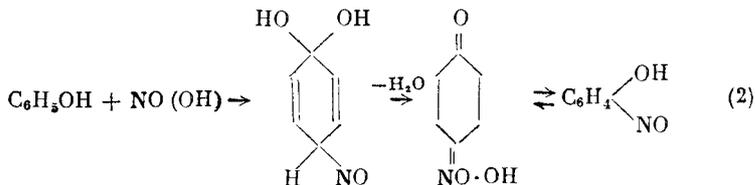
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ АЗОТИСТОЙ КИСЛОТЫ ПРИ НИТРОВАНИИ (НИТРОВАНИЕ ФЕНОЛОВ)

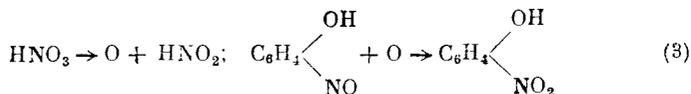
Мартинсен⁸ при изучении нитрования фенола азотной кислотой различных концентраций нашел, что присутствие азотистой кислоты каталитически действует на процесс нитрования. Дальнейшее исследование показало, что концентрация азотистой кислоты в растворе повышается по мере

течения реакции вследствие частичного восстановления азотной кислоты при побочных окислительных процессах. Таким образом, нитрование фенола является автокаталитическим процессом, протекающим без внесения катализатора извне. Мартинсен установил, что нитрование ускоряется с повышением концентрации азотной кислоты и замедляется с повышением концентрации фенола.

А. В. Карташев⁶⁶ при исследовании нитрования фенола разбавленной азотной кислотой (уд. в. 1.010—1.060) нашел, что нитрование протекает с удовлетворительными результатами лишь при избытке азотной кислоты. Посредством варьирования концентраций азотной кислоты, ее избытка и температуры Карташев установил, что влияние этих факторов на нитрование выражается следующим образом: 1) избыток азотной кислоты понижает начальную температуру реакции значительно более резко, чем увеличение ее концентрации; 2) понижение температуры реакции уменьшает окислительные процессы; 3) азотная кислота действует на фенол при концентрации не ниже 2.8% (уд. в. 1.015); 4) высокая температура вызывает сильные окислительные процессы даже при концентрации азотной кислоты около 2%.

По наблюдениям Карташева, первоначальное действие азотной кислоты на фенол в слабых водных растворах (уд. в. 1.015—1.045) является окисляющим, что приводит к образованию азотистой кислоты, играющей определенную роль в процессе нитрования. Карташев допускает следующий механизм реакции: фенол реагирует с азотистой кислотой с образованием нитрозофенолов (хинонооксимов), последние же при действии азотной кислоты легко окисляются в нитрофенолы





Для экспериментальной проверки указанного механизма реакции Карташев проводил опыты с добавкой в реакционную среду азотистой кислоты и *n*-нитрозофенола. Опыты показали, что при нитровании фенола азотной кислотой уд. в. 1.015 и 1.03 добавление азотистой кислоты снижает начальную температуру реакции. Такой же эффект производит и добавление *n*-нитрозофенола. Окислительное действие слабой азотной кислоты на нитрозофенол доказано опытами, в которых из *n*-нитрозофенола при обработке азотной кислотой уд. в. 1.030 и 1.015 получен *n*-нитрофенол, а при более длительном нагревании (до 1 часа) α -динитрофенол.

Карташев исследовал также процесс нитрования фенола в растворе уксусноэтилового эфира. Произведенные им наблюдения показали, что в ходе процесса можно выделить два периода: начальный период, проходящий без изменения температуры реагирующей смеси, и второй период экзотермической реакции, причем подъем температуры происходит вначале медленно, а затем более быстро. Такое течение реакции указывает на то, что при взаимодействии между фенолом и азотной кислотой имеет место автокаталитический процесс, развитие и протекание которого происходят за счет некоторой промежуточной реакции, являющейся источником образования катализатора.

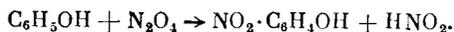
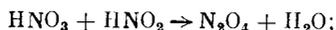
Влияние азотистой кислоты на процесс нитрования фенола показано опытами с добавкой мочевины, а именно: найдено, что, несмотря на незначительную растворимость в уксусноэтиловом эфире, мочевина вызывает заметное замедление процесса.

При проведении нитрования в среде CO_2 , т. е. при отсутствии окислительного действия кислорода воздуха на HNO_2 , которое имеет место в обычных условиях нитрования, реакция протекала с большей скоростью.

Кинетика нитрования фенола в растворе абсолютного спирта исследована Арналлем.⁶⁷ Он проводил нитрование

эквивалентным количеством азотной кислоты при 25.5° . Скорость реакции измеряли по количеству свободной кислоты, найденной в растворе через определенные промежутки времени; при этом установлено, что реакция ускоряется автокаталитически, что объясняется, по мнению Арналля, влиянием азотистой кислоты, образующейся при побочных реакциях. Для выяснения правильности этого допущения Арналль добавлял к нитрующей смеси небольшие количества азотистой кислоты (0.02%); опыты показали значительное повышение скорости реакции по сравнению с контрольными, особенно заметное в том случае, когда HNO_2 добавляли с самого начала реакции. В другой серии опытов Арналль применял избыток азотной кислоты как в отсутствие азотистой кислоты, так и в присутствии последней; оказалось, что 100% -ный избыток азотной кислоты повышает скорость реакции, но в начальном периоде процесса реакция протекает относительно медленно, ускоряясь лишь позднее; при нитровании же 50% -ным избытком азотной кислоты, но в присутствии азотистой кислоты, скорость реакции быстро возрастает уже в начальном периоде, причем повышение скорости происходит более равномерно, чем в первом случае. Полученные результаты подтвердили, таким образом, допущение, что образование нитрофенолов ускоряется автокаталитически по мере течения реакции под влиянием азотистой кислоты; каталитическое действие последней также доказано опытами с добавкой мочевины (0.5%), гидразинсульфата и солянокислого фенилгидразина; в этих опытах наблюдались значительное замедление нитрования в присутствии мочевины и полное прекращение реакции в присутствии двух последних агентов.

Далее Арналль нашел, что добавление *n*-нитрозофенола не влияет на реакцию нитрования фенола. Он приходит к выводу, что при нитровании фенола реакция протекает не через стадию образования нитрозофенола, а другим путем. По его мнению, возможен следующий механизм нитрования фенола:



Опыты Арналля по нитрованию фенола в растворе уксусной кислоты показали, что применение этого растворителя приводит к почти количественным выходам нитрофенола, причем реакция протекает гладко и быстро, не сопровождаясь образованием смол; при 45° нитрование 20%-ной азотной кислотой дает выход мононитрофенолов 98.7%; реакция может быть осуществлена и при комнатной температуре.

Анализ продуктов реакции производился Арналлем следующим образом: сначала определяли общее количество *m*-, *o*-, и *n*-нитрофенолов посредством титрования хлористым титаном, затем отгоняли с водяным паром *o*-нитрофенол и в остатке по хлористому титану определяли общее содержание *m*- и *n*-нитрофенолов; посредством обработки бензилхлоридом последние переводились в соответствующие *m*- и *n*-нитрофенилбензиловые эфиры; состав смеси эфиров устанавливали определением депрессии точки замерзания при добавлении взвешенного количества этой смеси к определенному количеству чистого *n*-производного.

При нитровании фенола в растворе уксусной кислоты Арналль обнаружил некоторые изменения в отношениях полученных нитрофенолов в зависимости от температуры проведения реакции и концентрации азотной кислоты, как это видно из табл. 2.

Таблица 2

Содержание изомеров нитрофенола в продуктах реакции нитрования фенола в зависимости от температуры и концентрации азотной кислоты

Концентрация HNO_3 в %	10°			25°			45°		
	<i>o</i> -	<i>n</i> -	<i>m</i> -	<i>o</i> -	<i>n</i> -	<i>m</i> -	<i>o</i> -	<i>n</i> -	<i>m</i> -
5	57.6	40.0	8.3	58.1	39.0	2.9	59.4	38.2	2.4
10	57.8	39.1	3.1	59.2	38.1	2.7	60.6	37.2	2.2
20	58.9	38.3	2.8	60.3	37.3	2.4	61.5	36.4	2.1

Наилучшие выходы нитрофенолов получены при нитровании 10%-ной азотной кислотой при 25° ; Арналль приме-

нял следующие весовые отношения реагентов: 23.5 г (0.25 граммаля) фенола, 15.75 г (0.26 граммаля) азотной кислоты ($d = 1.42$) и 157.5 г уксусной кислоты.

Кроме уксусной кислоты исследовано также влияние некоторых других растворителей на нитрование фенола. При применении 10%-ной азотной кислоты получены следующие результаты: в уксусном ангидриде реакция протекает почти мгновенно; в ацетоне нитрование в течение 3 час. дает выход нитрофенолов 80%; в эфире через 12 час. выход составляет 68%; в смеси спирта (2 части) и уксусной кислоты (1 часть) — выход 75% через 48 час., а в абсолютном спирте — 55% через 48 час. Отношения количеств изомерных нитрофенолов изменяются в зависимости от взятого растворителя, как это видно из табл. 3 (концентрация азотной кислоты 10%, температура реакции 10° за исключением первых двух случаев, где нитрование проводилось при 25°).

Таблица 3

Содержание изомеров нитрофенола в продуктах реакции нитрования фенола HNO_3 в зависимости от растворителя

Растворитель	Нитрофенол в %			Растворитель	Нитрофенол в %		
	о-	п-	м-		о-	п-	м-
Уксусный ангидрид . . .	59.6	37.8	2.6	Эфир	57.8	39.2	3.0
Уксусная кислота	59.2	38.1	2.7	Спирт (2 ч.) уксусный ангидрид (1 ч.)	57.6	39.3	3.1
Уксусная кислота	57.8	33.1	3.1	Спирт	57.7	39.2	3.1
Ацетон	57.4	33.6	3.0				

Нитрование в уксусной кислоте в присутствии азотно-кислой меди и пода не изменило обычных результатов, но в присутствии азотнокислой ртути получены следующие отношения изомеров: 53.5% *о*-нитрофенола, 42.7% *п*-нитрофенола и 3.8% *м*-нитрофенола.

Вейбель^{68,69} для выяснения механизма нитрования фенола в присутствии азотистой кислоты исследовал зависимость направления реакции, т. е. отношения образующихся *o*- и *n*-нитрофенолов, от концентрации азотной кислоты. Нитрование проводили при 25° азотной кислотой в виде разбавленных растворов (1 *N*, 1.5 *N*, 2 *N* и 3 *N*), причем в каждом опыте применяли значительный избыток азотной кислоты по отношению к фенолу (20:1), т. е. практически количество азотной кислоты оставалось постоянным во время опыта.

В кислоту вносили определенное количество раствора NaNO_2 , которое соответствовало в одних опытах 0.001 *N*, в других 0.003 *N* HNO_2 , затем приливали по каплям раствор фенола в количестве $\frac{1}{20}$ моля на 1 моль азотной кислоты. После приливания всего фенола реакционную смесь оставляли на некоторое время до полного окончания реакции. Разделение образовавшихся продуктов реакции производили следующим образом: избыток азотной кислоты нейтрализовали едким натром, раствор подкисляли уксусной кислотой до слабокислой реакции, после чего из него отгоняли с водяным паром *o*-нитрофенол.

Определение *o*-нитрофенола в дистилляте производили титрованием хлористым титаном. В остатке от перегонки с водяным паром определяли *n*-нитрофенол и побочные продукты нитрования; при выщелачивании остатка водой в раствор переходил *n*-нитрофенол, нерастворимый же в воде побочный продукт нитрования отделяли от *n*-нитрофенола фильтрованием. Этот побочный продукт при исследовании оказался продуктом окисления индофенола. Как предполагает Вейбель, индофенол мог образоваться посредством конденсации одной молекулы фенола с одной молекулой нитрофенола или же с промежуточным продуктом реакции.

Опыты Вейбеля показали, что при нитровании фенола азотной кислотой с концентрацией в пределах от 1 *N* до 3 *N* образуются почти одинаковые количества *o*- и *n*-нитрофенола. Отношение $\frac{o\text{-нитрофенол}}{n\text{-нитрофенол}}$ повышается с уве-

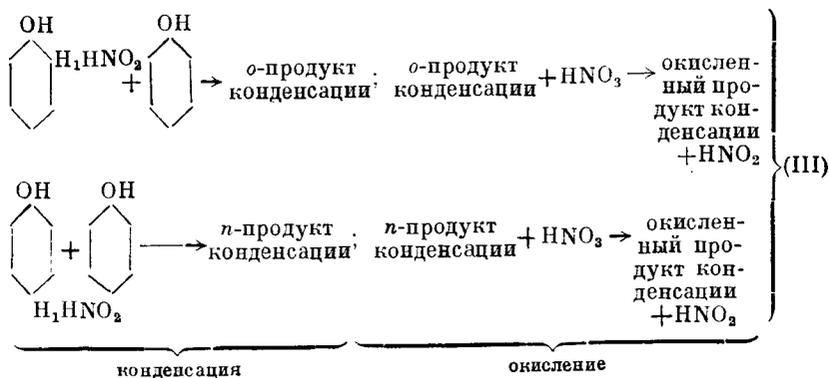
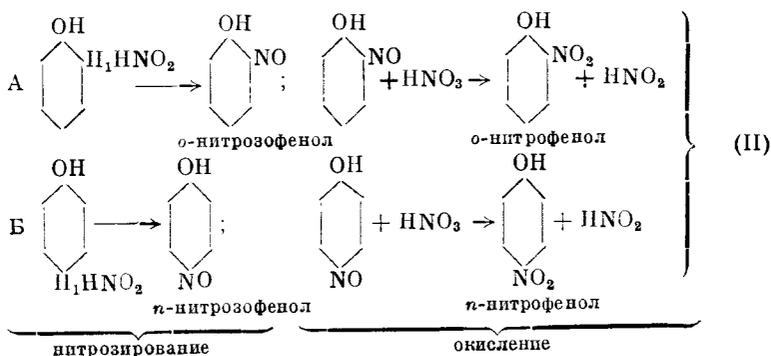
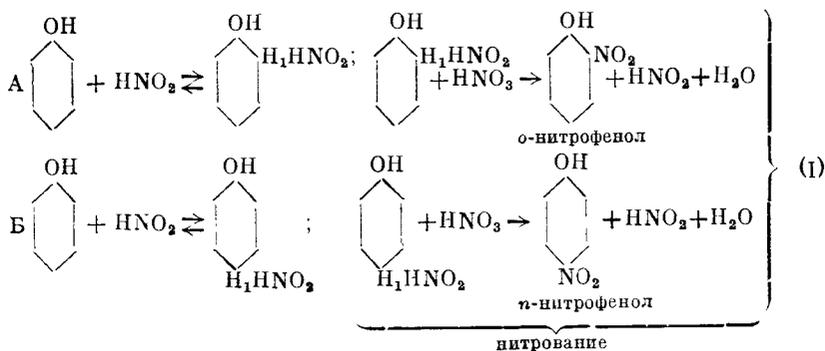
личением концентрации азотной кислоты, но в незначительной степени. Выход продукта конденсации понижается от 12 до 3% при переходе от концентрации азотной кислоты $1N$ к концентрации $3N$.

Вейбелем изучено также нитрование *o*- и *m*-крезолов. Нитрование *m*-крезола протекает медленней, чем нитрование фенола и *o*-крезола. Скорость образования продукта конденсации такая же, как у фенола и *o*-крезола; таким образом, при нитровании *m*-крезола получается больше продуктов конденсации по сравнению с другими фенолами. Нитрование *m*-крезола приводит к образованию 6-нитро и 4-нитро-*m*-крезолов в весовом отношении 2 : 3, причем это отношение не зависит от концентрации азотистой и азотной кислот. При нитровании *o*-крезола продуктами реакции являются 6-нитро и 4-нитро-*o*-крезолы в отношении 1 : 1. Это отношение остается постоянным, независимо от изменения начальной концентрации азотистой кислоты; с другой стороны, оно возрастает в небольшой степени при повышении концентрации азотной кислоты. При дальнейшем нитровании 6-нитро- и 4-нитро-*o*-крезолы дают динитропроизводные в равных отношениях. При нитровании же 6-нитро- и 4-нитро-*m*-крезолов образуются динитропродукты с преобладанием производных 6-нитро-*m*-крезола.

Вейбель исследовал также реакцию нитрозирования фенола, причем установил, что отношение $\frac{o\text{-нитрозофенол}}{n\text{-нитрозофенол}}$ не соответствует отношению $\frac{o\text{-нитрофенол}}{n\text{-нитрофенол}}$, полученному при нитровании фенола.

На основании экспериментальных данных Вейбель допускает нижеследующий механизм нитрования фенола. Фенол образует с азотистой кислотой комплекс, который при действии азотной кислоты дает нитрофенол (схема I). Наряду с этой основной реакцией нитрования происходит побочная реакция превращения комплекса в *o*-нитрозофенол, окисляющийся далее азотной кислотой в нитрофенол (схема II). Другой побочной реакцией является образование продукта конденсации комплекса с фенолом, который

при действии азотной кислоты дает окисленный продукт конденсации (схема III).



Этот механизм удовлетворительно объясняет: 1) установленное рядом исследователей каталитическое действие азотистой кислоты при нитровании фенола, 2) несоответствие между отношением $\frac{o\text{-нитрозофенол}}{n\text{-нитрозофенол}}$ и $\frac{o\text{-нитрофенол}}{n\text{-нитрофенол}}$. Образование нитрофенолов только частично происходит по схеме (II) (нитрозирование и окисление); основная часть *o*- и *n*-нитрофенолов образуется по схеме (I), т. е. по реакции нитрования.

Сравнение схем (I), (II) и (III) показывает, что только скорость реакции нитрования (I) находится в прямой зависимости от концентрации азотной кислоты, что подтверждается экспериментально; эта зависимость не одинакова для *o*- и *n*-нитрофенолов, поэтому отношение $\frac{\text{орто}}{\text{пара}}$ варьирует с изменением концентрации азотной кислоты. Реакция образования нитрофенолов из нитрозофенолов (II) не находится в пропорциональной зависимости от концентрации азотной кислоты; в количественном отношении выход нитрофенолов по этой реакции, однако, значительно меньше, чем по реакции (I), вследствие чего вышеуказанная зависимость отношения $\frac{\text{орто}}{\text{пара}}$ от концентрации азотной кислоты не подвергается значительным изменениям.

Скорость реакции образования окисленных продуктов конденсации по схеме III также не находится в зависимости от концентрации азотной кислоты, что согласуется с экспериментальными данными (при концентрации HNO_3 , равной 3*N*, образуется меньше продуктов конденсации, чем при концентрации 1*N*, в то время как константы скорости других реакций возрастают с повышением концентрации кислоты).

Дальнейшие исследования Вейбеля имели задачей изучить в отдельности механизм основной реакции нитрования и процесса образования нитрофенолов из нитрозофенолов. Проведенные Вейбелем кинетические измерения скорости реакции нитроирования фенола показали, что при варьировании концентраций фенола и азотной кислоты в одном направлении изменение констант скорости было неодинаковым. Вейбель объясняет это явление тем, что при избытке азот-

ной кислоты наряду с нитрозированием происходит динитрозирование, что приводит к более высоким константам скорости. При избытке же фенола образуется больше продуктов конденсации, и поэтому наблюдается уменьшение констант скорости.

При изучении кинетики реакции окисления *n*-нитрозофенола в *n*-нитрофенол Вейбель нашел, что скорость реакции сильно возрастает с увеличением концентрации азотной кислоты, но, с другой стороны, не зависит от концентраций нитрозофенола и азотной кислоты. Опыты показали, что окисление протекает нормально лишь в том случае, если имеется минимальная концентрация азотистой кислоты. Окисление *o*-нитрозофенола протекает значительно быстрее, чем *n*-нитрозофенола (в 25 раз).

Измерения скорости реакции нитрования фенола при применении концентраций азотной кислоты $1N$, $1.5N$ и $2N$ показали, что для $1N$ концентрации константа скорости оставалась постоянной в течение опыта, при концентрациях же $1.5N$ и $2N$ в начале опыта величина константы возрастала, и только спустя определенное время становилась постоянной. Это явление объясняется недостатком азотистой кислоты; при увеличении начальной концентрации последней вдвое нитрование протекало нормально уже с самого начала реакции, т. е. константа скорости реакции оставалась постоянной в течение всего опыта.

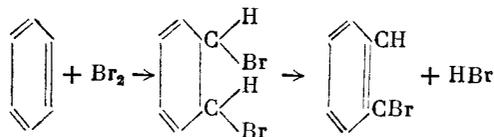
Скорость реакции нитрования фенола находится также в зависимости от концентрации последнего; повышение концентрации фенола вдвое (с 0.2 до $0.4N$) при постоянных концентрациях азотной и азотистой кислот приводит к тому, что скорость реакции резко падает. Это объясняется особенностью реакции нитрования, которая состоит из двух стадий: 1) образования комплекса с азотистой кислотой и 2) нитрования. При двойной начальной концентрации азотистой кислоты по отношению к фенолу (т. е. при меньшей концентрации последнего) относительно большее количество фенола вступает в реакцию с азотистой кислотой, образуя комплекс, участвующий в дальнейшем процессе.

МЕХАНИЗМ НИТРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ И НИТРУЮЩЕЙ СМЕСЬЮ

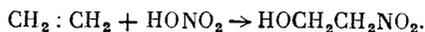
Исследованию механизма реакции нитрования ароматических соединений азотной кислотой и нитрующей смесью посвящено большое число работ как русских, так и иностранных авторов. Мы остановимся лишь на важнейших из этих работ.

В 20-х годах текущего столетия Виландом ^{70,71} выдвинута теория, которая рассматривает нитрование как реакцию присоединения нитрующего агента (в данном случае азотной кислоты) к двойной связи нитруемого соединения.

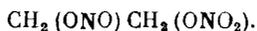
Виланд исходит при этом из установленного еще Тилле ⁷² и Голлеманом ⁷³ положения, что всякое замещение в ароматическом ряду есть результат первичного присоединения. Например, реакция бромирования ароматических соединений, приводящая к замене атома водорода ароматического соединения бромом, протекает, согласно такому представлению, через первичное присоединение по схеме



Изучение нитрования непредельных соединений привело Виланда к допущению, что первичным продуктом нитрования является нитрогидрин (нитроалкоголь), образующийся в результате присоединения молекулы HNO_3 (распадающейся на NO_2 и OH) к двойной связи нитруемого непредельного соединения

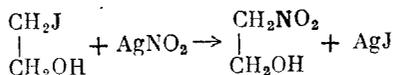


Нитрование первого члена ряда олефинов — этилена осуществлено еще в 1869 г.; ⁷⁴ при обработке этилена смесью азотной и серной кислот Кекуле получил масло, которое, по его мнению, представляло собой этиленгликольнитритнитрат

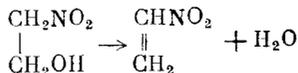


Виланд, повторив этот синтез, применил более совершенный метод очистки (перегонка с паром с последующей многократной дистилляцией в вакууме). Он нашел, что масло, получающееся при нитровании этилена, состоит из смеси двух продуктов, из которых один (с более низкой точкой кипения) идентичен гликольдинитрату $\text{CH}_2(\text{ONO}_2) \cdot \text{CH}_2(\text{ONO}_2)$, а другой, образующийся в меньшем количестве, представляет собой эфир азотной кислоты и β -нитроэтилового спирта: $\text{CH}_2(\text{ONO}_2) \cdot \text{CH}_2(\text{NO}_2)$. По мнению Виланда, последнее соединение образуется в результате этерификации азотной кислотой первичного продукта реакции β -нитроэтилового спирта (β -нитрогидрина) $\text{CH}_2(\text{NO}_2)\text{CH}_2(\text{OH})$. Для проверки этого предположения Виланд подвергал чистый нитроэтиловый спирт действию нитрующей смеси; продукт этой обработки оказался идентичным нитроэтилнитрату, полученному при нитровании этилена.

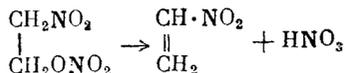
Строение β -нитроэтилового спирта доказано Виландом синтезом его по В. Мейеру из этилениодгидрина и азотисто-кислого серебра



При перегонке нитроэтилового спирта над фосфорным ангидридом или безводным бисульфатом Виланд получил с хорошим выходом нитроэтилен

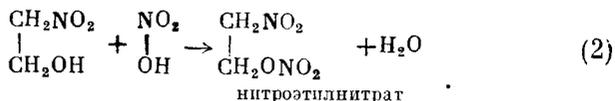
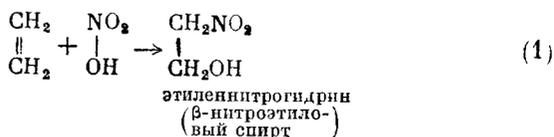


Этот продукт может быть получен при действии на нитроэтилнитрат

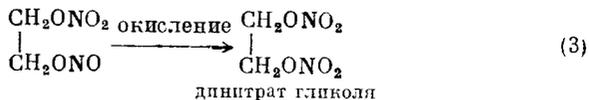
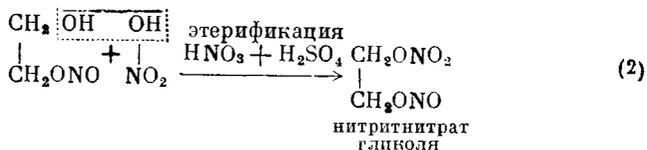
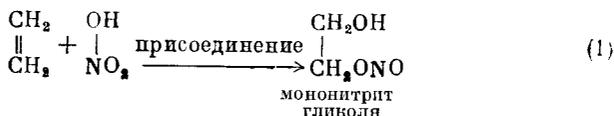


На основании вышеприведенных экспериментальных данных

Виланд допускает следующий механизм реакции для нитрования этилена азотной кислотой:



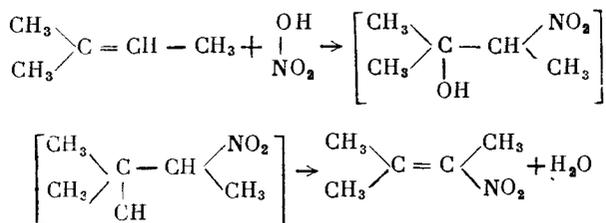
Образование второго продукта реакции — гликольдинитрата — Виланд объясняет следующим образом: остатки азотной кислоты (NO₂ и OH) присоединяются по месту двойной связи нитруемого олефина, причем группа NO₂ связывается с олефином не через атом азота, а через атом кислорода; образовавшийся таким образом моонитрит гликоля при дальнейшем действии нитрующей смеси переходит в динитрат



При нитровании α,α-дифенилэтилена азотной кислотой в растворе CCl₄ получен α,α-дифенилнитроэтиловый спирт (т. пл. 106°).

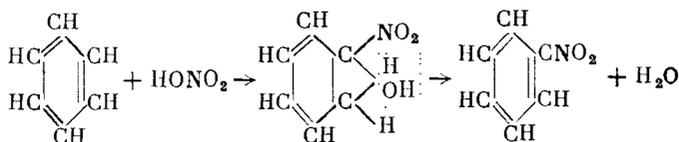
При нитровании изоамилена HNO₃ в растворе CCl₄ основным продуктом реакции оказался нитроизоамилен; последний, повидимому, образовался из предполагаемого промежуточного

продукта реакции (указанного в схеме в квадратных скобках), который выделить не удалось.



Кроме нитроизоамилена, в этой реакции получен в небольшом количестве нитроизоамилнитрат.

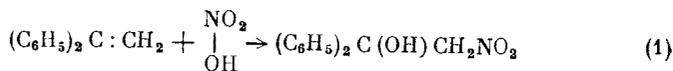
Из ароматических соединений Виланд исследовал нитрование фенантрена, которое осуществлялось им следующим образом: в раствор 20 г фенантрена в 100 мл CCl_4 , охлажденный до -15° , медленно приливали по каплям 10 мл концентрированной азотной кислоты при размешивании. Продукт реакции, имевший вид смолистого осадка, перекристаллизовался из бензола. После вторичной перекристаллизации из ацетона получен эфир 8-окси-9-нитрофенантрена (т. пл. 167°). Виланд предполагает, что при нитровании ароматических соединений, как и при взаимодействии этиленовых соединений с концентрированной азотной кислотой, первоначально происходит присоединение молекулы азотной кислоты к двойной связи ароматического ядра с образованием неустойчивого нитрооксипроизводного, которое разлагается на соответствующее ароматическое нитросоединение и воду. Например, при нитровании бензола в качестве первичного продукта реакции образуется нитроалкоголь циклогексадиена — весьма неустойчивое соединение, которое затем распадается на нитробензол и воду



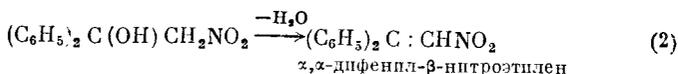
В связи с работами Виланда по нитрованию непредельных соединений, на основе которых этот исследователь по-

строил свою теорию нитрования ароматических соединений, упомянем также о работах Аншютца и Гильберта, а также Колера и Дреке по нитрованию α,α -дифенилэтилена.

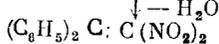
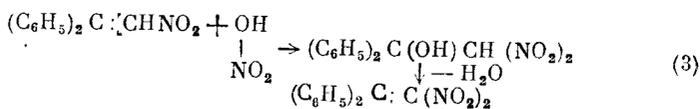
Аншютц и Гильберт⁷⁵ нитровали α,α -дифенилэтилен в растворе уксусной кислоты равномолекулярным количеством азотной кислоты сначала при обыкновенной температуре, а затем при 100° до тех пор, пока в пробе раствора при разбавлении водой выделялся не маслянистый, а кристаллический продукт; по окончании нитрования добавляли воду, причем получался осадок; посредством дробной кристаллизации последнего из спирта авторы выделили три продукта: α,α -дифенил- β -нитроэтиловый спирт (т. пл. 106—107°), α,α -дифенил- β -нитроэтилен (т. пл. 87—88°) и α,α -дифенил- β,β -динитроэтилен (т. пл. 146—147°). Образование этих трех продуктов реакции объяснено следующим образом:



α,α -дифенил- β -нитроэтиловый спирт



α,α -дифенил- β -нитроэтилен



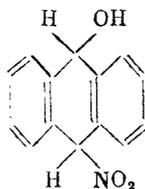
α,α -дифенил- β,β -динитроэтилен

Колер и Дрэйк⁷⁶ показали, что нитрование β,β -дифенилэтилена осуществляется с хорошими выходами, если постепенно добавлять азотную кислоту к углеводороду при низкой температуре и хорошем размешивании. В качестве реакции получаются в этом случае β,β -дифенилнитроэтилен и β,β -дифенилнитроэтиловый спирт.

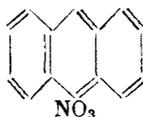
В литературных источниках встречаются указания о получении некоторыми авторами продуктов присоединения при нитровании ароматических соединений. Так, например, Одда⁷⁷ при нитровании нафталина азотной кислотой получил маслянистый

продукт, который, по мнению автора, представлял собой молекулярный комплекс нафталина с азотной кислотой. Этот комплекс оказался весьма неустойчивым соединением и очень быстро коагулировался с отщеплением воды и образованием α -моонитронафталина. Для объяснения механизма нитрования и образования аддитивного соединения Одда принимает, что два ядра нафталина не обладают одинаковой реакционной способностью: одно из них имеет ароматический, другое алифатический характер (алициклическое ядро); последнее более реакционноспособно, содержит две конъюгированные двойные связи и обладает наибольшей реакционной способностью в α, α' -положении. В этом положении и происходит присоединение HONO_2 при смешении нафталина с азотной кислотой с образованием комплекса, который отщепляет воду и дает α -моонитронафталин. При дальнейшем нитровании нафталина, т. е. при введении второй нитрогруппы, Одда допускает предварительную перегруппировку ядер с переходом алифатических свойств к другому ядру, причем присоединение HNO_3 происходит в положениях 5,8. Образовавшиеся комплексы далее отщепляют воду и дают динитросоединения (1,5- и 1,8-динитронафталины).

Мейзенгеймер⁷⁸ получил продукт присоединения азотной кислоты к антрацену — дигидронитроантранол $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{H}$



При обработке этого продукта NaOH выделено соответствующее нитросоединение — мезонитроантрацен



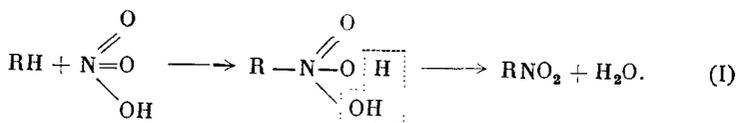
строение которого доказано восстановлением цинком и HCl в мезоантрамин $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NH}_2$; последний оказался идентичным продукту, получающемуся действием NH_4OH на антранол.

Предложенная Виландом схема образования ароматических нитросоединений путем отщепления воды от первично возникающего продукта присоединения молекулы HNO_3 к двойной связи ароматического ядра встретила ряд возражений, из которых заслуживают внимания следующие:

1) образующиеся после присоединения HNO_3 производные циклогексадиена должны быть крайне нестойкими и последующее превращение их только в каком-нибудь одном определенном направлении является мало вероятным;

2) против присоединения молекулы HNO_3 к двойным связям ароматического ядра говорит несоответствие в скоростях различных реакций замещения, например чрезвычайная трудность бромирования бензола (без катализаторов), и легкость нитрования.

Считая на этом основании концепцию Виланда неудовлетворительной, Б. В. Тронов,^{79, 80, 81} а также С. С. Наметкин и А. С. Забродина⁸² выдвинули другую схему нитрования ароматического ядра, согласно которой молекула ароматического соединения присоединяется к азотной кислоте

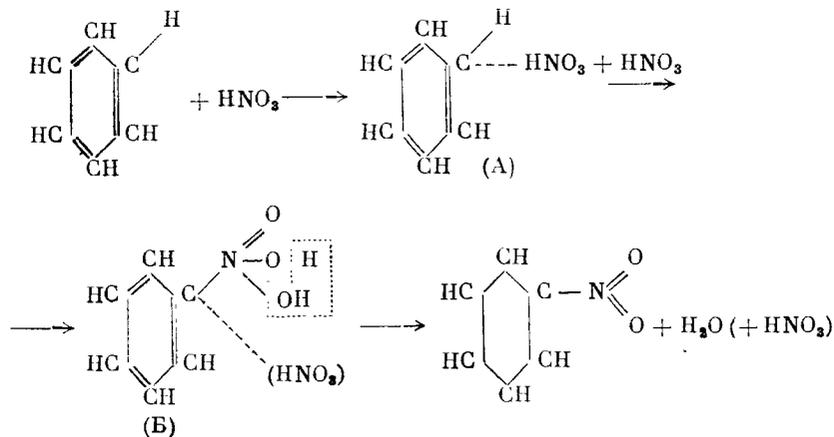


При таком допущении промежуточный продукт реакции сохраняет свой ароматический характер, что делает понятным отсутствие у него склонности к различным превращениям, свойственным производным циклогексадиена.

Схема Тронова, Наметкина и Забродиной не могла, однако, объяснить некоторых фактов, в частности, отсутствия нитрующих свойств у эфиров азотной кислоты по отношению к ароматическим соединениям. При смешении бензола и его гомологов (ксилола и псевдокумола), а также легко нитрующегося анизола с этилнитратом и изоамилнитратом не

наблюдалось никаких изменений даже при стоянии этих смесей в течение 4—5 лет. Трудно допустить, чтобы замена водорода в азотной кислоте на углеводородный остаток сама по себе могла оказать влияние на распад молекул HNO_3 на NO_2 и OH или на разрыв двойной связи азота с кислородом. Скорее всего можно было прийти к выводу, что в реакции нитрования принимает участие атом водорода азотной кислоты.

Исходя из вышеуказанных фактов, а также данных Гиршбаха и Кесслера, ⁸³ которые при изучении действия азотной кислоты на бензол в нитробензольном растворе нашли, что эта реакция по отношению к HNO_3 является бимолекулярной, Тронв допускает, что в реакции нитрования ароматических соединений HNO_3 принимают участие две молекулы последней, причем одна из них является катализатором и действует, повидному, своим подвижным атомом водорода. Механизм реакции состоит в том, что HNO_3 присоединяется к углероду ароматического ядра, образуя комплекс (А). Этим рыхлается связь между углеродом и связанным с ним водородом; последний становится подвижным и легко отщепляется, вследствие чего создаются условия для присоединения комплекса (А) к новой молекуле кислоты с образованием комплекса (В); далее происходит распад комплекса (В) с отщеплением одной молекулы азотной кислоты и молекулы воды, что и приводит к образованию нитробензола



Отсутствие у эфиров азотной кислоты нитрующей способности по отношению к ароматическим соединениям Тронов объясняет тем, что реакция может протекать только в присутствии катализатора, каковым в случае нитрования азотной кислотой является сама азотная кислота.

Основываясь на данных Бедткера, ⁸⁴ который показал, что этилнитрат энергично нитрует бензол в присутствии $AlCl_3$, Тронов исследовал действие на реакцию нитрования бензола этилнитратом ряда хлоридов (BCl_3 , $SnCl_4$, PCl_3 , $FeCl_3$, $AlCl_3$, $SiCl_4$, $SbCl_5$). К равномолекулярным количествам компонентов добавляли 0.5 мол. испытуемого в качестве катализатора вещества (опыты с $AlCl_3$ производили и с варьированием количества катализатора). Смеси держали при комнатной температуре в течение 48 часов, затем разбавляли водой и эфиром. Эфирный раствор сушили хлористым кальцием и выпаривали в течение 1 часа при 105—110° для удаления этилнитрата и бензола (нитробензол определяли в остатке). Опытты показали, что из исследованных веществ лишь $AlCl_3$, $SnCl_4$, $SbCl_5$ и $FeCl_3$ обнаружили каталитическую активность и притом в различной степени, как это видно из табл. 4.

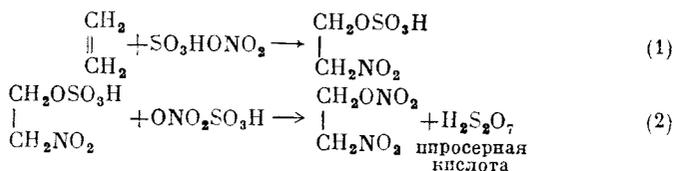
Таблица 4

Сравнительная каталитическая активность $AlCl_3$, $SnCl_4$, $SbCl_5$ и $FeCl_3$

Катализатор	Количество катализатора в молях	Выход нитробензола в % от теории
$AlCl_3$	0.1	12.0
$AlCl_3$	0.3	39.5
$AlCl_3$	0.5	50.8
$SnCl_4$	0.5	35.0
$SbCl_5$	0.5	7.1
$FeCl_3$	0.5	9.8

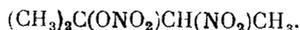
Исходя из данных Вернера ⁸⁵ и Пфейфера, ⁸⁶ которые показали, что эти 4 хлорида обладают способностью к обра-

По мнению Михаэля и Карлсона, в данном случае более вероятен другой механизм реакции, так как в смеси серной и азотной кислот нитрующим агентом является не HNO_3 , а смешанный ангидрид $\text{HOSO}_2\text{ONO}_2$, который обладает, как все смешанные ангидриды, большой способностью к присоединению. При присоединении этого ангидрида к этилену образуется промежуточный продукт реакции $\text{CH}_2(\text{OSO}_3\text{H})\text{CH}_2\text{NO}_2$, в котором остаток SO_3H может быть легко замещен более отрицательным радикалом NO_2 , что приводит к нитронитрату



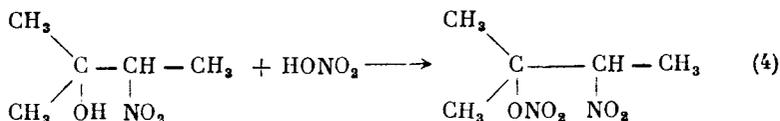
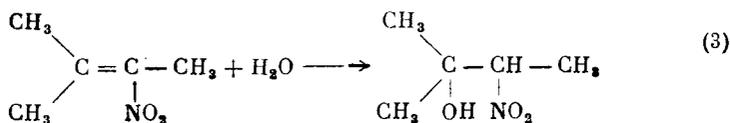
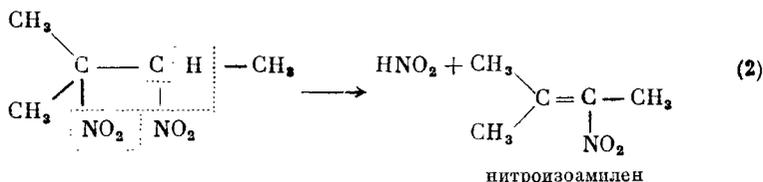
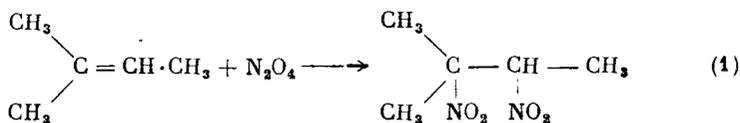
Далее, с появлением в реакционной смеси в результате окислительных процессов окислов азота, создается возможность для вступления в реакцию N_2O_3 и N_2O_4 . Взаимодействии этих окислов с этиленом (присоединение) также приводит к образованию нитронитрата.

При нитровании изоамилена в растворе CCl_4 Виланд получил в качестве основного продукта реакции α -нитронизоамилен наряду с некоторым количеством нитронитрата



Исходя из правила положительно-отрицательного присоединения, Михаэль и Карлсон полагают, что если бы реакция протекала по схеме Виланда, он должен был бы получить в качестве первичного продукта главным образом $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ и лишь небольшое количество $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$. Этерификация первого продукта азотной кислотой должна была бы привести к конечному продукту $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_3$, а не к тому изомеру, который Виланд получил в действительности. Если же допустить, что реакция происходила посредством присо-

единения N_2O_4 , может иметь место образование полученных Виландом продуктов



Анализируя экспериментальные данные Виланда по нитрованию азотной кислотой α, α -дифенилэтилена, Михаэль и Карлсон приходят к выводу, что в данном случае имело место участие в процессе нитрования окислов азота, возникающих в результате побочных окислительных реакций (как известно, с N_2O_3 α, α -дифенилэтилен дает маслообразный продукт, который затем легко разлагается на нитрогидрин и производные нитроэтилена; с N_2O_4 , в присутствии воды, дифенилэтилен образует α, β -нитрогидрин).

Для экспериментальной проверки высказанных ими взглядов о действии азотной кислоты и нитрующей смеси на непредельные углеводороды Михаэль и Карлсон проводили нитрование олефинов в условиях, при которых устра-

являлись окислительные процессы, приводящие к образованию окислов азота, а именно в присутствии растворителей (хлороформа, четыреххлористого углерода и метилхлорида) и при низкой температуре и сильном размешивании.

Нитрование этилена азотной кислотой (98.6%-ной) они осуществляли или посредством барботирования этилена через азотную кислоту в растворе хлористого метилена при -25° или же добавляя HNO_3 в растворитель, через который при -28° пропускали этилен при сильном размешивании; в обоих случаях получен маслянистый продукт реакции, который разлагался даже при умеренном нагревании. Отходящие газы состояли из окислов азота.

Нитрование бутилена, который по отношению к HBr и воде обладает большей способностью к присоединению, чем этилен, привело лишь к образованию продуктов окисления. Из последних выделен метилэтилкетон, который мог бы образоваться при окислении азотнокислого эфира вторичного бутилового спирта.

При нитровании изоамилена и изобутилена получены более удовлетворительные результаты, что объясняется большей способностью этих углеводов к присоединению кислот по сравнению с этиленом и бутиленом, а также большей устойчивостью эфиров с третичным радикалом по отношению к окислению сравнительно с соответствующими вторичными производными.

В противоположность указанию Виланда и Рапа, при нитровании изоамилена в качестве основного продукта реакции получен азотнокислый эфир третичного амилового спирта. Нитрование производили добавлением 98.6%-ной азотной кислоты в раствор изоамилена при -20° . При таких же условиях авторы нитровали изобутилен, причем получен азотнокислый эфир третичного бутилового спирта.

При нитровании α, α -дифенилэтилена, которое Михаэль и Карлсон проводили в растворе хлороформа или CCl_4 при 0° , обнаружено, что углеводород не реагирует с азотной кислотой с образованием нитропроизводного, но частично превращается в полимер. В растворе ледяной уксусной кисло-

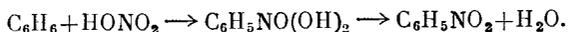
ты полимер не реагировал с азотной кислотой при комнатной температуре; при проведении же реакции при нагревании из реакционной смеси удалось выделить α, α -дифенил- β -нитроэтиловый спирт. Эти данные подтверждают, что полученные Виландом соединения могли образоваться в результате взаимодействия углеводорода с окислами азота, а не прямым присоединением азотной кислоты.

Переходя далее к нитрованию ароматических углеводородов, Михаэль и Карлсон указывают на неправильность предложенной Виландом схемы для процесса нитрования бензола по следующим основаниям: в обычных условиях бензол обладает слабой способностью к реакциям присоединения (по отношению, например, к галоиду), но благодаря внутримолекулярным энергетическим изменениям присоединение к одной паре атомов углерода влечет за собой передачу способности к присоединению двум оставшимся парам атомов углерода. Аналогичные отношения должны иметь место и при нитровании азотной кислотой. Отсюда можно сделать вывод, что если бы нитрование бензола азотной кислотой происходило по схеме Виланда, оно должно было бы привести к образованию исключительно тринитробензола.

При нитровании фенантрена азотной кислотой Виланд получил эфир 8-окси-9-нитрофенантрена, образовавшегося, по его мнению, в результате конденсации с выделением одной частицы воды из двух молекул 8-окси-9-нитропроизводного, первичного продукта прямого присоединения NO - и NO_2 -групп к углеродам в положениях 8, 9 (по Виланду, только эти атомы углерода обнаруживают способность к присоединению, аналогичную этиленовым углеводородам). Более ранние литературные данные ⁴⁶ не подтверждают этих положений Виланда, так как при нитровании фенантрена в растворе уксусной кислоты получены не только 9-нитро-, но также 3-, 2- и 4-нитрофенантрены. Эфир, выделенный Виландом, по видимому, образовался при действии нитрозных газов на фенантрен (по данным Шмидта, ⁸⁸ нитрование фенантрена нитрозными газами приводит к тому же эфиру, который получен Виландом). Михаэль и Карлсон при обра-

ботке фенантрена 98.6%-ной HNO_3 в растворе хлороформа при -20° получили с выходом 25% продукт реакции, представлявший собой смесь нитрофенантронов.

Основываясь на экспериментальных данных, полученных ими при изучении нитрования олефинов и ароматических соединений, Михаэль и Карлсон выдвигают теорию «альдолизации», которая исходит из следующих принципов: кислород азотной кислоты, связанный двумя валентностями с азотом, должен обладать значительно большей химической энергией, чем частично гидрогенизированный кислород группы OH , и, следовательно, большей способностью «притягивать» водород бензольного кольца, отделив его тем самым от связанного с ним углерода. Основные силы, которые определяют нитрующую способность азотной кислоты, это химические потенциалы Δ — кислорода по отношению к водороду ароматического ядра и азота по отношению к фенильному радикалу (арилу). С этой точки зрения нитрование бензола может быть представлено следующей схемой:



Как эта, так и другие ранее изложенные теории нитрования ароматических соединений исходят из допущения, что нитрующим агентом является молекула азотной кислоты, соединяющаяся с ароматическим соединением в первичный комплекс, в дальнейшем распадающийся на нитро соединение и воду. При этом предполагается, что присоединение HNO_3 может происходить или к двойным связям ароматического ядра (Виланд) или же, наоборот, ароматическое ядро присоединяется к молекуле азотной кислоты (Тронов, Наметкин и Забродина, Михаэль и Карлсон).

Ниже мы остановимся на теориях нитрования, в основу которых положено допущение, что в системе ароматическое соединение — азотная кислота нитрующими агентами являются несколько форм азотной кислоты в ионизированном и неионизированном состояниях.

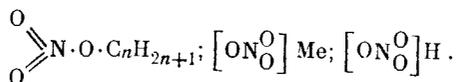
Ганч^{89, 90, 91} при изучении физических и химических свойств растворов азотной кислоты в воде, серной кислоте

и органических растворителях пришел к выводу о существовании в растворах различных форм азотной кислоты, количественные отношения которых друг к другу меняются в зависимости от концентрации растворителя.

До появления работ Вернера все кислородные кислоты рассматривались как гидроксильные соединения, а соли кислот и эфиры — как производные гидроксильного соединения



Эти структурные формулы не могли объяснить основных различий между электролитами и неэлектролитами и между солями и сложными эфирами кислот. Вернер, исходя из принципов своего учения о координационных связях и строении комплексных соединений, пришел к другой концепции, согласно которой лишь сложные эфиры имеют строение производных гидроксильного соединения, соли же и кислоты, являющиеся электролитами, имеют комплексную формулу с комплексным анионом и ионогенно связанным катионом металла или водорода, находящимися во второй сфере притяжения центрального атома азота

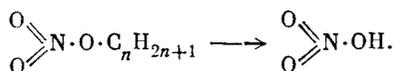


Исследования Шефера,⁹² который определял спектры поглощения гомогенной азотной кислоты и ее растворов в неионизирующих средах, а также соответствующих солей и эфиров, показали, однако, что спектры поглощения азотной кислоты и ее эфиров имеют определенное сходство; лишь в водных растворах при сильном разбавлении спектры поглощения азотной кислоты аналогичны спектрам солей.

Ганч при исследовании спектров поглощения различных кислот, их солей и сложных эфиров обнаружил, что соли и сложные эфиры одной и той же кислоты оптически отличаются друг от друга; кислоты занимают промежуточное положение и в зависимости от их природы и растворителя являются оптически идентичными солям или же сложным

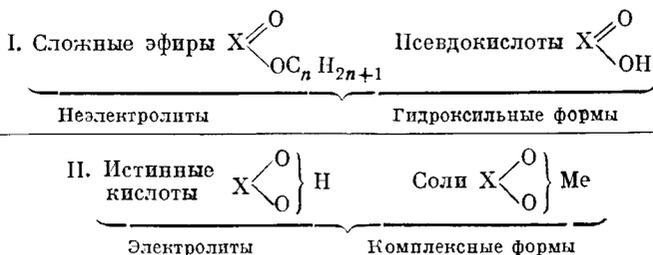
эфирам. Ганч также установил, что ионизация не изменяет оптических свойств. Кислоты, дающие однородный спектр поглощения с их солями, идентичны последним не только в недиссоциированном состоянии, но и в виде ионов.

Для объяснения полученных результатов Ганч допускает, что оптические свойства исследованных соединений находятся в зависимости от их строения. Например, те кислоты, которые являются оптически идентичными сложным эфирам, построены аналогично последним, т. е. содержат гидроксил, соответствующий алкоксильной группе сложных эфиров



Эти кислоты, которые не являются электролитами, представляют собой, по Ганчу, «псевдокислоты». К истинным кислотам относятся кислоты, идентичные солям, т. е. содержащие водород, соответствующий металлам солей; в отличие от псевдокислот истинные кислоты обладают свойствами электролитов, так как атомы водорода, образующие катионы, связаны ионогенно (во второй сфере притяжения центрального атома азота) с несколькими, по крайней мере с двумя, атомами кислорода.

Вышеуказанные отношения в общем виде могут быть представлены следующим образом (XO_2H — кислота):

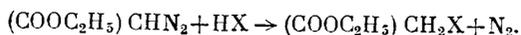


Соединения, входящие в каждую из этих групп, оптически идентичны и имеют однородную структуру.

Для изучения строения кислот Ганч пользовался также химическим методом, основанным на различном характере

взаимодействия истинных кислот и псевдокислот с диазоуксусным эфиром.

Как известно, диазоуксусный эфир реагирует с кислотами с выделением азота по следующему уравнению:



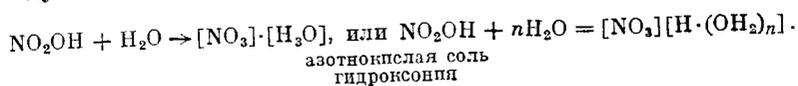
Кислородные кислоты, содержащие лишь один атом кислорода, являются инертными по отношению к диазоуксусному эфиру или реагируют лишь очень медленно. Кислоты же, содержащие более одного атома кислорода (XO_2H , XO_3H и т. д.), даже в недиссоциированном состоянии легко вступают в реакцию с диазоуксусным эфиром с выделением азота, но лишь в том случае, если они содержат ионогенно связанный водород, т. е. ведут себя в растворе, как истинные кислоты. Если же они представляют собой псевдокислоты, т. е. являются гидроксильными соединениями $\text{OX}\cdot\text{OH}$, они не реагируют с диазоуксусным эфиром или реагируют очень слабо, подобно другим гидроксильным соединениям.

Пользуясь реакцией с диазоуксусным эфиром, Ганс установил, что азотная кислота в эфирном растворе легко переходит из формы истинной кислоты (NO_3) Н в псевдокислоту $\text{NO}_2\cdot\text{OH}$. Эти результаты совпадают с данными Шеффера (см. выше, стр. 84), который показал, что в эфирном растворе азотная кислота оптически идентична ее сложным эфирам.

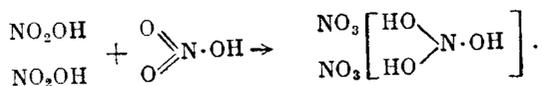
При изучении водных растворов азотной кислоты оптическим методом Ганч подтвердил данные Шеффера, указывающие на присутствие в них истинной формы Н $[\text{NO}_3]$, и показал, что по мере увеличения концентрации азотной кислоты спектры ее водных растворов все более и более приближаются к спектрам сложных эфиров, что служит доказательством постепенного перехода истинной формы Н $[\text{NO}_3]$ в гидроксильную форму псевдокислоты $\text{NO}_2\cdot\text{OH}$.

Дальнейшие исследования Ганса привели его к выводу, что в водных растворах азотная кислота находится не в свободном состоянии, а в виде соли гидроксония. Вода представляет очень слабый ангидрид основания, который вступает в реакцию с азотной кислотой с образованием соли. Переход

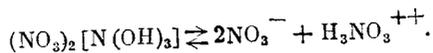
псевдоформы азотной кислоты в соль гидроксония при разбавлении азотной кислоты водой может быть представлен следующим уравнением:



Сравнительное изучение адсорбции ультрафиолетовых лучей гомогенной (абсолютной) азотной кислотой и ее сложными эфирами показало, что азотная кислота адсорбирует заметно слабее последних (это явление не может быть приписано слишком незначительной разнице в строении вследствие замены гидроксила псевдоазотной кислоты алкоксидной группой). Для объяснения этой оптической аномалии, которая вызвала резкую критику теории Ганча со стороны Гальбана,⁹³ Ганч допускает существование в гомогенной азотной кислоте, наряду с псевдокислотой NO_2OH , другой формы азотной кислоты, которая адсорбирует в меньшей степени по сравнению с псевдокислотой и является электролитом (последнее допущение объясняет сравнительно высокую электропроводность гомогенной азотной кислоты, несмотря на то, что псевдокислота не является электролитом). Ганч считает, что эта форма азотной кислоты образуется посредством ассоциации трех молекул псевдоазотной кислоты с внутримолекулярным перемещением атомов водорода

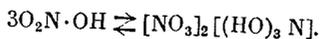


Полученный комплекс, имеющий солеобразный характер, который Ганч назвал нитронийдинитратом, диссоциирует на отрицательные нитрат-ионы и положительный ион нитрония

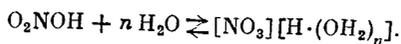


Если исходить из позднейших работ Ганча, его теория строения гомогенной азотной кислоты и ее водных растворов сводится к следующему.

Абсолютная (гомогенная) азотная кислота представляет собой раствор обладающего электропроводностью нитронийдинитрата $[\text{NO}_3]_2 [(\text{HO})_3\text{N}]$ в псевдокислоте, не обладающей электропроводностью. Эти две формы азотной кислоты находятся между собой в равновесии



В 98.6%-ной азотной кислоте концентрация псевдоазотной кислоты составляет 80%, остальная часть кислоты находится в форме нитронийдинитрата. При разбавлении азотной кислоты водой происходит перегруппировка псевдокислоты в соль гидроксония и истинной кислоты, т. е. наступает новое равновесие



Нитронийдинитрат при этом исчезает (уже при добавлении 1 моля воды нитронийдинитрат полностью гидролизует). Начиная с концентрации 77% HNO_3 в растворе содержатся псевдокислота и истинная кислота (в недиссоциированном состоянии в виде соли гидроксония и в виде ионов). При дальнейшем разбавлении содержание псевдокислоты уменьшается, и содержание истинной кислоты повышается; при концентрации 31.6% HNO_3 , т. е. после добавления 8 мол. воды, перегруппировка псевдокислоты в форму истинной кислоты полностью заканчивается, причем около 40% истинной кислоты находится в диссоциированном состоянии, а остальная часть — в виде недиссоциированной соли гидроксония.

Ганч дает для водных растворов азотной кислоты таблицу, показывающую взаимоотношения между псевдоформой и формой истинной кислоты в зависимости от содержания воды (см. табл. 5).

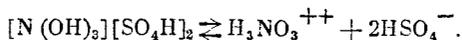
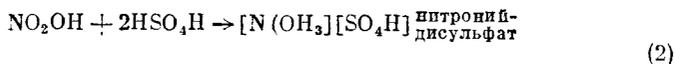
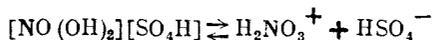
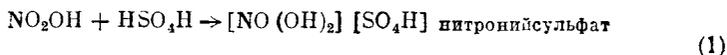
Ганч исследовал также систему азотная кислота — серная кислота, причем он установил, что эта система отличается значительно более высокой электропроводностью, чем азотная кислота, а также ненормально сильным понижением точки замерзания. Для объяснения этих явлений Ганч допускает

Таблица 5

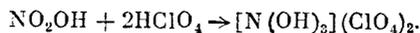
Соотношение псевдокислоты и истинной кислоты в водных растворах HNO_3 в зависимости от содержания в ней воды

Концентрация NO_2H в %	Мол. H_2O на 1 мол. HNO_3	Псевдокислота в %	Недиссоциированная истинная кислота в %	Ионизированная истинная кислота $\text{NO}_2^+ + \text{H}^+$ в %
77.3	1.0	70	25	5
48.3	3.75	50	32	18
31.6	7.5	2	60	38

существование в смеси $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ электролитов, образовании которых происходит взаимодействием молекулы азотной кислоты с одной или с двумя молекулами серной кислоты (так как псевдоазотная кислота имеет два ненасыщенных атома кислорода, то возможно возникновение двух солеобразных комплексов)



Подобным же образом, как показал Ганч, происходит и взаимодействие азотной кислоты с хлорной кислотой с образованием нитронийперхлоратов



Эти соединения, являющиеся очень стойкими, выделены Ганчем при смешении азотной кислоты с безводной хлорной кислотой в виде бесцветных твердых продуктов. Реакция проходила при сильном охлаждении и размешивании. После перекристаллизации моноперхлорат (из азотной кислоты) и диперхлорат (из хлорной кислоты) получены Ганчем в чистом виде в форме игольчатых кристаллов.

Лауэр и Одда⁹⁴ при изучении кинетики реакции нитрования антрахинона азотной кислотой в водных растворах серной кислоты в пределе концентраций серной кислоты от 87 до 95.6% нашли, что максимальная скорость реакции соответствует концентрации 89%. Они также установили, что теплота активации реакции нитрования в водных растворах серной кислоты при указанных выше концентрациях H_2SO_4 является постоянной и составляет 21 650 кал; при нитровании в безводной серной кислоте эта величина значительно меньше (13 300 кал); скорость реакции в безводной серной кислоте также оказалась *меньшей по сравнению с нитрованием в водных растворах H_2SO_4 , несмотря на более низкую величину теплоты активации.

Исходя из полученных результатов, Лауэр и Одда допускают, что в смесях азотной кислоты с серной кислотой в присутствии воды нитрующим агентом является другая форма азотной кислоты, чем в смесях азотной кислоты с безводной серной кислотой. Значительно более низкая величина теплоты активации, полученная для реакции нитрования в безводной серной кислоте, по сравнению с теплотой активации в водных растворах H_2SO_4 указывает, что в первом случае действует более богатая энергией и, следовательно, более реакционноспособная форма азотной кислоты, чем во втором.

Анализируя составленные ими по экспериментальным данным кривые изменений скорости реакции и теплоты активации в зависимости от различных концентраций H_2SO_4 в нитрующей смеси, Лауэр и Одда приходят к следующим выводам:

1) при концентрациях H_2SO_4 ниже 89% азотная кислота состоит из двух модификаций — истинной и псевдоазотной кислот, причем нитрующим агентом является только псевдоазотная кислота, содержание которой уменьшается с разбавлением водой;

2) при концентрациях от 89 до 98% H_2SO_4 азотная кислота состоит в основном из псевдокислоты наряду с некоторым количеством нитронийсульфата, содержание которого повышается с увеличением концентрации H_2SO_4 ;

3) при повышении концентрации H_2SO_4 от 98 до 100% содержание нитронийсульфата сильно возрастает;

4) в дымящей серной кислоте нитрующим агентом является исключительно нитронийсульфат.

Тот факт, что реакция нитрования в безводной серной кислоте протекает с меньшей скоростью, чем в водных растворах H_2SO_4 , объясняется тем, что азот в ионе нитрония, являющемся в данном случае нитрующим агентом, более «защищен», чем в псевдоазотной кислоте, а именно: тремя гидроксильными группами.

В водных растворах с концентрацией H_2SO_4 ниже 89% понижение скорости нитрования по мере дальнейшего разбавления кислоты водой объясняется уменьшением содержания псевдоазотной кислоты, являющейся нитрующим агентом. Понижение скорости нитрования при переходе к более высоким концентрациям H_2SO_4 объясняется уменьшением содержания псевдоазотной кислоты вследствие частичной замены последней нитронийсульфатом.

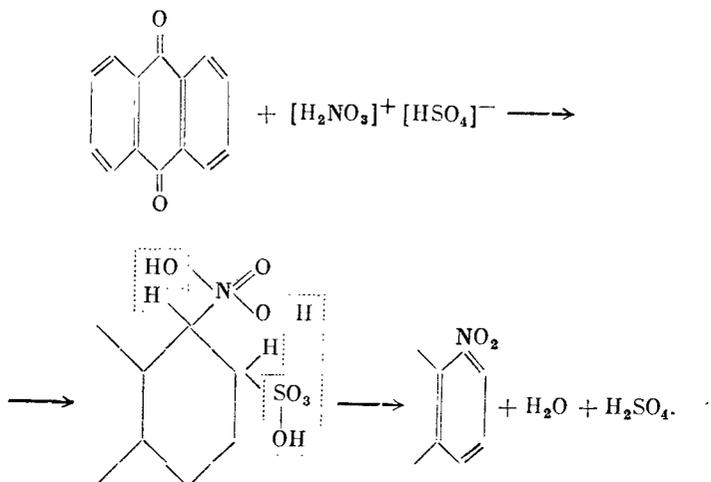
Таким образом, интенсивность нитрования в водных растворах H_2SO_4 определяется содержанием псевдоазотной кислоты, которое является максимальным при концентрации, равной 89%.

Лауэр и Олда изучили также реакцию нитрования нитробензола HNO_3 в 90 и 100%-ной H_2SO_4 . Опыты показали, что основным продуктом реакции является *m*-динитробензол; при увеличении концентрации H_2SO_4 выход *o*-динитробензола повышается, а *m*- и *n*-изомеров понижается.

Механизм реакции нитрования ароматических соединений азотной кислотой в водных растворах H_2SO_4 , по мнению авторов, состоит в том, что молекула псевдоазотной кислоты, предварительно распадающаяся на NO_2 и OH , присоединяется к двойной связи ароматического ядра (причем группа NO_2 присоединяется к анионоидному углероду). Нитропроизводное образуется во второй стадии посредством отщепления воды от комплекса HNO_3 с ароматическим соединением.

При нитровании в безводных растворах H_2SO_4 механизм реакции состоит в присоединении нитронийсульфата по двой-

ной связи с последующим отщеплением воды и серной кислоты



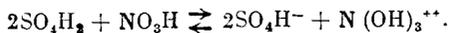
Оригинальную точку зрения на механизм реакции нитрования ароматических соединений выдвигает в своих работах французский исследователь Ланц.⁹⁵ Он рассматривает нитрование как процесс, связанный с кислотно-основным равновесием в системе, исходя при этом из представлений Бренстедта.

Бренстедт⁹⁶ определяет «кислоту» как вещество, способное дать протоны другому веществу, которое он называет «основанием». Обратимая реакция, которая при этом возникает, дает начало новому «основанию» и новой «кислоте».

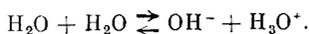
Кислота (1) + основание (1) \rightleftharpoons основание (2) + кислота (2).

По Бренстедту, свойства «кислота — основание» проявляются только в том случае, если кислота и основание находятся вместе. Некоторые вещества в присутствии некоторых кислот имеют свойства оснований, а в присутствии некоторых оснований обнаруживают свойства кислот. Например, органические карбоновые кислоты, фосфорная и азотная, которые являются кислотами по отношению к обычным основаниям, становятся уже «основаниями» в присутствии более энергичных кислот — серной, пироксерной и хлорной.

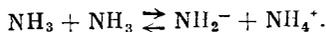
При действии серной кислоты на азотную возникает равновесие, которое, принимая концепцию Ганча, можно изобразить следующим образом:



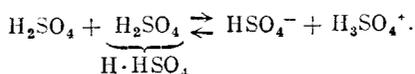
В некоторых случаях вещества могут дать равновесие кислота—основание без участия других соединений, т. е. в гомогенном состоянии или в индифферентном растворителе вещество одновременно может быть и акцептором и источником протонов (донором). Хорошо известным примером таких веществ является вода, которая может дать равновесную систему при участии двух молекул воды



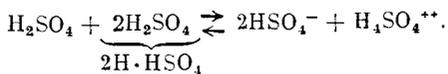
Такими же свойствами обладает и аммиак:



Установленные Ганчем равновесия в гомогенной серной кислоте, определяющие ее химические свойства, можно также рассматривать с точки зрения Бренстедта — Ланца, предполагая, что они возникли в результате взаимодействия двух молекул («кислоты» и «основания»); при этом образуются отрицательный ион SO_4H^- и положительный ион H_3SO_4^+



Взаимодействие молекул может происходить и по другому уравнению

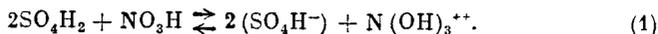


Влияние добавления воды на реакции, происходящие в среде серной кислоты, Ланц объясняет тем, что вода образует гидратированные ионы, например ион $(\text{SO}_4\text{H}_2, \text{H}_2\text{O})^+$ или $\text{S}(\text{OH})_5^+$. Посредством потери протона этот ион превращается в кислоту $\text{SO}_4\text{H}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, существование которой доказывается кривыми температур плавления для си-

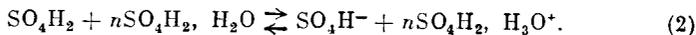
стемы SO_4H_2 и H_2O . Образование гидратированных ионов вызывает уменьшение количества ионов SO_4H_3^+ .

Переходя к реакции нитрования азотной кислотой в среде серной кислоты, Ланц предполагает следующий механизм этой реакции в зависимости от изменений концентраций воды и серной кислоты.

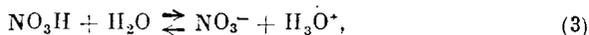
В моногидрате азотная кислота находится полностью в форме соли нитрония, что может быть изображено уравнением, которое мы уже приводили выше,



При добавлении воды образуется гидратированная серная кислота $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (вероятно, $n = 1$); последняя, являясь основанием по отношению к серной кислоте, приводит к возникновению нового равновесия «основание — кислота», которое может быть выражено уравнением



В результате последней реакции происходит образование нового количества ионов SO_4H^- , что вызывает сдвиг равновесия в уравнении (1) слева направо и, соответственно, увеличение количества ионов $\text{N}(\text{OH})_3^{++}$ и уменьшение количества свободной (недиссоциированной) кислоты. При введении нового количества воды может наступить момент, когда среда будет содержать сильно гидратированную серную кислоту или даже свободную воду, являющиеся веществами, относительно очень основными. Последние вызывают новое равновесие, в котором свободная (недиссоциированная) азотная кислота действует, как кислота, образуя ионы NO_3^- . Например, в присутствии свободной воды имеет место следующий процесс:



который приводит к уменьшению количества неионизированной свободной кислоты.

Как показывают уравнения (1) — (3), недиссоциированная кислота не может существовать в среде как слишком «кислой», т. е. содержащей мало воды [уравнение (1)], так и слишком «щелочной», т. е. с содержанием большого количества воды [уравнение (3)].

Исследуя реакции нитрования нафталинсульфоновых кислот нитрующей смесью при различных концентрациях серной кислоты, Ланц установил, что при концентрации H_2SO_4 90% и достаточном избытке HNO_3 у нафталиндисульфоновых кислот вступают в ядро две нитрогруппы, у нафталинтрисульфоновых — только одна нитрогруппа, а нафталинтетрасульфоновые кислоты в этих условиях не нитруются. Скорость реакции нитрования при вступлении последней нитрогруппы является максимальной при концентрации от 85 до 90% в зависимости от природы нитруемого соединения и условий проведения нитрования. При повышении содержания H_2SO_4 скорость реакции очень быстро убывает и при концентрации 100% практически равна нулю (при нормальной температуре).

Анализируя результаты своих опытов и применяя к ним представления Бренстедта, Ланц приходит к следующим выводам:

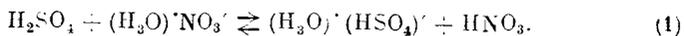
1) нитруемые соединения не являются пассивными и участвуют в равновесии кислота — основание посредством присоединения протона или положительного иона. Скорость реакции нитрования, по этой причине, зависит не только от активности нитрующего агента, но и от строения нитруемого соединения; чем больше последнее содержит групп, сообщающих ему основной характер, тем оно более реакционноспособно по отношению к «кислоте» (в данном случае, нитрующему агенту);

2) при нитровании HNO_3 в водном растворе H_2SO_4 нитрующим агентом является недиссоциированная молекула HNO_3 ; при нитровании в безводной серной кислоте нитрующим агентом является ион нитрония.

Гезерингтон и Мессон⁹⁷ на основании кинетических данных также пришли к выводу, что в нитрующей смеси ак-

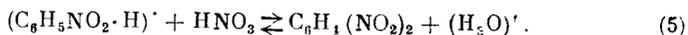
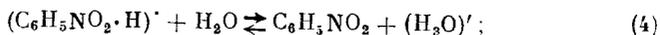
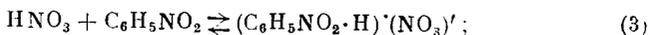
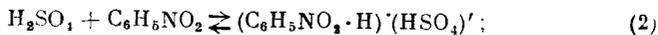
тивными нитрующим агентом является недиссоциированная молекула азотной кислоты, однако в отличие от Ланца они полагают, что азотная кислота вступает в реакцию не с ионизированным ароматическим соединением, а с катионом комплекса, образующегося ароматическим соединением и азотной кислотой. Изучая реакцию нитрования нитробензола смесью серной и азотной кислот при различных концентрациях компонентов этой смеси H_2SO_4 , HNO_3 и H_2O , Гезерингтон и Мессон установили, что реакция останавливается еще до момента полного израсходования нитробензола и азотной кислоты в реакционной смеси, если количество находящейся в последней серной кислоты является недостаточным для образования с водой, присутствующей в начале реакции и возникающей в результате нитрования, гидрата состава: $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Критической точкой нитрующей смеси является содержание серной кислоты 0,5 по отношению к смеси кислот (в молях). При содержании H_2SO_4 , меньшем этого количества, азотная кислота участвует в нитровании только частично; при более высокой концентрации H_2SO_4 азотная кислота полностью нитрует нитробензол. Нитрование нитротолуола, которое в общем протекает со значительно большей скоростью, чем нитрование нитробензола, характеризуется аналогичной кривой для зависимости скорости нитрования от концентрации H_2SO_4 . Кривая начинается при точке образования моногидрата.

Полученные Гезерингтоном и Мессоном результаты привели их к выводу, что первым условием, необходимым для того, чтобы реакция приобрела заметную скорость, является сдвиг равновесия между компонентами нитрующей смеси, определяемого уравнением (1), вправо



Основываясь далее на опубликованных ранее работах одного из них, ⁹⁸ Гезерингтон и Мессон полагают, что нитробензол может образовать комплексы с H_2SO_4 и HNO_3 [см. уравнения (2) и (3)]; дальнейший механизм реакции состоит в том, что катион этих комплексов $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{H})^+$ вступает

во взаимодействие с HNO_3 , образуя динитробензол [уравнение (5)]



При израсходовании серной кислоты равновесие, выражаемое уравнением (1), сдвигается в левую сторону, что приводит к понижению концентрации безводной азотной кислоты. Сильно замедляющее действие воды, обнаруживаемое экспериментально, объясняется тем, что вода не только гидратирует кислоты, но и реагирует с органическим катионом комплексов нитробензола с безводными кислотами $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{H})'$ [уравнение (4)], удаляя этот ион из сферы реакции и тем самым препятствуя образованию динитробензола по уравнению (5).

Таким образом, по представлению Гезерингтона и Мессона, нитрующим агентом является недиссоциированная молекула азотной кислоты, которая не только вступает в реакцию с образованием комплекса с нитробензолом, но и реагирует с активным ионом этого комплекса $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{H})'$, давая соответствующее динитросоединение. Роль серной кислоты заключается в том, что она препятствует диссоциации азотной кислоты и участвует наравне с азотной кислотой в возникновении активного иона $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{H})'$.

Усанович с сотрудниками,⁹⁹ исследуя электропроводность двойных систем, одним из компонентов которой является HNO_3 , нашел, что действие этих смесей определяется амфотерной природой азотной кислоты и кислотно-основными функциями компонентов. Так, например, по отношению к воде HNO_3 проявляет свойства сильной кислоты, по отношению же к H_2SO_4 она ведет себя как вещество с резко выраженными основными функциями. опыты показали, что HNO_3 образует двойное соединение с CH_3COOH и CCl_3COOH , являясь, повидимому, кислотой по отношению к CH_3COOH и основанием по отношению к CCl_3COOH ; с CH_2ClCOOH и

CHCl_2COOH азотная кислота совсем не реагирует, что указывает на отсутствие у этих замещенных уксусных кислот кислотно-основных функций по отношению к HNO_3 .

При рассмотрении действия нитрующих смесей на ароматические углеводороды обнаруживается интересный факт, что нитрованию этих соединений способствует прибавление к HNO_3 таких веществ, как H_2SO_4 или H_3PO_4 , т. е. веществ, по отношению к которым HNO_3 является основанием; наоборот, прибавление к HNO_3 веществ, по отношению к которым она является кислотой, как, например, воды, нитробензола и др., препятствует нитрованию ароматических соединений.

Так как HNO_3 при взаимодействии с кислотами образует катионы нитрония $[\text{NO}(\text{OH})_2]^+$ и $[\text{N}(\text{OH})_3]^+$, а с основаниями — нитратанион, то вышеуказанный факт свидетельствует о том, что нитрующим агентом при нитровании ароматических соединений являются катионы нитрония, нитратанион же является инертным. Обратные отношения наблюдаются при нитровании алифатических соединений, а именно: разбавление водой или уксусной кислотой, т. е. веществами, для которых HNO_3 является кислотой, способствует нитрованию этих углеводородов. Это указывает на то, что нитрующим агентом по отношению к алифатическим соединениям является анион NO_3^- .

Для проверки высказанного им взгляда относительно действия нитрующих смесей Усанович исследовал в трех сериях опытов нитрование ароматических углеводородов (на примере толуола) в присутствии растворителей трех родов, из которых одни являются основаниями, другие — кислотами, третьи — индифферентны по отношению к HNO_3 .

В первой серии опытов нитрование толуола производилось в присутствии уксусной кислоты и нитробензола, причем варьировались отношения компонентов нитрующей смеси. Опыты, проводившиеся на водяной бане при $90-92^\circ$ в течение 3.5 часов, показали, что при действии HNO_3 в присутствии CH_3COOH (ср. с данными М. И. Коновалова и П. П. Шорыгина стр. 137, 143) и $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ нитруется не только ароматическое ядро, но и боковая цепь. Образование

фенилнитрометана увеличивается (и соответственно уменьшается выход нитропродуктов, замещенных в ядре) с увеличением концентрации растворителей. В растворе уксусной кислоты наибольший выход фенилнитрометана получен с нитрующей смесью, состоящей из 20% HNO_3 и 80% CH_3COOH , а в растворе нитробензола максимальный выход фенилнитрометана дает смесь из 30% HNO_3 и 70% $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. Одновременно с фенилнитрометаном получают также ди- и полинитросоединения. При нитровании толуола смесями, содержащими 80—90% CH_3COOH и 5—10% азотной кислоты, образуются почти исключительно нитропродукты, замещенные NO_2 -группой в ядре. Это объясняется тем, что в первом случае нитрование концентрированной азотной кислотой ядра идет со значительно большей скоростью, чем боковой группы; во втором случае, при 5—10% HNO_3 , относительное количество азотной кислоты недостаточно для нитрования боковой цепи. При действии на толуол азотной кислоты в присутствии уксусной кислоты или нитробензола получается, кроме нитропродуктов, также и бензойная кислота; это свидетельствует о том, что азотная кислота при этих условиях является также окислителем, особенно при большом избытке растворителя.

Во второй серии опытов нитрование толуола производилось в присутствии серной и трихлоруксусной кислот (при нагревании на водяной бане до 90—95° в течение 3.5 часов). Эти опыты показали, что в присутствии вышеуказанных растворителей, играющих роль кислот по отношению к HNO_3 , происходит, главным образом, нитрование ядра, причем выходы нитротолуола и динитротолуола (последний образуется только при нитровании смесью HNO_3 и H_2SO_4) повышаются с увеличением относительного количества растворителя.

При нитровании смесью HNO_3 — H_2SO_4 максимальный выход нитротолуола получается при содержании в смеси от 60 до 40% HNO_3 . При дальнейшем понижении концентрации азотной кислоты выход нитротолуола резко падает, и при концентрации 15% и ниже единственным продуктом реакции является динитротолуол. При нитровании смесью

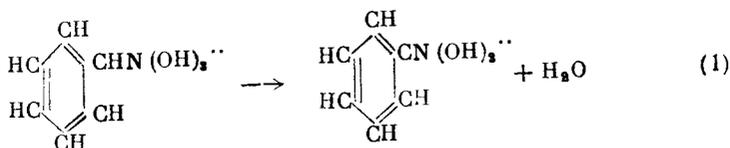
$\text{HNO}_3 - \text{CCl}_3\text{COOH}$ динитротолуол не образуется (выход нитротолуола при этом выше, чем при нитровании смесью HNO_3 и H_2SO_4).

Сопоставление опытов первой и второй серий, таким образом, приводит к выводу, что растворители, являющиеся кислотами по отношению к HNO_3 , направляют реакцию в бензольное ядро (нитрование катионами нитрония), растворители же, имеющие основные свойства по отношению к HNO_3 , способствуют нитрованию боковой цепи (нитрование анионом NO_3').

Опыты третьей серии по нитрованию толуола в присутствии индифферентных растворителей — монохлоруксусной кислоты и этилнитрата — показали, что при этих условиях нитруется не только ядро, но и боковая цепь. При увеличении относительного количества растворителя нитрующая способность азотной кислоты падает и притом в большей степени, чем это соответствует уменьшению концентрации HNO_3 в растворе. Это указывает на то, что нитрование идет за счет ионов NO_3' , $\text{H}_2\text{NO}_3'$ и $\text{H}_3\text{NO}_3''$, концентрация которых с разведением быстро убывает, а не за счет недиссоциированной молекулы азотной кислоты (в последнем случае абсолютные выходы нитропродуктов должны были быть прямо пропорциональны концентрациям азотной кислоты).

Усанович объясняет механизм реакции нитрования ароматических соединений следующим образом. Ароматические соединения, вследствие координационной ненасыщенности атомов углерода, могут присоединять HNO_3 , причем координационная связь осуществляется за счет пары электронов координационно ненасыщенных атомов углерода. Ион NO_3' не будет присоединяться к бензолу вследствие своего отрицательного заряда. HNO_3 и катионы нитрония могут присоединяться к ароматическому ядру, причем с увеличением положительного заряда при переходе от HNO_3 к $\text{N}(\text{OH})_3''$ эта способность должна возрастать. Присоединение HNO_3 , $\text{NO}(\text{OH})_2'$ и $\text{N}(\text{OH})_3''$ к одному из атомов углерода бензольного кольца должно увеличить подвижность водорода, стоящего при этом углероде. Этот водород отщепляется вместе

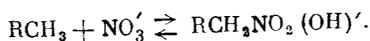
с одним из гидроксильных, входящих в состав нитрония, и образует молекулу воды, например:



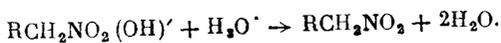
Второй продукт этой реакции [уравнение (1)] — комплексный катион $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{H}_2^{+}$ — при разбавлении реакционной смеси водой дает нитробензол [уравнение (2)]



При нитровании же алифатических углеводородов, не имеющих координационно ненасыщенных атомов углерода, NO_3^+ -ион может присоединиться к RCH_3 , но при этом он должен предварительно вытеснить водород и занять его место



Ввиду большой затраты энергии на эту перегруппировку образовавшееся соединение является неустойчивым и распадается в обратном направлении. Но в кислой среде реакция может стать необратимой, так как образующиеся комплексные анионы могут отщеплять гидроксил, который связывается ионом гидроксония

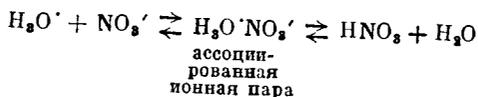


Предлагаемая Усановичем трактовка реакции нитрования разъясняет известный факт, что водные растворы нитратов, несмотря на содержащиеся в них ионы NO_3^- , не способны вступать с углеводородами в реакцию Коновалова.

В связи с представлениями о роли нитратиона в реакции нитрования следует отметить также работу Гальбана и Эйзенбранда, ⁹³ исследовавших спектры поглощения нитратов и растворов азотной кислоты различных концентраций в воде и других растворителях (H_2SO_4 , HClO_4 , H_3PO_4 , уксусной кислоте).

По данным этих авторов, спектры сильно разбавленных водных растворов HNO₃ обнаруживают большое сходство со спектрами нитратов, т. е. адсорбция разбавленных растворов обуславливается присутствием иона NO₃'.

При дальнейшем повышении концентрации HNO₃ спектры сохраняют свое сходство со спектрами нитратов до концентрации 10N (60% HNO₃); в этой точке происходит спектральное смещение, что указывает на переход нитратной (ионной) формы азотной кислоты в другую форму. Изучение парциального давления паров азотной кислоты над водными растворами последней показывает, что при концентрациях около 10N содержание недиссоциированных молекул азотной кислоты еще очень незначительно. Гальбан и Эйзенбранд поэтому предполагают, что изменение спектра при концентрации 10N обуславливается образованием ассоциированных или же комплексных ионов. Если принять первое допущение, которое является более вероятным, то в водных растворах HNO₃ средней концентрации должно существовать равновесие, которое выражается уравнением:

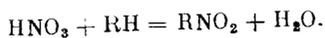
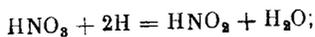


Изучение спектров растворов HNO₃ в эфире и уксусной кислоте привело авторов к выводу, что в этих растворах азотная кислота состоит главным образом (на 60%) из оптически однородных ассоциированных ионов (H₃O'NO₃') или комплексных ионов (H₂NO₃') ; остальная часть азотной кислоты представляет собой недиссоциированную форму („псевдокислоту“).

При исследовании спектров растворов HNO₃ в серной кислоте Гальбан и Эйзенбранд обнаружили, что если исходить из водных растворов серной кислоты и постепенно повышать концентрацию последней, то наблюдаются такие же закономерности, как и в водных растворах азотной кислоты. При приближении к более высоким концентрациям серной кислоты спектры становятся аналогичными спектрам эфиров.

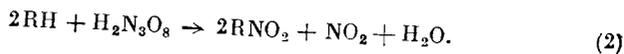
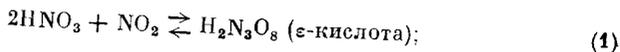
В момент перехода к безводной серной кислоте (если, например, повышать концентрацию H_2SO_4 постепенным добавлением SO_3) происходит внезапное падение поглощения, характеризующееся глубоколежащим спектром; этот спектр, по мнению Гальбана и Эйзенбранда, соответствует не нитро-нийсульфату, а смешанному ангидриду серной и азотной кислот. Следует отметить, что В. В. Марковников значительно ранее высказывал соображения о роли смешанного ангидрида серной и азотной кислот в процессе нитрования. По В. В. Марковникову,¹⁰¹ нитрующая смесь представляет собой раствор нитросерной кислоты (смешанного ангидрида серной и азотной кислот) в избытке серной кислоты. Образование смешанного ангидрида доказывается выделением тепла при смешении кислот и действием нитрующей смеси на органические соединения. В то время как азотная кислота реагирует с третичными углеводородами жирного ряда уже при 1° , нитрующая смесь действует на последние лишь при нагревании. С другой стороны, ароматические соединения значительно легче нитруются смесью кислот, чем азотной кислотой. Марковников объясняет последнее большей способностью нитрогруппы смешанного ангидрида вступать в реакции двойного обмена по сравнению с азотной кислотой.

Совершенно своеобразно подошли к вопросу о механизме нитрования ароматических соединений азотной кислотой Клеменц и Шеллер,¹⁰⁰ которые рассматривают нитрование как окислительно-восстановительный процесс. Они при этом исходят из сравнения следующих двух процессов:



При изучении кинетики нитрования фенола азотной кислотой в водных растворах, а также в среде эфира, они нашли, что реакция каталитически ускоряется не только азотистой кислотой, как показали Мартинсен⁸ и другие

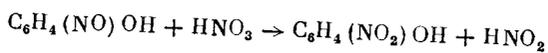
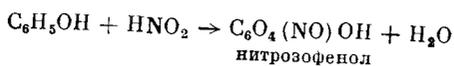
исследователи, но и окислами азота, и притом последними в значительно большей степени. На основании изучения электропроводности нитрующих растворов, Клеменц и Шеллер показали, что каталитическое действие окислов азота объясняется их участием в образовании промежуточного соединения (ϵ -кислоты). Это последнее и является нитрующим агентом (при этом реакция протекает с регенерацией NO_2)



Повидимому, этот же промежуточный продукт, играющий роль активного агента, образуется и при участии азотистой кислоты, которая является источником NO_2 .

Таким образом, с точки зрения Клеменц и Шеллера нитрование фенола в водном и эфирном растворах является автокаталитическим процессом: наряду с нитрованием происходят окислительные реакции, которые приводят к возникновению окислов азота и азотистой кислоты; последние участвуют в образовании собственно нитрующего агента — ϵ -кислоты. Этот автокаталитический процесс аналогичен реакции окисления органических соединений перманганатом в присутствии H_2SO_4 (как известно, образующаяся при этой реакции MnSO_4 действует каталитически, окисляясь в марганцовистую кислоту, которая далее окисляет органическое соединение).

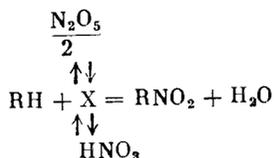
Клеменц и Шеллер решили экспериментально проверить допущение некоторых исследователей, что роль азотистой кислоты заключается в нитрозировании фенола; по этому представлению, образующийся таким образом нитрозофенол окисляется далее в нитрофенол, причем одновременно происходит регенерация HNO_2



Опыты Клеменца и Шеллера по окислению нитрозофенола азотной кислотой показали, однако, что эта реакция носит автокаталитический характер, а именно: процесс вначале протекает медленно, затем скорость реакции быстро возрастает, после чего опять наступает замедление. С другой стороны, при нитровании фенола в присутствии нитрозофенола они не могли обнаружить положительного действия последнего на нитрование. На основании этих результатов Клеменц и Шеллер пришли к выводу, что нитрование фенола не проходит через стадию нитрозофенола.

При исследовании нитрования фенола азотной кислотой в растворе концентрированной серной кислоты они нашли, что реакция не ускоряется каталитически при добавлении к нитрующей смеси азотистой кислоты и окислов азота; это указывало на то, что нитрование в данном случае осуществляется не ε -кислотой, а каким-то другим нитрующим агентом.

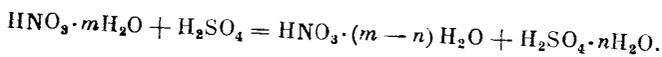
Клеменц и Шеллер установили, что константы скорости реакции одинаковы при нитровании в серной кислоте как азотной кислотой, так и азотным ангидридом, если в последнем случае расчет вести на $\frac{N_2O_5}{2}$. В обоих случаях реакции являются бимолекулярными. Дальнейшие исследования привели этих химиков к выводу, что нитрование в концентрированной серной кислоте осуществляется нитрующим агентом X, который находится в равновесии с HNO_3 и N_2O_5 ,



Основываясь на данных Вибо,¹⁰² Клеменц и Шеллер принимают такой же механизм реакции и для нитрования в среде уксусной кислоты и в среде уксусного ангидрида.

В связи с выдвинутым Клеменцом и Шеллером механизмом нитрования азотной кислотой в растворе серной кислоты отметим более ранние работы А. В. Сапожникова, ¹⁰³ который объясняет нитрующее действие смеси $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ при содержании H_2SO_4 от 70 до 90% присутствием в реакционной среде азотного ангидрида, образующегося в результате дегидратации азотной кислоты.

При исследовании упругости паров смесей серной и азотной кислот с различными концентрациями компонентов (H_2SO_4 , HNO_3 и H_2O) Сапожников нашел, что упругость паров азотной кислоты постепенно повышается при повышении концентрации H_2SO_4 в нитрующей смеси, достигая своего максимального значения при содержании около 60% H_2SO_4 . Сапожников объясняет это повышение упругости паров азотной кислоты увеличением числа частиц свободной HNO_3 , образующейся в результате дегидратирующего действия серной кислоты на гидраты азотной кислоты

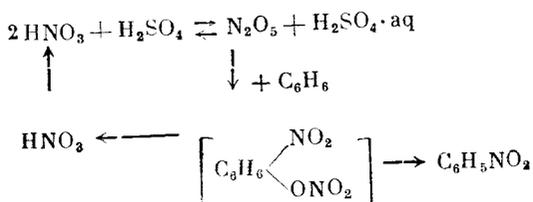


При дальнейшем повышении содержания серной кислоты происходит понижение упругости паров, особенно заметное при концентрации H_2SO_4 около 90%, что вызывается, по мнению Сапожникова, более глубоким дегидратирующим действием серной кислоты на молекулу азотной кислоты, приводящим уже к превращению последней в азотный ангидрид. На примере нитрования целлюлозы Сапожников установил, что нитрующая смесь, соответствующая максимальной упругости паров азотной кислоты, обладает максимальной нитрующей способностью.

По Шааршмидту, ¹⁰⁴ механизм нитрования смесью $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ заключается в дегидратации азотной кислоты до азотного ангидрида с последующим присоединением последнего к бензольному ядру. Образующееся при этом дигидропроиз-

водное бензола C_6H_6 $\begin{cases} \text{NO}_2 \\ \text{ONO}_2 \end{cases}$ является неустойчивым соедине-

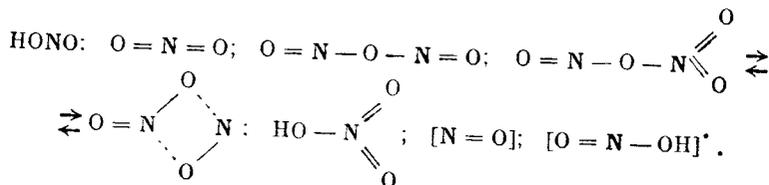
нием и распадается на нитробензол и азотную кислоту. Последняя снова подвергается ангидризирующему действию серной кислоты. Шааршмидт дает следующую схему нитрования азотной кислотой ароматических соединений в растворе серной кислоты:



Допущение, что азотная кислота, а не N_2O_5 , присоединяется к бензольному ядру, является, по мнению Шааршмидта, невероятным, так как оно не объясняет роли в этом процессе серной кислоты, которая не участвует, по его мнению, в образовании комплекса с бензолом. Для доказательства влияния окислов азота на процесс нитрования Шааршмидт приводит в качестве примера нитрование фенола, которое ускоряется окислами азота и, наоборот, замедляется азотнокислотой ртути. Тормозящее действие азотнокислотой ртути вызывается, по его мнению, тем, что она препятствует образованию окислов азота. При нитровании же в водных растворах и в эфире необходимо добавлять изве окислы азота или HNO_2 , так как в этих условиях они, в отличие от нитрования в концентрированной серной кислоте, не могут образоваться из HNO_3 ввиду отсутствия дегидратирующего агента.*

* Позднейшие исследования Беннета, Бранда и Вильямса¹⁰⁵ не подтвердили данных Клеменца и Шеллера о существовании в нитрующей смеси N_2O_5 в виде недиссоциированной молекулы (что соответствует также, как мы видели выше, взглядам Сапожникова и Шааршмидта). При изучении электролиза раствора N_2O_5 в олеуме Беннет и Бранд установили, что N_2O_5 находится в этом растворе в ионизированном состоянии. Результаты опытов Клеменца и Шеллера могут быть объяснены тем, что в среде H_2SO_4 диссоциация азотного ангидрида приводит к образованию тех же ионов, производящих нитрующее действие, как и диссоциация азотной кислоты.

А. И. Титов, ¹⁰⁶ на основании многочисленных исследований нитрования ароматических соединений азотной кислотой, разработал интересную гипотезу о механизме этого нитрования. Согласно этой гипотезе, нитрование ароматических углеводородов протекает через стадию первичного взаимодействия ароматического ядра с различными кислородными соединениями азота, находящимися в сфере реакции, и возникающими из них катионами. В обычной азотной кислоте имеются, по его мнению, следующие частицы, обладающие электрофильностью:



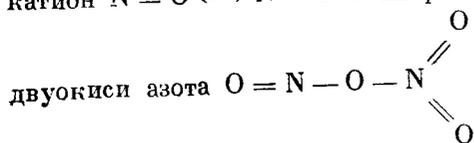
Движущей силой реакций нитрозирования и нитрования, способствующей образованию промежуточных комплексов, является, согласно представлению Титова, энергетический выигрыш при переходе электронов от ароматического соединения к атомам азота нитрозирующих и нитрующих агентов через соответствующие атомы углерода ядра.

Необходимая для образования промежуточного комплекса величина различия в средстве к электрону зависит от пространственной доступности и координационной ненасыщенности нитрующих и нитрозирующих агентов.

Так как, по опытным данным, координационное число азота в его кислородных соединениях не превышает 3, то атом азота в молекуле азотной кислоты является координационно насыщенным, обладающим лишь слабой способностью к проявлению электрофильности, что по мнению Титова затрудняет образование комплексов азотной кислоты с ароматическими соединениями.

С другой стороны, атомы азота в указанных выше соединениях, обладающих координационным числом 1 и 2, могут действительно проявлять свой электрофильный характер и вступать во взаимодействие с соответствующими нуклеофильными

атомами углерода ароматических ядер. Особенно высокой активностью должны, на этом основании, обладать нитрозил-катион $N = O \leftrightarrow N = O$ и нитрозилнитратная форма димера



Высокой реакционной способностью должен также обладать мономер двуокиси азота $O = N \rightarrow O$ (при образовании первичных комплексов этого мономера с ароматическими соединениями получается дополнительный выигрыш энергии за счет обменного взаимодействия электрона $\cdot NO_2$ с подвижными электронами π -связей ядра).

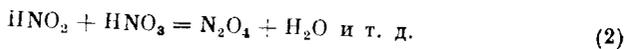
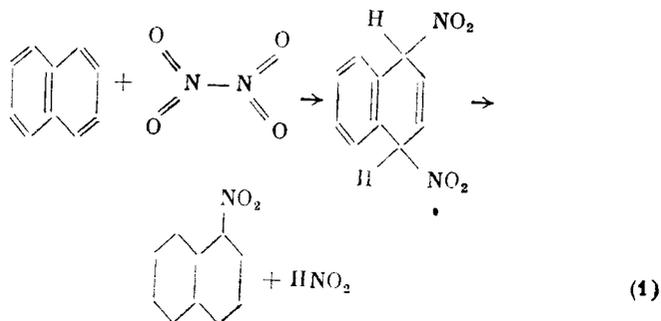
На основании вышеуказанного теоретического анализа Титов пришел к выводу, что при нитровании азотной кислотой реакция протекает через взаимодействие ароматического соединения с нитрозилнитратной или мономерной формой двуокиси азота или возникающими из них катионами. Азотная кислота служит лишь источником возникновения двуокиси азота, а также регенерирует последнюю из низших окислов азота, образующихся во время реакции.

Такое течение реакции нитрования через образование промежуточных комплексов с двуокисью азота, по мнению Титова, имеет место лишь до известной концентрации азотной кислоты. При дальнейшем повышении концентрации азотной кислоты процесс нитрования происходит при участии других агентов, возникающих из азотной кислоты и обладающих большей активностью, чем NO_2 . По представлению автора, к таким энергично нитрующим агентам принадлежит „сухой“ нитронийкатион $[O = N = O]^+$, обладающий высокоэлектрофильным и координационно ненасыщенным атомом азота, а также соединения, содержащие в своих молекулах группу NO_2 , которая легко отщепляется (например, $NO_2 - OSO_3H$, $NO_2 - ONO_2$ и т. д.).

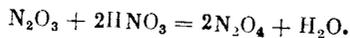
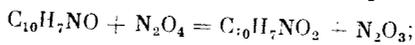
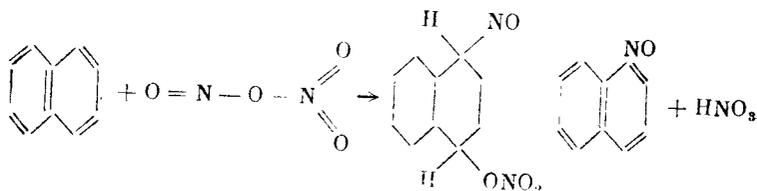
Учитывая, что азотная кислота значительно менее реакционноспособна, чем указанные выше кислородные соединения азота, Титов предполагает, что непосредственное взаи-

действие HNO₃ с ароматическими соединениями может иметь место лишь при высоких температурах.

Пользуясь обычными представлениями о механизме реакций замещения в ароматических соединениях, он дает следующую схему процесса:



или, если пользоваться нитрозилнитратной формулой строения N₂O₄

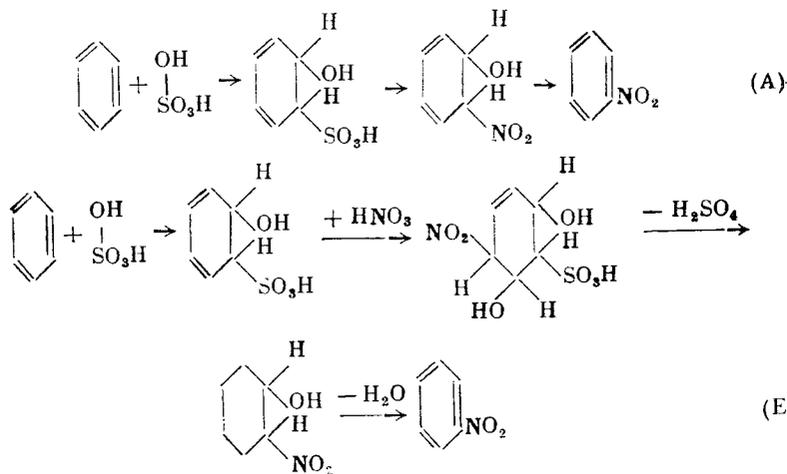


Экспериментальная проверка теоретических предпосылок производилась Титовым посредством сравнения действия азотной кислоты, содержащей известное количество окислов азота, с действием кислоты, у которой при помощи различных добавок предварительно производилось разрушение окислов азота. В качестве таких добавок обычно им применялись соли аммония и азотнокислая мочеви́на. В случае очень большой реакционной способности ароматических соединений, как, например, метилнафталинов и антрацена, для более полного уничтожения окислов азота применялись соли гидразина.

Опыты с α - и β -метилнафталинами показали, что при добавлении азотной кислоты уд. в. 1.357 реакция наступала очень быстро, в то время как в присутствии гидразинсульфата даже спустя 4 часа не было заметно никаких признаков реакции.

Опыты с фенантроном, антраценом и их гомологами, фенолом, крезолом, анизолом, метиловым эфиром *m*-крезола, нафтолами и их эфирами, резорцином и диметиланилином производились с азотной кислотой уд. в. 1.357 без добавки и с добавкой гидразинсульфата. Экспериментально установлено, что во втором случае реакция не наступала даже после длительной экспозиции.

Н. Н. Ворожцов старший¹⁰⁷ рассматривает нитрование азотной кислотой в среде серной кислоты как первично аддитивный процесс, однако, в отличие от большинства авторов, он предполагает, что наряду с азотной кислотой и серная кислота также обладает аддитивными свойствами. По мнению Ворожцова, в первой стадии реакции нитрования образуется продукт присоединения серной кислоты к ароматическому ядру; этот продукт присоединения в дальнейшем либо меняет свою сульфогруппу на группу NO_2 (схема А), либо присоединяет еще молекулу азотной кислоты (схема Б); полученный в последнем случае двойной комплекс в дальнейшем стабилизируется с потерей воды и серной кислоты



В качестве примера, показывающего, что сульфогруппа может уступить место нитрогруппе, особенно при наличии активирующей ядро группы OH , Ворожцов приводит реакцию образования шкринаовой кислоты при нитровании сульфо- и дисульфокислот фенола.

Из работ, посвященных кинетике процесса нитрования азотной кислотой, заслуживают внимания работы Мартинсена, и, позднее, Тронова и Бера.

Мартинсен¹⁰⁸ исследовал кинетику нитрования азотной кислотой в среде серной кислоты ароматических соединений, трудно поддающихся действию HNO_3 (к таким соединениям относятся нитросоединения). На примере нитробензола Мартинсен показал, что скорость нитрования в концентрированной серной кислоте зависит от концентрации последней. Достигая максимума при концентрации H_2SO_4 около 90%, скорость реакции затем быстро падает при переходе к безводной серной кислоте (скорость реакции в 95%-ной H_2SO_4 в три раза больше, чем в 100%-ной).

Скорость нитрования повышается при замене водорода в молекуле нитробензола метильной группой и понижается, если заместителем является карбоксильная группа; при этерификации карбоновой кислоты замедляющее действие, ранее вызываемое карбоксильной группой, уменьшается. Нитрогруппа понижает скорость реакции еще более значительно, чем карбоксильная.

n-Нитроанилин нитруется смесью $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ с одновременным вступлением двух нитрогрупп, причем образуется пикрамид. α -Нитронафталин нитруется легче нитробензола. Нитрование фенола в водном растворе HNO_3 представляет собой сложную автокаталитическую реакцию; скорость реакции повышается с повышением концентрации азотной кислоты и понижается с повышением концентрации фенола. При добавлении веществ, содержащих ион NO_3' (нитратов), скорость нитрования повышается.

Азотистая кислота является положительным катализатором реакции нитрования фенола. Применением колориметрического метода Мартинсену удалось доказать образование

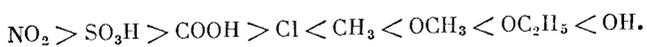
азотистой кислоты во время нитрования фенола, чем и объясняется, по его мнению, автокаталитический характер этой реакции.

Нитрование *m*-крезола также является автокаталитической реакцией, протекающей с образованием нитрита.

При дальнейших исследованиях реакций нитрования различных производных бензола в присутствии H_2SO_4 найдено, что наблюдаемое повышение скорости реакции при переходе от моногидрата к серной кислоте уд. в. 1.839 зависит от природы нитруемого вещества. Соединения ароматического ряда при этом разделяются на две группы. В первой группе отношение константы скорости нитрования для $H_2SO_4 \cdot aq$ к константе для безводной H_2SO_4 составляет величину, равную приблизительно трем. У второй группы это отношение значительно больше, причем наблюдаются довольно большие колебания при сравнении друг с другом отдельных представителей этой группы веществ. К первой группе принадлежат алкил-, галоидо-, нитро-, гидроксил- и оксалькилпроизводные бензола. Ко второй группе относятся карбоксил- и сульфопроизводные.

Величина константы скорости нитробензола уменьшается при переходе от среды $H_2SO_4 \cdot 0.3H_2O$ к среде $H_2SO_4 \cdot 0.04SO_3$ пропорционально уменьшению количества воды.

Различные заместители по характеру и степени их влияния на скорость нитрования могут быть расположены в следующий ряд:



Хлор занимает срединное положение, так как он действует иногда замедляющим, а иногда ускоряющим образом. Справа от хлора расположены вещества, повышающие скорость реакции, слева — понижающие ее. При этом оказалось, что заместители, замедляющие реакцию, ориентируют нитрогруппу в *m*-положение, заместители же, повышающие скорость реакции, а также хлор, ориентируют группу NO_2 в *o*- или *p*-положение.

На основании кинетических данных установлено, что нитрование азотной кислотой нитробензола и 2,4-динитротолуола в сернокислой среде представляют собой реакции второго порядка.

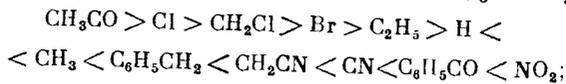
Для проверки высказываемого некоторыми авторами (Шааршмидтом, Сапожниковым и др.) взгляда, что серная кислота играет в реакции нитрования нитрующей смесью роль дегидратирующего агента, Мартинсен проводил ряд опытов в присутствии фосфорного ангидрида. Опыты показали, что последний не влияет на скорость реакции, из чего можно заключить, что дегидратирующее действие серной кислоты не является фактором, определяющим скорость реакции.

Б. В. Тронов и Бер¹⁰⁹ исследовали кинетику нитрования ароматических соединений в растворе нитробензола при молярном отношении HNO₃ и C₆H₅NO₂, равном 1:2.

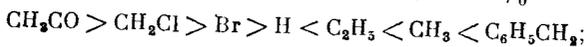
Относительная скорость нитрования различными соединениями вычислялась по промежутку времени, в течение которого затрачивается одинаковый процент HNO₃, причем скорость реакции измерялась в трех различных моментах нитрования, а именно: после вступления в реакцию: 5, 15 и 25% азотной кислоты. Опыты Тронова и Бера показали, что заместители влияют ускоряющим или замедляющим образом на скорость реакции, причем, в зависимости от стадии нитрования, ускоряющее (или замедляющее) действие заместителя неодинаково.

При расположении заместителей в ряд по их действию на реакцию Тронов и Бер получили три следующих ряда, соответствующие моментам вступления в реакцию 5, 15 и 25% азотной кислоты (справа от водорода, соответствующего незамещенному бензолу, находятся замедляющие, слева — ускоряющие заместители):

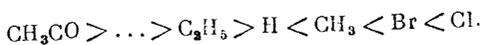
1) для момента вступления в реакцию 5% HNO₃



2) для момента вступления в реакцию 15% HNO₃



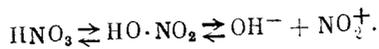
3) для момента вступления в реакцию 25% HNO_3



Опыты Тронова и Бера показали отсутствие простой зависимости между скоростью реакции и ориентирующим влиянием заместителей, как это обычно принималось ранее. Например, метильная группа, ориентирующая в *o*- и *n*-положение, замедляет нитрование; замена в метильной группе водорода на хлор, который вызывает увеличение выхода *m*-производного, ускоряет реакцию. Дифенилметан дает почти исключительно *o*- и *n*-нитросоединения, причем он реагирует медленней, чем толуол. Галоиды вначале ускоряют нитрование, но с течением времени их влияние переходит в противоположное.

Только группы, сильно ориентирующие в *m*-положение, вполне подчиняются правилу и очень замедляют реакцию (NO_2 , CN , CH_2CN , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$). Ацетильная группа, ориентирующая менее определенно, оказалась сильным ускорителем. Вторая и особенно третья метильная группы влияют противоположно первой, заметно ускоряя нитрование. *o*-, *m*- и *n*-Ксилолы нитруются соответственно в 1.6—1.9; 4.5—4.9; 5.7—10.5 раз быстрее толуола. Значительно скорее нитруются мезитилен и псевдокумол.

В заключение обзора различных теорий нитрования азотной кислотой и нитрующей смесью остановимся на некоторых новейших теориях, выдвинутых за последнее десятилетие. Особенностью этих теорий являются следующие два положения: 1) реакция нитрования представляет собой не реакцию присоединения, а реакцию замещения, 2) нитрующим агентом является ион NO_2^+ , образующийся, как доказал Эйлер¹¹⁰ еще в 1922 г., при диссоциации азотной кислоты по схеме



Доказательству существования иона NO_2^+ и его нитрующего действия посвящено большое число работ.

Вестгеймер и Караш,¹¹ исследуя кинетику нитрования ароматических соединений в серной кислоте, нашли, что основным фактором, влияющим на скорость реакции, является кислотность среды. Последняя оказалась в их опытах оптимальной при концентрации H₂SO₄, равной 90%, что согласуется с более ранними данными Мартинсена.

Определяя константы скорости нитрования нитробензола в серной кислоте умеренных концентраций при 25°, Вестгеймер и Караш нашли, что эти константы возрастают при падении концентраций H₂SO₄ от 95.6 до 90%; при дальнейшем уменьшении концентрации H₂SO₄ наступает резкое падение константы скорости, которая при нитровании в 80%-ной серной кислоте уменьшается в 3000 раз по сравнению с 90%-ной.

Вестгеймер и Караш испытали далее влияние различных добавок на скорость нитрования. При этом оказалось, что вещества, не изменяющие кислотности среды, как, например, динитробензол и фосфорный ангидрид, не влияют на скорость реакции.

Добавление же к реакционной смеси бисульфата калия, который является по отношению к H₂SO₄ основанием (увеличивает концентрацию ионов HSO₄⁻), оказывает различное влияние в зависимости от кислотности среды, в которой проводится нитрование. В растворах, где кислотность среды выше оптимальной (при концентрации H₂SO₄ выше 90%), добавление бисульфата понижает кислотность среды, приближая ее к оптимуму, т. е. оказывает благоприятный эффект на скорость реакции; в растворах с кислотностью среды ниже оптимальной добавление бисульфата, который еще более уменьшает кислотность среды, влечет за собой понижение скорости реакции.

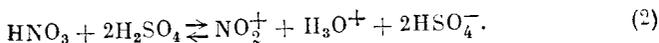
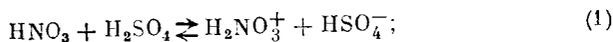
Аналогичным образом влияет добавление азотной кислоты, которая является основанием по отношению к серной кислоте: если растворителем служит 90%-ная H₂SO₄, т. е. кислотность среды является оптимальной, добавление азотной кислоты понижает скорость реакции; в растворах же, более кислых по сравнению с оптимумом, добавление HNO₃ понижает

кислотность, т. е. приближает ее к оптимуму, что приводит к повышенной скорости реакции.

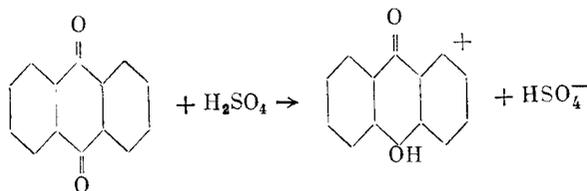
При повышении температуры реакции с 25 до 40° оптимальная концентрация серной кислоты повышается до 91%; наоборот, понижение температуры реакции сдвигает оптимум в сторону более низких концентраций серной кислоты.

Исследована также реакция нитрования динитромезитилена и динитроксиллола, причем найдено, что кривые изменений скорости реакции в зависимости от концентрации серной кислоты для этих соединений дают максимумы при тех же концентрациях, которые соответствуют максимуму для нитробензола (сравнение опытов, проведенных при одной и той же температуре).

При решении вопроса о механизме ионизации, определяющем нитрующий эффект азотной кислоты в растворе серной кислоты, рассматривались два возможных механизма:

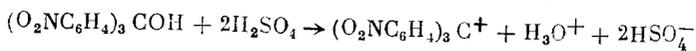


Чтобы выяснить, происходит ли ионизация азотной кислоты по схеме (1) или по схеме (2), были исследованы ионизации двух индикаторов в растворе серной кислоты, из которых один ионизирует по типу, соответствующему первому уравнению, а второй — по типу второго уравнения. Половина первого индикатора, антрахинона, переходила в окрашенную ионную форму в растворе 89.7%-ной серной кислоты



В качестве индикатора, ионизирующего по уравнению (2), авторы применили тринитротрифенилкарбинол (тринитротри-танол), который переходил в ионную (окрашенную) форму

в растворе 90%-ной H₂SO₄, т. е. при концентрации, отвечающей максимальной скорости нитрования в тринитротританол



Исследование ионизации этих двух индикаторов производилось при различных концентрациях серной кислоты, причем степень превращения в окрашенную форму определялась колориметрически.

Сопоставление кривых, представляющих ионизацию антрахинона и тринитротританола в растворах серной кислоты в пределах концентраций серной кислоты от 80 до 90%, с кривой, отвечающей константам скорости реакции нитрования нитробензола в растворах серной кислоты тех же концентраций, показало полное совпадение последней кривой с кривой ионизации тринитротританола. На этом основании сделан вывод, что ионизация при нитровании нитробензола происходит по уравнению (2), т. е. нитрующим агентом в этой реакции является ион NO₂⁺.

Беннет, Бранд и другие ¹¹² исследовали кинетику нитрования 2,4-динитротолуола азотной кислотой в среде серной кислоты различных концентраций, начиная от водных растворов с содержанием 87.4% серной кислоты и до олеума с содержанием 29.1% свободного SO₃. Нитрование проводилось в гомогенных средах. При проведении реакции в водных растворах серной кислоты брали варьирующие количества серной кислоты и воды, в которых были растворены в небольших концентрациях динитротолуол и азотная кислота. Из компонентов нитрующей смеси серная кислота и вода были взяты в большом избытке, вследствие чего создавалась постоянная среда для нитрования. Например, в опытах, где нитрование проводилось с 95.7%-ной серной кислотой, первоначальный состав системы представлял собой 0.04 моля динитротолуола, 1.8 моля H₂SO₄, 0.02 моля HNC₃ (0.7% всей нитрующей смеси), 0.44 моля воды. Таким образом, количества образовавшихся во время реакции воды и азотистой кислоты (последняя является продуктом побочной реакции окисления) были настолько незначительны, что

они не могли существенно влиять на состав системы и скорость реакции. Была исследована зависимость скорости реакции от следующих факторов: 1) состава среды, в которой происходило нитрование; 2) концентраций реагентов (азотной кислоты и динитротолуола); 3) добавки различных количеств бисульфата.

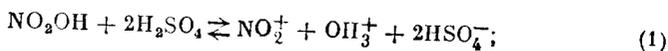
При постоянных начальных концентрациях нитруемого вещества и азотной кислоты (0.4 мол. динитротолуола и 0.2 мол. HNO_3) и варьировании состава сред от 87% H_2SO_4 до олеума с содержанием 29% SO_3 авторы нашли максимум скорости реакции в среде, состоявшей из 92% серной кислоты и 8% воды (оптимальная среда).

Опыты показали, что влияние концентрации нитруемого вещества и азотной кислоты и добавки бисульфата на скорость реакции различны в зависимости от того, содержала ли среда серную кислоту в количестве большем или меньшем оптимальной концентрации (т. е. концентрации, соответствующей оптимальной среде). В средах с содержанием серной кислоты больше оптимальной бимолекулярный коэффициент скорости реакции возрастал: 1) с повышением начальной концентрации азотной кислоты (при постоянной начальной концентрации динитротолуола); 2) с повышением начальной концентрации динитротолуола (при постоянной начальной концентрации азотной кислоты); 3) с повышением концентрации бисульфата, который добавлялся или в виде калийбисульфата или в виде нитрозилбисульфата (при постоянных концентрациях азотной кислоты и динитротолуола). Отношения, указанные в пп. 1 и 2, наблюдались также в среде олеума.

В средах с содержанием серной кислоты меньше оптимальной бимолекулярный коэффициент скорости убывал: 1) с повышением начальной концентрации азотной кислоты; 2) с повышением начальной концентрации динитротолуола; 3) с повышением концентрации добавляемого бисульфата.

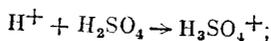
Для объяснения этих результатов сделаны допущения, что нитрующим агентом во всех исследованных сернокислотных средах, от олеума до равномолекулярных смесей серной кислоты и воды, является ион NO_2^+ . В среде серная ки-

слота — вода концентрация иона NO_2^+ находится в зависимости от равновесий (1) и (2)*

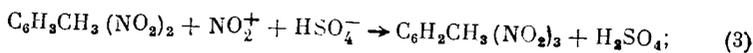


Далее было сделано допущение, что полнота нитрования достигается лишь в том случае, если наряду с присоединением иона NO_2^+ к ароматическому ядру происходит и отдача протона от ядра специальному акцептору, т. е. среда проявляет и кислотные и основные функции. Таким образом, скорость нитрования определяется частотой столкновений, происходящей между молекулой динитротолуола, ионом NO_2^+ и молекулой акцептора протона.

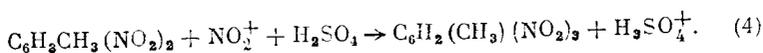
Наиболее активным акцептором в среде серная кислота — вода может быть бисульфат-ион. Однако он не является единственным акцептором, так как коэффициент скорости нитрования в 100%-ной серной кислоте только в три раза меньше максимального значения для 92%-ной серной кислоты. Наиболее вероятным акцептором протона принимается молекула серной кислоты, которая, как показал Ганч, способна к автоионизации; возможный механизм участия серной кислоты в нитровании следующий:



Исходя из вышеуказанного, нитрование динитротолуола может быть представлено следующими уравнениями:



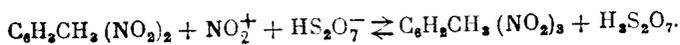
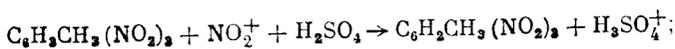
* В смесях серной кислоты с водой, в которых молярное отношение $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1$, концентрация ионов NO_2^+ падает до нуля и нитрование прекращается (нитрование имеет место лишь при молярных отношениях $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2\text{SO}_4} < 1$).



Причина понижения скорости реакции с повышением кислотности среды выше оптимальной может быть объяснена с этой точки зрения падением концентрации бисульфат-иона за счет увеличения концентрации серной кислоты. Поэтому добавление бисульфата в реакционную смесь при кислотности среды выше оптимальной дает положительный эффект, так как оно восстанавливает необходимую для реакции концентрацию активного акцептора протона (бисульфат-иона).

Падение скорости реакции при понижении кислотности среды ниже оптимальной, согласно этим представлениям, вызывается понижением концентрации ионов NO_2^+ , образующихся по уравнению (1) (см. выше). Добавление бисульфат-ионов должно приводить к падению скорости реакции, так как оно способствует сдвигу равновесия в уравнении (1) справа налево, т. е. еще большему понижению концентрации ионов NO_2^+ . Влияние начальной концентрации азотной кислоты на скорость реакции определяется концентрацией в системе бисульфат-иона, так как повышение начальной концентрации HNO_3 влечет за собой, как это видно из уравнения (1), повышение концентрации бисульфат-иона. Поэтому в тех случаях, когда повышение концентрации бисульфат-иона оказывает положительное действие на скорость реакции, повышение начальной концентрации HNO_3 приводит к такому же результату, а в тех случаях, где влияние бисульфат-иона является отрицательным, скорость реакции с повышением начальной концентрации HNO_3 понижается.

При действии азотной кислоты на ароматическое соединение в среде олеума основными акцепторами протона являются молекула серной кислоты и ион пиросульфата. Нитрование может быть представлено в этом случае следующими уравнениями:



Стметим еще работу Хьюза, Ингольда и Рида,¹¹³ исследовавших кинетику нитрования азотной кислотой ароматических соединений в присутствии растворителей. Эти химики нашли, что в зависимости от условий нитрования, природы взятого растворителя и нитруемого соединения реакция может идти по второму, первому и даже нулевому порядку. Как показали кинетические измерения, при нитровании толуола и бензола азотной кислотой, взятой в большом избытке в растворе нитрометана или уксусного ангидрида, скорость реакции хотя и зависит от количества азотной кислоты, но остается постоянной в продолжение всего процесса

$$v = k_0 [\text{HNO}_3] = \text{const.}$$

Таким образом, реакция идет по нулевому порядку. Значение избытка азотной кислоты заключается в том, что он значительно уменьшает влияние разбавления кислоты водой, выделяющейся во время нитрования.

При нитровании мало реакционноспособных соединений, как, например, *n*-дихлорбензола или этилбензола, реакция протекает по первому порядку

$$v = k_1 [\text{аром. соедин.}] [\text{HNO}_3] = \text{const.}$$

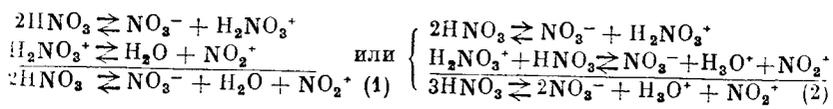
Добавление сильных кислот повышает скорость реакции, а при применении большого количества сильной кислоты нитрование превращается в реакцию второго порядка

$$v = k_2 [\text{аром. соедин.}] [\text{HNO}_3]^2.$$

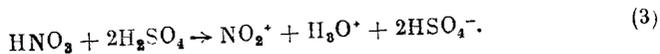
С другой стороны, введение в реакционную смесь нитрат-иона (NO_3^-) понижает скорость реакции.

Влияние вышеуказанных добавок может быть объяснено следующим образом.

В нейтральном органическом растворителе происходит автоионизация азотной кислоты по следующим схемам:



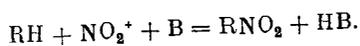
При добавлении сильной кислоты увеличивается количество ионов NO_2^+ и уменьшается количество ионов NO_3^- и свободной азотной кислоты



Добавление же иона NO_3^- приводит к понижению концентрации по схемам (1) или (2), т. е. к уменьшению количества ионов NO_2^+ и увеличению количества свободной HNO_3 .

Хьюз, Ингольд и Рид приходят, таким образом, к выводу, что скорость реакции нитрования определяется количеством находящихся в системе ионов NO_2^+ .

Подобно Беннету, Бранду и другим (см. выше), они полагают также, что в реакции нитрования принимает участие акцептор протона, вытесняемого ионом NO_2^+ из ароматического соединения, т. е., что реакция протекает по следующей схеме (где В = акцептор протона):



Акцепторами протона могут служить нитрат-ион, бисульфат-ион или молекула растворителя, например воды (последняя при этом переходит в ион гидроксония H_3O^+).

Изменение порядка реакции в зависимости от условий объясняется, по их мнению, конкуренцией двух процессов: автоионизации азотной кислоты и взаимодействия между ароматическим соединением и ионом NO_2^+ .

В случае нитрования толуола, бензола и других реакционноспособных соединений, легко связывающих ион NO_2^+ , скорость реакции зависит от скорости автоионизации азотной кислоты и общего количества ионов NO_2^+ , находящихся в равновесии со свободной кислотой. При большом избытке HNO_3 частичное израсходование ее в процессе реакции не отражается заметным образом на концентрации ионов NO_2^+ ; поэтому скорость реакции определяется начальной концентрацией HNO_3 и остается без изменения в течение всего процесса, т. е. реакция идет по нулевому порядку.

В случае *n*-дихлорбензола и других мало реакционноспособных соединений скорость реакции зависит от взаимодействия этих соединений с ионами NO₂⁺. Так как концентрация последних при избытке кислоты остается практически постоянной, то скорость процесса определяется концентрацией второго реагента (т. е. ароматического соединения), изменяющейся по мере течения процесса, т. е. реакция идет по первому порядку.

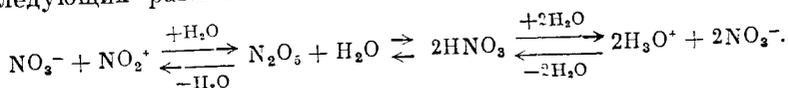
В обычных условиях, т. е. в присутствии большого избытка сильной кислоты, например серной, способствующей полной ионизации азотной кислоты, которая находится в небольшом избытке, скорость нитрования зависит от изменяющихся концентраций и ароматического соединения и азотной кислоты, т. е. реакция идет по второму порядку.

Из работ последнего времени по механизму нитрования ароматических соединений заслуживает внимания также работа Джонса, Торна, Лайна и Тейлора;¹¹⁴ эти авторы при исследовании спектров поглощения азотной кислоты, начиная с 80%-ного водного раствора до раствора, содержащего 24% избыточного N₂O₅, нашли, что максимум поглощения находится вблизи 2650 Å и что интенсивность этого максимума изменяется в зависимости от состава раствора.

Спектроскопические изменения показали, что интенсивность поглощения повышается с увеличением концентрации кислоты, достигая максимального значения при содержании воды, равном 7% (для водных растворов); при дальнейшем увеличении концентрации азотной кислоты поглощение резко падает (минимум при содержании воды 5%). При дальнейшем уменьшении содержания воды интенсивность поглощения снова возрастает, однако при переходе к безводной азотной кислоте максимум поглощения становится размытым.

Добавление азотного ангидрида приводит к возрастанию интенсивности поглощения, но максимум становится все менее и менее заметным (при содержании 12% N₂O₅ максимум исчезает).

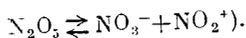
Эти результаты были объяснены наличием в системе следующих равновесий



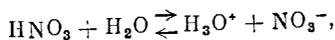
Растворы с содержанием 7% воды, дающие наибольшую интенсивность поглощения, соответствуют, по мнению этих исследователей, наибольшей концентрации недиссоциированной азотной кислоты. При дальнейшем уменьшении содержания воды, которое приводит к размыванию максимума, азотная кислота переходит в N_2O_5 , причем создается равновесие



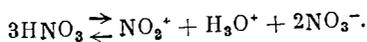
(азотный ангидрид частично ионизирует по схеме



Н. С. Спасокукоцкий¹¹⁵ дает обнаруженным вышеуказанными исследователями закономерностям другое толкование. Он исходит из предположения, что в водном растворе, кроме обычной ионизации по схеме

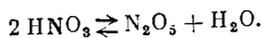


одновременно происходит в некоторой степени и автоионизация по схеме



Максимум поглощения, отвечающий 2650 Å, по мнению Спасокукоцкого, можно приписать присутствию иона NO_2^+ . При дальнейшем увеличении концентрации кислоты процесс автоионизации делается все более и более заметным. Усиление автоионизации идет, однако, медленнее, чем уменьшение нормальной ионизации с водой, вследствие чего количество недиссоциированной азотной кислоты увеличивается.

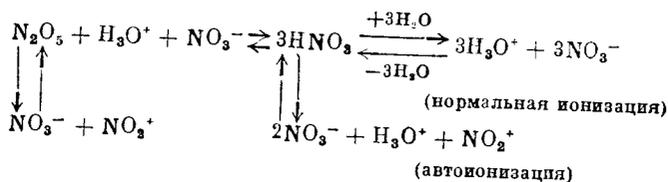
По достижении концентрации, отвечающей 7%-ному содержанию воды, начинается образование азотного ангидрида по схеме



Так как этот процесс протекает с выделением воды, то пополнение количества недиссоциированной кислоты происходит

за счет равновесия автоионизации, что сопровождается исчезновением из системы некоторого количества ионов NO₂⁺.

По этой причине наблюдается падение интенсивности поглощения. Когда содержание воды достигает 5%, наступает ионизация азотного ангидрида, в связи с чем начинает увеличиваться поглощение для длин волн около 2650 Å. Таким образом, общая схема протекающих процессов выражается, по Сласокукоцкому, следующей системой уравнений:



Работы, в которых нитрование ароматических соединений азотной кислотой рассматривается как процесс замещения с участием иона NO₂⁺, появились в последнее время в довольно большом числе.

Основные выводы этих работ, в общем, подтверждают данные вышеприведенных авторов (А. И. Титова, Вестгеймера и Караша, Беннета и Бранда, Хьюза, Ингольда и Рида, Джонса, Торна, Лайна и Тейлора) и сводятся к следующему:

- 1) нитрующим агентом при нитровании ароматических соединений является ион NO₂⁺;
- 2) процесс нитрования состоит в замещении протона в неионизированном ароматическом соединении ионом NO₂⁺, причем в реакции участвуют акцептор протона (основание);
- 3) кислотность среды влияет на процесс нитрования: слишком кислая среда действует отрицательно на процесс нитрования и передачу протона акцептору (основанию); кислотность же ниже оптимальной уменьшает концентрацию ионов NO₂⁺;
- 4) в случае присутствия нескольких акцепторов протона (оснований) процесс зависит и от изменения соотношения между этими акцепторами, вызываемого изменением кислотности среды.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. Spindler. Ann. 224, 283 (1884).
2. Deville. Ann. Chim. et Phys. 3, 187.
3. Бейльштейн, Курбатов. Ann. 155, 1.
4. Witt, Noelting. Ber. 18, 1337.
5. A. Hollemann. J. Chem. Soc., Abstr. 17 (1909); Chem. Rev. 1. 187 (1925).
6. Harmsen. Ber. 13, 1558.
7. Бейльштейн. Ann. 144, 274.
8. Martinsen. Z. phys. Chem. 59, 605 (1907).
9. Jannash. Ann. 176, 5.
10. Fittig, Glinzer. Ann. 144, 17.
11. Jacobson. Ber. 17, 160 (1884).
12. Crossley, Renouff. J. Chem. Soc. 95—96, 215 (1909).
13. Piria. Ann. 78, 32.
14. Beilstein, Kühlberg. Ann. 169, 85.
15. Fittig. Ann. 124, 276 (1862).
16. Willstätter. Ber. 39, 3478 (1906).
17. Bell, Kenyon. J. Chem. Soc. 2705 (1926).
18. Hübner, Lüddens, Ber. 8, 871; Ann. 209, 341.
19. G. A. Schmidt. Ber. 12, 1153 (1879).
20. J. Schmidt. Ber. 34, 3531 (1901).
21. J. Schmidt, O. Spoun. Ber. 55, 1194 (1922).
22. Brunner, Witt. Ber. 20, 1023 (1887).
23. Meyer, Stadler. Ber. 17, 2648 (1884).
24. Claus, Hartmann. J. prakt. Chem. 53, 198.
25. Friedl. Monatsheft f. Chem. 34, 766 (1913).
26. Mc-Cormack. Ind. Eng. Chem. 29, 1933 (1937).
27. Marqueroll, Lorient. Bull. Soc. Chim. 27, 424 (1920).
28. Noelting, Forel. Ber. 18, 2674 (1885).
29. Kaufmann, Decker. Ber. 39, 3648 (1906).
30. Kaufmann, Hussy. Ber. 41, 1735 (1908).
31. Will. Ber. 47, 704 (1914).
32. Noelting, Geismann. Ber. 19, 144 (1886).
33. Friedl. Ber. 45, 428 (1912).
34. Hodgson, Beard. J. Soc. Chem. Ind. 45, 91 T (1926).
35. G. Schultz. Ber. 17, 477 (1884).
36. Bamberger, Rising. Ber. 33, 3625 (1900).
37. М. И. Коновалов. Ber. 29, 2201 (1896).
38. Van-Hove. Bull. Acad. roy. Belg. 8, 505 (1922).
39. Dimroth. Ber. 34, 219 (1901).
40. Meisenheimer, Connerade. Ann. 330, 133 (1904).
41. Täuber. Ber. 25, 128 (1892).

42. Staedel, Kolb. Ann. **259**, 208 (1890).
43. Witt, Utermann. Ber. **39**, 3901 (1906).
44. Orton. Ber. **40**, 370 (1907).
45. Bamberger. Ber. **27**, 585 (1894); **28**, 399 (1895).
46. J. Schmidt, E. Heinle. Ber. **44**, 1488 (1911).
47. Callow, Gulland. J. Chem. Soc. **2424** (1929).
48. Pictet, Genequand. Ber. **35**, 2525 (1902).
49. Cohen, Wibaut. Rec. trav. Chim. **54**, 409 (1935).
50. Б. В. Тронов, Г. X. Камай и А. Г. Коваленко. ЖРХО **60**, 1013 (1928).
51. Holdermann. Ber. **39**, 1250 (1906).
52. Wolfenstein, Boeters. Ber. **46**, 586 (1913).
53. Wolfenstein, Paar. Ber. **46**, 589 (1913).
54. Blechta, Patek. Schiess-und Sprengstoffwesen **22** (1927); C, I (1928), 780.
55. Darzens. Nitration du benzene en presence de mercure. Commun. priv. Paris, 1914.
56. Vignon. Bull. Soc. Chim. **27**, 547 (1920).
57. Broders, Trav. effect. au laborat. de recherches de la Poudrerie de Saint-Fous, 1919.
58. Bamberger. Ber. **30**, 506 (1897).
59. Desvergens. Chim. et Ind. **22**, 451 (1929).
60. А. И. Захаров. ЖХП **8**, 31 (1931).
61. Е. И. Орлов. Укр. хим. журн. **2**, 370 (1926).
62. Н. А. Холево, Эйтингон. ЖХХ **5**, 612 (1932).
63. T. Davis, D. Worrall, Drake. J. Am. Chem. Soc. **43**, 594 (1921).
64. Davis. J. Am. Chem. Soc. **44**, 1588 (1922).
65. Mc-Kie. J. Soc. Chem. Ind. **46**, 261 T (1927).
66. А. В. Карашев. ЖРХО **59**, 819, 833 (1927); **62**, 2129 (1930).
67. Arnall. J. Chem. Soc. **123**, 3111 (1923); **125**, 811 (1924).
68. Veibel. Z. phys. Chem. (B) **10**, **22** (1930).
69. Veibel. Ber. **63**, 1577, 1582, 2074 (1930).
70. Wieland, Sakellarios. Ber. **52**, 898 (1919); **53**, 201 (1920).
71. Wieland, Rahn. Ber. **54**, 1771 (1921).
72. Tiehle. Ann. **306**, **128** (1899).
73. Hollemann. Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern. Leipzig. (1910).
74. Kekule. Ber. **2**, 329 (1869).
75. Anschütz, Hilbert. Ber. **54**, 1854 (1921).
76. Kohler, Drake. J. Am. Chem. Soc. **45**, 1281 (1923); C III 618 (1923).
77. Oddo. Gaz. Chim. Ital. **55**, 174; C II 1598 (1925).
78. Meisenheimer. Ber. **33**, 3547 (1900).

79. Б. В. Тронов. Изв. Томск. технол. ин-та **45**, № 3 (1924); Тр. 4-го Мендел. съезда **157** (1925); ЖРХО **61**, 2388 (1929), Изв. Сиб. хим.-технол. ин-та № 2 (1931).
80. Б. В. Тронов, Н. Сибгатуллин. ЖРХО **62**, 2267 (1930).
81. Б. В. Тронов, Л. В. Ладыгина. Укр. хим. журн. **7**, 55 (1932).
82. С. С. Наметкин, А. С. Забродина. ЖРХО **57**, 87 (1925).
83. Gierschbach, Kessler. Z. phys. Chem. **2**, 676 (1888); Kessler. Z. phys. Chem. **2**, 69.
84. Boedtker. Bull. Soc. Chim, 726 (1908).
85. Werner. Neue Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chem.
86. Pfeifer. Organische Molekülverbindungen, 1922.
87. Michael, Carlson. Ber. **29**, 1795 [1896] J. Am. Chem. Soc. **57**, 1268 (1935).
88. J. Schmidt. Ber. **33**, 3251 (1900).
89. Hantzsch. Z. phys. Chem. **61**, 257 (1907); **62**, 178, 626 (1907); **65**, 41 (1908); **68**, 204 (1909).
90. Hantzsch. Z. Elektrochem. **24**, 201 (1918); **29**, 221 (1923); **30**, 194, 397 (1924); **31**, 167, 455 (1925).
91. Hantzsch. Ber. **50**, 1413, 1422 (1917); **52**, 1544 (1919); **58**, 612, 941 (1925); **59**, 1096 (1926).
92. Schaeffer. Z. wiss. Phot. **8**, 312 (1910); **17**, 193 (1913); Z. angew. Chem. **97**, 285 (1916); **98**, 70 (1916).
93. Halban, Eisenbrand. Z. phys. Chem. **132**, 433 (1928).
94. Lauer, Odda. J. prakt. Chem. **144**, 176 (1936).
95. Lanz. Bull. Soc. Chim. [5], **6**, 280 (1939).
96. Brönsted. Rec. trav. chim. **42**, 718 (1923); Ber. **61**, 2049.
97. Hetherington, Masson. J. Chem. Soc. 105 (1933).
98. Masson. J. Chem. Soc. 3200 (1931).
99. М. Усанович. ЖОХ **219** (1940); М. Усанович, Ш. Абидов, ЖОХ, **224** (1940); М. Усанович, П. Глухов. ЖОХ **227** (1940); М. Усанович, Т. Сушкевич. ЖОХ **230** (1940).
100. Klemenc, Schöller. Z. anorg. allgem. Chem. **141**, 231 (1924).
101. В. В. Марковников. Ber. **32**, 1444 (1899).
102. Wibaut. Rec. trav. chim. **34**, 241 (1915).
103. А. В. Сапожников. ЖРХО **35**, 1098 (1903); **37**, 374 (1905); **38**, 1192 (1906).
104. Schaarschmidt. Z. angew. Chem. **39**, 1457 (1926).
105. Bennet, Brand, Williams. J. Chem. Soc. 869 (1946).
106. А. П. Титов. ЖОХ. **382** (1947).
107. Н. Н. Ворожцов старший. Основы синтеза промежуточных продуктов, гл. III, Госхимиздат, 1940.
108. Martinsen. Z. phys. Chem. **50**, 385 (1904); **59**, 605 (1907).

109. Б. В. Тронов, Бер. ЖРХО **62**, 2357 (1930).
110. Eiler. Z. angew. Chem. **35**, 580 (1922).
111. Westheimer. Kharasch. J. Am. Chem. Soc. **68**, 1871 (1946).
112. Bennet. Brand, James, Williams. J. Chem. Soc. 474 (1947).
113. Hughes, Ingold, Reed. Nature **158**, 448 (1946).
114. Jones, Torn, Line, Taylor, Nature **159**, 163 (1947).
115. Н. С. Спасокукоцкий. Усп. хим. **17**, вып. 1, 1948.

ГЛАВА ВТОРАЯ

НИТРОВАНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ И ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОНИТРОСОЕДИНЕНИЙ

В 1888 г. выдающемуся русскому химику М. И. Коновалову впервые удалось успешно осуществить нитрование предельных углеводородов азотной кислотой на примере нонанафтаена — одного из циклических углеводородов, входящих в состав кавказской нефти.

До Коновалова изучением реакции нитрования циклических предельных углеводородов занимался ряд исследователей (Байер, Вреден, Марковников, Оглоблин, Бейльштейн, Курбатов и др.). Применяя в качестве нитрующего агента концентрированную азотную кислоту (уд. в. не ниже 1.38), эти исследователи получали при нитровании главным образом продукты окисления углеводородов при небольших выходах нитросоединений.

В отличие от вышеуказанных авторов Коновалов нитровал нонанафтен разбавленной азотной кислотой различных концентраций (уд. в. 1.155; 1.075 и 1.036) в запаянных трубках при 120—130°. Оптимальный выход нитропроизводных (51%) получен М. И. Коноваловым¹ при нагревании до 120—130° нонанафтаена с азотной кислотой уд. в. 1.075, взятой в объемном отношении к углеводороду 4:1. Преобладающими продуктами реакции при нитровании нонанафтаена по методу Коновалова оказались третичные нитропроизводные, образовавшиеся посредством замещения нитрогруппой

водородов в группах $>CH$; * кроме третичных в небольшом количестве обнаружены и вторичные нитросоединения.

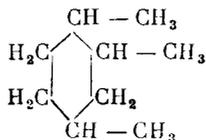
Опыты по нитрованию нонанафтена, доказавшие возможность введения нитрогруппы в предельные циклические углеводороды, навели Коновалова на мысль исследовать действие разбавленной азотной кислоты и на предельные углеводороды жирного ряда (синтез нитропарафинов прямым нитрованием углеводородов азотной кислотой считался в то время неосуществимым).

В 1893 г. Коновалов сообщил о результатах его опытов по нитрованию алифатических углеводородов разбавленной азотной кислотой, которые дали вполне удовлетворительные выходы нитропарафинов. Так, при нитровании нормального гексана азотной кислотой уд. в. 1.075 при 140° и продолжительности нагревания 4—6 час. получен нитрогексан с выходом около 40%, а нормальные гептан и октан при действии азотной кислоты той же концентрации в течение 5—9 час. при 125—130° дали соответствующие нитросоединения с выходом 47% (для гептана) и 49—52% (для октана).²

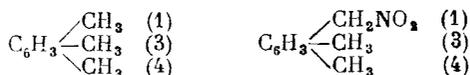
В дальнейшем Коновалов показал, что разработанный им метод нитрования разбавленной азотной кислотой может служить и для введения нитрогруппы в жирную цепь ароматических углеводородов, вопреки установившемуся взгляду, что слабая азотная кислота при нагревании действует слишком энергично на жирноароматические соединения, окисляя боковую цепь, но не нитруя ее.

М. И. Коновалов^{3,4} не только блестяще доказал возможность нитрования жирной цепи слабой азотной кислотой, но, варьируя основные факторы, влияющие на течение реак-

* Нонанафтен имеет следующую структурную формулу:



ции нитрования (концентрацию азотной кислоты, температуру и продолжительность процесса), установил также оптимальные условия этой реакции для ряда жирноароматических углеводов. Так, например, этилбензол при нитровании 12.5% азотной кислотой (уд. в. 1.075) в течение 9—11 час. при 105—108° дает выход фенилнитроэтана 44%. Уменьшение концентрации азотной кислоты до 6.5% (уд. в. 1.036) приводит к снижению выхода фенилнитроэтана до 26%. С другой стороны, опыты Коновалова показали, что азотная кислота очень низких концентраций (0.25—0.14%) еще обладает способностью нитровать этилбензол. Более эффективно, по сравнению с этилбензолом, протекает нитрование пропилбензола: при действии азотной кислоты уд. в. 1.075 при 105° и продолжительности реакции 4—5 час. этот углеводород дает выход фенилнитропропана 74%. Пропилбензол нитруется даже 1%-ной азотной кислотой при 100—105° и продолжительности нагревания 90 час. При нитровании псевдокумола азотной кислотой уд. в. 1.075 при 110° и продолжительности реакции 5 час. получена смесь первичных псевдокумолов или ксиллилнитрометанов следующего состава:



с общим выходом нитропроизводных 33%.

Интересные результаты дали опыты Коновалова по нитрованию алкилбензола⁴ (толуола, *m*- и *p*-ксилолов, мезитилена и третичнобутилтолуола) слабой азотной кислотой уд. в. 1.075 (при объемном отношении азотной кислоты к углеводороду 4:1). Для уменьшения окислительного действия азотной кислоты Коновалов проводил нитрование метилбензолов при температурах около 100°.

Из вышеуказанных углеводов наиболее высокий выход нитропроизводных (около 74%) дал третичнобутилтолуол при проведении реакции в течение 4—5 час. при 105°. При нитровании же *m*-ксилола получен выход нитросоединения 51% (средняя продолжительность реакции 16 час.). *p*-Кси-

лол, мезитилен и толуол нитруются в указанных условиях с меньшими выходами нитропроизводных (около 30%). Для повышения скорости реакции и получения более удовлетворительного выхода фенилнитрометана Коновалов в дальнейшем нитровал толуол азотной кислотой уд. в. 1.2 при продолжительности реакции 48 час. Выход фенилнитрометана при этих условиях достигает 43%.

Коноваловым проводились также опыты по изучению скорости нитрования алкилбензолов азотной кислотой уд. в. 1.075 при проведении реакции в открытых сосудах с обратным холодильником (отношение HNO₃ к углеводороду равно 4:1). Оказалось, что быстрее всех при кипячении с азотной кислотой нитруется мезитилен, за ним следует *n*-ксилол; сравнительно медленно реагируют бутилтолуол и *m*-ксилол и очень медленно толуол.

При нитровании жирной цепи ароматических углеводов во всех вышеуказанных случаях образуются преимущественно моонитропроизводные. Для получения полинитропроизводных необходимо применять концентрированную азотную кислоту и проводить реакцию при охлаждении. Коновалов рекомендует, например, следующий способ проведения реакции для получения с хорошим выходом динитромезитилена: моонитромезитилен (1 часть) вносят понемногу в охлажденную до -10° азотную кислоту уд. в. 1.48 (5 частей); по окончании реакции продукт вливают в ледяную воду. Для синтеза тринитромезитилена обрабатывают динитромезитилен (или моонитромезитилен) большим избытком концентрированной азотной кислоты уд. в. 1.51.

Проведением параллельных опытов также было показано, что нитрование жирноароматических и алифатических углеводов в открытых сосудах дает меньшие выходы нитропроизводных, чем нитрование под давлением (в запаянных трубках), причем в наибольшей степени это различие заметно у алифатических углеводов. С азотной кислотой уд. в. 1.2 нитрование парафинов в открытых сосудах протекает очень слабо; с азотной кислотой уд. в. 1.42 реакция идет

более энергично, но приводит лишь к небольшим выходам нитропроизводных (смеси моно- и динитросоединений). Эти результаты не совпадают с опубликованными ранее данными Уорстолла⁵, который при проведении реакции в открытых сосудах получил сравнительно высокие выходы нитропарафинов, а именно: до 70% из нонана, 55% из октана и 40% из гептана (ошибочность этих результатов признал впоследствии и сам Уорстолл).

Основные выводы, вытекающие из классических работ Коновалова по нитрованию предельных углеводородов в жирной цепи ароматических углеводородов, сводятся к следующему:

1. При действии разбавленной азотной кислоты можно вводить нитрогруппу как в насыщенные алифатические и циклические углеводороды, так и в жирную цепь ароматических углеводородов.

2. Основными факторами, влияющими на скорость реакции нитрования и выход нитросоединений, являются концентрация азотной кислоты, температура реакционной смеси, а также продолжительность процесса, причем степень влияния этих факторов зависит от природы и строения нитруемого углеводорода. Опыты по нитрованию предельных углеводородов и жирной цепи ароматических углеводородов, в общем, показали, что чем слабее азотная кислота, тем труднее протекает образование нитросоединений, т. е. для осуществления реакции требуются более высокая температура и большая продолжительность процесса.

3. Нитрование предельных и жирноароматических углеводородов наиболее благоприятно протекает при применении давления. Нитрование в открытых сосудах приводит к сравнительно более низким выходам нитросоединений (жирноароматические соединения) или же реакция протекает в очень слабой степени (алифатические углеводороды). С другой стороны, при взаимодействии углеводородов с азотной кислотой в запаянных трубках в течение продолжительного времени нитросоединения образуются даже в том случае, если процесс проводится при комнатной температуре.

4. При нитровании углеводов разбавленной азотной кислотой наблюдаются следующие закономерности в зависимости от строения нитруемого углеводорода:

а) Ароматические углеводороды нитруются в ядре значительно труднее, чем предельные углеводороды. Так, например, бензол не нитруется азотной кислотой уд. в. 1.075 при 130°, т. е. в условиях, при которых происходит нитрование парафинов.

б) Циклические предельные углеводороды, содержащие в молекуле третичные водороды, относительно легко нитруются разбавленной азотной кислотой (так, например, нонанафтен нитруется при 120—130° азотной кислотой уд. в. 1.075 с выходом 51%) (незамещенные полиметилены, у которых отсутствует группа $>CH$, по позднейшим данным Марковникова, нитруются значительно труднее).

в) Жирная цепь ароматических углеводов нитруется легче предельных углеводов как при проведении реакции в открытых сосудах, так и под давлением (в запаянных трубках), т. е. соседство ароматического ядра активирует, по видимому, реакцию нитрования жирной цепи.

5. Оптимальные результаты как по выходу, так и по чистоте продуктов получаются при нитровании углеводов азотной кислотой уд. в. 1.075 в запаянных трубках при температурах в интервале 110—140°.

6. Легкость замещения нитрогруппой повышается при переходе от первичного водорода (в группе $-CH_3$) к вторичному (в группе $>CH_2$); еще легче происходит замещение третичного водорода (в группе $>CH-$). С повышением концентрации азотной кислоты наблюдается увеличение образования вторичных и первичных нитросоединений.

7. У алифатических углеводов нормального строения замещение нитрогруппой при нитровании азотной кислотой происходит при втором углероде.

8. Нитрование разбавленной азотной кислотой сопровождается побочными реакциями окисления. Коновалов рассматривает эти реакции как процессы вторичного характера (действие азотной кислоты на первично образовавшиеся

нитросоединения). В подтверждение своего взгляда Коновалов приводит следующие факты:

а) при перегонке α -фенилнитроэтана $C_6H_5CH_2CH_2NO_2$ наблю-



дается превращение его в бензойную кислоту;

б) при уменьшении выхода нитросоединений в связи с повышением температуры реакции, продолжительности нитрования или концентрации азотной кислоты соответственно увеличивается выход тех кислот, которые могут возникнуть из первоначально образующихся нитросоединений. Так, например, при нитровании мезитилена азотной кислотой уд. в. 1.155 при 100° образуется ксиллилнитрометан

$C_6H_3 \begin{cases} (CH_3)_2 \\ CH_2NO_2 \end{cases}$; при продолжительном же кипячении мези-

тилена с азотной кислотой получается главным образом мезитиленовая кислота. Последняя может быть также получена из ксиллилнитрометана при длительном нагревании этого соединения с азотной кислотой уд. в. 1.155. Другим примером может служить образование третично-бутилтолуеновой кислоты при нитровании третичнобутилксилола⁶; эта же кислота получается и при непосредственном действии окислителей на калийную соль первичного нитросоединения третичнобутилксилола.

М. И. Коноваловым⁷ исследовано также нитрование жирноароматических соединений HNO_3 в растворе уксусной кислоты, причем реакция велась при кипячении с обратным холодильником в течение 1,5—2 час. При нитровании этилбензола реакция протекает очень бурно, поэтому реакционную смесь лишь умеренно нагревают до легкого выделения окислов азота. Опыты Коновалова показали, что исследованные им алкилбензолы обладают различной реакционной способностью, причем по легкости вступления в реакцию они располагаются в том же порядке, как и при нитровании их водными растворами азотной кислоты. Труднее всего реагирует третичнобутилбензол, за которым следуют, в по-

рядке повышения легкости нитрования, *o*-ксилол, *n*-ксилол, псевдокумол, этилбензол и диэтилбензол. По мнению Коновалова, уксусная кислота ослабляет действие азотной кислоты на ароматическое ядро, направляя это действие на боковую цепь. Нитрование *m*-ксилола и мезитилена показало, что чем сильнее разбавлена азотная кислота уксусной, тем больше получается первичных и других нитросоединений, замещенных группой NO₂ в боковой цепи. При слабом разведении реакция нитрования направляется главным образом в ядро. Также установлено, что и в присутствии уксусной кислоты (как и в водном растворе) реакция нитрования сопровождается окислительными процессами. Так, например, при нитровании *n*-ксилола и *n*-диэтилбензола в продуктах реакции обнаружена терефталевая кислота.

Нитрование предельных циклических и алифатических углеводов изучалось также В. В. Марковниковым.⁸ При нитровании циклических предельных углеводов им показано, что слабой азотной кислотой нитруются не только соединения, у которых имеются алкилзамещенные метиленовые группы, но и незамещенные полиметилены. В последнем случае, однако, нитрование протекает значительно труднее, вследствие чего требуется применение более концентрированной азотной кислоты. При нитровании гексанафтена по методу Коновалова азотной кислотой уд. в. 1.235 в течение 9,5 часа при 100° получен выход нитрогексанафтена C₆H₁₁NO₂ около 18% взятого в реакцию углеводорода. Одновременно с нитрованием имеют место реакции окисления (в продуктах реакции обнаружено большое количество адипиновой кислоты).

Изучая действие дымящей азотной кислоты уд. в. 1.52 на парафины и нафтенy, В. В. Марковников⁹ установил, что азотная кислота этой концентрации действует медленно на нормальные парафины и очень энергично — на парафины, содержащие группу >СН—. Азотная кислота уд. в. 1.52 реагирует относительно быстро с пента- и гексаметиленом и очень быстро — с замещенными циклическими углеводородами, например с гомологами циклопентана. При обра-

ботке азотной кислотой этой концентрации циклических и алифатических предельных углеводородов получены лишь незначительные количества полинитросоединений, основными же продуктами реакции оказались продукты окисления: CO_2 , летучие жирные кислоты (при нитровании парафинов), двухосновные кислоты (при нитровании парафинов и в большем числе при нитровании полиметиленов).

Марковников показал также, что нитрующая смесь ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) не действует на предельные углеводороды (парафины и нафтенy) при обыкновенной температуре и лишь очень медленно реагирует при нагревании.

Марковников¹⁰ посвятил ряд работ изучению углеводородов, входящих в состав нефти; в этих работах он пользовался реакцией Коновалова как методом исследования, который дает возможность легко идентифицировать отдельные углеводороды, руководствуясь при этом в качестве критерия отмеченной выше различной реакционной способностью этих соединений к замещению нитрогруппой, в зависимости от строения.

С. С. Наметкин¹¹ при исследовании нитрования предельных углеводородов слабой азотной кислотой обратил внимание на значение в этом процессе относительного количества азотной кислоты. Этот факт в отличие от концентрации азотной кислоты и температуры, влияющих на скорость реакции, определяет главным образом направление реакции, т. е. характер образующихся продуктов. Наметкин показал, что подбором соответствующей массы азотной кислоты можно значительно снизить эффект побочных реакций окисления и повысить выход нитросоединений.

Нитруя гексагидропсевдокумол азотной кислотой уд. в. 1.3 в открытых сосудах при переменных отношениях кислоты к углеводороду, Наметкин нашел оптимальные условия реакции для получения с хорошим выходом нитропроизводных гексагидропсевдокумола.

Нитрование производили в соединенной с холодильником эрленмейеровской колбе, которую нагревали на песчаной бане до слабого кипения (для устранения толчков и пере-

гревов в жидкость вносили алюминиевую проволочку). По окончании реакции, которая обычно продолжалась 6 час., верхний слой, содержащий смесь углеводорода и нитропродукта, отделяли от кислотного слоя, промывали последовательно водой, содой и затем снова водой и после сушки над хлористым кальцием подвергали перегонке с дефлегматором.

Опыты по нитрованию гексагидропсевдокумола дали следующие результаты: при отношении углеводорода к азотной кислоте 1:0.75 выход нитропродукта составляет 65%; при увеличении относительного количества азотной кислоты вдвое выход падает до 58—59%; дальнейшее повышение относительного количества азотной кислоты (отношение углеводорода к HNO_3 1:2.5) приводит к понижению выхода до 45—46%.

Для определения относительных количеств образовавшихся при нитровании моно- и полинитросоединений Наметкин, после отгонки невошедшего в реакцию углеводорода, подвергал продукт реакции фракционированной перегонке в вакууме при 40 мм: моонитросоединения при этом давлении перегонялись в интервале 140—145°, полинитропроизводные определялись в остатке.

Сравнение опытов с различной относительной массой азотной кислоты показало, что с увеличением отношения азотной кислоты к углеводороду количество полинитропроизводных повышается и соответственно понижается выход моонитросоединений.

Сопоставление полученных результатов с литературными данными привело Наметкина к следующим выводам:

1. Действие азотной кислоты является смешанным, т. е. наряду с продуктами нитрования образуются продукты окисления.

2. При одной и той же действующей массе азотной кислоты эффективность нитрования не зависит от ее концентрации (при соответствующем подборе температуры и давления). Так, например, с кислотой уд. в. 1.3 (47.5%) в опытах Наметкина получен такой же выход моонитросоединений,

как и в опытах Коновалова в запаянных трубках с кислотой уд. в. 1.075 (13.5%).

3. Скорость реакции нитрования находится в зависимости от трех факторов: температуры, давления и концентрации кислоты, которые в известных пределах не влияют на направление реакции. С повышением температуры и давления реакция ускоряется и тем сильнее, чем крепче кислота. С азотной кислотой уд. в. 1.3 реакция протекает при атмосферном давлении с практической скоростью; при меньшей концентрации (уд. в. 1.075 — 1.055) реакция идет медленно, вследствие чего требуется применение давления.

4. Относительная масса азотной кислоты и продолжительность процесса влияют главным образом на направление реакции, т. е. на характер получающихся продуктов. При продолжительном кипячении с большим избытком азотной кислоты реакция приводит к преобладанию продуктов окисления. С уменьшением относительной массы азотной кислоты и продолжительности нагревания выход нитропродуктов повышается.

Исходя из найденной им зависимости течения реакции нитрования предельных углеводородов от вышеуказанных факторов, Наметкин в дальнейшем успешно осуществил нитрование гексаметилен (гексанафтена). * При проведении реакции под давлением посредством кипячения в грушевидной запаянной колбе равных объемов углеводорода и азотной кислоты уд. в. 1.3 Наметкин получил выход нитрогексаметилен 58.6% от теоретического.

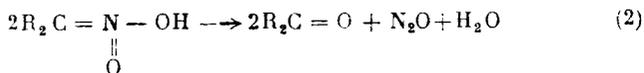
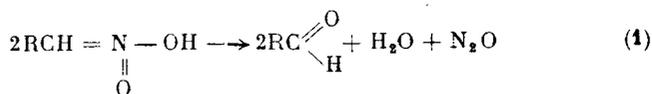
Наметкин проводил также нитрование синтетического гексаметилен, приготовленного гидрированием из бензола, нагревая его с азотной кислотой уд. в. 1.2 при 105—110° под давлением (в запаянных трубках). Опыты показали, что при увеличении относительной массы азотной кислоты в 4 раза (в первой серии опытов отношение азотной кислоты к углеводороду составляло 1.5:1, во второй — 6:1) выход нитро-

* Гексанафтен представляет собой основную часть фракции кавказской нефти с т. кип. 80—82°.

производных падает с 49 до 36%, причем соответственно повышается выход продуктов окисления (органических кислот).

Для выяснения правильности допущения, высказанного еще Коноваловым, что окисление является процессом вторичного характера, Наметкин изучил действие окислителей, в частности азотной кислоты, на продукт вышеописанной реакции — нитрогексаметилен. Оказалось, что при действии азотной кислоты уд. в. 1.3 на нитрогексаметилен реакция протекает довольно медленно, причем выход адипиновой кислоты получается в 2 раза меньше, чем при непосредственном действии азотной кислоты на гексаметилен. С другой стороны, если вносить в кипящую азотную кислоту нитрогексаметилен в слабощелочном растворе, в котором это соединение находится в виде соли соответствующей аци-формы (изонитросоединения), реакция протекает очень быстро, приводя к выходу адипиновой кислоты 83.3%. Из этих фактов Наметкин делает вывод, что окислению подвергается не нитрогексаметилен, а его продукт превращения — изонитрогексаметилен, который является очень нестойким соединением.

Окисление нитропроизводного в виде аци-формы (изонитросоединения) в органическую кислоту происходит, по видимому, через промежуточное образование альдегида (если лабильная форма соответствует первичному нитропроизводному): или кетона (в случае вторичного нитросоединения):



По представлению Наметкина, при действии азотной кислоты на предельные углеводороды в первой фазе образуются изонитросоединения, являющиеся нестойкими в кислой среде и при высоких температурах. Эти изонитросоединения либо переходят в стабильную форму нитросоединений, либо через

азотной кислоты уд. в. 1.5 и 29.3 мл ледяной уксусной кислоты нагревали в течение 24 час., причем получен фенилнитрометан с выходом 14.5%.

Опыты при атмосферном давлении проводили следующим образом: смесь из 150 мл (130 г) толуола, 120 мл азотной кислоты уд. в. 1.5 и 480 мл ледяной уксусной кислоты нагревали в колбе с обратным холодильником на масляной бане до 110° в течение 3.5 часа. При этих условиях, которые на основании предварительных исследований оказались оптимальными, выход фенилнитрометана составлял 14%. Одновременно происходит также нитрование ядра (выход нитротолуолов 24%) и образование продуктов окисления (выход бензойной кислоты 31.5%).

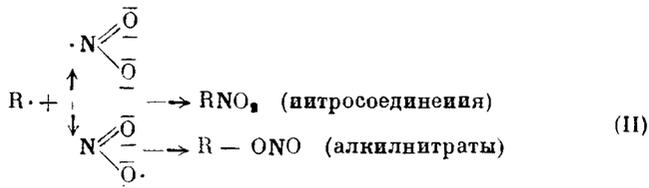
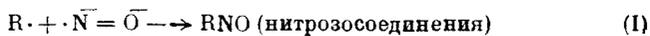
Обработка продуктов реакции производилась Шорыгиным и Соколовой по следующему способу. Выделившийся при вливании реакционной смеси в воду маслянистый слой взбалтывали с 5%-ной содой для извлечения бензойной кислоты. Оставшееся масло, содержавшее фенилнитрометан и нитротолуолы, перегоняли с водяными парами. Перегонное масло обрабатывали 20%-ным раствором NaOH для извлечения фенилнитрометана, после чего оно подвергалось перегонке, причем сначала переходил толуол (109—111°), а затем *o*- и *m*-нитротолуолы (217—238°). Из щелочного раствора фенилнитрометан выделяли при подкислении 20%-ным раствором соляной кислоты.

А. И. Титов^{14,15} предполагает, что основными агентами, нитрующими жирную цепь ароматических углеводов при действии азотной кислоты, являются окислы азота (NO₂ и NO), находящиеся в сфере реакции. Значение азотной кислоты сводится лишь к регенерации двуокиси азота и повышению ее концентрации посредством окисления низших окислов азота, образующихся во время реакции.

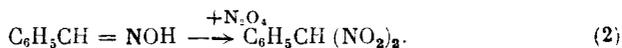
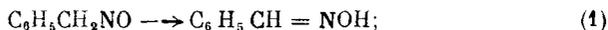
В начальной фазе нитрования под влиянием нитрующего агента происходит первичный распад углеводов с образованием свободных радикалов



Свободные радикалы далее реагируют с радикалоподобными молекулами окиси азота и двуокиси азота:



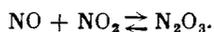
Образующиеся по схеме (I) нитрозосоединения дают в дальнейшем динитропроизводные, причем реакция проходит через промежуточную стадию превращения нитрозосоединений в оксиды:



Опыты Титова показали, что при нитровании жирной цепи ароматических углеводородов в зависимости от условий реакция приводит к преимущественному образованию либо ω -мононитросоединений, либо ω -динитросоединений. При низких температурах получаются главным образом динитропроизводные. Например, смесь из 100 мл азотной кислоты уд. в. 1.42, содержащей 0.3 г двуокиси азота, и 1 л толуола оставляли стоять в неплотно закрытой колбе при температуре около 25° на 20 дней. При этих условиях основным продуктом реакции оказался фенилдинитрометан. Повышение температуры до 50° приводит к увеличению выхода фенилнитрометана и к понижению выхода фенилдинитрометана. При температурах около 100° из продуктов нитрования боковой цепи образуется лишь фенилнитрометан. Например, к 500 мл толуола при нагревании в колбе с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 2.5 часа прибавляли 300 мл азотной кислоты уд. в. 1.38. В результате реакции получен фенилнитрометан с выходом 52% наряду с продуктами окисления бензойной кислотой (выход 24.5%) и бензальдегидом (выход 3%).

Понижение выхода фенилдинитрометана с повышением температуры объясняется, по Титову, понижением растворимости окиси азота, необходимой для образования нитрозосоединений, и повышением диссоциации N_2O_4 , превращающей оксими в динитропроизводные (см. выше схему образования последних).

Другим фактором, влияющим отрицательно на выход фенилдинитрометана, является высокая концентрация NO_2 , которая приводит к уменьшению возможности столкновения свободных радикалов с NO и к понижению концентрации последней вследствие сдвига равновесия слева направо в уравнении



С другой стороны, повышение концентрации окиси азота, например, при специальном насыщении ею реакционной смеси приводит к повышению выхода фенилдинитрометана.

Образование ω -мононитросоединений происходит при действии мономерной молекулы NO_2 (при применении большого избытка нитруемого углеводорода NO_2 растворяется в последнем). В начальной стадии нитрования присутствуют лишь незначительные количества двуокиси азота, растворенные в азотной кислоте (для повышения этой начальной концентрации Титов добавлял обычно к реакционной смеси триоксиметилен, который при взаимодействии с азотной кислотой легко образует NO_2).

Приводим описание некоторых опытов Титова по нитрованию толуола на фенилнитрометан, давших хорошие результаты.

В реакционную колбу загружали толуол, 0.5 г триоксиметилена и буферную смесь из 8 г азотной кислоты уд. в. 1.38 и 40 г 50%-ной серной кислоты. Затем при нагревании на водяной бане в течение 3.5 часа в неорганическую фазу приливали из капельной воронки 50 мл азотной кислоты уд. в. 1.5. Таким образом, крепкая азотная кислота не соприкасалась с толуолом, чем устранялась возможность нитрования ядра.

В этих опытах при варьировании количественного отношения толуола к азотной кислоте оптимальные результаты (выход 54.6%) получены при отношении: 1750 мл толуола на 50 мл азотной кислоты.

Обработка продуктов реакции по окончании опыта производилась следующим образом. После промывки водой углеводородный слой энергично размешивали 4 часа с 200 мл 20%-ного раствора бикарбоната калия, причем в течение второго и третьего часа дополнительно прибавлено 50 мл 50%-ного раствора поташа. Выпавшую при этой операции калиевую соль фенилдинитрометана отсасывали и затем промывали водой, спиртом и эфиром. Из раствора оставшийся фенилдинитрометан выделяли бромом в виде фенилдинитробромметана. После отделения последнего выделяли из маточного раствора бензойную кислоту.

Для извлечения фенилнитрометана реакцию массу размешивали 4 часа со 100 мл 10%-ной щелочи.

За последние 10—12 лет опубликован ряд работ, в которых приведены данные о нитровании предельных углеводородов азотной кислотой по так называемому парофазному методу. Особенностью этого метода, который осуществляется при атмосферном давлении, являются высокие температуры реакции, значительно превышающие температуры нитрования по методу Коновалова.

Эта особенность парофазного метода придает ему своеобразный характер, так как в этих условиях наряду с нитрованием парафинов происходит пиролиз последних (или свободных радикалов, см. ниже) с образованием соединений (или радикалов) меньшего молекулярного веса, которые, подвергаясь нитрованию, дают нитропродукты с меньшим числом атомов углерода, чем в исходном парафине.

Кроме смеси нитропроизводных с различным числом атомов углерода, при нитровании по парофазному методу образуются также продукты окисления.

В работе Гесса, Годжа и Вандербильта¹⁶ мы находим данные по нитрованию этана, пропана, нормального бутана

и изобутана. Синтез соответствующих нитропарафинов осуществлялся этими химиками посредством пропускания паров углеводорода через азотную кислоту со скоростью 150 л/час (молярное отношение углеводорода к азотной кислоте 2:1); образовавшаяся таким образом смесь поступала далее в реактор, который нагревали на нитрит-нитратной бане до 420° (реактор представлял собой стеклянную трубку диаметром 10 мм). При нитровании этана получены в качестве продуктов реакции нитрометан и нитроэтан; нитрование пропана дало уже 4 продукта: нитрометан, нитроэтан и в преобладающем количестве (65% общего выхода нитропарафинов) 1- и 2-нитропропаны. При нитровании бутана основными продуктами реакции оказались 1- и 2-нитробутаны (77% общего выхода нитропарафинов); кроме того, получены 1-нитропропан, нитроэтан и нитрометан, образовавшиеся в результате нитрования продуктов пиролиза.

Нитрование изобутана привело к следующим результатам: из двух образовавшихся нитропроизводных, соответствующих по числу атомов углерода нитруемому парафину, первичный 1-нитроизобутан получен с выходом 65% общего выхода нитропроизводных, третичный же 2-нитроизобутан — с выходом всего 7%; кроме того, в продуктах реакции обнаружены 2-нитропропан (выход 20%) и нитрометан.

При нитровании изобутана по методу Коновалова при 150° эти же химики получили в качестве единственного продукта реакции кристаллический 2-нитроизобутан, который при нитровании по парофазному методу, как мы видели выше, образуется всего с выходом 7%. Сравнение этих двух методов наглядно указывает на особенности парофазного нитрования: благодаря высоким температурам последнего реакция становится менее селективной и дает изомеры, из которых первичный, полученный со значительно большим выходом, чем третичный, является, повидимому, более устойчивым в условиях реакции. Высокие температуры приводят также к образованию, вследствие пиролитических реакций, нитросоединений с меньшим числом атомов углерода, чем в нитруемом парафине, что было уже отмечено.

Гесс и Паттерсон¹⁷ исследовали реакцию нитрования нормального пентана. Пары пентана поступали со скоростью 260 мл/час в реактор, где их смешивали с парами азотной кислоты, которую пропускали со скоростью 70 мл/час (молярное отношение пентана к азотной кислоте 2.3:1). Нитрование производили при 400°. В результате нитрования получены следующие продукты: 1-, 2-, 3-нитропентаны (с выходом 65% от общего количества нитропарафинов), 1-нитробутан, 1-нитропропан, нитроэтан и нитрометан. Общий выход нитропарафинов по азотной кислоте, вступившей в реакцию, составлял 31%.

Сейгль и Гесс¹⁸ разработали метод парофазного нитрования изопентана. При молярном отношении углеводородов к кислоте 1.7:1 и температуре нитрования 420° авторы получили 9 нитропарафинов: 3-метил-1-нитробутан, 2-метил-1-нитробутан, 3-метил-2-нитробутан, 2-метил-2-нитробутан, 2-нитробутан, 2-метил-1-нитропропан, 2-нитропропан, нитроэтан и нитрометан. При 380° получены те же продукты, но с меньшими выходами.

Из работ, относящихся к нитрованию парафинов в газовой фазе, отметим еще работу Данцига и Гесса¹⁹ по изучению реакции нитрования 2,3-диметилбутана. Эти химики поставили себе задачей выяснить на примере 2,3-диметилбутана, происходит ли в условиях парофазного нитрования образование динитропарафинов (наряду с моонитропарафинами), как это имеет место при проведении реакции по методу Коновалова (М. И. Коновалов²⁰ при нитровании 2,3-диметилбутана в запаянной трубке при 125° получил кроме 2,3-диметил-2-нитробутана также 2,3-диметил-2,3-динитробутан, образование которого может быть объяснено замещением нитрогруппами третичных водородов при втором и третьем атомах углерода).

Опыты Данцига и Гесса проводились при температуре 400—430° и молярном отношении углеводорода к азотной кислоте, равном 1.58:1. Найдено, что оптимальная конверсия 2,3-диметилбутана и нитропарафины происходит при 410° и продолжительности контакта 1—2 сек. При дальнейшем

повышении температуры конверсия уменьшается, причем наблюдается образование побочных продуктов окисления, выход которых достигает наибольшей величины при 430°. При 408° конверсия по азотной кислоте, вступившей в реакцию, составляет 17.5%.

В отличие от нитрования по методу Коновалова, динитропарафины в опытах Данцига и Гесса не обнаружены. Получены лишь мононитропарафины (2,3-диметил-1-нитробутан, 2,3-диметил-2-нитробутан, 3-метил-2-нитробутан, 2-нитропропан и нитрометан) наряду с продуктами окисления (кетоны) и крекинга (2,3-диметил-1-бутен и 2,3-диметил-2-бутен).

Обзор экспериментальных данных по нитрованию парафинов в газовой фазе, о которых имеются сообщения в литературе, приводит к следующим выводам об особенностях парофазного метода:

1. Нитрование в газовой фазе осуществляется при обычном давлении и высоких температурах от 250 до 600°; в большинстве случаев синтез нитропарафинов проводят при 400—450°, которые являются, повидимому, оптимальными.

2. В отличие от нитрования по методу Коновалова, которое дает один или два продукта реакции, нитрование по парофазному методу приводит к образованию ряда изомерных нитросоединений (при высоких температурах реакция становится менее селективной).

3. Нитрование в газовой фазе наряду с нитропроизводными, соответствующими нитруемому углеводороду, дает в качестве продуктов реакции ряд нитропарафинов с меньшим числом атомов углерода, чем в исходном парафине.

Для объяснения этого факта допускают образование из парафинов свободных радикалов, которые, подвергаясь дальнейшему пиролизу, дают радикалы с меньшим молекулярным весом; продукты пиролиза, присоединяя группу NO₂, образуют нитропарафины с различным числом атомов углерода. При повышении температуры относительный выход нитропарафинов, появляющихся в результате нитрования продуктов пиролиза, повышается.

4. При парофазном нитровании образуются исключительно моонитропарафины, причем по выходу преобладают первичные нитропроизводные. С повышением температуры выход первичных нитросоединений повышается, а вторичных и третичных — понижается. Из этих данных можно сделать следующие выводы: а) полинитропарафины легко подвергаются пиролизу, вследствие чего они не могут существовать при высоких температурах парофазного нитрования; б) из моонитропарафинов наиболее устойчивыми являются первичные нитропроизводные.

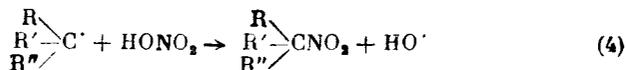
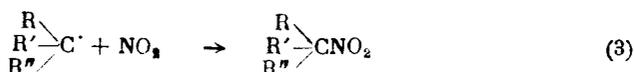
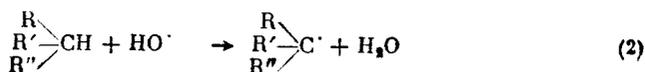
5. Конверсия (количество образовавшихся нитропарафинов по отношению к азотной кислоте, пропущенной через реактор) является постоянной в довольно широких температурных пределах при соответствующем подборе времени контакта. При одинаковом же времени контакта кривая конверсии по отношению к температурам проходит через оптимум; при температурах ниже оптимальной нитрование является неполным, а при более высоких температурах происходит пиролиз нитропарафинов.

6. Реакция нитрования сопровождается процессами окисления парафинов и их нитропроизводных, в результате которых получаются спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, а также CO и CO_2 . Оптимальное использование азотной кислоты при синтезе нитропарафинов достигает 40%. Посредством регенерации окислов азота, образующихся при реакциях окисления, выход нитропарафинов по азотной кислоте может быть повышен (на больших установках промышленного синтеза нитропарафинов, где производится регенерация окислов азота до азотной кислоты, выход нитропарафинов составляет 90 молей на 100 молей азотной кислоты).

7. Из парафинов наиболее трудно нитруется метан, который при более высоких температурах и большем времени контакта дает меньшую конверсию в нитропроизводные сравнительно с другими гомологами (при 450° и времени контакта 0.42 сек. выход нитрометана составляет 15%). Далее, до пропана включительно, наблюдается последовательное повышение легкости нитрования. Однако углеводо-

роды, следующие за пропаном, не обнаруживают при нитровании заметных различий в реакционной способности.

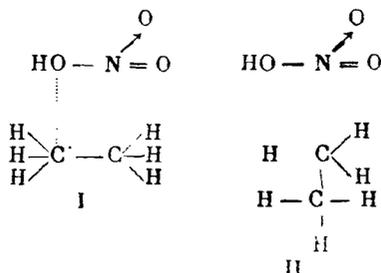
8. Механизм реакции нитрования в газовой фазе недостаточно изучен. По представлению Мак-Клирли и Дегеринга,²¹ сначала происходит расщепление азотной кислоты на двуокись азота и радикал OH[·] [уравнение (1)]; при действии последнего на углеводороды образуются свободные радикалы [уравнение (2)], которые реагируют с NO₂ [или азотной кислотой] [уравнения (3) и (4)]



Таким путем возникают нитросоединения с числом атомов углерода, соответствующим нитруемому парафину. Для объяснения образования нитросоединений с меньшим числом атомов углерода Мак-Клирли и Дегеринг допускают дальнейшее расщепление радикалов под влиянием высоких температур и последующее нитрование продуктов пиролиза двуокисью азота или азотной кислотой.

Другая теория, автором которой является Эвель,²² основана на предположении, что углеводороды, соединяясь с азотной кислотой, образуют промежуточные комплексы двух видов. Последующее расщепление комплексов первого вида дает в качестве продуктов реакции спирты и нитропарафины с меньшим числом атомов углерода, чем в нитруемом соединении; расщепление комплексов второго вида приводит к образованию воды и нитропарафинов, соответствующих исходному углеводороду. Например, нитрование этана прохо-

дит, по представлению Эвеля, через образование следующих промежуточных комплексов:



При дальнейшем течении реакции первый комплекс распадается на нитрометан и метанол, а второй — на нитроэтан и воду.

Подтверждение теории комплексов мы находим в работе Бертона,²³ который показал, что при нитровании оптически активного 3-метилгексана образуется также оптически активный 2-нитробутан.

Нитрование в газовой фазе, как мы указывали, обычно осуществляется при атмосферном давлении. В некоторых случаях, однако, для повышения эффективности реакции применяют нитрование под давлением. Гесс, Гибшман и Пирсон²⁴ при нитровании этана под давлением 7 атм. получили нитропарафины с выходом 33% при одном проходе через реакционную камеру (при атмосферном давлении конверсия составляет 9%).

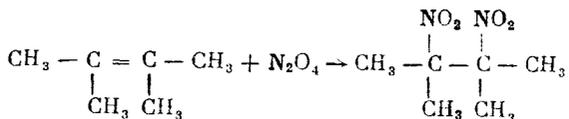
В патентной литературе последнего времени имеются сообщения о проведении нитрования азотной кислотой в газовой фазе в присутствии катализаторов. Норман Леви²⁵ пропустил смесь парафинов с азотной кислотой при 300—450° через реакционную камеру с катализатором, состоявшим из соединений мышьяка или сурьмы, смешанных с силикатами. Оптимальная конверсия получена при отношении парафинов к азотной кислоте 0.5 : 1 и времени контакта 1—5 сек.

Необходимо отметить, что синтез ряда низших нитропарафинов по парофазному методу в настоящее время осуществлен в промышленном масштабе.

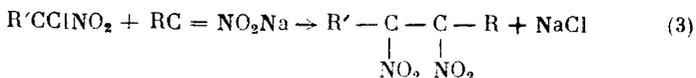
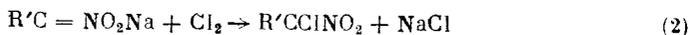
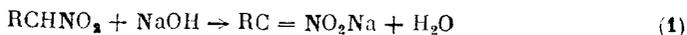
ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИНИТРОПАРАФИНОВ

В отличие от мононитропарафинов в настоящее время не существует разработанных методов получения полинитропарафинов прямым нитрованием азотной кислотой. Поэтому мы считаем необходимым дать краткий обзор специальных методов получения чистых препаратов полинитропарафинов, не содержащих примесей мононитросоединений.

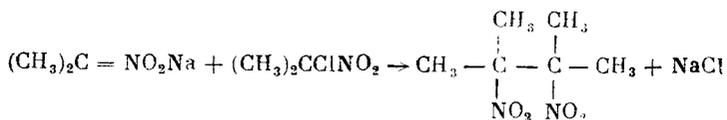
Олефины при действии N₂O₄ присоединяют группы NO₂ с образованием полинитропарафинов. Например, 2,3-диметил-2-бутен, реагируя с N₂O₄, дает 2,3-диметил-2,3-динитробутан



По разработанному Сейглем и Гессом²⁶ методу, динитропарафины могут быть получены из вторичных нитропарафинов при последовательной обработке их основанием и галоидом. Сущность метода состоит в конденсации натриевых солей аци-формы нитропарафинов с продуктом взаимодействия этих солей с галоидом, причем выделяется натриевая соль последнего

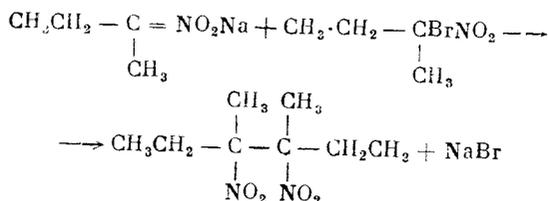


Например, натриевая соль аци-формы нитропропана (CH₃)₂C=NO₂Na при нагревании в течение 7 час. с (CH₃)₂CClNO₂ дает 2,3-диметил-2,3-динитробутан (выход 9%)



Реакция протекает более эффективно, если вместо хлоропроизводного действовать на натриевую соль аци-формы бромпроизводным (выход динитропарафина 29⁰/₁₀); еще лучшие

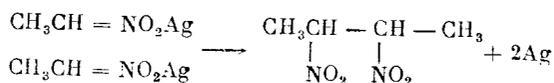
результаты получают при взаимодействии $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{NO}_2\text{Na}$ с иодопроизводным $(\text{CH}_3)_2\text{CINO}_2$ (выход 43%). Подобным же образом из натриевой соли аци-формы нитробутана $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{C} = \text{NO}_2\text{Na}$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{CBrNO}_2$ получен 3,4-диметил-3,4-динитрогексан с выходом 16%



Натриевая соль нитроциклогексана при нагревании (с обратным холодильником) в течение 3 час. в растворе 80%-ного спирта с $(\text{CH}_3)_2\text{CBrNO}_2$ дает 1-нитро-1 (2-нитроизо-пропил)-циклогексан с выходом 19%.

Первичные нитросоединения не дают этой реакции.

Анджели и Алессанри²⁷ нашли, что серебряная соль нитроэтана имеет свойство самопроизвольно разлагаться с последующей конденсацией продуктов распада в 2,3-динитробутан



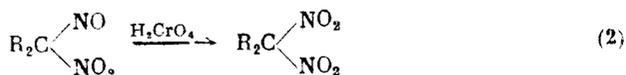
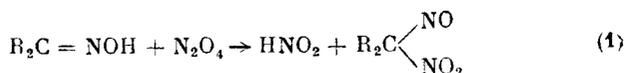
Этот синтез, повидимому, имеет общий характер и может служить для перехода от моно- к полинитропарафинам. Например, из серебряных солей нитропентана и фенилнитрометана получают соответственно 5,6-динитродекан и 1,2-динитро-1,2-дифенилэтан.

Динитропарафины могут быть синтезированы и электрохимическим путем, а именно: электролизом солей аци-нитропарафинов^{28,29}



Синтез динитропарафинов, у которых обе нитрогруппы находятся при одном и том же атоме углерода, может быть осуществлен по методу, который заключается в окислении

псевдонитролов $R_2C(NO)(NO_2)$ хромовой кислотой; псевдонитролы получают действием на оксимы N_2O_4 ³⁰



Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. И. Коновалов. ЖРХО 25, 389 (1893).
2. М. И. Коновалов. ЖРХО 25, 472 (1893).
3. М. И. Коновалов. ЖРХО 25, 509 (1893).
4. М. И. Коновалов. ЖРХО 31, 255 (1899).
5. Worstell. Am. Ch. J. 202, 664 (1898).
6. М. И. Коновалов. ЖРХО 36, 232 (1904).
7. М. И. Коновалов, X. Гуревич. ЖРХО 37, 537 (1905).
8. В. В. Марковников. Ann. 302, 15 (1898).
9. В. В. Марковников. ЖРХО 31, 47, 530 (1899); 32, 1441 (1900); 35, 1033 (1903).
10. В. В. Марковников. ЖРХО 20, 118 (1888); 27, 174 (1895); 28, 125 (1896); 30, 151, 186 (1898); 31, 215 (1899); 32, 302 (1900).
11. С. С. Наметкин. ЖРХО 40, 184, 1570 (1908).
12. М. И. Коновалов. ЖРХО 38, 134 (1906).
13. П. П. Шорыгин, А. М. Соколова. ЖРХО 62, 673 (1930).
14. А. И. Титов. ЖОХ 7, 1695 (1937).
15. А. И. Титов. ЖОХ 465, 473, 534 (1948).
16. Hass, Hodge, Vanderbilt. Ind. Eng. Chem. 28, 341 (1936).
17. Hass, Patterson. Ind. Eng. Chem. 30, 67 (1938).
18. Seigle, Hass. Ind. Eng. Chem. 31, 648 (1939).
19. Danzig. Hass. J. Am. Chem. Soc. 66, 2017 (1944).
20. М. И. Коновалов. ЖРХО 37, 1119 (1905).
21. Mc-Clearly, Degering. Ind. Eng. Chem. 30, 64 (1938).
22. Ewell. Ber. 35, 3554 (1902); 41, 2219 (1908).
23. Burton, Thesis. Revue University.
24. H. Hass, H. Hibshman, E. Pierson. Ing. Eng. Chem. 32, 427 (1940).
25. Norman Levy. Amer. пат. 2394315 (5 / II 1946); С. А. 40. 2454 (1946).
26. Seigle, Hass. J. Org. Chem. 5, 100 (1940).
27. A. Angeli, Z. Alessandri. Atti acad. Linc. 19, 1, 784; С. А., 2634 (1910).
28. Seigle. Thesis Revue University; Amer. пат. USP 2181531 (1939).
29. Н. Д. Зелинский. ЖРХО 26, 610 (1894).
30. Born. Ber. 29, 9 (1896).

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

НИТРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ОКИСЛАМИ АЗОТА

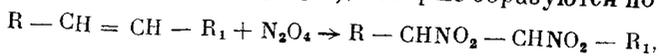
А. НИТРОВАНИЕ ОКИСЛАМИ АЗОТА БЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ

Метод нитрования окислами азота, который начал разрабатываться еще с 70-х годов прошлого столетия, приобрел актуальное значение лишь с 1910—1915 гг. в связи с освоением химической промышленностью синтетических методов получения азотной кислоты из атмосферного азота через окислы азота. Начиная с этого периода, проблема использования окислов азота (нитрозных газов) для нитрования органических соединений привлекает усиленное внимание исследователей, которые посвящают ей значительное число работ. Это объясняется главным образом тем обстоятельством, что метод нитрования окислами азота обладает определенным техническим преимуществом перед обычно принятыми методами нитрования азотной кислотой и нитрующими смесями, так как при его применении устраняется необходимость в переработке окислов азота в азотную кислоту (как известно, синтез азотной кислоты из окислов азота представляет собой довольно сложный процесс и состоит в окислении кислородом низших окислов азота до азотного ангидрида в присутствии воды и получении, таким образом, слабой азотной кислоты, которая затем концентрируется при помощи H_2SO_4).

Из работ, посвященных нитрованию органических соединений окислами азота, необходимо прежде всего отметить

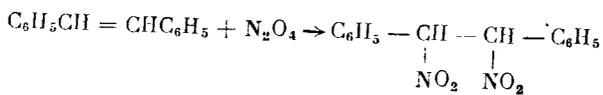
работы по получению нитросоединений из непредельных соединений жирного ряда.

Виланд^{1,2} исследовал реакцию взаимодействия алифатических непредельных соединений с N_2O_4 и нитрозными газами. * Им найдено, что продуктами этой реакции являются динитросоединения (динитр jury), которые образуются по схеме

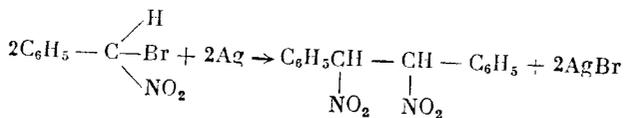


где R и R_1 представляют собой остатки насыщенного углеводорода. Подобные динитросоединения получают и при нитровании N_2O_4 смешанных жирноароматических непредельных углеводородов, имеющих общую формулу: $C_6H_5 - CH = CH - R$, а также соединений общей формулы $Ag - CH = CH - Ag$.

Так, например, стильбен при действии N_2O_4 дает дифенилдинитроэтан



Строение этого динитросоединения доказано (Виландом) синтезом его из фенилбромнитрометана при взаимодействии последнего с серебром

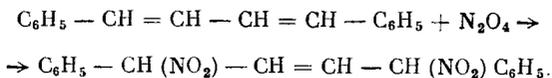


Продукт взаимодействия стильбена с N_2O_4 оказался идентичным дифенилдинитроэтану, полученному из фенилбромнитрометана. Виланд исследовал также реакцию нитрования N_2O_4 непредельных углеводородов с сопряженными двойными связями следующего строения:



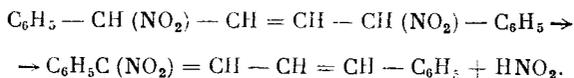
* Виланд рассматривает нитрозные газы, как смесь N_2O_3 и N_2O_4 ; активную роль в этой смеси играют, по его мнению, свободные радикалы NO и NO_2 .

При обработке суспензии 1,4-дифенилбутадиена в абсолютном эфире раствором N_2O_4 в смеси эфира с газOLIном при охлаждении Виланд получил 1,4-дифенил-1,4-динитробутен-2

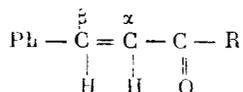


Таким образом, у 1,4-дифенилбутадиена присоединение нитро-группы происходит не к двум соседним атомам углерода (в положениях 1,2), а к двум крайним атомам системы сопряженных связей (1,4), что согласуется с правилом Тиле.

При действии спиртовой щелочи дифенилдинитробутен отщепляет молекулу HNO_2 и дает 1,4-дифенил-1-нитробутадиен

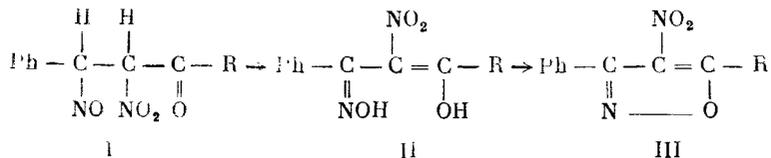


Далее Виланд показал, что при действии нитрозных газов на непредельные соединения, содержащие карбонильную группу и имеющие общую формулу

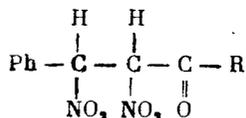


получаются 3 типа соединений:

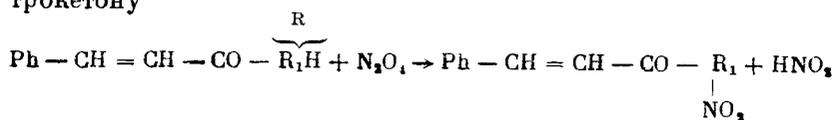
1) нитрогруппа присоединяется к атому углерода α , а нитрозогруппа — к атому углерода β (I), при дальнейшем течении реакции в результате внутримолекулярных перегруппировок соединение I переходит в оксим (II), последний легко теряет воду и дает азоксазол (III)



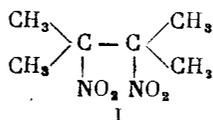
2) нитрогруппы присоединяются по месту двойной связи к атомам углерода α и β , образуя динитросоединение



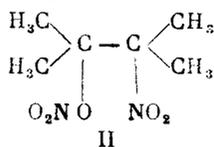
3) происходит прямое нитрование в радикале, связанном с кетогруппой (R), которое приводит к ненасыщенному нитрокетону



Изучением реакции нитрования непредельных соединений окислами азота занимались также Н. Демьянов и К. Сидоренко.^{3,4} При нитровании тетраметилэтилена эфирным раствором окислов азота, полученных при действии азотной кислоты на As_2O_3 , до остающегося небольшого избытка углеводорода, эти химики получили динитросоединение состава

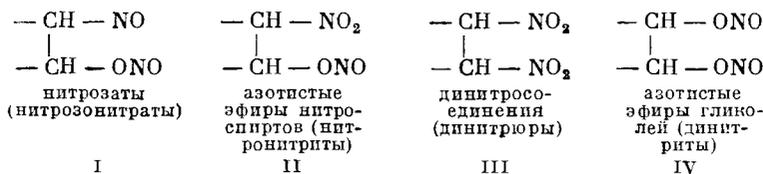


и продукт с эмпирической формулой $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$ (II), имевший т. пл. $101 - 104^\circ$. Строение динитросоединения (I) доказано восстановлением его в диамин; второй продукт реакции (II) давал при восстановлении смесь диамина и оксамина, на основании чего Демьянов и Сидоренко приписывают ему следующее строение:



Этими же исследователями, при применении в качестве нитрующих агентов N_2O_3 , N_2O_4 и N_2O_5 , получены продукты присоединения NO_2 к изобутилену, гексилену, диаллилу и другим непредельным углеводородам жирного ряда.

Шааршмидт и Гофмейер^{5,6} нашли, что при действии жидкой N_2O_4 на непредельные углеводороды получается смесь продуктов различного характера, причем состав этой смеси в каждом отдельном случае зависит от природы данного олефина и температурных условий проведения реакции. По представлению этих химиков, в результате присоединения N_2O_4 к олефинам возможно образование следующих четырех типов соединений:



Из этих соединений устойчивым является лишь динитриур (III), у которого оба атома азота непосредственно связаны с атомами углерода; соединения же остальных типов (I), (II), (IV) легко подвергаются превращениям и дают другие продукты реакции.

Соединение типа I (нитрозонитрат) (аналогично отщеплению HCl у продуктов присоединения хлора) отщепляет HNO_3 ; последняя окисляет образовавшийся нитроолефин. Соединение типа II (нитронитрит) может распадаться на нитроолефин и азотистую кислоту, которая далее разлагается по уравнению $3HNO_2 = HNO_3 + H_2O + 2NO$; азотистая кислота и, вероятнее, азотная, полученная по вышеуказанному уравнению, действуют на нитроолефин, окисляя последний. Динитрит (IV) легко отщепляет азотистую кислоту с одновременным образованием весьма нестойкого олефиннитрита.

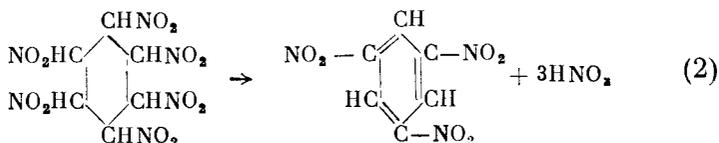
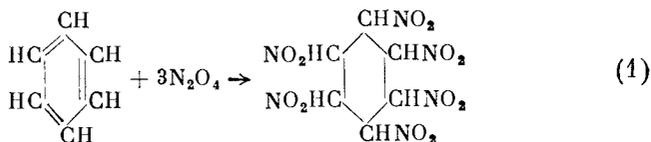
Нитрование ароматических соединений окислами азота изучается сравнительно давно. Еще в 1871 г. Газенбах⁷ нашел, что при взаимодействии N_2O_4 с бензолом в течение 7 дней при комнатной температуре образуется нитробензол наряду со щавелевой кислотой. Лидс⁸ насыщал двуокисью азота бензол в течение многих дней на холоду; при этом получены нитробензол, щавелевая и пикриновая кислоты.

При действии же NO_2 на кипящий бензол, кроме вышеуказанных продуктов, образуются еще два соединения, из которых Лидсом идентифицировано только одно (монооксипроизводное $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ с т. пл. 205°). Этот же химик нитровал двуокисью азота толуол, ксилол, цимол, нафталин, антрацен и фенол. При насыщении толуола двуокисью азота на холоду в течение 3 мес. получены *o*-нитротолуол и ряд продуктов окисления: динитроорцин $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2$ (игльчатые кристаллы с т. пл. 110°), щавелевая и диоксибензойная кислоты. При проведении реакции аналогично нитрованию толуола ксилол дает *o*-нитроксилол и продукты окисления: щавелевую, *p*-толуиловую и фталевую кислоты, а цимол дает α -нитроцимол, щавелевую и *p*-толуиловую кислоты. При нитровании нафталина двуокисью азота получены: мононитронафталин, α , *p*-динитронафталин, тетраоксинафталин и нафтодихинон $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_4$. Фенол, который нитруется очень легко, дает пикриновую кислоту. При насыщении двуокисью азота раствора антрацена в ледяной уксусной кислоте в качестве единственного продукта реакции образуется антрахинон с выходом 58 г при загрузке антрацена 50 г.

Нитрование антрацена двуокисью азота исследовано также Либерманом и Линдеманом⁹ и Мейзенгеймером,¹⁰ которые, в отличие от Лидса, получили при этой реакции нитросоединения. Либерман и Линдеман пропускали двуокись азота медленной струей в антрацен, смешанный с 4 частями ледяной уксусной кислоты, причем температура реакции поддерживалась не выше $10-15^\circ$. Полученное нитросоединение отделялось от избыточного антрацена посредством обработки кипящим бензолом, в котором это соединение нерастворимо (в раствор переходил только антрацен). Мейзенгеймер получил нитроантрацен при действии жидкой N_2O_4 на антрацен, смешанный с хлороформом.

Виланд¹¹ нитровал двуокисью азота ароматические углеводороды, фенолы и амины. Нитрование бензола, которое проводилось в запаянных трубках при 80° , дало лишь небольшой выход нитробензола. При применении равномолекулярных количеств бензола и NO_2 получены наряду с про-

дуктами окисления (CO₂, щавелевая кислота и др.) главным образом 1, 3, 5-тринитробензол и пикриновая кислота, причем часть бензола осталась без изменения. Опыты по нитрованию нитробензола показали, что последний не нитруется при проведении реакции аналогично нитрованию бензола. Анализируя эти результаты, Виланд приходит к выводу, что нитрование бензола не является ступенчатой реакцией, т. е. бензол сразу присоединяет 6 частиц NO₂, аналогично хлору и бромю на солнечном свете, с образованием гексанитроциклогексана; последний распадается далее на тринитробензол и 3 молекулы азотистой кислоты

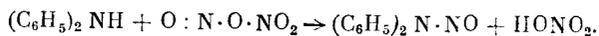


Нитрование нафталина в растворе эфира на холоду приводит лишь к небольшому выходу нитросоединений, в то время как без применения растворителя реакция протекает энергично с образованием α-нитронафталина.

Фенолы легко реагируют с NO₂ со значительно лучшими выходами, чем при нитровании азотной кислотой. Для нитрования этих соединений Виланд применял растворы двуокиси азота в смесях бензола с петролевым эфиром или газOLIном и проводил реакцию при хорошем охлаждении и сильном размешивании. Им получены следующие результаты: фенол дает в качестве продуктов реакции *n*- и *o*-нитрофенолы с преобладанием первого, причем общий выход нитропродуктов по отношению к фенолу составляет 125%. При нитровании *o*-, *n*- и *m*-крезолов в каждом отдельном случае получается смесь изомерных нитросоединений. При действии NO₂ на

1, 3, 4-ксиленол образуется с хорошим выходом 5-нитропроизводное (т. пл. 72°), а α -нафтол дает при нитровании смесь 2-нитронафтола и 2,4-динитронафтола.

Нитрование дифениламина проводилось Виландом в растворе абсолютного эфира или же смеси бензола с петролейным эфиром в отношении 4:1. В первом случае в качестве основного продукта реакции получен дифенилнитрозоамин (кристаллическое соединение с т. пл. 66°), во втором случае *n*-нитродифенилнитрозоамин. Для объяснения образования дифенилнитрозоамина Виланд допускает, что у N_2O_4 наряду с молекулами со структурой $O_2N \cdot NO_2$ существуют молекулы, имеющие строение $O : N \cdot O \cdot NO_2$, с которыми дифениламин реагирует по следующему уравнению:



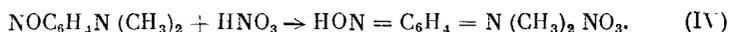
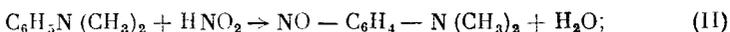
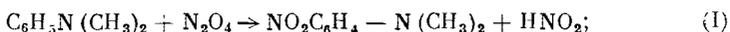
Шааршмидт и Смолла¹² нитровали ряд ароматических соединений жидкой N_2O_4 на холоду при соотношении: 1 часть N_2O_4 на 3 части углеводорода. Бензол дает при нитровании нитробензол, пикриновую кислоту и в небольшом количестве динитробензол; при действии N_2O_4 на толуол продуктами реакции являются нитротолуол, динитрокрезол, нитрофенол, бензальдегид, щавелевая и бензойная кислоты. С увеличением продолжительности реакции значительно повышается относительный выход бензойной кислоты, а выход нитропроизводных несколько понижается.

При нитровании *n*-хлортолуола наряду с нитропроизводными образуется *n*-хлорбензойная кислота.

Ксилол и мезитилен реагируют с N_2O_4 весьма энергично с выделением тепла. При этом вместо нитросоединений получаются смолистые массы, которые, по данным анализа, содержат азот и значительные количества кислорода. Эти результаты указывают, что при действии N_2O_4 на ксилол и мезитилен преобладают реакции окисления.

Баттегей и Керн¹³ исследовали реакции нитрования N_2O_4 монометиланилина и диметиланилина. При взаимодействии монометиланилина с равномолекулярным количеством N_2O_4 в растворе бензола в течение 5 дней получается с выхо-

дом 55.4% *n*-нитро-*N*-нитрозомонометиланилин (т. пл. 100°). Если же при вышеуказанных условиях применять избыток N_2O_4 , то основным продуктом реакции является 2,4-динитромонометиланилин с т. пл. 175° (выход 50—60%). При нитровании диметиланилина, которое проводилось N_2O_4 , растворенной в бензоле, при температуре реакции не выше 10° (отношение реагентов в молях 1 : 1) получены *n*-нитродиметиланилин и *n*-нитрозодиметиланилин (в виде нитрата). Образование этих продуктов Баттегей и Керн объясняют следующими реакциями:



При увеличении относительного количества N_2O_4 до двух молей на 1 моль диметиланилина образуется главным образом 2,4-динитродиметиланилин наряду с небольшим количеством *n*-нитродиметиланилина.

Шааршмидт, Бальцеркевич и Ганте¹⁴ нитровали диметиланилин раствором N_2O_4 в четыреххлористом углероде. Раствор 9.3 г N_2O_4 (0.1 моля) в 20 г четыреххлористого углерода вливали постепенно в раствор 12.3 г диметиланилина (0.1 моля) в 100 г четыреххлористого углерода при размешивании и наружном охлаждении смесью льда с поваренной солью. После прибавления всего количества N_2O_4 реакционную смесь оставляли в охлаждающей смеси еще в течение 3 час. По окончании нитрования реакционную массу размешивали с водой и извлекали органическую часть эфиром. После отгонки растворителей и перекристаллизации остатка из спирта получен с выходом 86% теории *n*-мононитро-*N*-диметиланилин (желтые иглы с т. пл. 162°).

Обширное систематическое исследование реакции нитрования органических соединений окислами азота проводилось с 1934 г. автором настоящей книги (до 1939 г. совместно с П. П. Шорыгиным¹⁵). Эта реакция изучена как в жидкой,

так и газообразной фазе на многочисленных примерах разнообразных органических соединений (ароматических углеводородов, фенолов, аминов, гетероциклических соединений и др.), причем установлено влияние на процесс различных факторов (облучения, температуры, соотношения реагентов и т. д.). Ниже приведены полученные нами экспериментальные данные с подробным описанием опытов и методики исследования продуктов реакции.

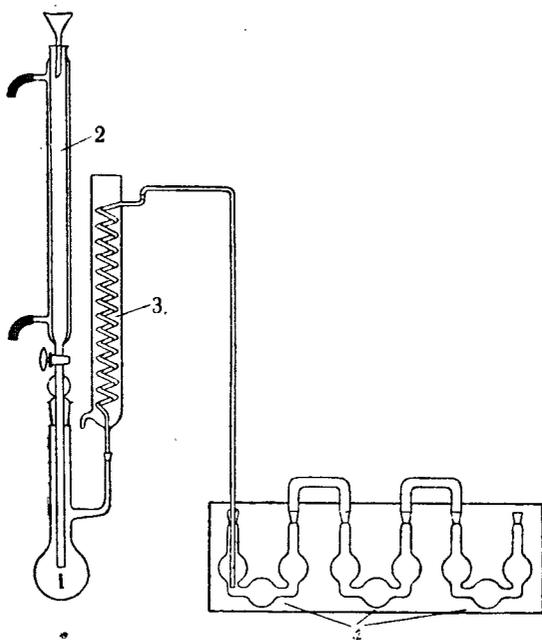


Рис. 1. Схема нитрования углеводородов дву-
окисью азота в жидкой фазе

I. Нитрование окислами азота ароматических и гетероциклических соединений

1. Нитрование в жидкой фазе

Нитрование в жидкой фазе производили в специальном аппарате (рис. 1), который состоял из реакционной колбы 1,

соединенной на шлифах с охлаждаемой снаружи водой бюреткой 2 для жидкой N_2O_4 и с холодильником 3, наполненным смесью льда с поваренной солью. Конденсация продуктов реакции происходила в трубках 4, также охлаждаемых смесью льда с солью. Аппарат имел отводную трубку для отсасывания газов воздушным насосом. В реакционный сосуд, который в зависимости от температуры реакции в одних опытах охлаждали, в других нагревали на металлической бане, наливали нитруемое соединение и затем из бюретки постепенно, по каплям, прибавляли N_2O_4 .

Нитрование нафталина

Опыты производили при различных температурах и различных соотношениях реагентов. N_2O_4 прибавляли по каплям из бюретки в продолжение 30—40 мин. По окончании реакции содержимое колбы и приемников переносили в колбу Вюрца и при 22—40° отгоняли непрореагировавшую N_2O_4 . Остаток выливали в насыщенный раствор соды, причем выпадал грязножелтый осадок; последний отфильтровывали, промывали водой и обрабатывали холодным бензолом (или сероуглеродом), который растворял α -мононитронафталин. После отгонки растворителя и перекристаллизации остатка из горячего спирта получен α -мононитронафталин (удлиненные желтые иглы с т. пл. 57—58,5°). Полинитронафталины, не растворившиеся в бензоле, экстрагировали кипящим ацетоном, в который переходили 1, 8-динитронафталин и 1, 3, 8-тринитронафталин (1, 5-динитронафталин в ацетоне не растворяется).

Ацетонную вытяжку после отгонки ацетона обрабатывали горячим спиртом, из которого при охлаждении выкристаллизовывался 1, 8-динитронафталин; последний очищен повторной перекристаллизацией из спирта (т. пл. 172°). Нерастворившийся в спирте 1, 3, 8-тринитронафталин растворяли в горячем хлороформе, из которого выделяли при охлаждении в виде ромбических табличек желтого цвета с т. пл. 218°. 1, 5-динитронафталин (см. выше) после перекристаллизации из бензола и ледяной уксусной кислоты выделен в чистом виде (желтые кристаллы с т. пл. 215°).

Приводим результаты наиболее характерных из 30 проведенных опытов по нитрованию нафталина (табл. 6).

Таблица 6
Нитрование нафталина жидкой N_2O_4
(10 г нафталина)

№ опыта	Температура в °С	Количество жидкой N_2O_4 в мл	В ы х о д					
			α -моонитронафталина		1,5-динитронафталина		1,8-динитронафталина	
			г	% от теоретического	г	% от теоретического	г	% от теоретического
1	18—20	6	13.0	96	—	—	—	—
2	18—20	12	12.0	90	—	—	—	—
3	18—20	20	12.5	92.6	—	—	—	—
4	60	6	12.5	92.6	—	—	—	—
5	60	12	11.0	80	2.0	12	—	—
6	60	20	10.5	78	2.0	12	—	—
7	150	6	12.0	90	—	—	—	—
8	150	40	4.0	30	6.0	36	3.0	18
9	150	50	4.0	30	6.0	36	3.0	18

Как видно из данных табл. 6, при 18—20° нафталин дает как с теоретическим, так и с избыточным количеством N_2O_4 α -моонитронафталин с выходом 90—96% теории по взятому в реакцию нафталину. При 60° нафталин нитруется теоретическим количеством N_2O_4 с образованием исключительно α -моонитронафталина (выход 92.6% теории); при избытке же N_2O_4 наряду с α -моонитронафталином (выход 78—90% теории) получается также 1, 5-динитронафталин (выход 12%).

При 150° нитрование теоретическим количеством N_2O_4 дает исключительно α -моонитронафталин; если же применять большой избыток N_2O_4 (в 7—8 раз больше теоретического количества), то продуктами реакции являются также полинитронафталины: 1,5-динитронафталин (выход 36%), 1,8-динитронафталин (выход 18%) и небольшое количество 1, 3, 8-тринитронафталина (выход 2%).

Анализ вышеуказанных результатов приводит к заключению, что для получения оптимального выхода α -мононитронафталина (96% теории) необходимо проводить реакцию при 18—20°, применяя теоретические количества N_2O_4 . Большой избыток последней и высокая температура реакции (выше 150°) способствуют преимущественному образованию полинитропроизводных.

Нитрование дифенила

Нитрование производили при комнатной температуре в течение 1—2 час. избытком N_2O_4 . По окончании опыта, после удаления N_2O_4 перегонкой, дифенил, не вошедший в реакцию, отгоняли с водяным паром. Остаток растворяли в ледяной уксусной кислоте, из которой дробной кристаллизацией выделены *o*- и *n*-нитродифенил: при охлаждении раствора выкристаллизовывался *n*-изомер, при разбавлении маточного раствора водой выделялся *o*-изомер; для очистки этих продуктов они несколько раз были перекристаллизованы из спирта, причем получены *n*-нитродифенил с т. пл. 113—114° и *o*-изомер с т. пл. 37°.

Нитрование антрацена

Нитрование антрацена производили в растворе хлороформа при отношении к растворителю 1:20 (в отсутствие растворителя реакция протекает очень энергично, сопровождаясь осмолением). К 5 г антрацена в растворе 100 мл хлороформа прибавляли по каплям в течение 45—50 мин. 30 мл N_2O_4 при температуре около 0° (охлаждение льдом). В результате нитрования получен 9, 10-динитроантрацен, который очищен многократной перекристаллизацией сырого продукта из уксусной кислоты и спирта. Выход 9, 10-динитроантрацена составлял 6 г, что соответствует 80% теории.

Нитрование фенантрена

5 г фенантрена в растворе 100 мл хлороформа обрабатывали 30 мл жидкой N_2O_4 в течение 45 мин. при 0°. Избыток N_2O_4 удаляли из реакционной смеси продуванием сухой CO_2 .

После отгонки хлороформа выливали остаток в холодную воду и выделившееся при этом масло растворяли в спирту при нагревании. Для разделения продуктов реакции (мононитрофенантронов) друг от друга применен метод дробной кристаллизации. Спиртовый раствор масла охлаждали и выделившиеся на стенках стакана кристаллы отделяли от масла. Масло растворяли в спирту, охлаждали, причем выделялась вторичная фракция кристаллов, оставшееся масло после отделения от кристаллов опять растворяли в спирту и т. д. В результате такой обработки получены: 2-мононитрофенантрен в виде светложелтых розеток с т. пл. 99° (выход 1,7 г, что соответствует 32% теории), 9-мононитрофенантрен с выходом 0,7 г (11% теории) (оранжево-желтые кристаллы с т. пл. $116-117^\circ$), 4-мононитрофенантрен в виде желтых игл с т. пл. $80-82^\circ$ (выход 3%) и в незначительном количестве 3-мононитрофенантрен (т. пл. $170-171^\circ$).

Необходимо отметить, что метод дробной кристаллизации, примененный для разделения нитрофенантронов, приводил к значительным потерям исходного продукта (при выходе сырого продукта 7—7,5 г общий выход продуктов кристаллизации составлял 2,6 г*).

Нитрование фенола

Для выяснения оптимальных условий реакции опыты производили при различных температурах. 5 г фенола обрабатывали 20—30 мл жидкой N_2O_4 в течение 30 мин. По окончании нитрования отгоняли не вошедшую в реакцию N_2O_4 и реакционную смесь подвергали перегонке с водяным паром; при охлаждении из водного дистиллята выделялись кристаллы в виде желтоватых листочков. Остаток обрабатывали эфиром; экстрагированный последним продукт, после отгонки растворителя, извлекали спиртом и спиртовый раствор обесцвечивали животным углем при кипячении; при

* Шмидт и Гейнле, ¹⁶ нитровавшие фенантрен смесью азотной кислоты и уксусного ангидрида, получили выход сырого нитропродукта в 2—2,5 раза меньше.

прибавлении воды к спиртовому раствору выделен 2, 4-динитрофенол, который при возгонке дал кристаллы в виде золотистых игл с т. пл. 113—114°.

Кристаллы, выделившиеся из водного дистиллята, идентифицированы так же, как 2,4-динитрофенол (после возгонки они плавилась при 113—114°). Мононитрофенолы в продуктах реакции не обнаружены.

Нитрование фенола N_2O_4 является экзотермической реакцией: при отсутствии охлаждения температура поднимается до 100—105°.

Результаты опытов по нитрованию фенола приведены в табл. 7.

Таблица 7

Нитрование фенола жидкой N_2O_4 ,
(5 г фенола, 25 мл N_2O_4)

№ опыта	Температура в °С	Выход 2,4-динитрофенола	
		г	% от теоретического
1	0	7.5	76
2	58—60	7.0	71
3	98—100	6.0	61
4	150—154	4.0	41

Как видно из данных табл. 7, оптимальной температурой реакции является 0° (выход 2, 4-динитрофенола 76%).

Нитрование *m*-крезола

Нитрование проводили аналогично фенолу. Из водного дистиллята, полученного при перегонке продукта реакции с водяным паром, выделен 4,6-динитро-*m*-крезол (т. пл. 63—65°).

Остаток после отгонки 4,6-динитрокрезола (с водяным паром) экстрагировали эфиром и эфир отгоняли; полученный таким образом 2, 4, 6-тринитро-*m*-крезол очищали от примеси смолистых веществ многократной перекристаллизацией из горячего лигроина (т. пл. 107—109°). Реакция нитрования

m-крезола сопровождается значительным выделением тепла (при отсутствии охлаждения температура в реакционной колбе поднимается до 115°).

Варьирование температур реакции дало следующие результаты (табл. 8).

Таблица 8

Нитрование *m*-крезола жидкой N_2O_4
(10 г *m*-крезола, 40—50 мл N_2O_4 ; продолжительность реакции 50—55 мин.)

№ парал- лельных опытов	Температура в °С	Выход 4,6-динитро- крезола		Выход 2,4,6-тринитро- крезола	
		г	% от теорети- ческого	г	% от теорети- ческого
1	0	1.5—2.0	8—10	6.0	26.7
2	98—100	1.0—1.5	5.5—8	7.0—7.4	31.1—33
3	Около 115	1.0—1.5	5.5—8	7.0	31

Основным продуктом нитрования является 2,4,6-тринитрокрезол, наибольший выход которого (31—33%) получен при температуре реакции 98—100°; при снижении температуры до 0° (наружное охлаждение) выход тринитрокрезола несколько падает, причем повышается выход другого продукта реакции — 4,6-динитрокрезола.

Нитрование β -нафта

Нитрование производили в растворе хлороформа (1:20) (в отсутствие растворителя реакция приводит к значительному осмолению продукта). К 5 г β -нафта в 100 мл хлороформа постепенно приливали 25—30 мл жидкой N_2O_4 (продолжительность нитрования 55—60 мин.). По окончании нитрования отгоняли избыток N_2O_4 и реакционную смесь обрабатывали раствором соды; водно-щелочной слой отделяли от хлороформенного и подкисляли соляной кислотой; при этом выпадал осадок, который отфильтровывали, высушивали и растворяли в спирту; к спиртовому раствору, обесвеченному

кипячением с животным углем, добавляли воду, причем выделялся 1,6-динитро- β -нафтол (т. пл. 195—196°). Небольшое количество 1,6-динитронафтола получено также из хлороформенного раствора.

Результаты наиболее характерных опытов приведены в табл. 9.

Таблица 9

Нитрование β -нафтола жидкой N_2O_4

(5 г β -нафтола, 25—30 мл N_2O_4 ; продолжительность нитрования 55—60 мин.)

№ опыта	Температура в °С	Выход 1,6-динитро- β -нафтола	
		г	% от теоретического
1	0	6.5	81
2	0	5.5	69
3	55—60	5.0	62.5
4	55—60	4.5	56.2

Как видно из табл. 9, оптимальной температурой нитрования β -нафтола является 0° (выход 1,6-динитро- β -нафтола до 81% теории). При повышении температуры до 55—60° значительно увеличивается количество образующихся смолистых продуктов, и выход 1,6-динитронафтола соответственно понижается.

Нитрование анилина

К 10 г анилина в растворе 100 мл хлороформа приливали 30 мл N_2O_4 в течение 40—45 мин. при наружном охлаждении реакционной смеси снегом с солью. По окончании нитрования отгоняли N_2O_4 (при 40°) и хлороформ (при 80°) и остаток перегоняли с водяным паром. Выделившиеся из водного дистиллята желтоватые кристаллы (листочки) 2,4-динитрофенола очищали возгонкой, причем получены кристаллы в виде золотистых игл с т. пл. 113—114°. Этот продукт идентифицирован по отсутствию депрессии температуры плавления смешанной пробы его с 2,4-динитрофенолом, полученным при вышеописанном нитровании фенола N_2O_4 . Остаток в колбе

после отгонки с паром 2,4-динитрофенола подщелачивали и затем экстрагировали эфиром. Из эфирной вытяжки отгоняли эфир, и полученный в остатке *n*-нитроанилин перекристаллизовывался из спирта и воды (игльчатые кристаллы с т. пл. 145—147°). Опыты по нитрованию анилина при вышеуказанных условиях проведения реакции дали выход 5 г 2,4-динитрофенола, что соответствует 25% теории, и около 1 г *n*-нитроанилина (7% теории). При нитровании анилина без охлаждения выходы обоих продуктов понижаются приблизительно в 2 раза.

Полученные результаты совпадают с данными Риккеса^{17*}. Необходимо отметить, что этот автор не обнаружил образования *n*-нитроанилина при нитровании анилина N_2O_4 .

Нитрование диметиланилина

К 5 г диметиланилина в 50 мл хлороформа приливали 30 мл N_2O_4 в течение 45—50 мин. По окончании реакции отгоняли N_2O_4 и хлороформ, а остаток растворяли в ледяной уксусной кислоте; раствор выливали в холодную воду, причем выпадал светложелтый осадок *n*-нитродиметиланилина; после перекристаллизации из спирта выделен чистый *n*-нитродиметиланилин в виде желтых игл с т. пл. 164—166°. Кроме *n*-нитродиметиланилина, получен в незначительных количествах *m*-изомер.

Варьирование температур реакции показало, что оптимальной температурой является 0° (выход *n*-нитродиметиланилина 4.5 г, что соответствует 72% теории).

При повышении температуры до 55—60° выход *n*-нитродиметиланилина снижается до 55.4%.

* Варма и Кришамурти¹⁸ при изучении действия окислов азота (из смеси HNO_3 и As_2O_3) на ароматические амины нашли, что последние подвергаются диазотированию с последующим нитрованием, в результате чего происходит образование нитрофенолов. При нитровании хлористоводородного анилина в водном растворе при 0° они получили 2,5-динитрофенол. Риккес, однако, показал, что при нитровании анилина двуокисью азота получается не 2, 5-, а 2, 4-динитрофенол.

Нитрование ацетанилида

5 г ацетанилида в растворе 150 мл хлороформа нитровали 30—40 мл N_2O_4 в течение 35—40 мин. при 60—70°. По окончании реакции отгоняли избыток N_2O_4 и хлороформ и остаток подвергали перегонке с водяным паром. Водный дистиллят экстрагировали эфиром. После отгонки эфира из эфирной вытяжки получен *c*-нитроацетанилид, который был перекристаллизован из горячей воды и спирта (т. пл. 91—92°).

Остаток в колбе после отгонки с паром *o*-нитроацетанилида экстрагировали эфиром; нерастворившийся в эфире продукт промывали холодной водой и раствором двууглекислой соды, а затем растворяли в горячей воде: из горячего водянго раствора выделен *n*-нитроацетанилид, который был перекристаллизован из спирта (т. пл. 204—206°).

Из эфирной вытяжки получено еще некоторое добавочное количество *o*-нитроацетанилида с т. пл. 92—93°.

Ацетанилид при нитровании в указанных выше условиях дал выход *n*-нитроацетанилида 3.5—4 г, что соответствует 53—60% теории; *o*-нитроацетанилид получен с выходом 2 г (30% теории).

Опыты по нитрованию аминов N_2O_4 дали, таким образом, следующие результаты: анилин, кроме небольшого количества *n*-нитроанилина, дает в качестве основного продукта реакции 2,4-динитрофенол (предполагаемый механизм реакции—диазотирование аминогруппы с последующим нитрованием ядра); у аминов же с защищенной аминогруппой (диметил анилин и ацетанилид) образуются лишь замещенные в ядре нитросоединения, т. е. адил- и диалкиламиногруппа, как и следовало ожидать, остается без изменения.

Нитрование хинолина

Из гетероциклических соединений изучено нитрование в жидкой фазе хинолина. Опыты производили при весовом отношении N_2O_4 к хинолину 5:1, причем варьировались температуры реакции.

По окончании реакции содержимое колбы выливали в воду (туда же прибавляли остаток из конденсационных тру-

бок после отгонки из них N_2O_4); выделившийся при этом осадок отфильтровывали от кислого фильтрата, в котором находились в растворе моонитрохинолин и хинолин (в виде солей), и обрабатывали 40%-ным раствором КОН; из щелочной жидкости экстрагировали бензолом динитрохинолин. Бензольный раствор, после сушки над твердым КОН, кипятили в течение нескольких часов с животным углем для осветления первоначально темной жидкости, затем из него отгоняли растворитель, и продукт очищали многократным осаждением водой из спиртового раствора и лигроином из бензольного. В результате указанной обработки выделен динитрохинолин в виде желтоватых игл с т. пл. 170—180°. Повидимому, этот продукт представлял собой смесь 5,7-динитрохинолина с другими нитропроизводными (по Кауфману и Гюсси,¹⁹ чистый 5,7-динитрохинолин плавится при 180°). К кислому фильтрату (см. выше) добавляли NaOH и экстрагировали щелочной раствор смесью эфира с бензолом. После сушки эфиробензольной вытяжки над КОН отгоняли эфир и бензол и затем (в вакууме) хинолин. Остаток (сырой 7-моонитрохинолин) был очищен двукратной перегонкой с водяным паром (т. пл. очищенного 7-моонитрохинолина 130—131°); смешанная проба последнего продукта с 7-моонитрохинолином, приготовленным по методу Скраупа из *m*-нитроанилина, глицерина, серной и мышьяковой кислот, плавилась при 130—131°.

Результаты опытов по нитрованию хинолина N_2O_4 при различных температурах представлены в табл. 10.

Как видно из этих данных, нитрование хинолина N_2O_4 протекает с небольшим выходом нитропроизводных (по взятому хинолину): при температуре реакции около 100° образуются только моонитрохинолин (выход 11%); при более высоких температурах (150—160°) основным продуктом реакции является динитрохинолин (выход 10—12%), выход же моонитрохинолина значительно понижается. Несмотря на применение большого избытка N_2O_4 (пятикратное количество по отношению к хинолину), основная часть взятого в реакцию хинолина не вступает в реакцию (при 155—160° до 60—70%).

Таблица 10

Нитрование хинолина

(20 г хинолина, 100 мл N_2O_4)

№ опыта	Температура в °С	Продолжит. нитрования в мин.	В ы х о д				Получено обратно хинолина	
			мононитрохинолина		динитрохинолина		г	% от взятого хинолина
			г	% от теоретического по взятому хинолину	г	% от теоретического по взятому хинолину		
1	14—16	55	Следы		—	—	18	90
2	95—100	60	3	11	—	—	15	75
3	100—105	60	3	11	—	—	14	70
4	150—155	65	1	3.7	3.5	10.3	13	65
5	155—160	60	0.5	1.85	3.5	10.3	14	70
6	150—160	55	1	3.7	4	11.8	12	60
7	155—160	90	0.5	1.85	3	9	12	60
8	150	95	1	3.7	2	10.3	12.5	62.5

2. Нитрование в газовой фазе

Нитрование органических соединений двуокисью азота в газовой фазе проводилось нами в специальном аппарате (рис. 2), снабженном ртутной лампой, что давало возможность изучать влияние освещения ультрафиолетовыми лучами на протекание этой реакции. Аппарат состоял из вертикальной кварцевой ртутной лампы 7 системы Гергеус-Ханау, окруженной двумя концентрическими кожухами, из которых наружный 5 служил реакционным сосудом, а внутренний 6, ближайший к лампе, — холодильником или нагревателем (смотря по температурным условиям опыта); через внутренний кожух посредством отсасывания воздуха водоструйным насосом из конической колбы 16 пропускали нагреваемую или охлаждаемую жидкость (в колбе 1 на бане 2) (воду или вазелиновое масло); температуру этой жидкости измеряли двумя термометрами 3 и 15. Испарение углеводорода и N_2O_4 , которые приливали по каплям из бюреток 10 и 14, проис-

ходило в колбах 8 и 12, нагреваемых в банях 9 и 13 до необходимой температуры (бюретка для N_2O_4 окружена водяной рубашкой для предотвращения испарения N_2O_4).

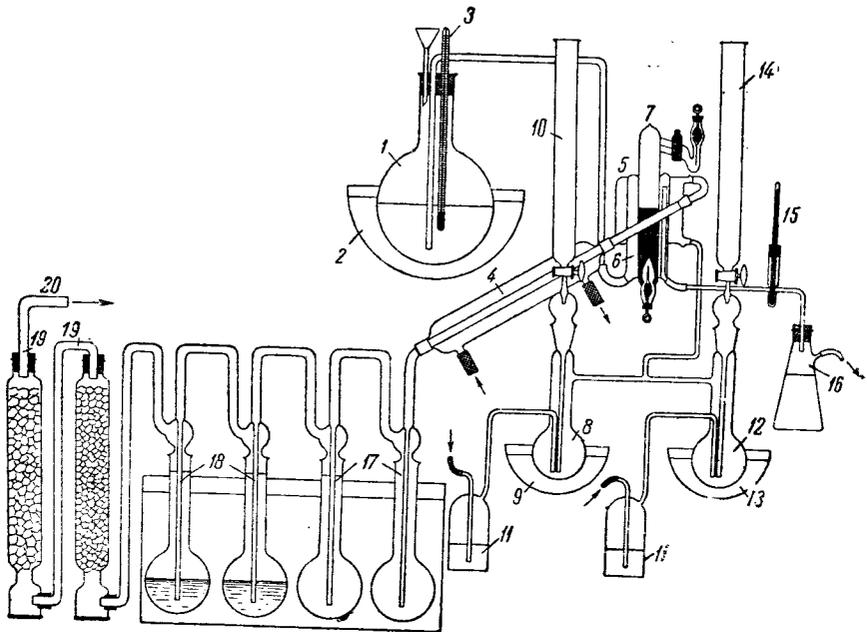


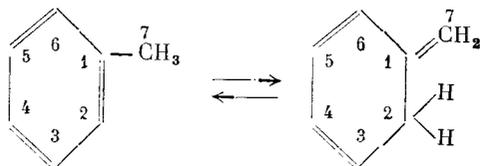
Рис. 2. Схема нитрования углеводородов двуокисью азота в газообразной фазе

Для регулирования скорости поступления в реакционную камеру паров углеводорода и N_2O_4 пропускали через колбы 8 и 12 ток CO_2 , которую предварительно обезвоживали прохождением через склянки 11 с серной кислотой. Пары продуктов реакции конденсировали сначала в холодильнике 4, затем в охлаждаемых снаружи конденсационных склянках 17 и поглотительных склянках 18 с раствором соды и, наконец, остатки улавливали активированным углем в турмах 19. Для облегчения прохождения газов и паров через конденсационно-поглотительную систему их отсасывали насосом 20, помещенным в конце системы. Все части аппаратуры соединены шлифами или спаями.

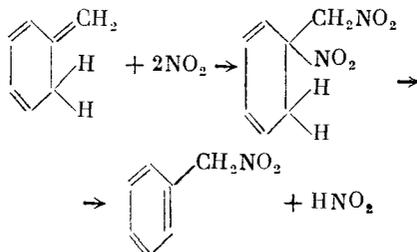
Нитрование толуола

Опыты по нитрованию толуола двуокисью азота производились нами как с облучением ультрафиолетовым светом, так и без облучения (в последнем случае ртутная лампа не зажигалась).

По воззрениям П. П. Шорыгина⁸,²⁰ толуол может существовать в двух таутомерных формах (равновесие сильно смещено влево):



Вторая, более богатая энергией форма образуется, вероятно, в сравнительно незначительных количествах при притоке энергии извне: при нагревании или освещении ультрафиолетовыми лучами. В этих условиях реагирующие группы NO_2 могут присоединяться не только к двойным связям ядра, но и к двойной связи (1:7), т. е. следует ожидать образования фенилнитрометана



В результате присоединения к двойным связям (5:6) или (3:4) должны, конечно, образоваться нитротолуолы.

Нитрование толуола двуокисью азота производилось следующим образом. Через реакционную камеру пропускали в течение 2 час. 40 г толуола, 200 г N_2O_4 и 40—45 л CO_2 . По окончании опыта содержимое конденсационных склянок 12 переливали в колбу, соединенную (на шлифах) с холодильником, через который пропускали охлажденную до 0°C

воду, и при 25—40° отгоняли непрореагировавший избыток N_2O_4 для использования в дальнейших опытах. Остаток выливали в большое количество воды, куда добавляли промывные воды от споласкивания всех частей аппарата, содержимое поглотительных склянок 13 и конденсат, полученный при отгонке с перегретым паром продуктов, адсорбированных в турмах 14 активированным углем. После стояния продукты реакции разделялись на два слоя: масляный и водный. Масляный слой отделяли, водный слой обрабатывали эфиром и эфирную вытяжку присоединяли к масляному слою. Масло (с эфиром) промывали раствором соды и водой и после отгонки растворителя перегоняли с водяным паром (масло перегналось полностью, что указывало на отсутствие динитротолуолов). Выделившееся в водном дистилляте масло отделяли от воды и обрабатывали 20%-ным раствором $NaOH$. После стояния в течение ночи отделяли щелочной раствор от нерастворившегося в $NaOH$ масла и обрабатывали его эфиром (эфирный раствор А). При нейтрализации щелочной вытяжки соляной кислотой выделялась кристаллическая аци-форма фенилнитрометана, которая постепенно приобретала маслообразную консистенцию вследствие перехода в нейтральную форму. Последнюю экстрагировали эфиром (эфирный раствор Б). После отгонки эфира из раствора Б получен чистый фенилнитрометан с т. кип. 140—142° при 35 мм.

Нерастворившееся в $NaOH$ масло и эфирный раствор А дали смесь изомерных моонитротолуолов с т. кип. 217—238°.

Результаты наиболее характерных опытов по нитрованию толуола двуокисью азота приведены в табл. 11.

Данные табл. 11 показывают, что при нитровании толуола двуокисью азота образуются главным образом моонитротолуолы наряду с фенилнитрометаном. Оптимальные результаты при освещении ультрафиолетовыми лучами получены при 14—15° (выход моонитротолуолов 46%, а фенилнитрометана 9%). С повышением температуры до 58—60° выход фенилнитрометана остается почти без изменения, выход же нитротолуола значительно уменьшается (17%).

Таблица 11

Нитрование толуола двуокисью азота

(40 г толуола, 200 г N_2O_4)

№ опыта	Температура в °С	Выход фенилнитрометана		Выход нитротолуолов		Получено обратнотолуола		Примечание
		г	% от теоретического	г	% от теоретического	г	% от взятого толуола	
1	14—15	5	9	27	46.2	16	40	С облучением
2	58—60	5.5	9.4	15	25.5	23	57.5	То же
3	105—110	3	5	10	17	15	3	»
4	14—15	4	7	19	32.5	22	55	Без облучения
5	58—60	5	8.5	11	18.8	27	67.5	То же
6	105—110	3	5	11	18.8	20	50	»
7	140—145	2.5	4.2	10	17	16	40	»

Без облучения нитрование протекает менее эффективно: при 14—15° выход нитротолуолов составляет 32%, а фенилнитрометана 7%. Необходимо отметить, что относительные количества фенилнитрометана и нитротолуолов в опытах с освещением остаются без изменения по сравнению с опытами без освещения, несмотря на увеличение выходов. Это обстоятельство не противоречит допущению существования таутомерных форм толуола, так как обе формы обладают системой конъюгированных двойных связей, которые могут присоединять нитрогруппы в различных местах; также и во второй форме толуола присоединение может происходить не только по месту двойной связи (1:7), но и к другим двойным связям (3:4) и (5:6). Вследствие этой взаимной конкуренции между обеими формами толуола и между отдельными двойными связями и происходит одновременное образование смеси фенилнитрометана и мононитротолуолов.

Нитрование бензола

40 г бензола, 180 г N_2O_4 и 40—50 л CO_2 пропускали в течение 2 час. через реакционную камеру. По окончании опыта отгоняли при 25—40° не вошедшую в реакцию N_2O_4 , а остаток подвергали перегонке для отделения нитробензола от непрореагировавшего бензола. Как и при нитровании толуола, динитропроизводных в продуктах реакции не обнаружено. Всего произведено 25 опытов по нитрованию бензола. Результаты наиболее характерных из них приведены в табл. 12.

Таблица 12

Нитрование бензола двуокисью азота

(40 г бензола, 180 г N_2O_4)

№ опыта	Температура в °C	Выход нитробензола		Получено обратно бензола		Примечание
		г	% от теоретического	г	% от взятого бензола	
1	10—12	8	12.7	33	82.5	С облучением
2	25—30	18	28.6	25	62.5	»
3	55—60	20	31.7	20	50.0	»
4	80—85	8	12.7	22	55.0	»
5	10—12	8	12.7	32	80.0	Без облучения
6	25—30	17	27.0	25	62.5	»
7	55—60	20	31.7	22	55.0	»
8	80—85	8	12.7	20	50.0	»

Из данных табл. 12 видно, что облучение ультрафиолетовым светом не улучшает выхода нитробензола по сравнению с опытами без облучения. Это указывает на то, что ультрафиолетовые лучи лишь в тех случаях влияют положительным образом на нитрование, когда полная симметрия молекулы нарушена наличием боковой цепи, благодаря которой возможно таутомерное превращение с образованием таутомерной системы конъюгированных двойных связей (как это мы имеем в случае толуола, см. выше).

Оптимальные результаты (выход нитробензола около 32% теории) получены при 55—60°.

В другой серии опытов по нитрованию бензола варьировались отношения N_2O_4 к бензолу. Эти опыты показали, что при применении 100 г N_2O_4 на 40 г бензола, что соответствует молярному отношению первой ко второму 2 : 1, выход нитробензола остается без изменения по сравнению с выходами в предыдущей серии опытов (см. табл. 12), где это отношение равнялось 4 : 1; при уменьшении же количества N_2O_4 до 50 г выход нитробензола значительно понижается (до 6.5%). Таким образом, для получения оптимальных результатов необходимо применять избыток N_2O_4 (2 моля на 1 моль C_6H_6).

Нитрование этилбензола

15 г этилбензола (т. кип. 136—138°), 70—80 г N_2O_4 и 15—20 л CO_2 пропускали через реакционную камеру в течение 50—55 мин. По окончании нитрования отгоняли N_2O_4 из конденсационных склянок 12 и смешивали их содержимое с содержимым поглотительных склянок 13 и с конденсатом, полученным при отгонке с перегретым паром продуктов, адсорбированных активированным углем. Смесь при стоянии разделялась на два слоя: масляный и водный. Масляный слой отделяли и к нему присоединяли эфирную вытяжку, полученную посредством обработки эфиром водного слоя. После промывания 5%-ным раствором соды, а затем водой отгоняли эфир и масло подвергали перегонке с водяным паром; при этом в водный дестиллят переходили метилфенилнитрометан и моонитроэтилбензол. В жидкости, оставшейся после отгонки вышеуказанных нитросоединений, динитроэтилбензола не обнаружено.

Для отделения метилфенилнитрометана от моонитроэтилбензола масла, выделившиеся в водном дестилляте, обрабатывали 20%-ным раствором едкого натра при энергичном встряхивании в течение 20 мин. и оставляли для отстаивания на ночь. Щелочной раствор отделяли после этого от нерастворившегося в NaOH масла, промывали эфиром для

извлечения остатков нитроэтилбензола и подкисляли 20%-ной соляной кислотой до кислой реакции на конго; при этом из раствора выделялась в виде беловатых хлопьев аци-форма метилфенилнитрометана, которая даже при долгом стоянии не превращалась в нейтральную форму.

Через 10—12 час. метилфенилнитрометан экстрагировали эфиром и после сушки эфирной вытяжки над хлористым кальцием отгоняли эфир и очищали продукт возгонкой в вакууме. Полученный таким образом метилфенилнитрометан представлял собой бесцветные кристаллы с т. пл. 97—99°. * К нерастворившемуся в щелочи маслу добавляли эфирную вытяжку, полученную обработкой щелочного раствора эфиrom (см. выше), отгоняли эфир и подвергали остаток дробной перегонке. При этом сначала отгоняли этилбензол (при

Таблица 13

Нитрование этилбензола двуокисью азота

(15 г этилбензола, 70—80 г N_2O_4)

№ опыта	Температура в °C	Выход метилфенилнитрометана		Выход нитроэтилбензолов		Получено обратно этилбензола		Примечание
		г	% от теоретического	г	% от теоретического	г	% от взятого этилбензола	
1	10—12	4.5	21.4	5	24	7	46.7	С облучением То же
2	78—80	8	40	5	24	2.5	16.7	
3	10—12	3	14.3	3	14.3	8	53.3	Без облучения То же
4	78—80	6	28.6	4.5	21.4	2	13.4	

* Эти результаты не согласуются с данными М. И. Коновалова: ²¹ полученный последним при нитровании этилбензола азотной кислотой (уд. в. 1.075) метилфенилнитрометан не затвердевал даже при —15° и имел т. кип. 135° при 25 мм.

136—138°), а затем перегонялась смесь нитроэтилбензолов (в интервале 223—246°).

Результаты наиболее характерных опытов по нитрованию этилбензола приведены в табл. 13.

Из данных этой таблицы видно, что нитрование этилбензола двуокисью азота приводит к образованию моонитроэтилбензолов наряду с продуктом замещения NO_2 -группой в боковой цепи—метилфенилнитрометаном. При 10—12° и ведении реакции при освещении ультрафиолетовыми лучами выход нитроэтилбензолов несколько больше выхода метилфенилнитрометана (общий выход нитросоединений 45%); при повышении температуры до 78—80° общий выход нитросоединений достигает 64%, причем выход метилфенилнитрометана повышается почти вдвое (40%), выход же нитроэтилбензолов остается без изменения. Такая же закономерность (увеличение выхода с повышением температуры главным образом нитросоединений, замещенных в боковой цепи) наблюдается и в опытах без облучения, которые в общем дали более низкие выходы нитропроизводных сравнительно с опытами, проводившимися с облучением.

Нитрование *m*-ксилола

Нитрование *m*-ксилола двуокисью азота и разделение продуктов реакции проводили аналогично нитрованию толуола и этилбензола. 20 г *m*-ксилола с т. кип. 139—140°, 140—150 г N_2O_4 и 20—25 л CO_2 пропускали через реакционную камеру в течение 50—60 мин. при 12—14°. В результате нитрования выделены: толилнитрометан (желтоватое масло с т. кип. 128—132° при 19 мм), смесь моонитроксилолов, которые перегонялись при 225—245°, и небольшое количество динитро-*m*-ксилолов.

Опыты с применением освещения ультрафиолетовыми лучами дали выход 21 г моонитроксилолов (73.9% теории по взятому *m*-ксилолу), 7 г толилнитрометана (24.6% теории); кроме того, получено незначительное количество (0.5 г) динитро-*m*-ксилолов. Опыты без облучения дали более низкие выходы моонитропроизводных: 16 г моонитроксилолов,

что соответствует выходу 56.3% теории, и 6 г толилнитрометана — 21% теории: выход динитро-*m*-ксилолов оказался несколько больше, чем в опытах с облучением (3.5% теории).

Эти результаты указывают, что нитрование *m*-ксилола двуокисью азота в газовой фазе протекает вполне удовлетворительно уже при 12—14°, причем основным продуктом реакции являются мононитроксилолы. При применении освещения ультрафиолетовыми лучами получен почти количественный общий выход нитропроизводных *m*-ксилола, при нитровании же без освещения общий выход этих соединений составляет 81%.

Нами изучено также нитрование двуокисью азота пиридина, который, по литературным данным, нитруется с большим трудом. Так, например, Фридль²² действовал на пиридин смесью 18%-ной дымящей серной кислоты с нитратом калия при 330°, пропуская одновременно через реакционную смесь сильную струю воздуха. В результате нитрования им получен β-нитропиридин (т. пл. 41°) с выходом 15% от теоретического.

Шааршмидт, Бальцеркевич и Ганте¹⁴ нитровали пиридин N₂O₄ как без катализаторов, так и в присутствии AlCl₃, но не получили положительных результатов.

Нитрование пиридина

20 г пиридина (предварительно высушенного и перегнанного над ВаО), 100—150 г N₂O₄ (т. кип. 22—25°) и 15—20 л СО₂ пропускали в течение 1 часа через реакционную камеру. По окончании нитрования все части аппарата промывали чистой N₂O₄, промывную жидкость смешивали с содержимым конденсационных склянок и выливали в колбу с шлифованным термометром и с шлифованным либиховским холодильником, через муфту которого пропускалась ледяная вода. При слабом нагревании (25—40°) отгоняли непрореагировавшую N₂O₄. Остаток в колбе обрабатывали раствором соды и экстрагировали эфиром; из эфирного раствора отгоняли эфир, а затем не вошедший в реакцию пиридин; оставшуюся бурую массу растворяли в азот-

ной кислоте (уд. в. 1.4). После долгого стояния в последнем растворе образовались кристаллы азотнокислой соли β -нитропиридина. При добавлении соды к водному раствору этой соли выделялось свободное основание, которое перекристаллизовали из смеси бензола с лигроином; полученный таким образом β -нитропиридин представлял собой бесцветные иглы с т. пл. $41-42^\circ$.

Опыты при более высоких температурах ($200-300^\circ$) проводили в тугоплавкой стеклянной трубке (трубке для сжигания), наполненной стеклянными бусами.

Попытки осуществить нитрование пиридина N_2O_4 в газовой фазе при температурах выше 300° привели к сильному взрыву, разрушившему аппаратуру (очень сильные взрывы наблюдались также при смешивании пиридина с жидкой N_2O_4 при комнатной температуре).

В табл. 14 приведены результаты опытов по нитрованию пиридина двуокисью азота при различных температурах.

Таблица 14

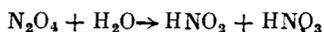
Нитрование пиридина двуокисью азота
(20 г пиридина, 100—150 г N_2O_4)

№ опыта	Температура в $^\circ C$	Выход β -нитропиридина		Получено обратно пиридина		Примечание
		г	% от теории	г	% от взятого пиридина	
1	14—15	1	3.2	13	65	С облучением
2	58—60	1.5	4.8	12	60	»
3	115—120	2.0	6.4	12	60	»
4	14—15	1.0	3.2	11	55	Без облучения
5	58—60	1.5	4.8	13	65	»
6	115—120	2.0	6.4	12	60	»
7	220—230	2.0	6.4	10	50	»

Из вышеуказанных опытов по нитрованию пиридина вытекают следующие выводы: 1) освещение ультрафиолетовым светом не оказывает влияния на выход нитросоединений,

что объясняется симметричным строением молекулы пиридина (аналогия с бензолом и нафталином); 2) оптимальной температурой нитрования является $115 - 120^\circ$, повышение температуры до $220 - 230^\circ$ не изменяет выхода нитропиридина; 3) при нитровании большая часть пиридина не вступает в реакцию ($60 - 65\%$).

При нитровании пиридина двуокисью азота в продуктах реакции обнаружена также азотнокислая соль пиридина $C_5H_5N \cdot HNO_3$, образование которой может быть объяснено действием на пиридин азотной кислоты, образующейся по уравнению



(пиридин, благодаря свойственной ему гигроскопичности, содержит воду, которая и реагирует с N_2O_4).

Азотнокислый пиридин образуется также при действии паров N_2O_4 на жидкий пиридин при комнатной температуре или при приливании по каплям жидкой N_2O_4 к хорошо охлажденному (смесью льда с поваренной солью) пиридину, выделяясь в обоих случаях в виде красного кристаллического осадка; при перекристаллизации этого осадка из горячего спирта нитрат пиридина получается в чистом виде (бесцветные кристаллы с т. пл. $117 - 118^\circ$).

3. Нитрование ароматических соединений нитрозными газами

Для выяснения возможности использования для нитрования ароматических соединений окислов азота (нитрозных газов), получающихся в больших масштабах в производстве азотной кислоты из атмосферного азота, произведены опыты с искусственной газовой смесью, которая по своему составу соответствовала промышленным нитрозным газам ($10\% N_2O_4$, $80\% N_2$, $5\% O_2$ и $5\% H_2O$).*

Эта смесь приготавливалась следующим образом: из бюретки, охлаждаемой водяной рубашкой, приливали жидкую N_2O_4 в колбу Вюрца, которую нагревали на водяной бане;

* % по объему.

образовавшиеся пары N_2O_4 переходили во вторую колбу, где происходило смешение их с газовой смесью, поступавшей из газометра, которая была составлена в определенных объемных отношениях из N_2 , O_2 , H_2O ; из смесителя газы направляли в реакционную камеру-нитратор, куда поступали пары нитруемого соединения (из испарителя).

Нитрование бензола

В служившую испарителем колбу Вюрца, которую нагревали до температуры кипения бензола, приливали по каплям бензол из пришлифованной к колбе бюретки, охлаждаемой водяной рубашкой; пары бензола через отводную трубку направляли в колбу-нитратор емкостью 500 мл, где они встречались с нитрозными газами, поступавшими из смесителя. Продукты реакции вместе с непрореагировавшим бензолом и избытком N_2O_4 конденсировали сначала в холодильнике, затем в системе соединенных друг с другом (на шлифах) приемников, которые охлаждали сухим льдом до -80° . По окончании опыта содержимое приемников сливали вместе и отгоняли при $25-40^\circ$ избыток N_2O_4 ; остаток подвергали перегонке для разделения друг от друга непрореагировавшего бензола и нитробензола.

Приводим результаты наиболее характерных опытов по нитрованию бензола нитрозными газами, производившихся при различных температурах (в каждом опыте смесь 40 г бензола и нитрозных газов в количестве, содержащем 47 г N_2O_4 , пропускали через реакционную камеру в течение 2 час.) (табл. 15).

Как видно из этих данных, оптимальные результаты (выход нитробензола по взятому бензолу около 13%) получаются при $55-60^\circ$, причем значительная часть (80%) бензола остается без изменения (выход по бензолу, вступившему в реакцию, 65%).

Нитрование нафталина

10 г нафталина и нитрозные газы в количестве, содержащем 8 г N_2O_4 , пропускали через реакционную камеру

Таблица 15

Нитрование бензола нитрозными газами
(40 г бензола, 47 г N_2O_4)

№ опыта	Температура в °C	Выход нитробензола		Получено обратно бензола	
		г	% от теоретического	г	% от взятого бензола
1	15—18	5	8	35	87,5
2	55—60	8	12,9	32	80
3	90—100	4,5	7,25	35	87,5

в течение 2 час. при 18—20°. В результате нитрования получено 13 г α -мононитронафталина, что соответствует выходу 96% теории. Динитросоединений в продуктах реакции не оказалось.

Выводы

Анализируя результаты наших исследований по нитрованию окислами азота ряда ароматических и гетероциклических соединений, мы можем прийти к следующим основным выводам:

1) При нитровании бензола, нафталина и фенантрена получаются главным образом мононитропроизводные; наиболее легко нитруется нафталин (выход α -мононитронафталина 96% без примеси полинитропроизводных при температуре реакции 18—20°, при температурах выше 60° образуются также полинитропроизводные); нитрование фенантрена приводит к смеси мононитрофенантронов с общим выходом 48% (при 0°); труднее, чем предыдущие, нитруется бензол (выход нитробензола 32% при температуре реакции 55—60°).

2) В отличие от вышеуказанных углеводородов, при нитровании антрацена основным продуктом реакции является 9,10-динитроантрацен с выходом 80% теории (оптимальная температура 0°).

3) Освещение ультрафиолетовыми лучами не оказывает никакого влияния на реакцию нитрования ароматических

углеводородов с симметричным строением молекулы (бензол, нафталин и др.).

4) Нитрование ароматических соединений с боковой цепью приводит к одновременному образованию мононитропроизводных, замещенных как в боковой цепи, так и в ядре, с преобладанием последних. Например, при освещении ультрафиолетовыми лучами толуол дает при нитровании 46% мононитротолуолов и 9% фенилнитрометана (при температуре реакции 14—15°), а этилбензол — 40% нитроэтилбензолов и 24% метилфенилнитрометана (при 78—80°).

5) Освещение ультрафиолетовыми лучами при нитровании ароматических соединений несимметричного строения приводит к повышению выхода нитропроизводных сравнительно с опытами без освещения (например, *m*-ксилол нитруется с общим выходом нитропроизводных 99% при освещении и 81% без освещения).

6) Нитрование фенолов протекает сравнительно легко, причем образуются динитро- и тринитропроизводные (при нитровании фенол дает 2,4-динитрофенол с выходом 76%, *m*-крезол — смесь 2,4,6-тринитро- и 4,6-динитро-*m*-крезолов с общим выходом 41%, а β -нафтол — 1,6-динитро- β -нафтол с выходом 81%). Оптимальными температурами нитрования являются: для фенола 0°, *m*-крезола 98—100°, β -нафтола 0°.

7) Нитрование аминов протекает различно в зависимости от того, защищена ли аминогруппа или нет. Нитрование анилина при незначительном выходе *n*-нитроанилина приводит к преимущественному образованию 2,4-динитрофенола, что указывает как на возможный механизм реакции на диазотирование аминогруппы с последующим нитрованием ядра; нитрование аминов с защищенной аминогруппой — диметиланилина и ацетанилида — протекает значительно легче, причем диметиланилин нитруется с образованием *n*-нитродиметиланилина (выход 72% при температуре реакции 0°), а ацетанилид — смеси *n*-нитроацетанилида и *o*-нитроацетанилида (выход *n*-изомера 60% и *o*-изомера 30% при 60—70°).

8) Нитрование гетероциклических соединений протекает значительно трудней соединений ароматического ряда; хино-

лин при 95—100° нитруется с образованием мононитрохинолина с выходом 11%; при 155—160° образуются главным образом динитрохинолин с выходом 10—12%; нитрование пиридина приводит к небольшому выходу (6%) β-нитропиридина (оптимальная температура 115—120°). Как при нитровании хинолина, так и пиридина, значительная часть нитруемого соединения (65—70%) не вступает в реакцию и может быть получена обратно. Необходимо отметить, что пиридин нитруется двуокисью азота в газовой фазе уже при комнатной температуре, тогда как по методу Фридля (нитрование HNO_3 в смеси с дымящей серной кислотой) реакция осуществляется лишь при 330°.

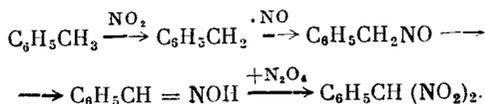
9) Опыты по нитрованию газовой смесью, соответствующей по составу промышленным нитрозным газам, показали, что последние могут быть использованы для нитрования ароматических соединений; например, нафталин нитруется нитрозными газами аналогично нитрованию чистой N_2O_4 с выходом 96% теории (при 18—20°).

II. Нитрование окислами азота жирноароматических и алифатических углеводов

А. И. Титов, ²³ посвятивший ряд работ нитрованию двуокисью азота органических соединений, установил, что соответствующих условиях нитрование жирноароматических соединений может привести к вполне удовлетворительным выходам ω-нитропроизводных, причем отношение выходов нитро- и динитропроизводных находится в зависимости от концентрации NO и NO_2 в реакционной смеси и температуры нитрования. Влияние первого фактора доказано им экспериментально следующим образом: он смешивал одни и те же количества двуокиси азота (25 мл) и безводного CuSO_4 (20 г) с различными количествами толуола и выдерживал эту смесь при 20° в течение 30 дней. Результаты оказались следующие:

	Количество толуола, в мл		
	1000	250	50
Выход фенилдинитрометана, в г. . .	23.5	7.3	2.6
Выход фенилнитрометана, в г. . .	5.0	3.9	2.1

Эти данные показывают, что с увеличением разбавления, т. е. с уменьшением концентрации NO_2 (при низких температурах), выход динитропроизводных, в данном случае фенилдинитрометана, повышается (понижение концентрации NO_2 создает более благоприятные условия для соединения радикалов с NO , т. е. образования нитросоединений, которые являются источником возникновения динитропроизводных)



Влияние температуры установлено Титовым опытами, в которых температуры варьировались от 20 до 95°.

	Температура реакции			
	20°	40°	70°	95°
Выход фенилдинитрометана, в г. . .	23.5	18.4	6.8	1.4
Выход фенилнитрометана, в г. . .	5.0	7.2	15.9	13.4

Увеличение выхода фенилдинитрометана с понижением температуры объясняется Титовым увеличением растворимости окиси азота и понижением диссоциации на NO_2 димерной формы (N_2O_4), присутствие которой необходимо для превращения нитросоединения в фенилдинитрометан (см. выше схему реакции).

Выход фенилдинитрометана по отношению к фенилнитрометану может быть повышен посредством насыщения реакционной смеси окисью азота. Например, смесь 18.4 г двуокиси азота с 2 л толуола предварительно насыщена окисью азота и затем оставлена при комнатной температуре на 6 дней (опыт № 2). В сравнении с контрольным опытом (№ 1) без насыщения окисью азота получены следующие результаты:

	Опыт № 1	Опыт № 2
Выход фенилнитрометана, в г.	3.7	2.3
Выход фенилдинитрометана, в г.	14.8	11.7
Отношение динитро- к мононитросоединению .	4:1	5:1

Приводим описание одного из опытов Титова по нитрованию толуола двуокисью азота на фенилдинитрометан, давшего хорошие результаты: смесь 1500 мл толуола, 10 г двуокиси азота и 30 г безводного CuSO_4 , предварительно насыщенная при охлаждении окисью азота до привеса 1 г, оставлена на 15 дней при температуре около $25-30^\circ$, причем в течение первых 9 дней через каждые 3 дня прибавлялось по 10 г двуокиси азота. В результате опыта получены следующие выходы продуктов реакции:

	г	%
Выход фенилнитрометана	4.6	10.3
Выход фенилдинитрометана	28.1	46.7
Выход бензойной кислоты	4.3	10.6

В противоположность ω -динитросоединениям, образование которых происходит благодаря взаимодействию с NO , ω -мононитросоединения возникают при действии на боковую цепь жирноароматического углеводорода мономерной формы двуокиси азота (применяющаяся обычно для нитрования жидкая N_2O_4 представляет собой смесь находящиеся между собой в равновесии мономерной (NO_2) и димерной (N_2O_4) форм двуокиси азота и, кроме того, некоторого количества NO).

Важнейшим фактором, определяющим направление реакции в сторону образования ω -мононитропроизводных, является достаточно высокая температура реакции (оптимальная температура 100°), способствующая сдвигу равновесия в уравнении



слева направо, что создает высокую концентрацию NO_2 в реакционной смеси.

Повышение эффективности нитрования углеводородов на ω -мононитросоединения может быть далее достигнуто введением в сферу реакции кислорода, переводящего окись азота в двуокись. Например, смесь 1750 мл толуола с 20 г безводного CuSO_4 насыщали в течение 4 час. двуокисью азота при нагревании на кипящей водяной бане. Одновременно через

смесь пропускали кислород (опыт № 2). В сравнении с контрольным опытом № 1, без введения кислорода, получены следующие результаты:

	Выход в % от теоретического по вошедш. в реакцию толуолу	
	опыт № 1	опыт № 2
Фенилнитрометан	51	52.5
Фенилдинитрометан	2.7	2.7
Бензойная кислота	7.1	11.2

Выход по связанному азоту с учетом регенирированного N_2O_4 составлял в опыте с введением кислорода (№ 2) 93%, в опыте без применения кислорода (№ 1) 63% от теоретического.

Другим фактором, благоприятствующим выходу ω -мононитропроизводных (в данном случае фенилнитрометана), является уменьшение концентрации раствора (при высоких температурах). При одних и тех же прочих условиях (температура 100° , количество NO_2 43 г, продолжительность насыщения 2 часа, расход кислорода 8 л) опыт, где было взято 1750 мл толуола, дал абсолютный выход фенилнитрометана в 3 раза выше, чем при 175 мл.

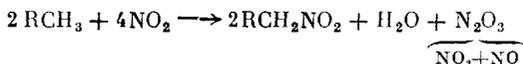
После опубликования работ Шорыгина и Топчиева по нитрованию ароматических соединений двуокисью азота Урбанский и Слон^{24,25} исследовали реакцию нитрования алифатических предельных углеводородов двуокисью азота в газовой фазе. Смесь паров N_2O_4 и углеводорода пропускали через стеклянную трубку, наполненную стеклянными кольцами, которую нагревали в электропечи до температуры около 200° . Летучие продукты реакции конденсировались. Избыток N_2O_4 удаляли на холоду током воздуха и остаток, состоящий из нитропродуктов и непрореагировавшего углеводорода, промывали водой. После сушки, над Na_2SO_4 , из этой смеси отгоняли углеводород. Оставшуюся смесь нитропродуктов фракционировали в вакууме.

Экспериментальные данные показали, что выходы нитропродуктов варьируют от 30 до 80% в зависимости от условий нитрования и размеров аппаратуры. Отношение между моно- и динитропроизводными обычно составляет 60:40.

При нитровании пропана получены нитропропан (т. кип. 32 — 34°) и α, α' -динитропропан (т. кип. 42°) с общим выходом нитропроизводных 70% теории; нитрование пентана дало смесь 60% моно- и 40% динитропентана, из которой выделены нитропентан (т. кип. 164 — 165° при 750 мм) и динитропентан (в остатке). Гексан и гептан нитруются с образованием моонитрогексана (т. кип. 66 — 72° при 14 мм) и моонитрогептана (т. кип. 199 — 200° при 750 мм) и соответствующих динитросоединений. При нитровании метана в качестве продуктов реакции получены нитрометан (с небольшим выходом) и полинитросоединения до тетранитрометана включительно.

Также показано, что при нитровании предельных углеводородов в вышеуказанных условиях основными продуктами реакции являются первичные нитропродукты, содержащие группу — CH_2NO_2 (эти продукты идентифицировались по образованию нитроновых кислот и восстановлению последних до альдегидов при действии цинка и уксусной кислоты). Наряду с моонитропродуктами, отвечающими общей формуле $\text{NO}_2\text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$, нитрование дает также динитропроизводные общей формулы $\text{NO}_2\text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_2\text{NO}_2$.

Исходя из анализа жидких и газообразных продуктов реакции, Урбанский и Слон дают следующую схему нитрования алифатических углеводородов:



Кроме нитропроизводных в продуктах реакции найдены альдегиды и жирные кислоты, образующиеся в результате окислительного действия окислов азота.

Нитрование алифатических углеводородов двуокисью азота, по данным вышеуказанных химиков, представляет собой взрывоопасный процесс (при проведении опытов наблюдались в некоторых случаях взрывы, сопровождавшиеся разрушением аппаратуры).

А. В. Топчиев совместно с П. П. Шорыгиным²⁶ еще в

1935 г. показали возможность нитрования парафиновых углеводородов окислами азота при низких температурах. В последнее время автором настоящей книги разработан оригинальный метод нитрования предельных углеводородов в газовой фазе посредством одновременного воздействия хлора и окислов азота. Пользуясь этим методом, удалось осуществить с хорошими результатами нитрование метана, который, как известно, нитруется азотной кислотой и окислами азота лишь при довольно высоких температурах с небольшим выходом нитропроизводных.

Работа проводилась с природным газом, содержащим 92 — 93% метана. Для очистки от примеси высших гомологов метана газ перед поступлением в реактор пропускали через колонку, наполненную активированным углем. Опыты по нитрованию метана двуокисью азота проводили при объемных отношениях компонентов: хлор — метан 3:1 и метан — окислы азота 4:1, которые на основании предварительных опытов оказались оптимальными, причем температуры реакции варьировались от 125 до 300°.

Жидкие продукты реакции растворяли в эфире, эфир промывали водой, затем 2%-ным раствором двууглекислой соды и сушили над хлористым кальцием.

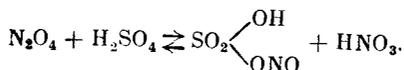
После отгонки эфира на водяной бане масло переносили в колбу с дефлегматором и подвергали фракционированной перегонке, в результате которой выделены фракции с температурой кипения 100 — 103°, 45 — 49° при 22 мм, 120 — 124°, 128 — 132° и 133 — 137°. Полученные фракции очищали вторичной перегонкой. Опыты показали, что при 150 — 230° и соотношениях хлор — метан 1:3 и метан — окислы азота 4:1 получают нитрометан, нитроформ, хлорнитрометан и хлортринитрометан с общим выходом по отношению к окислам азота, вошедшим в реакцию, 77 — 93%. При 230° кроме перечисленных продуктов образуются также хлороформ, метиловый спирт и муравьиная кислота.

В настоящее время автором настоящей книги изучается одновременное воздействие окислов азота и хлора и на другие парафиновые углеводороды.

Б. НИТРОВАНИЕ ОКИСЛАМИ АЗОТА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

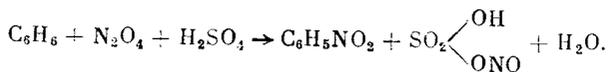
В предыдущем разделе было показано, что двуокись азота (в мономерной и димерной формах) легко присоединяется к непредельным алифатическим соединениям с образованием соответствующих нитропродуктов, но реагирует, с другой стороны, довольно медленно с ароматическими соединениями. Причиной такой инертности последних является, повидимому, их относительно бóльшая насыщенность по сравнению с непредельными соединениями жирного ряда. Для повышения реакционной способности ароматических соединений к присоединению NO_2 -группы обычно прибегают к нитрованию в присутствии катализаторов, активирующих ароматическое ядро.

Пинк²⁷ предложил при нитровании ароматических соединений окислами азота добавлять серную кислоту, которая, по его мнению, не только играет роль дегидратирующего агента, но и активирует процесс нитрования, выделяя HNO_3 :



При применении избытка серной кислоты реакция практически протекает слева направо, так как азотная кислота, вступая во взаимодействие с углеводородом с образованием нитросоединений, постоянно удаляется из сферы реакции. Нитрозилсерная кислота и избыток серной кислоты, не вступивший в реакцию с N_2O_4 , являются дегидратирующими агентами.

По представлению Пинка, реакция взаимодействия ароматических углеводородов с N_2O_4 в присутствии серной кислоты протекает по следующему уравнению (на примере бензола):



Как видно из уравнения, только 50% окислов азота используются в этом процессе для превращения углеводородов

в нитросоединения, остальные 50% вступают в реакцию с серной кислотой, образуя нитрозилсерную кислоту.

Нитрование бензола производилось Пинком следующим образом: к раствору 1.05 моля N_2O_4 в 1.25—1.75 мол. серной кислоты приливали из капельной воронки при постоянном размешивании бензол (1 моль), причем температуру реакции поддерживали в интервале 5—15°; по окончании добавления бензола температуру повышали до 40—60°. Общая продолжительность нитрования 5 час.

Варьируя температуры (от 40 до 60°), количество серной кислоты (от 1.25 до 1.75 моля на 1 моль бензола) и концентрации ее (от 85 до 95%) при постоянном молярном отношении N_2O_4 к бензолу 1.05 : 1, Пинк показал, что оптимальный выход нитробензола (94.4%) достигается при 55—60° и применении большого избытка H_2SO_4 (1.75 мол.) и концентрации ее около 95%.

Основным фактором, способствующим получению высоких выходов нитропроизводных при нитровании по методу Пинка, является применение большого избытка серной кислоты, который не благоприятствует побочным окислительным процессам; при этом условии нитрование может быть осуществлено при более высоких температурах (до 60°), что приводит к повышению скорости этой реакции.

Для синтеза нитротолуола реакционную смесь, полученную посредством приливания 1 моля толуола к раствору 1.05 моля N_2O_4 в 1.6 моля 95%-ной серной кислоты, размешивают в течение 3.5 часа при 50—55° и по окончании реакции избыток толуола отгоняют в вакууме (выход нитротолуола 87.5% теории).

При нитровании нафталина N_2O_4 , которое проводилось посредством добавления 1 моля нафталина к раствору 1.1 моля N_2O_4 в 1.5 моля серной кислоты, получен выход чистого α -нитронафталина 88.4% от теоретического. Пинк применил разработанный им метод и для синтеза динитросоединений из моонитропроизводных. Так, например, при медленном приливания 1 моля нитробензола к раствору 1.05 моля N_2O_4 в 2.8 моля дымящей серной кислоты с содержанием 4.28

частей свободного серного ангидрида получен динитробензол с выходом 93.4% от теоретического.

Баттегей, ²⁸ исследовавший реакцию нитрования ароматических соединений N_2O_4 в присутствии серной кислоты, пришел к заключению о существовании известного параллелизма между вышеуказанной реакцией и реакцией Фриделя и Крафтса. Активирование ароматического ядра в первой реакции достигается, по его представлению, присоединением H_2SO_4 к ароматическому ядру с образованием неустойчивого комплекса, аналогичного комплексу с $AlCl_3$, который, как полагают, является промежуточным продуктом при проведении реакции по Фриделю и Крафтсу. Для доказательства этого параллелизма Баттегей хлорировал (и бромировал) бензол в присутствии относительно небольших количеств 90%-ной серной кислоты, причем реакция протекала так же легко, как и при применении в качестве активаторов $AlCl_3$ и $FeCl_3$; даже при низких температурах хлорирование в присутствии серной кислоты приводит к количественным выходам хлоропроизводных (при температурах ниже 0° основным продуктом реакции является $C_6H_6Cl_6$). В отличие от Пинка (см. выше), который добавлял углеводород к раствору N_2O_4 в серной кислоте, Баттегей приливал жидкую N_2O_4 к нитруемому соединению или же насыщал последнее NO_2 в присутствии концентрированной серной кислоты. Поглощение окислов азота происходило быстро, сопровождаясь некоторым повышением температуры. Температура реакции поддерживалась в пределах $15-20^\circ$ посредством наружного охлаждения. Для нитрования ароматических соединений оксидами азота Баттегей предпочтительно применял жидкую N_2O_4 , которую приливали из сосуда, охлаждаемого льдом, в реакционный аппарат, где находилась смесь нитруемого соединения с серной кислотой. Во время нитрования реакционную смесь хорошо перемешивали.

Опыты Баттегея привели к выводу, что оптимальная концентрация применяемой серной кислоты зависит от природы нитруемого соединения (например, для бензола, толуола и ксилолов она составляет 78—80%, при нитровании же нитро-

соединений для превращения их в полинитропроизводные требуется концентрация кислоты около 100%).

Показано также, что конечная концентрация серной кислоты не должна быть ниже определенной величины (например, для бензола — 61%). Так как во время реакции происходит разбавление серной кислоты вследствие образования нитрозилсерной кислоты и воды, необходимо применять такое количество серной кислоты, чтобы концентрация ее во время нитрования всегда оставалась больше некоторой предельной величины, ниже которой происходит неполное поглощение окислов азота.

В табл. 16 приведены полученные Баттегеем результаты опытов для ряда органических соединений.

Таблица 16

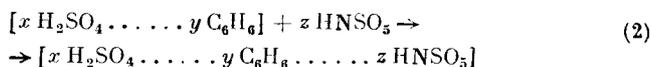
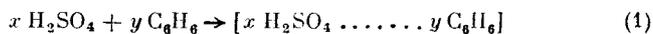
Нитрование ароматических соединений двуокисью азота в присутствии H_2SO_4

Нитруемое соединение	Взято в реакцию				Выход нитропродуктов по взято в реакцию N_2O_4 в %
	нитруемого вещества	N_2O_4	H_2SO_4	концентрация H_2SO_4 в %	
Бензол	50	50	350	80.2	95
Толуол	50	50	609	77.6	94
o-Ксилол	50	44	400	78.8	77
m-Ксилол	50	44	600	77.6	89
p-Ксилол	50	44	400	78.8	95
Хлорбензол	150	52	370	84.5	95
Нитробензол	61	47	250	100.0	94
Антрахинон	20	9.5	100	Олеум (5% SO_3)	84.5

При нитровании ароматических соединений N_2O_4 в присутствии серной кислоты Баттегей обратил внимание на окраску отработанных кислот, которая является очень устойчивой. Интенсивность этой окраски зависит от концентрации кислоты; например, отработанная кислота, остающаяся после

нитрования бензола, имеет оранжево-красную окраску в присутствии 73—74% H_2SO_4 и темнокрасную — при концентрации серной кислоты 82% и выше. Если отработанную кислоту после нитрования бензола N_2O_4 промыть бензолом и, таким образом, освободить ее от следов нитробензола и затем остатки бензола отогнать в вакууме, то получается окрашенный продукт, который обесцвечивается при добавлении холодной воды; при этом выделяется бензол наряду с продуктами разложения нитрозилсерной кислоты. Обесцвечивание происходит также при добавлении избытка азотной кислоты с выделением нитробензола.

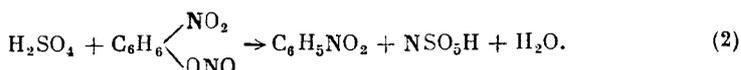
По представлению Баттегея, в отработанных кислотах содержится окрашенный комплекс, состоящий из трех компонентов: C_6H_6 , NSO_5H и H_2SO_4 , для образования которого необходима определенная концентрация серной кислоты (например, для бензола не ниже 74%). Механизм образования комплекса состоит в том, что серная кислота своими остаточными валентностями присоединяется к бензолу, повышая степень активности бензольного ядра, вследствие чего последнее приобретает способность к присоединению молекулы нитрозилсерной кислоты



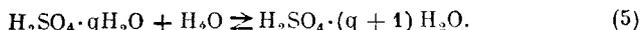
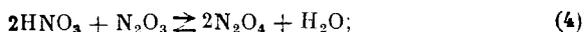
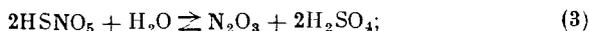
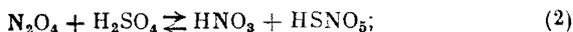
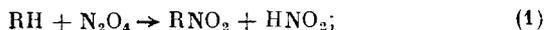
Исходя из способности H_2SO_4 активировать бензольное ядро, что показано на примере образования окрашенных комплексов в отработанных кислотах, а также из структурной аналогии между нитрозилсерной кислотой и N_2O_4 *, Баттегей допускает следующий механизм реакции при взаимодействии N_2O_4 с ароматическими соединениями: образующиеся в первой стадии молекулярные комплексы, состоящие из нитруемого углеводорода, N_2O_4 и H_2SO_4 , быстро превра-

* По Баттегею, нитрующим агентом при нитровании ароматических соединений N_2O_4 является форма двуокиси NO_2ONO («нитрозилнитрат»).

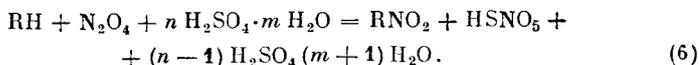
щаются в динитросоединения или в нитронитриты, которые, являясь весьма неустойчивыми производными дигидробензола, распадаются далее с образованием соответствующего нитропроизводного и нитрозилсерной кислоты:



А. И. Титов и А. Н. Барышникова²⁹ полагают, что нитрование ароматических соединений двуокисью азота в присутствии H_2SO_4 протекает по следующей схеме:



Общая схема:



Выдвигая такой механизм реакции, вышеуказанные химики исходят из представления, что нитрование ароматических соединений связано с насыщением силового поля серной кислоты элементами азотистой кислоты и воды. Для достижения наиболее полного использования N_2O_4 отношение между количествами свободной серной кислоты и воды $\left[\frac{n-1}{m+1} \right]$ по уравнению (6) к концу нитрования не должно быть ниже некоторого минимального значения, характерного для каждого соединения (как показали экспериментальные данные, для бензола это отношение равно приблизительно 4:1, для хлорбензола 5:1, для толуола 1.8:1).

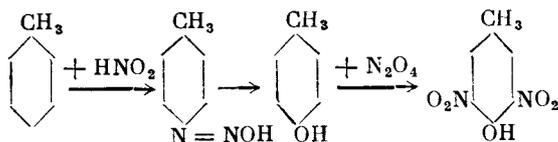
Степень использования серной кислоты, как это следует из уравнений (2)—(6), может быть повышена при увеличении концентрации NO_2 или удалении из сферы реакции N_2O_3 .

Нитрование ароматических соединений N_2O_4 в присутствии серной кислоты осуществлялось Титовым и Барышниковой посредством добавления раствора N_2O_4 в серной кислоте к углеводороду, взятому в избытке, что дает возможность автоматически поддерживать необходимую концентрацию серной кислоты без применения большого избытка последних. Нитрование бензола N_2O_4 проводили следующим образом: к 29.2 г углеводорода приливали при размешивании пропеллерной мешалкой раствор 13.8 г N_2O_4 в 39.2 г 94%-ной серной кислоты при температуре около 40° в течение 20 мин. По добавлении всего количества N_2O_4 нагревание продолжали еще в течение 1 часа при 50° , после чего сливали нитробензолный слой и фракционировали. Оптимальные результаты (выход нитробензола 98.4% теории) получаются при температуре нитрования 40 — 50° и концентрации серной кислоты к концу нитрования 80.6%. При повышении остаточной концентрации H_2SO_4 до 89.5% выход нитробензола понижается вследствие усиления побочных реакций.

Скорость нитрования хлорбензола раствором N_2O_4 в серной кислоте значительно меньше по сравнению со скоростью нитрования бензола особенно при низких температурах: при 0° , продолжительности процесса 5 час. и остаточной концентрации серной кислоты 69% выход нитрохлорбензола составляет 72% (при этих же условиях бензол дает выход нитробензола 90%). Опыты показали, что для повышения скорости нитрования хлорбензола необходимо, после проведения первой фазы реакции с раствором N_2O_4 в 94%-ной серной кислоте, постепенно добавлять концентрированную серную кислоту, чтобы к концу нитрования концентрация свободной H_2SO_4 не была ниже 82—84% (общий расход серной кислоты составляет 2.5 г моля на 1 г моля нитропродукта). При этом условии выход нитрохлорбензола может быть повышен до 98—99% (при проведении реакции в температурном интервале 40 — 50°).

Нитрование толуола раствором N_2O_4 в серной кислоте протекает очень энергично даже при 10° и невысоких концентрациях серной кислоты. Хорошие результаты получаются при нитровании толуола 36,3%-ным раствором N_2O_4 в 94%-ной серной кислоте при $0-15^\circ$ и остаточной концентрации серной кислоты 64,5%; при этих условиях выход чистого нитропродукта составляет 98% от теоретического.

При нитровании толуола кроме нитротолуолов обнаружен еще один продукт реакции, который, при исследовании, оказался 2,6-динитрокрезолом. Образование последнего Титов объясняет следующими реакциями:



В подтверждение этого механизма Титов ссылается на имеющиеся в литературе данные^{30,31} о получении диазопроизводных при действии азотистой кислоты на ароматические соединения; кроме того, установлено, что при нитровании толуола в больших масштабах происходит образование диазосоединений, которые даже удалось выделить из реакционной смеси.

А. П. Титов³² также показал, что при нитровании раствором N_2O_4 в серной кислоте мононитропроизводных ароматических соединений они могут быть превращены в соответствующие полинитропроизводные. Например, к 12,3 г нитробензола при интенсивном размешивании мешалкой в течение 3 час. при $5-7^\circ$ приливали из капельной воронки раствор 10,1 г N_2O_4 в 25 г 45%-ного олеума. По окончании добавления всего количества нитрующей смеси реакционную массу, после выдержки в течение 1 часа при той же температуре, подвергали нагреванию, причем температуру постепенно повышали до 100° в продолжение 1 часа. После этого температуру снижали до 40° и к реакционной смеси приливали 100 мл воды. Не охлаждая, переводили содержимое

реакционной колбы в стакан и отфильтровывали динитробензол после его затвердевания. Сырой динитробензол очищали обработкой водой и затем слабым раствором соды при температуре около 80° . Оптимальные результаты (выход динитробензола 97—98%) получены при температуре реакции $5—15^\circ$ и соотношении реагентов 0.14—0.15 моля H_2SO_4 и 0.11 моля N_2O_4 на 0.1 моля $C_6H_5NO_2$.

При нитровании нитротолуолов, которое производилось аналогично нитрованию нитробензола, оптимальные результаты (выход 2,4-динитротолуола 98% теории) достигаются при применении для реакции олеума из расчета 1 моля серного ангидрида на каждый моль N_2O_4 . При нитровании 2,4-динитротолуола получен выход 2, 4, 6-тринитротолуола 85% теории. Опыты по нитрованию нитрохлорбензолов показали, что для получения оптимальных результатов (выходы динитропродукта 98.5% теории) необходимо применять некоторый избыток N_2O_4 (около 10%).

Шааршмидт³³ для активирования бензольного ядра при нитровании ароматических соединений N_2O_4 применял в качестве катализатора металлохлориды $AlCl_3$ и $FeCl_3$. Например, к смеси из 3 молей углеводорода и $2/3$ моля $AlCl_3$ он добавлял жидкую N_2O_4 при охлаждении и сильном размешивании или же насыщал эту смесь газом, содержащим NO_2 при обыкновенной температуре. При этом, после постепенного растворения $AlCl_3$, получался интенсивно окрашенный в красный цвет раствор комплекса, состоящего из $AlCl_3$, C_6H_6 и N_2O_4 в избытке углеводорода. В отличие от непредельных соединений, которые образуют весьма неустойчивые продукты присоединения (см. выше), продукт взаимодействия N_2O_4 с ароматическим углеводородом состоит в основном из весьма устойчивого нитронитрита. При нагревании этого продукта в бензольном растворе на водяной бане не наблюдается никаких заметных признаков разложения. При дальнейшем исследовании Шааршмидт нашел, что комплекс, состоящий из хлористого алюминия, углеводорода и N_2O_4 , при действии воды разлагается очень легко уже на холоду с образованием небольшого количества хлорозамещенного

нитруемого углеводорода (например, хлорбензола). Образование последнего Шааршмидт объясняет следующим образом: вода разлагает незначительное количество хлористого алюминия, что вызывает отщепление HNO_2 ; последняя далее гидратируется еще некоторую часть AlCl_3 и окисляет соляную кислоту, являющуюся продуктом частичного гидролиза AlCl_3 , в хлор, который и хлорирует углеводород.

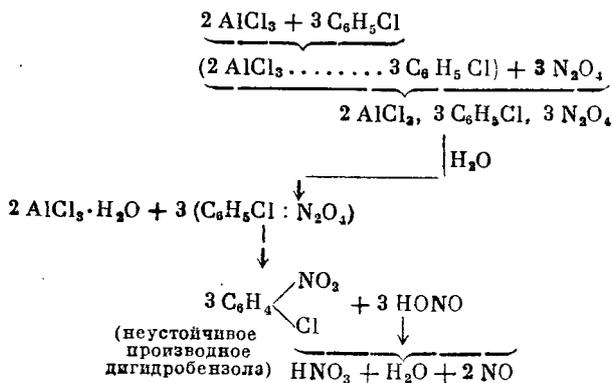
Шааршмидт на примере бензола доказал, что комплекс из C_6H_6 , AlCl_3 и N_2O_4 является насыщенным: N_2O_4 , хлор и бром не реагируют с этим комплексом. Экспериментальные данные показали, что при нитровании 1 моля бензола 1 молем N_2O_4 получают 1 моль нитробензола, если применяют не меньше $\frac{2}{3}$ моля AlCl_3 . Также при нитровании хлорбензола (1 моля) можно получить выход нитрохлорбензола, близкий к теоретическому, если молярное отношение AlCl_3 к N_2O_4 составляет $\frac{2}{3}:1$. На основании этих результатов Шааршмидт принимает, что комплексы, образующиеся при нитровании, имеют состав $2 \text{AlCl}_3 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_6 \cdot 3 \text{N}_2\text{O}_4$ для бензола и $2 \text{AlCl}_3 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \cdot 3 \text{N}_2\text{O}_4$ для хлорбензола.

Действие AlCl_3 на реакцию нитрования N_2O_4 находится в зависимости от природы нитруемого соединения. При нитровании хлорбензола реакция протекает при обыкновенной температуре и может быть осуществлена и при более низких температурах. При нитровании бензола реакция распадается на 2 фазы: образование продукта присоединения N_2O_4 происходит при температурах ниже 10° , для разложения же комплекса, т. е. получения нитросоединения, необходимо умеренное нагревание выше 10° . FeCl_3 действует менее энергично, но дает более благоприятные результаты. При нитровании толуола наблюдаются наряду с нитрованием и окислительные процессы, в результате которых образуются нитрокрезолы (в виде эфиров азотной и азотистой кислот).

По Шааршмидту, механизм реакции нитрования ароматических соединений N_2O_4 в присутствии AlCl_3 состоит в следующем: AlCl_3 присоединяется к ароматическому соединению, активируя бензольное ядро, которое далее присоединяет

N_2O_4 с образованием тройного комплекса; при разложении последнего водой $AlCl_3$ отщепляется; оставшийся продукт присоединения N_2O_4 к бензолу, являющийся весьма неустойчивым производным дигидробензола, распадается на нитросоединение, которое остается в растворе избытка углеводорода, и азотистую кислоту, переходящую в водную фазу; азотистая кислота разлагается далее по уравнению $3 HNO_2 = HNO_3 + H_2O + 2 NO$.

Вышеуказанный процесс может быть представлен в виде нижеследующей схемы (на примере нитрования хлорбензола).



Нитрование бензола N_2O_4 в присутствии $AlCl_3$ проводилось Шааршмидтом следующим образом. В смесь из 140 г сублимированного $AlCl_3$ в 200 г бензола медленно приливали тонкой струей раствор 92 г N_2O_4 в 100 г бензола при температуре реакции $10-15^\circ$. После внесения всего количества нитрующего агента реакционную смесь нагревали до $30-35^\circ$ и медленно вливали струей в мелкораздробленный лед. При этом получены нитробензол (в бензольном растворе) и HNO_3 (в водном растворе вместе с $AlCl_3$). Бензольный раствор отделяли от водной фазы, промывали водой и затем разбавленным раствором $NaOH$ и подвергали перегонке для отделения нитробензола от бензола. Выход сырого нитробензола (с примесью смолистых продуктов) составлял 118 г.

А. П. Титов³⁴ при изучении реакции нитрования ароматических соединений двуокисью азота в присутствии $AlCl_3$ пришел к следующим выводам:

1) $AlCl_3$ переходит в раствор в количестве, в 3 раза меньшем, чем это требуется для образования комплекса Шааршмидта;

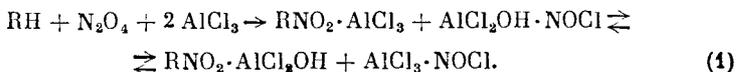
2) при дальнейшем прибавлении N_2O_4 реакция протекает менее энергично;

3) действие воды на комплекс, которое Шааршмидт считает необходимым для образования нитросоединений, не является обязательным.

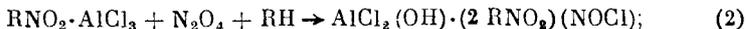
По наблюдениям Титова, при нагревании в отсутствие воды реакция протекает по уравнению



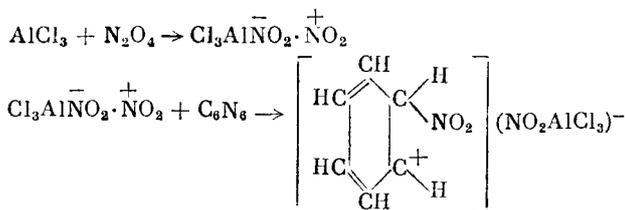
Титов выдвигает механизм пофазного протекания реакции нитрования двуокисью азота в присутствии $AlCl_3$, причем первая фаза, окончание которой совпадает с моментом полного перехода хлористого алюминия в раствор, соответствует наиболее интенсивному координационному насыщению силового поля алюминия в $AlCl_3$



В следующих фазах насыщение силового поля алюминия происходит менее энергично



При нагревании комплекс диссоциирует на составные элементы. Механизм активирующего действия хлористого алюминия Титов представляет следующим образом. Алюминий благодаря своей резко выраженной координационной насыщенности в галондных солях производит глубокое поляризирующее действие на молекулы, способные подвергаться деформации, и может даже вызвать их ионизацию



В образовавшемся соединении водород, связанный с тем же углеродом, что и нитрогруппа, обладает большой подвижностью и легко отщепляется в виде иона, что и приводит к образованию нитробензола.

Хорошие результаты получены при нитровании N_2O_4 в присутствии AlCl_3 , хлорбензола, бензола и толуола.

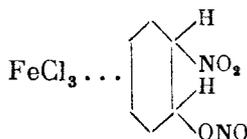
Смесь из 55 г хлорбензола (0.35 моля) и 10.7 г AlCl_3 (0.08 моля) при постоянном встряхивании насыщали двуокисью азота, что сопровождалось энергичной экзотермической реакцией. После полного растворения AlCl_3 реакция протекала с меньшей интенсивностью. Насыщение окислами азота продолжали до поглощения 10.5 г N_2O_4 (0.114 моля), что соответствует 95 % теоретического количества. Реакционную смесь, превратившуюся в студнеобразную массу, постепенно нагревали до кипения, одновременно пропуская через нее CO_2 . После кипячения отделяли жидкую фазу от осадка основных солей алюминия и подвергали ее фракционированной разгонке, причем выделено 17.2 смеси нитрохлорбензолов, что соответствует выходу 96 % теории. Сходные результаты получены при нитровании бензола.

Нитрование толуола, которое в опытах Шааршмидта проходило неудовлетворительно, с образованием продуктов окисления, Титов осуществил с выходом нитротолуолов 88 % теории, изменив порядок смешивания компонентов (AlCl_3 прибавляли к смеси N_2O_4 и толуола, что уменьшало вероятность возникновения побочных реакций с азотистой кислотой).

М. И. Богданов, ³⁵ исследовавший реакцию нитрования ароматических соединений N_2O_4 в присутствии FeCl_3 , пришел к выводу, что одновременное пропускание хлора активирует

реакцию нитрования. По мнению Богданова, хлор при действии на тройной комплекс, состоящий из FeCl_3 , C_6H_6 и N_2O_4 , лишает хлорное железо его дополнительных валентностей, переводя последнее в соединение с более высоким содержанием хлора. Благодаря этому происходит разрушение тройного комплекса с образованием неустойчивого производного дигидробензола $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$, в дальнейшем разлагающегося на нитробензол и азотистую кислоту. Образовавшийся из FeCl_3 продукт с высоким содержанием хлора также является неустойчивым и распадается на хлор и хлорное железо, которое затем снова вступает в реакцию с бензолом и N_2O_4 .

По представлению Богданова, при нитровании бензола в присутствии FeCl_3 в начале реакции образуется комплекс состава



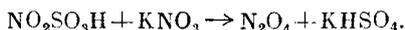
который в дальнейшем распадается на хлорное железо, нитробензол и азотистую кислоту.

При нитровании и одновременном хлорировании 53.32 г бензола в течение 5 час. при 20° в присутствии 5.6 г железа Богданов получил выход нитробензола по взятому бензолу 35.6% от теоретического.

Дальнейшим развитием работ по нитрованию органических соединений двуокисью азота в присутствии катализаторов являются работы Топчиева, который использовал в качестве катализатора фтористый бор.

Необходимая для опытов чистая N_2O_4 получалась взаимодействием нитрозилсерной кислоты с азотнокислым кальцем. Кристаллическую нитрозилсерную кислоту, синтез которой осуществлялся насыщением SO_2 крепкой азотной кислоты в растворе дихлорэтана при $25-30^\circ$, смешивали с порошком нитрата калия в фарфоровой чашке и смесь быстро перенесли в широкогорлую круглодонную колбу, соединенную

с конденсационно-поглотительной системой из холодильника Либиха и двух широких U-образных трубок, помещенных в охлаждающую смесь. Колбу подвергали нагреванию на водяной бане до 50—60°, причем происходило образование N_2O_4 по уравнению



Реакция протекала равномерно и достаточно быстро и заканчивалась обычно через 1.5—2 часа. При избытке нитрата (2 моля на 1 моль нитрозилсерной кислоты) выход N_2O_4 достигает 85%.

Нитрование бензола N_2O_4 в присутствии BF_3 осуществлялось приливанием N_2O_4 по каплям из бюретки в реакционную колбу с бензолом, через который одновременно пропускали BF_3 .*

Нитрование производили без наружного нагревания; ввиду экзотермичности реакции температуру в начале нитрования повышали до 55—60° и затем держали в этих пределах в течение 1.5—2 час.

Через 10—15 мин. после начала опыта реакционная масса приобретала темножелтый цвет, который через некоторое время переходил в темнобурый, причем на стенках колбы выделялся осадок.

По окончании опыта непрореагировавшие N_2O_4 и бензол отгоняли на водяной бане. Остаток перегоняли с водяными парами и перешедший в дистиллят нитробензол экстрагировали эфиром, из которого он выделен при фракционированной перегонке (после отгонки растворителя).

При применении отношения реагентов $1/2$ граммоля N_2O_4 на 1 граммоль бензола получен выход нитробензола (средний из нескольких опытов) 22 г, что соответствует 18% от теоретического по взятому бензолу.

* Метод получения фтористого бора описан ниже в главе четвертой («Нитрование органических соединений органическими и неорганическими нитратами»).

Мак-Ки и Вильгельм³⁶ при нитровании ароматических соединений двуокисью азота применяли в качестве катализатора силикагель. Нитрование бензола проводилось следующим образом. Окислы азота, полученные при взаимодействии As_2O_3 с HNO_3 , проходили через реометр, а из последнего в испаритель, где происходило испарение бензола, поступавшего с определенной скоростью из сборника. Образовавшуюся в испарителе смесь паров бензола и двуокиси азота направляли в реакционную камеру (стеклянную трубку со слоем катализатора 110 см), которую нагревали в длинной электропечи. Жидкие продукты реакции и непрореагировавший бензол собирали в приемнике, соединенном с обратным холодильником и охлаждаемом льдом, а окислы азота, образовавшиеся во время реакции, вместе с избыточной двуокисью азота проходили через поглотительную систему с водой, далее через растворы окислителей, где окись азота окислялась до NO_2 , которая затем улавливалась 10%-ным раствором $NaOH$.

Опыты, в которых варьировались объемная скорость, отношения реагентов и температура реакции, показали, что конверсия бензола в нитробензоле возрастает с повышением температуры (но не выше 310°), уменьшением объемной скорости и увеличением отношения NO_2 к бензолу. При повышении температуры выше 310° конверсия уменьшается вследствие усиления побочных реакций окисления, которые становятся особенно заметными при 380° . Падение выходов при температурах выше 310° объясняется также понижением активности катализатора.

Найдено, что при 310° и скорости поступления бензола 0.5 мл/мин. конверсия в нитробензол составляет 30.1% (по взятому в реакцию бензолу), если в течение 1 часа пропустить через реакционную камеру 31.1 г NO_2 и 26.4 г C_6H_6 (молярное отношение двуокиси азота к бензолу 2:1). При увеличении отношения $\frac{\text{граммол. } NO_2}{\text{граммол. } C_6H_6}$ до 7:1 (54.5 г NO_2 на 13.2 г бензола) конверсия при той же температуре достигает 83.6%.

Интересно отметить, что при действии окислов азота на бензол наряду с нитробензолом образуется также нитрофенол, который при температурах выше 330° является преобладающим продуктом реакции. Исходя из данных анализа жидких и газообразных продуктов, получающихся при нитровании бензола двуокисью азота, Мак-Ки и Вильгельм предполагают, что эта реакция протекает по следующему уравнению:



По мнению этих химиков, действие силикагеля объясняется отчасти его дегидратирующими свойствами (как известно, силикагель успешно применяют в качестве катализатора при синтезах сложных эфиров, алкилировании в паровой фазе аммиака и анилина действием спиртов и других реакциях, при которых, как и в данном случае, происходит выделение воды). Несомненно, однако, что силикагель обладает также специфичностью для реакции нитрования NO_2 ароматических соединений, так как другие дегидратирующие катализаторы, как, например, окись меди, обезвоженный боксит, окись алюминия, окись магния и т. д., не оказывают на эту реакцию никакого каталитического действия.

Опыты по нитрованию толуола дали, сравнительно с бензолом, менее благоприятные результаты. При пропускании в течение 1 часа через каталитическую камеру при 275° 31 г NO_2 и 31 г толуола, что соответствует молярному отношению первой ко второму 2 : 1, Мак-Ки и Вильгельм получили нитротолуол с выходом всего 6.8% от теоретического.

Норман Леви³⁷ разработал метод нитрования парафинов сухой NO_2 в присутствии катализатора, содержащего соединения мышьяка или сурьмы. Например, смесь 30% изобутана и 70% бутана пропускали в количестве 5 л в течение 1 часа через смешительную камеру, в которую поступала NO_2 со скоростью 10 л/час. Смесь реагентов проходила через сушильную колонку с P_2O_5 в конвертор, в котором находился катализатор, состоявший из мышьяковистокислого натрия, смешанного со стеклом. Нитрование производили при 200°

и времени контакта 120 сек. После удаления избыточной NO_2 выделен продукт, который состоял из смеси $(\text{CH}_3)_3\text{CNO}_2$ (60%), 2-нитробутана (20%), 2,3-динитробутана (20%).

Общий выход нитросоединений составлял 45% по пропущенному или 90% по вошедшему в реакцию бутану. По этому же способу Леви нитровал нормальный бутан (без примеси изобутана) и нормальный пропан.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Wieland, Ann. **328**, 154 (1903); **329**, 225 (1903); **340**, 63 (1905); **360**, 299 (1908); **424**, 71 (1921).
2. Wieland. Ber. **40**, 4825 (1907).
3. Н. Демьянов, К. Сидоренко. ЖРХО **41**, 832 (1909)..
4. Н. Демьянов. Анилинокрас. пром. [4], 132 (1934).
5. Schaarschmidt, Hoffmeier. Ber. **58**, 1047 (1925).
6. Schaarschmidt. Z. angew. Chem. **36**, 535, 565 (1923), **37**, 911, 933, 938 (1924); **38**, 537 (1925).
7. Hasenbach. J. prakt. Chem. [4], 17 (1871).
8. Leeds. Ber. **13**, 1993 (1880); **14**, 482 (1881).
9. Liebermann, Lindenmann. Ber. **13**, 1584 (1880).
10. Meisenheimer. Ann. **330**, 149 (1904).
11. Wieland. Ber. **54**, 1776 (1921).
12. Schaarschmidt, Smolla. Ber. **57**, 32 (1924).
13. Bategay, Kern. Bull. Soc. Chim. **114** (1928).
14. Schaarschmidt, Balzerkiwicz, Gante. Ber. **58**, 499 (1925).
15. П. П. Шорыгин, А. В. Толчиев. ЖОХ **5**, 549 (1935); **7**, 193 (1937); **8**, 981, 986 (1938).
16. Schmidt, Heinle. Ber. **44**, 1488 (1911).
17. Rinkes. Rec. trav. Chim. **46**, 506 (1937).
18. Varma, Krishnamurty. J. Ind. Chem. Soc. **3**, 323 (1926).
19. Koufmann, Hussy. Ber. **41**, 1736 (1908).
20. П. П. Шорыгин. ЖРХО **62**, 673 (1930); **58**, 767 (1925).
21. М. И. Коновалов. ЖРХО **25**, 514 (1893).
22. Friedl. Ber. **45**, 428 (1912) и М. **34**, 759 [1913].
23. А. И. Титов. ЖОХ **465**, 473 (1948).
24. Urbansky, Slov. C. R. **203**, 610 (1936).
25. Urbansky, Slov. C. R. **204**, 870 (1937).
26. П. П. Шорыгин, А. В. Толчиев. ЖОХ **5**, 519 (1935).
27. Pink. J. Am. Chem. Soc. **49**, 2536 (1927).
28. Bategay. Bull. Soc. Chim. **43**, 109 (1928).
29. А. И. Титов, А. Н. Барышникова. ЖОХ **6**, 1800 (1936).

30. В. М. Родионов, В. К. Матвеев. Бер. 57, 1711 (1924).
31. Weselsky. Бер. 8, 98 (1875).
32. А. П. Титов. ЖОХ 7, 667 (1937).
33. Schaarschmidt. Бер. 57, 2065 (1924).
34. А. П. Титов. ЖОХ 7, 591 (1937).
35. М. П. Богданов. Англинокрас. пром. [4], 133 (1933).
36. Mc-Kee, Wilhelm. Ind. Eng. Chem. 28, 662 (1936).
37. Norman Levy. Амер. пат. 2382241 14/VIII 1945; С. А. 5253* (1945).

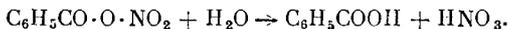
ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

НИТРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ОРГАНИЧЕСКИМИ И НЕОРГАНИЧЕСКИМИ НИТРАТАМИ

А. НИТРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИМИ НИТРАТАМИ

О применении органических нитратов в качестве нитрующих агентов в литературе имеется сравнительно мало данных. Ранее мы уже упоминали (в главе первой «Нитрование ароматических и гетероциклических соединений азотной кислотой») о работах Бедткера,¹ а также Б. В. Тронова и Н. Сибгатуллина² по нитрованию ароматических соединений этилнитратом в присутствии активаторов. Ниже мы даем краткую сводку работ по применению в качестве нитрующих агентов бензоилнитрата и ацетилнитрата.

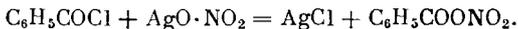
Бензоилнитрат представляет собой смешанный ангидрид бензойной и азотной кислот. * При действии воды бензоилнитрат разлагается на бензойную и азотную кислоты



Подобно другим смешанным ангидридам, бензоилнитрат распадается при перегонке на соответствующие простые ангидриды



* Бензоилнитрат получается по методу Френсиса действием хлористого бензоила на азотнокислое серебро



Исследования Френсиса⁸ показали, что нитрование бензоилнитратом дает хорошие результаты, если нитрующий агент добавлять при охлаждении к избытку нитруемого соединения. В тех случаях, когда реакция протекает слишком энергично, нитруемое соединение растворяют в четыреххлористом углероде. Иногда растворяют в этом растворителе также и бензоилнитрат, так как при этом условии удается поддерживать достаточно высокую температуру реакционной смеси, необходимую для получения оптимальных выходов нитросоединений. Например, тиофен, при проведении нитрования в растворе CCl_4 дает соответствующее моонитропроизводное с теоретическим выходом.

О нитрующей способности бензоилнитрата свидетельствует его отношение к спиртам и ароматическим аминам: так, например, бензоилнитрат легко превращает этиловый спирт в этилнитрат, а при действии на вторичные ароматические амины дает с прекрасными выходами соответствующие нитрамыны. Бензоилнитрат энергично реагирует и с ароматическими углеводородами. Бензол, толуол и особенно легко *m*-ксилол дают соответствующие моонитропроизводные. Мезитилен в растворе четыреххлористого углерода уже при низких температурах нитруется бензоилнитратом в моонитромезитилен с теоретическим выходом. С другой стороны, бромбензол и бензоилхлорид реагируют с бензоилнитратом с большим трудом и дают лишь следы соответствующих *n*-нитропроизводных.

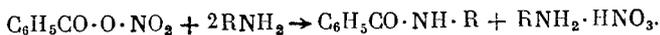
При действии бензоилнитрата на фенол образуется смесь *o*- и *n*-нитрофенолов с преобладанием *o*-изомера. Еще легче протекает нитрование при взаимодействии бензоилнитрата с эфирами фенола — анизолом и фенетолом, причем получают соответствующие *o*-нитропроизводные с выходами, близкими к теоретическим. Следует отметить, что при нитровании фенола и его эфиров другими применяющимися обычно нитрующими агентами в преобладающем количестве образуются *n*-нитропроизводные.

В отличие от фенола нитрование бензоилнитратом и α - β -нафтолов приводит лишь к незначительным выходам 2,4-ди-

нитро- α -нафта (т. пл. 138—139°) и 1,6-динитро- β -нафта (т. пл. 195°). Эфиры же α и β -нафтолов в растворе четыреххлористого углерода легко нитруются бензоилнитратом; при действии последнего на этиловый эфир α -нафта образуются 4-нитропроизводные этого эфира; метиловый и этиловый эфиры β -нафта нитруются в положении 1, т. е. дают соответствующие эфиры 1-нитро-2-нафта. По отношению к большинству ароматических альдегидов (бензальдегиду, анисовому альдегиду, салициловому альдегиду и др.) бензоилнитрат действует главным образом как окислитель; нитросоединения образуются в этих реакциях лишь в ничтожных количествах. С другой стороны, при обработке бензоилнитратом β -нафтаальдегид количественно превращается в соответствующее нитропроизводное (т. пл. 194—195°), а ванилин также с количественным выходом дает 3-нитрованилин (т. пл. 178°). Кумарин нитруется бензоилнитратом с образованием 5-нитрокумарина (т. пл. 185°).

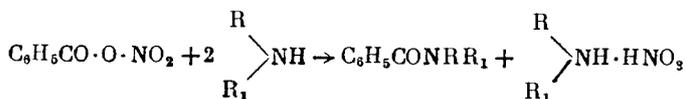
Полученные Френсисом экспериментальные данные показывают, таким образом, что бензоилнитрат как нитрующий агент обладает следующими особенностями: 1) реакция протекает при полном отсутствии воды, что особенно важно при нитровании тиофена; 2) в некоторых случаях нитрование бензоилнитратом приводит, в отличие от обычно применяющихся методов нитрования, к исключительному образованию *o*-нитропроизводных или к преобладанию последних (анизол, фенол, фенол).

Действие бензоилнитрата на амины исследовано Бутлером.⁴ С первичными аминами бензоилнитрат реагирует с образованием бензоильных производных

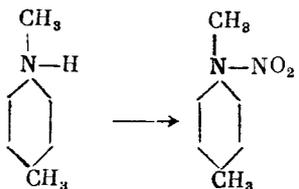


При действии бензоилнитрата на *m*-хлоранилин образуется *m*-хлоранилид бензойной кислоты (т. пл. 120°); аналогичным образом *n*-хлоранилин дает *n*-хлоранилид бензойной кислоты (т. пл. 190°). При обработке бензоилнитратом *n*-анизидина, *o*-толуидина и ксиллидинов получают соответствующие анизидиды, толуидиды и ксиллидиды бензойной кислоты.

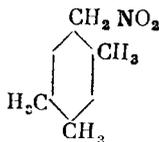
Вторичные амины при действии бензоилнитрата дают также соответствующие бензоильные производные



В некоторых случаях, однако, бензоилнитрат реагирует со вторичными аминами с образованием соответствующих нитраминов. Так, например, *N*-метил-*n*-толуидин дает при действии бензоилнитрата *N*-метил-*n*-толилнитрамин (т. пл. 74.5°) с теоретическим выходом

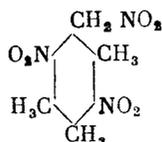


Вильштеттер,⁵ применив метод Френсиса, получил ω -мононитродурол из дурола. При нитровании дурола в растворе хлороформа 100%-ной азотной кислотой в присутствии серной кислоты получается, как известно, только динитропроизводное. Вильштеттер обрабатывал бензоилнитратом дурол в растворе четыреххлористого углерода при сильном охлаждении (экзотермическая реакция). Продукт реакции разбавляли эфиром и промывали растворами соды и затем едкого натра для удаления бензойной кислоты. После отгонки эфира и четыреххлористого углерода (в вакууме) нитросоединение перегнано с паром и затем перекристаллизовано из метилового спирта. В результате этой обработки получен мононитродурол в виде бесцветных длинных призм с т. пл. 52.5°. Исследование этого продукта показало, что он имеет строение

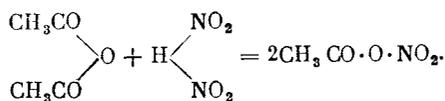


т. е. установлено, что при действии бензоилнитрата на дуrol нитрогруппа вступает не в ядро, а в боковую цепь.

Интересно отметить, что полученное Вильштеттером ω -моонитропроизводное дуrolа при действии смеси азотной и серной кислот количественно нитруется в ядро с образованием 1,3,6-тринитродуrolа (шестиугольные призмы с т. пл. 139°)



Пикте и Хотинский⁶ предложили применять в качестве нитрующего агента для нитрования ароматических соединений ацетилнитрат $\text{CH}_3\text{COONO}_2$. В отличие от бензоилнитрата, который получается при действии хлористого бензоила на AgNO_3 (см. выше), ацетилнитрат образуется при непосредственном взаимодействии уксусного и азотного ангидридов

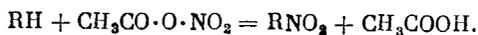


Этот синтез осуществлен Пикте и Хотинским следующим образом: азотный ангидрид, полученный посредством перегонки концентрированной азотной кислоты над P_2O_5 , внесли равными частями в уксусный ангидрид, причем он растворялся в последнем без заметного повышения температуры реакционной смеси. Для отделения ацетилнитрата от избытка уксусного ангидрида продукт реакции перегоняли в вакууме при 70 мм и 22° (если перегонку производить при обыкновенном давлении, то ацетилнитрат реагирует с уксусным ангидридом с образованием тетранитрометана).

Ацетилнитрат представляет собой бесцветную, слегка подвижную жидкость, дымящую на воздухе, очень гигроскопичную; при действии воды ацетилнитрат быстро разлагается на уксусную и азотную кислоты с выделением тепла.

По своему действию на органические соединения ацетилнитрат обнаруживает большое сходство с бензоилнитратом. Он реагирует со спиртами с образованием соответствующих сложных эфиров азотной кислоты. На амины он также действует ацетилирующим образом. При действии ацетилнитрата на анилин в растворе четыреххлористого углерода при сильном охлаждении (смесью льда с поваренной солью) получаются с теоретическим выходом равномолекулярные количества ацетанилида и анилиннитрата.

По отношению к ароматическим соединениям ацетилнитрат является очень энергичным нитрующим агентом (его обычно применяют при низких температурах и в виде сильно разбавленных растворов в четыреххлористом углероде или укусном ангидриде). Высокая нитрующая активность ацетилнитрата объясняется тем, что нитрование протекает без выделения воды и образования сильных минеральных кислот



Образующаяся при этой реакции в качестве побочного продукта укусная кислота может быть легко удалена из реакционной смеси.

Исследовано действие ацетилнитрата на ряд ароматических соединений. Бензол, толуол, бензилхлорид, бензойная кислота, фенол, анизол, ацетанилид, нафталин, хинолин дают при нитровании соответствующие мононитросоединения с теоретическими или почти теоретическими выходами. При действии ацетилнитрата на производные бензола получаются, как и при нитровании бензолнитратом (см. выше), главным образом *o*-нитропроизводные. Так, например, нитрование толуола, фенола и бензилхлорида приводит к смеси *o*- и *p*-нитропроизводных, в которой содержание *s*-нитросоединений составляет, соответственно, 88, 52 и 60% общего количества нитропроизводных. Ацетанилид дает в качестве продукта реакции исключительно *o*-нитропроизводное.

Тиофен реагирует с ацетилнитратом без применения растворителей с образованием нитротиофена (т. пл. 44°) (реакцию необходимо проводить при сильном охлаждении).

Следует, однако, отметить, что трудно нитрующиеся соединения, как, например, нитробензол, хинон и пиридин, не нитруются ацетилнитратом даже при высоких температурах.

Б. НИТРОВАНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ НИТРАТАМИ

Нитрование ароматических соединений азотнокислыми солями металлов обычно осуществляется в смеси с другими компонентами, которые, как предполагают, играют роль активаторов.

Менке,⁷ анализируя действие на ароматические соединения нитрующих смесей азотной кислоты с уксусным ангидридом, пришел к выводу, что последний не только является водоотнимающим средством, но и каталитически ускоряет процесс.

Предполагая, что при замене азотной кислоты ее солями нитрующая смесь все же будет достаточно активной ввиду каталитических свойств уксусного ангидрида, Менке изучил нитрование ароматических соединений смесями уксусного ангидрида с нитратами, имеющими достаточно низкие температуры разложения (к числу этих нитратов относятся нитраты железа, меди, никеля, кобальта, алюминия, церия и ряд нитратов других металлов из I, II, III, IV и VIII групп периодической системы). Опыты Менке показали, что из этих соединений нитраты щелочных металлов не обладают нитрующим действием или же реагируют лишь в слабой степени.

Нитрование анилина проводилось Менке следующим образом: к смеси из 10 весовых частей $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 30 частей уксусного ангидрида добавляли по каплям 8 частей анилина при размешивании и охлаждении льдом (температура реакции не должна превышать 30°). Через $\frac{1}{2}$ часа, считая от начального момента приливания анилина, реакционную смесь вливали в 150 частей воды. Образовавшуюся при этом кристаллическую массу отделяли от воды, измельчали в порошок и промывали водой для освобождения от включенной азотнокислой меди. После кристаллизации сырого

продукта из 50%-ного спирта получено 11 частей чистого *o*-нитроацетанилида с т. пл. 92°.

Так как уксусный ангидрид с анилином уже при обыкновенной температуре образует ацетанилид, то реакцию нитрования анилина смесью $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с уксусным ангидридом можно рассматривать как нитрование ацетанилида. Полученный результат указывает на различие между нитрованием ацетанилида смесью уксусного ангидрида и нитрата и смесью азотной и серной кислот (в последнем случае образуются одновременно *o*- и *p*-нитроацетанилиды).

Для нитрования фенола его растворяют в уксусном ангидриде в количестве 5 г и раствор вливают по каплям в смесь из 15 г азотнокислого железа и 25 г уксусного ангидрида при 70—85°. Продуктом реакции является пикриновая кислота.

Подобным же образом при нитровании бензола при 80° получается нитробензол, а из хлорбензола при 40—45° *p*-нитрохлорбензол. Тoluол дает при действии смеси $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ с уксусным ангидридом *o*-нитротолуол (при температуре реакции 40°).

Далее показано, что если нитрат применять в смеси не с уксусным ангидридом, а с ацетилхлоридом (или ацетилбромидом), то наряду с нитрованием происходит и галоидирование ароматического соединения. Так, например, при действии на фенол $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и ацетилхлорида (реакция проводится при охлаждении смесью льда с солью) получается 4,6-дихлор-2-нитрофенол.

Смесь азотнокислой меди и уксусного ангидрида может также служить для получения нитроацетоуксусного эфира из ацетоуксусного эфира.

Метод нитрования ароматических соединений смесью азотнокислых солей с уксусным ангидридом имеет следующие преимущества: 1) нитрование протекает без осмоления, 2) реакция приводит к получению главным образом одного из изомеров (нитрование ацетанилида, монохлорбензола, толуола).

Ароматические соединения нитруются также смесью нитрата с уксусной кислотой. Следует, однако, отметить, что

эта смесь является менее активным нитрующим средством, чем смесь нитрата с уксусным ангидридом. Для объяснения этого различия предполагают, что в первой смеси в качестве промежуточного продукта, играющего роль нитрующего агента, образуется не ацетилнитрат, как в смеси с уксусным ангидридом, а ацетил-*o*-азотная кислота (Менке).

Некоторые соединения (фенол, *o*-нитрофенол, диметиланилин) нитруются смесью нитрата с уксусной кислотой даже при комнатной температуре. С другой стороны, нафталин нитруется азотнокислой медью или азотнокислым железом в смеси с уксусной кислотой лишь при 105°, а ацетанилид — при 75° (в смеси с уксусным ангидридом нитраты реагируют с двумя последними соединениями уже при 30°).

В качестве примера нитрования ароматических соединений смесью нитрата с уксусной кислотой укажем на нитрование фенола. Раствор фенола (5 г) в ледяной уксусной кислоте (10 г) добавляют по каплям при сильном размешивании к смеси из 8 г $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 25 г ледяной уксусной кислоты (реакцию необходимо проводить с охлаждением, поддерживая температуру 26°). Через 20 мин. после первого приливания раствора фенола реакция заканчивается. При вливании реакционной смеси в 100 мл воды выделяется продукт реакции в виде кристаллической массы, которую отфильтровывают и промывают холодной водой. В результате этой обработки получается чистый *o*-нитрофенол с т. пл. 44—45° (как указано выше, при нитровании фенола смесью нитрата с уксусным ангидридом образуется не *o*-нитрофенол, а пикриновая кислота). Таким образом, нитрование фенола нитратом металла в смеси с уксусным ангидридом или уксусной кислотой дает в том или другом случае различные продукты реакции в зависимости от второго компонента нитрующей смеси.

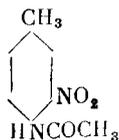
Реакция нитрования ароматических соединений нитратами металлов в присутствии уксусного ангидрида обстоятельно исследована Бахарашем^{8, 9, 10}. Он поставил своей задачей выяснить экспериментально: 1) является ли этот метод нитрования общим для всех ароматических соединений или же он применим только к определенной группе этих соединений;

и 2) существует ли известная зависимость между природой нитрата и строением полученного нитросоединения, т. е. ориентируется ли нитрогруппа в то или иное положение в зависимости от применяемого нитрующего агента.

Для разрешения первого вопроса исследовано действие азотнокислой меди и азотнокислого железа в присутствии уксусного ангидрида на бензальдегид, бензойную кислоту, нитробензол и *n*-толуидин. Опыты с бензальдегидом, бензойной кислотой и нитробензолом, которые проводились при различных температурах, дали отрицательный результат. С другой стороны, *n*-толуидин нитровался чрезвычайно легко.

Исходя из полученных им результатов и данных других исследователей — Менке (см. выше), Шпигеля и Гаймана¹¹ (последние два автора при нитровании анилина, фенола и анизола азотнокислым висмутом в присутствии уксусного ангидрида получили во всех случаях смеси *o*- и *n*-нитропроизводных), Бахараш приходит к выводу, что нитрование ароматических соединений неорганическими нитратами дает положительный результат лишь в том случае, если нитруемые соединения содержат *o*- и *n*-ориентирующие заместители; соединения же, у которых заместители ориентируют в *m*-положение, не нитруются неорганическими нитратами в смеси с уксусным ангидридом.

Для выяснения зависимости строения образующегося нитросоединения от природы применяемого нитрата Бахараш нитровал *n*-толуидин азотнокислыми солями железа, марганца, кобальта, никеля, меди, ртути, серебра, натрия и лития в присутствии как уксусной кислоты, так и уксусного ангидрида. Опыты показали, что *n*-толуидин сначала реагирует с уксусным ангидридом или уксусной кислотой с образованием ацетотолуида, после чего наступает нитрование. Все вышеуказанные азотнокислые соли дали в качестве продукта реакции 3-нитро-*n*-ацетотолуидид



за исключением нитратов натрия и серебра, которые оказались неактивными.

Также показано, что наибольшая скорость реакции наблюдается при применении нитрата меди (продолжительность процесса 10 мин. при 30°). Скорость нитрования *p*-толуидина нитратами металлов группы железа составляет 15—20 мин. в интервале температур 65—85° (аналогичные результаты получены и при нитровании азотнокислой ртутью). Наименее активным оказался нитрат лития; нитрующее действие его обнаружено лишь при кипячении реакционной смеси с обратным холодильником в течение 2 час.

При нитровании анилина нитратом лития продуктом реакции оказался *p*-нитроацетанилид (а не *o*-изомер, который, по данным Менке, получается при нитровании анилина нитратами тяжелых металлов). Сопоставляя эти результаты, Бахараш приходит к заключению, что нитраты, которые реагируют при относительно низких температурах (например, нитраты тяжелых металлов), приводят к образованию *o*-нитросоединений, в то время как нитраты, действующие лишь при высоких температурах, например, нитрат лития, дают *p*-нитропроизводные. Однако эта закономерность наблюдается не во всех случаях; например, *p*-толуидин со всеми нитратами дает одно и то же нитропроизводное.

Бахараш изучил также действие нитратов на некоторые двуядерные соединения. При нитровании $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ этот нитрат сначала обрабатывали уксусным ангидридом до получения зеленой аморфной массы, после чего к последней добавляли при размешивании раствор нитруемого соединения в уксусном ангидриде. Нитрование азотнокислым литием производили при кипячении в течение нескольких часов, причем для повышения активности добавляли 4% нитрата меди.

При действии азотнокислой меди на дифенил получены *p*-нитро и *p,p'*-динитродифенил, дибензил дал *p,p'*-динитродибензил. Нитрат лития не реагировал как с дифенилом, так и дибензилом. Бензил и стильбен не нитровались нитратами лития и меди, а бензоин лишь окислялся ими в

бензил. Опыты с двуядерными соединениями подтвердили, таким образом, указанные выше выводы, что только те ароматические ядра нитруются смесью нитрата с уксусным ангидридом, которые содержат заместители, ориентирующие в *o*- и *p*-положения (а не в *m*-положение).

Дальнейшие исследования Бахараша, однако, показали, что в некоторых случаях соединения, содержащие заместители, ориентирующие в *m*-положение, также могут подвергаться нитрованию смесью нитрата с уксусным ангидридом. Так, например, хинолин, который при действии азотной кислоты или смеси азотной и серной кислот дает только 5- и 8-нитропроизводные, нитруется азотнокислым литием с образованием 7-нитрохинолина. При нитровании фенолуксусной кислоты азотнокислой медью в уксусном ангидриде получены *m*-нитрофенолуксусная кислота с выходом 50% от теоретического и *o*-нитрофенолуксусная с выходом 10% (как известно, при действии азотной кислоты фенолуксусная кислота дает смесь *m*-нитрофенолуксусной кислоты с выходом 14% и *o*- и *p*-нитропроизводных фенолуксусной кислоты с выходом 80%).

Механизм реакции нитрования нитратами металлов в присутствии уксусного ангидрида и уксусной кислоты состоит, по мнению Бахараша, в образовании промежуточного соединения — диацетилортоазотной кислоты, которая является нитрующим агентом. Эта кислота получена им следующим образом: смесь из 20 частей $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 50 частей уксусного ангидрида оставлена на 20 мин. при 30–35°. Продукт реакции, состоявший из жидкой части и зеленой аморфной массы (уксуснокислой меди), разделен фильтрованием. Из фильтрата посредством двукратной перегонки в вакууме выделено соединение, свойства которого совпадали со свойствами описанной Пикте диацетилортоазотной кислоты (т. кип. 45°, n_D ; 1.37542).

Обработка диацетилортоазотной кислотой в течение нескольких минут эквивалентного количества анилина при 35° дала смесь нитропроизводных, состоявшую из *p*-нитроацетанилида и соответствующего *o*-изомера.

В результате систематического исследования автором этой книги разработан удобный метод нитрования ароматических соединений неорганическими нитратами в присутствии некоторых активаторов. Ниже дается описание ряда опытов по нитрованию органических соединений нитратами в присутствии следующих активаторов: AlCl_3 , FeCl_3 , SiCl_4 и BF_3 . *

I. Нитрование в присутствии AlCl_3

Нитрование проводили (рис. 3) в круглодонной колбе 1 емкостью 0.5 л, снабженной трехгорлым фюрштоссом 3, через центральный канал которого проходила ось мешалки 2; боковые трубки фюрштосса соединяли с обратным холодильником 5 и с мерным сосудиком 4, из которого производили засышку активатора.

При проведении опыта в колбу загружали безводный нитрат в виде порошка, затем нитруемый углеводород и после пуска мешалки через боковую трубку фюрштосса постепенно вносили активатор (из мерного сосудика). Опыты производили как на холоду, так и при нагревании.

Изучено действие на ароматические углеводороды в присутствии хлористого алюминия следующих нитратов: KNO_3 , NaNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и AgNO_3 .

Нитрование бензола

Для нитрования применяли бензол, предварительно очищенный от тиофена и других примесей тщательной обработкой концентрированной серной кислотой. Нитраты перед употреблением обезвоживали, расплавляли и полученный плав подвергали измельчению.

* Попытки осуществить нитрование ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилола и мезитилена) в отсутствие активаторов дали отрицательный результат: даже при продолжительности нитрования 3 часа при различных температурах исходные углеводороды не подверглись никаким изменениям.

Нитрование азотнокислым калием. В первоначальных опытах молярное отношение нитрата к бензолу составляло 1:1; эти опыты, однако, показали, что

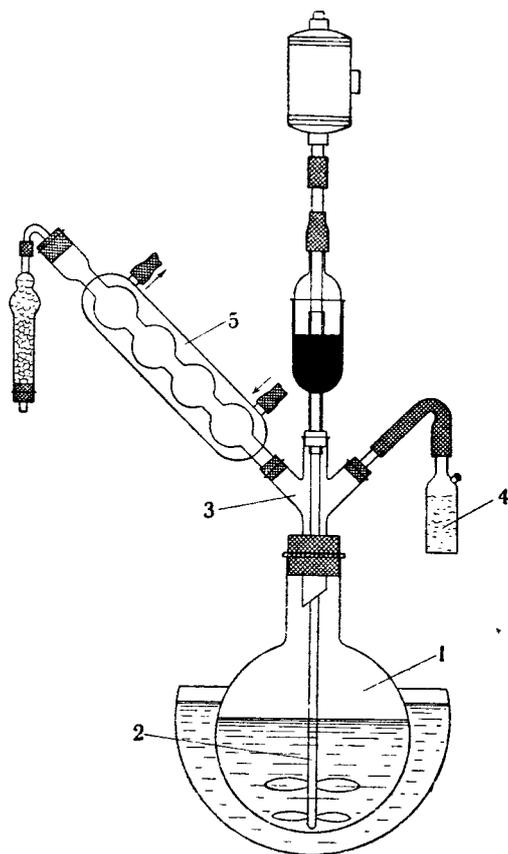


Рис. 3. Прибор для нитрования органических соединений нитратами в присутствии $AlCl_3$

при указанном отношении реагентов происходит загустевание реакционной массы, что затрудняет размешивание. Поэтому в дальнейшем нитрование проводили в присутствии избытка бензола, который, таким образом, играл роль растворителя. Обработку продуктов реакции, полученных после

нитрования бензола азотнокислым калием, производили таким же путем, как и при нитровании бензола окислами азота (см. главу третью, раздел Б).

Первая серия опытов имела своей задачей выяснение зависимости процесса нитрования от количества активатора и продолжительности периода, в течение которого производится его загрузка (табл. 17 и 18). В реакционный сосуд загружали 1 моль бензола, $1/2$ моля азотнокислого калия и реакцию проводили в течение 3 час., причем в одних опытах варьировали количества хлористого алюминия, который вносили в течение 30 мин. (табл. 17), в других — изменяли время загрузки активатора при постоянном его количестве (табл. 18). Опыты проводили без нагревания извне, но в виду экзотермичности реакции температура реакционной смеси во время нитрования повышалась до 30—40°.

Таблица 17

Зависимость выхода нитробензола от количества взятого активатора (AlCl₃)
(78 г бензола, 50 г KNO₃)

№ опыта	Количество взятого для реакции AlCl ₃ в г	Выход нитробензола		Получено обратно бензола		Выход нитробензола по проварившему бензолу в % от теоретического	Выход нитробензола по нитрату в % от теоретического
		г	% от теоретического по взятому бензолу	г	% от взятого бензола		
1	63	23	18.7	53	67.9	58.3	37.3
2	34	23.1	18.8	55	70.5	63.6	37.6
3	20	23.3	18.9	58	74.3	73.6	37.9
4	20	22.7	18.4	57	73.0	68.5	37.0
5	10	12.5	10.1	62	79.5	49.5	20.3
6	10	11	8.9	65	83.5	53.6	17.9
7	3	5	4.1	70	89.7	39.6	8.2
8	3	4.2	3.4	72	92.3	44.3	6.8
9	7	2.2	1.8	73	93.7	27.9	3.6

Данные табл. 17 и 18 показывают, что оптимальные результаты получаются при загрузке 20 г (0.15 моля) активатора в течение 30 мин.

Таблица 18

Зависимость выхода нитробензола от продолжительности периода загрузки активатора (AlCl_3)

(78 г бензола, 50 г KNO_3 , 20 г AlCl_3)

№ опыта	Время, в течение которого внесли AlCl_3 , в минутах	Выход нитробензола		Получено обратно бензола		Выход нитробензола по проделанному реактивному бензолу в % от теоретического	Выход по нитрату в % от теоретического
		г	% от теоретического по взятому бензолу	г	% от взятого бензола		
1	5	16.0	13.0	61	78.2	59.6	26.0
2	30	23.3	18.9	58	74.3	73.8	37.9
3	60	21.5	17.5	56	71.8	61.9	34.9
4	60	22.0	17.9	54	69.3	58.1	35.8
5	120	20.5	16.7	57	73.0	61.8	33.4
6	120	19.8	16.1	58	74.3	62.7	32.2

Таблица 19

Зависимость выхода нитробензола от продолжительности нитрования

(78 г бензола, 50 г KNO_3 , 20 г AlCl_3)

№ опыта	Продолжительность опыта в минутах	Выход нитробензола		Получено обратно бензола		Выход нитробензола по проделанному реактивному бензолу в % от теоретического	Выход нитробензола по нитрату в % от теоретического
		г	% от теоретического по взятому бензолу	г	% от взятого бензола		
1	20	16	13	60	76.9	56.1	26.0
2	20	16.5	13.4	58	74.3	52.1	26.8
3	30	16.8	13.6	61	78.2	62.3	27.3
4	30	15.9	12.9	62	79.5	62.6	25.9
5	60	16.6	13.5	60.5	77.4	59.8	27.0
6	60	16.0	13.0	61.0	78.2	59.3	26.0
7	90	16.8	13.6	59.0	75.6	55.8	27.3
8	90	16.1	13.1	60.7	77.8	58.7	26.2
9	120	20.1	16.3	58.5	75.2	65.0	32.7
10	120	21.1	17.1	57.1	73.1	63.7	34.3
11	180	22.7	18.4	56.2	71.9	65.7	36.9
12	180	23.6	19.1	58.0	74.3	74.5	38.4
13	240	22.4	18.2	57.0	73.0	67.3	36.4
14	240	23.2	18.8	59.0	75.5	77.0	37.7

В дальнейшем изучена также зависимость выхода нитробензола от продолжительности процесса нитрования при ведении реакции без нагревания *извне*. Оказалось, что при увеличении продолжительности нитрования с 20 до 90 мин. выходы нитробензола остаются без изменения; при повышении продолжительности реакции с 90 мин. до 3 час. выходы нитробензола постепенно повышаются; дальнейшее увеличение продолжительности нитрования приводит уже к падению выхода нитробензола, т. е. трехчасовой период нитрования является оптимальным (табл. 19).

Опыты по нитрованию бензола нитратом калия в присутствии $AlCl_3$ показали, таким образом, что добавление активатора в количестве 0.15 моля при молярном отношении бензола к KNO_3 2:1 приводит к выходу нитробензола 38.5% по нитрату и 74.5% по прореагировавшему бензолу, если реакция осуществляется в течение 3 час. без нагревания *извне*.

Совершенно неожиданный результат получен при попытке активирования процесса повышением температуры реакции.

Таблица 20

Зависимость выхода нитробензола от температуры реакции
(78 г бензола, 50 г KNO_3 , 20 г $AlCl_3$)

№ опыта	Температура бани в °С	Выход нитробензола		Получено обратно бензола		Выход нитробензола по прореагировавшему бензолу в % от теоре- тического	Выход по нитрату в % от теоретического
		г	% от теоре- тического по взятому бензолу	г	% от взятого бензола		
1	{ Без нагревания <i>извне</i>	23.1	18.9	57	73.0	69.7	37.6
2		21.2	17.2	56	71.0	60.9	34.5
3	{ 45—50	18.7	15.2	58	74.3	59.2	30.4
4		17.9	14.5	59	75.6	59.7	29.1
5	{ 90—100	14.2	11.5	57	73.0	42.9	23.1
6		12.8	10.4	60	76.8	45.1	20.8

Опыты с применением нагревания извне (табл. 20) дали снижение выхода нитробензола; например, при 90—100° (температура бани) выход упал до 20—23% по нитрату. Это явление, повидимому, объясняется частичным распадением при высоких температурах комплекса бензола с хлористым алюминием, вступающего во взаимодействие с нитратом калия (см. ниже механизм реакции).

Нитрование нитратами аммония, натрия, бария, свинца и серебра. Нитрование производилось при тех же условиях и при том же количественном отношении реагентов, которые оказались оптимальными для нитрования азотнокислым калием (табл. 21).

Сравнение данных табл. 21 и 20 показывает, что из всех исследованных нитратов наиболее активным нитрующим

Таблица 21

Нитрование бензола нитратами аммония, натрия, бария, свинца и серебра в присутствии $AlCl_3$

(78 г бензола, 20 г $AlCl_3$)

№ опыта	Нитрат	Выход нитробензола		Получено обратно бензола		Выход нитробензола по прореагировавшему бензолу в % от теоретического	Выход нитробензола по нитрату в % от теоретического
		г	% от теоретического по выводу бензолу	г	% от вытото бензола		
1	NH_4NO_3	16.3	13.2	60	76.8	57.4	26.5
2	NH_4NO_3	16.0	13	58	74.2	50.7	26.0
3	$NaNO_3$	20.7	16.8	60	76.8	72.9	33.6
4	$NaNO_3$	21.0	17.1	59	75.5	70.1	34.1
5	$Ba(NO_3)_2$	25.0	20.3	60	76.8	83.5	20.3
6	$Ba(NO_3)_2$	26.0	21.1	57	73.0	78.6	21.1
7	$Pb(NO_3)_2$	27.0	21.9	58	74.2	85.6	21.9
8	$AgNO_3$	34.3	27.9	45	57.6	65.9	55.7
9	$AgNO_3$	35.7	29.0	48	61.5	75.5	58.0

агентом в присутствии AlCl_3 является AgNO_3 , остальные нитраты активируют нитрование в меньшей степени, причем наименее активными являются нитраты бария и свинца. Если расположить все исследованные нитраты в порядке убывания активности нитрования по отношению к бензолу, мы получим следующий ряд: $\text{AgNO}_3 > \text{KNO}_3 > \text{NaNO}_3 > \text{NH}_4\text{NO}_3 > \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 > \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Нитрование толуола

Из данных табл. 22 видно, что при нитровании толуола без нагревания извне в течение 6 час. выход нитротолуола достигает 38% по нитрату и 69% по бензолу, вступившему в реакцию. Повышение температуры посредством внешнего обогрева и понижение продолжительности процесса оказывают неблагоприятный эффект на выход нитротолуола.

Таблица 22

Нитрование толуола азотнокислым калием в присутствии AlCl_3
(92 г толуола, 50 г KNO_3 , 20 г AlCl_3)

№ опыта	Время опыта в минутах	Температура бани в °C	Выход нитротолуола		Получено обратно толуола		Выход нитротолуола по прореагировавшему толуолу в % от теоретического	Выход нитротолуола по нитрату в % от теоретического
			г	% от теоретического по взятому толуолу	г	% от взятого толуола		
1	180	} Без нагревания извне	19.0	13.7	71	77.2	60.6	27.7
2	240		21.0	15.3	69	75.0	61.1	30.6
3	300		22.5	16.4	70	76.0	68.4	32.8
4	360		26.0	18.9	68	73.9	72.6	37.9
5	600		25.8	18.8	67	72.8	69.1	37.6
6	180	} 45—50	18.0	13.4	66	71.7	46.4	26.2
7	360		17.3	12.6	64	69.5	41.4	24.7
8	360	} 105—110	15.2	11.1	63	68.4	35.1	22.1
9	360		14.9	10.8	61	66.3	32.2	21.7

Нитрование *m*-ксилола

При нитровании *m*-ксилола применяли следующие количества реагентов: $\frac{1}{3}$ грамма *m*-ксилола, 0.1 грамма KNO_3 и 0.03 грамма AlCl_3 ; отделение продуктов реакции от непрореагировавшего *m*-ксилола и разделение мононитроксолов от динитро-*m*-ксилола производили таким же путем, как и при нитровании окислами азота (см. гл. вторую).

Таблица 23

Нитрование *m*-ксилола KNO_3 в присутствии AlCl_3 (21 г *m*-ксилола, 10 г KNO_3 , 4 г AlCl_3)

№ опыта	Температура бани в °C	Выход мононитро- ксилола			Выход динитро- ксилола		
		г	% от теоретического по взятому ксилолу	% от теоретического по взятому нитрату	г	% от теоретического по взятому ксилолу	% от теоретического по взятому нитрату
1	Без нагревания извне	4.1	13.6	27.0	1.5	3.8	7.65
2		4.2	13.9	27.8	1.2	3.1	6.2
3	45—50	3.4	11.3	22.5	1.8	4.6	9.2
4	105—110	2.4	7.9	15.9	2.0	5.1	10.2
5		2.6	8.6	17.2	2.1	5.3	10.6

Опыты по нитрованию ксилола (табл. 23) показали, что оптимальный выход изомерных мононитроксолов (28% по нитрату) получается при ведении реакции без нагревания извне. При повышении температуры выход мононитроксолов понижается, выход динитро-*m*-ксилола, наоборот, повышается, достигая максимальной величины (10—11%) при 105—110°.

II. Нитрование в присутствии FeCl_3 и SiCl_4

Нитрование бензола в присутствии SiCl_4 производили при тех же количественных отношениях реагентов, как и в присутствии AlCl_3 ; при нитровании в присутствии FeCl_3 количества реагентов были уменьшены в 4 раза против обычных (0.25 грамма бензола, 0.125 грамма KNO_3 и 0.037 грамма FeCl_3).

Результаты опытов приведены в табл. 24.

Таблица 24

Нитрование бензола KNO_3 в присутствии FeCl_3 и SiCl_4

№ опыта	Активатор	Выход нитробензола		Получено обратно бензола		Выход нитробензола по прореагировавшему бензолу в % от теоретического	Выход по выводу нитрату в % от теоретического
		г	% от теоретического по взятому бензолу	г	% от взятого бензола		
1	FeCl_3	3.1	10.3	16	84	65.3	20.2
2	FeCl_3	3.3	11.0	15	80	52.5	21.4
3	SiCl_4	5.2	3.3	69	88.4	36.6	8.45
4	SiCl_4	4.8	3.8	72	92.2	50.7	7.8

Сравнивая эти результаты с данными, полученными при нитровании в присутствии AlCl_3 (см. табл. 18), можно прийти к выводу, что FeCl_3 является менее активным катализатором, чем AlCl_3 , который дает выход нитробензола около 38% по нитрату и 70% по прореагировавшему бензолу. Еще менее активным катализатором является SiCl_4 (выход по нитрату в 5 раз меньше, чем в присутствии AlCl_3).

III. Нитрование в присутствии BF_3

Как известно, фтористый бор широко применяется в качестве катализатора в органическом синтезе, что объясняется его способностью к образованию промежуточных комплексов с ароматическими соединениями, обладающих активными свойствами. Так, например, Ньюланд и сотрудники¹² пользовался BF_3 как катализатором при конденсации пропилена с органическими кислотами (уксусной, хлоруксусной, дихлоруксусной, бензойной и др.) в соответствующие эфиры. Реакцию проводили при 70° и давлении 25 мм выше атмосферного (без катализатора эта реакция протекает лишь при высоких температурах и давлениях).

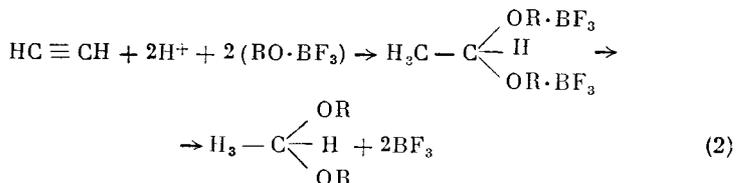
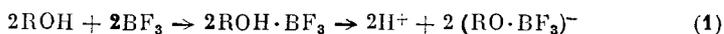
По данным того же исследователя,¹³ олефины в присутствии BF_3 конденсируются также с оксикислотами (салициловой, *n*-оксibenзойной, *m*-оксibenзойной и др.). Например, пропилен конденсируется с салициловой кислотой с образованием изопропилсалицилата и алкилированных в ядре сложных эфиров салициловой кислоты. Процесс протекает таким образом, что пропилен вначале конденсируется с салициловой кислотой с образованием изопропилсалицилата, который затем подвергается изомеризации, причем изопропильная группа вступает в бензольное ядро. Механизм действия фтористого бора в данном случае, вероятно, состоит в том, что фтористый бор образует комплекс с салициловой кислотой, присоединяясь к кислороду гидроксильной группы COOH ; водород карбоксильной группы делается при этом более подвижным, чем и обуславливается возможность конденсации кислоты с олефином. Образовавшийся сложный эфир соединяется далее с BF_3 . Это ослабляет связь между кислородом и углеводородным радикалом, что облегчает изомеризацию.

При помощи фтористого бора может быть осуществлена конденсация олефинов с ароматическими углеводородами.¹⁴ Например, бензол конденсируется с пропиленом в сернокислой среде с образованием моно- и диизопропилбензола, при этом в отличие от реакции в присутствии AlCl_3 , которая дает, преимущественно, *m*-диизопропилбензол, конденсация

в присутствии BF_3 приводит к *n*-диизопропилбензолу. Бензол конденсируется также с этиленом и бутиленом.

Фтористый бор применяется в качестве катализатора также при конденсации олефинов с фенолами, причем, как в случае салициловой кислоты, при взаимодействии олефина с фенолом происходит конденсация с последующей изомеризацией.¹⁵ В присутствии фтористого бора ацетилен конденсируется с одноатомными спиртами,¹⁶ гликолями и оксикислотами¹⁷ и карбоновыми кислотами.¹⁸

Механизм конденсации спиртов с ацетиленом, приводящий к синтезу ацеталей, заключается, как полагают, в следующем: образовавшийся в результате соединения спирта с BF_3 молекулярный комплекс вступает в реакцию в пониженной форме с ацетиленом; при этом возникает новый комплекс, который распадается на ацеталь и фтористый бор



Подобным же образом в присутствии BF_3 оксисоединения конденсируются и с производными ацетилена.^{19, 20}

Необходимо также отметить, что фтористый бор, ввиду его склонности к образованию комплексов с органическими соединениями, с успехом применяют вместо AlCl_3 в реакции Фриделя—Крафтса. Так, например, при помощи фтористого бора получают гомологи бензола, конденсируя его с алкилгалогенидами; из бензола, толуола и анизола при взаимодействии с уксусным ангидридом в присутствии BF_3 синтезируются соответствующие кетоны.²¹

Основываясь на вышеуказанных каталитических свойствах фтористого бора и его способности заменить AlCl_3 в реакции Фриделя—Крафтса, автором этой книги сделана попытка применить фтористый бор в качестве катализатора

при нитровании органических соединений солями азотной кислоты. Ниже приводятся результаты некоторых из проведенных в этом направлении опытов.

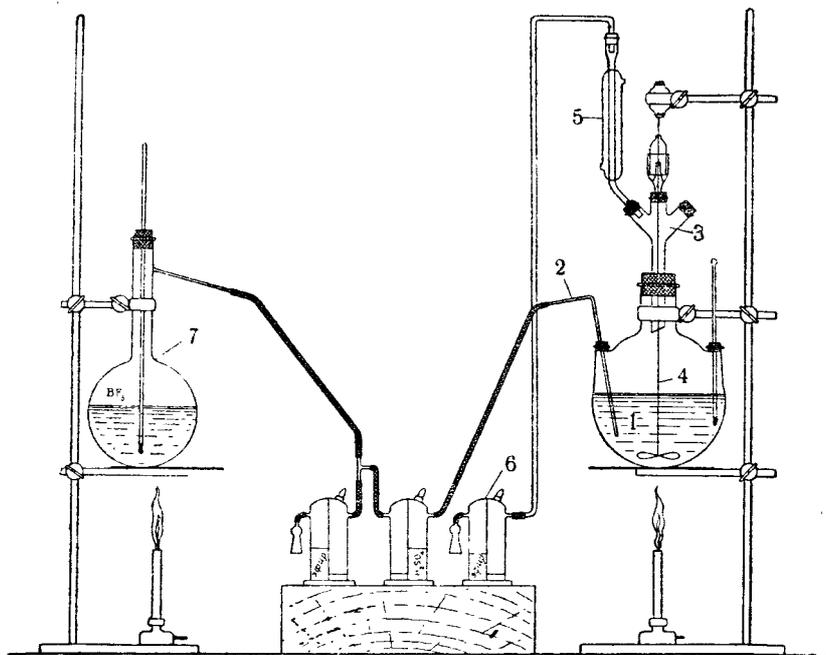


Рис. 4. Установка для нитрования органических соединений нитратами в присутствии BF_3

В качестве нитратора применяли круглодонную трехгорлую колбу 1 (рис. 4), снабженную трехгорлым форштосом 3, центральный канал которого служил для прохождения оси мешалки 4; одна из боковых трубок форштоса соединялась с конденсационно-поглотительной системой, состоявшей из холодильника 5 и склянки Тищенко с эфиром 6, в котором происходило поглощение не вошедшего в реакцию фтористого бора. Фтористый бор поступал в реакционную колбу из аппарата 7, где производили его синтез, по трубке 2, проходившей через левое горло колбы 1. Необходимый для опытов фтористый бор получался смешением

20 г. B_2O_3 , 40 г CaF_2 и 200 г H_2SO_4 уд. в. 1,84. Реакция происходит по следующему уравнению



В качестве исходных веществ для синтеза фтористого бора применяли чистый кристаллический CaF_2 (флюорит) и борный ангидрид, полученный прокаливанием технической борной кислоты при 800—1000° (в муфельной печи) до прекращения выделения пузырьков H_2O . Флюорит и борный ангидрид измельчали в порошок и затем хорошо перемешивали друг с другом. Смесь вносили в колбу Вюрца емкостью 500 мл и заливали серной кислотой. Во время реакции колбу Вюрца время от времени встряхивали, чтобы облегчить прохождение фтористого бора через реакционную кашицеобразную массу. Образовавшийся фтористый бор перед направлением в нитратор проходил предварительно через склянку Тищенко с серной кислотой.

Нитрование бензола

Опыты по нитрованию бензола азотнокислым калием в присутствии BF_3 проводились следующим образом: после загрузки реагентов ($1/2$ граммоля KNO_3 и 1 граммоля бензола) смесь при размешивании насыщали BF_3 , который пропускали из колбы Вюрца, где происходил его синтез. Опыты велись как без нагревания извне, так и при нагревании (на водяной или вазелиновой бане). При нитровании без нагревания извне температура реакционной смеси, вследствие экзотермичности процесса, быстро повышалась до 34—38°, а затем болеемедленно до 55—57°. По окончании насыщения фтористым бором реакционная масса, имевшая темнобурый цвет, разделялась на жидкую часть и твердый осадок (на дне колбы). Жидкую часть отделяли от осадка, промывали водой, а затем раствором соды и, после сушки над хлористым кальцием, подвергали перегонке (вначале отгонялся бензол, а затем при 207—210° нитробензол). Твердый осадок, для извлечения адсорбированного им нитробензола, перегоняли с водяным паром.

Таблица 25

Нитрование бензола азотнокислым калием в присутствии VF_3
(без нагревания извне)
(78 г бензола, 50 г KNO_3 и VF_3 , полученный из 40 г CaF_2)

№ опыта	Время опыта в мину- тах	Максимальная темпе- ратура во время реак- ции в °С	Выход нитро- бензола		Получено обратно бен- зола		Выход нитробензола по проанализованному бензолу в % от теорети- ческого	Выход по нитрату в % от теоретического
			г	% от теорети- ческого по взятому бензолу	г	% от взятого бензола		
1	30	35—36	3	2.4	70	89.6	23.8	4.9
2	40	35—38	5	4.1	68	87.2	31.7	8.1
3	50	35—38	8	6.5	63	80.6	33.8	13.0
4	120	45—58	12	9.7	58	74.3	38.1	19.5
5	150	55—57	17	13.8	57	73.0	51.4	27.6
6	180	55—57	21	17.0	54	69.2	55.5	34.1
7	300	55—57	20.6	16.7	53	67.9	52.3	33.5

Таблица 26

Нитрование бензола азотнокислым калием в присутствии VF_3
при различных температурах
(78 г бензола, 50 г KNO_3 и VF_3 , полученный из 40 г CaF_2)

№ опыта	Температура в °С	Выход нитробен- зола		Получено обратно бензола		Выход нитробензола по проанализованному бензолу в % от теорети- ческого	Выход по нитрату в % от теоретического
		г	% от теорети- ческого по взятому бензолу	г	% от взятого бензола		
1	Без нагревания извне	21	17.1	55	70.5	57.9	34.1
2	Максимальная темпе- ратура экзотермич. реакции 57°	21.2	17.2	54	69.2	56.0	34.4
3		90—95 (температура бани)	11	9.0	63	80.8	46.5
4	90—95 (температура бани)	12.2	9.9	62	79.5	48.3	19.8

В табл. 25 и 26 приведены результаты опытов по нитрованию бензола азотнокислым калием в присутствии BF_3 , проводившихся как при различной продолжительности процесса (табл. 25), так и при различной температуре реакции (табл. 26).

Нитрование толуола и м-ксилола

В табл. 27 и 28 приведены результаты опытов по нитрованию толуола и м-ксилола азотнокислым калием в присутствии BF_3 .

Таблица 27

Нитрование толуола KNO_3 в присутствии BF_3
(92.1 г толуола, 50 г KNO_3 и BF_3 , полученный из 40 г CaF_2)

№ опыта	Максимальная температура экзотермич. реакции в °С	Выход нитротолуола		Получено обратно толуола		Выход нитротолуола по прореагировавшему толуолу в % от теоретического	Выход по нитрату в % от теоретического
		г	% от теоретического по взятому толуолу	г	% от взятого толуола		
1	40	23.8	17.4	71	77.1	76.2	34.7
2	40	24.3	17.7	69	75.0	70.9	35.5

Таблица 28

Нитрование м-ксилола KNO_3 в присутствии BF_3
(11 г м-ксилола, 10 г KNO_3 и BF_3 , полученный из 4 г CaF_2)

№ опыта	Максимальная температура экзотермич. реакции в °С	Выход мононитроксилола		Выход динитроксилола	
		г	% от теоретического по взятому нитрату	г	% от теоретического по взятому нитрату
1	35	3.6	23.8	1.1	5.6
2	35	3.4	22.6	1.3	6.6

Анализируя результаты опытов по нитрованию азотно-кислым калием бензола, толуола и *m*-ксилола в присутствии BF_3 , можно прийти к выводу, что процесс протекает аналогично нитрованию нитратами в присутствии AlCl_3 ; оптимальные условия достигаются при ведении реакции без нагревания извне в течение 3 часов. Повышение температуры приводит к понижению выхода нитропродуктов, повидимому, вследствие того, что при высоких температурах происходит распад комплекса, образуемого BF_3 с ароматическим соединением.

Получение динитропроизводных

Для выяснения возможности введения в ароматическое ядро нескольких нитрогрупп действием нитратов в присутствии BF_3 проведены также опыты по нитрованию азотно-кислым калием нитробензола.

В смесь из 0,8 моля нитробензола и 0,25 г KNO_3 пропускали фтористый бор, полученный из 20 г CaF_2 и 10 г B_2O_3 при размешивании в течение 3 часов. По окончании опыта жидкий слой сливали, осадок в колбе промывали эфиром и эфирный раствор присоединяли к жидкому слою. После сушки над хлористым кальцием из жидкости отгоняли эфир, а затем непрореагировавший бензол; остаток охлаждали, и полученная при этом твердая масса перекристаллизовывалась несколько раз из спирта. В результате этой обработки получен динитробензол в виде кристаллов с т. пл. $87\text{--}88^\circ$.

Опыты показали (табл. 29), что при ведении нитрования без нагревания извне при температуре экзотермической реакции $25\text{--}30^\circ$ получаются лишь незначительные выходы динитробензола (1,2% по нитрату и 18% по прореагировавшему бензолу). При применении внешнего обогрева (температуры бани $95\text{--}100^\circ$) выход повышается (максимальный выход 9% по нитрату и 40% по прореагировавшему бензолу).

Полученные результаты указывают, что при нитровании KNO_3 в присутствии BF_3 введение второй нитрогруппы в ароматическое ядро протекает значительно труднее, чем введение первой.

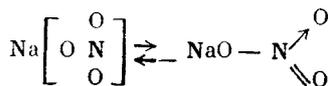
Таблица 29

Получение динитропроизводных бензола
(нитрование нитробензола KNO_3 в присутствии BF_3)

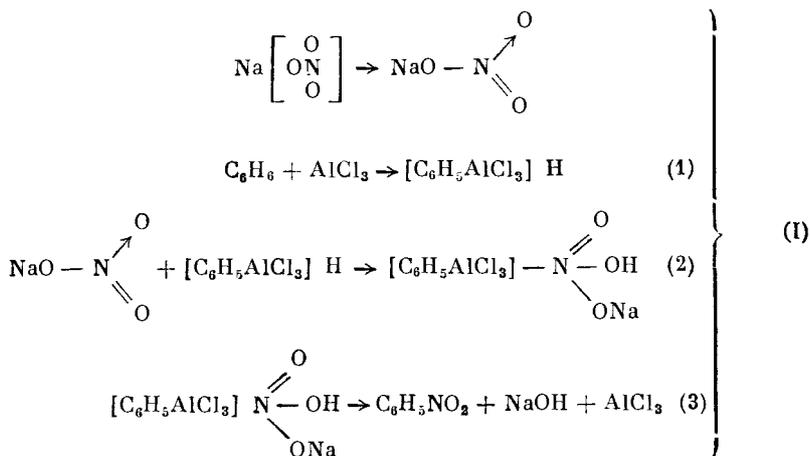
№ опыта	Температура бани в °С	Получено динитробензола		Получено обратно нитробензола		Выход нитробензола по прореагировавшему нитробензолу в % от теоретического	Выход динитробензола по нитрату в % от теоретического
		г	% от теоретического по взятому бензолу	г	% от взятого бензола		
1	Без нагревания	0.5	0.36	98	98	18.4	1.2
2	95—100	3.2	2.3	94	94	39.2	7.6
3	95—100	3.8	2.8	93	93	39.9	9.1

**IV. Механизм нитрования ароматических соединений
неорганическими нитратами в присутствии активаторов
(AlCl_3 и BF_3)**

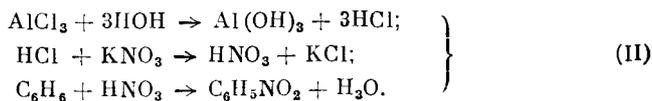
Автором настоящей книги выдвинута следующая трактовка механизма реакции нитрования ароматических соединений неорганическими нитратами в присутствии AlCl_3 , сближающая эту реакцию с реакцией Фриделя-Крафтса. Принимая представление Ганча о структуре азотной кислоты, можно предположить существование равновесия между псевдоформой и истинной формой соли азотной кислоты, причем равновесие сдвинуто в сторону истинной формы, т. е. последняя находится в преобладающем количестве



Проведение реакции в присутствии AlCl_3 изменяет условия равновесия в сторону образования псевдоформы благодаря тому, что эта форма способна реагировать с активированной хлористым алюминием молекулой бензола (с комплексом $\text{C}_6\text{H}_5\text{AlCl}_3\text{H}$). При столкновении псевдоформы нитрата с этим комплексом водород из внешней сферы комплекса переходит к кислороду нитрата, связанному с азотом семиполярной связью [уравнение (2)]; возникающий при этом продукт присоединения в дальнейшем распадается по уравнению (3) с образованием нитропроизводного



Нами также экспериментально проверена возможность протекания реакции и по другой схеме, в основу которой положено допущение образования в системе свободной азотной кислоты вследствие гидролиза AlCl_3 под действием влаги, проникающей в реакционный сосуд извне, и последующего разложения нитрата действием HCl . В этом случае нитрующим агентом могла бы быть азотная кислота



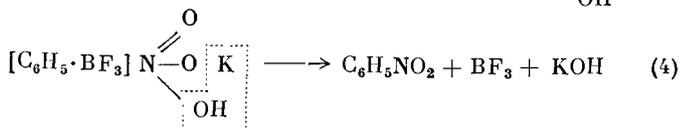
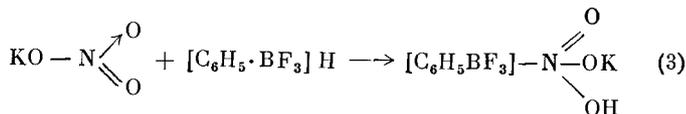
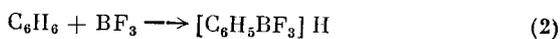
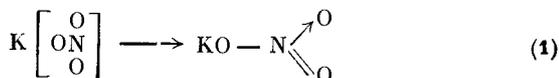
Для выяснения правильности схемы (II) проведены опыты по нитрованию ароматических соединений нитратами в присутствии HCl . Реакционную смесь (1 граммоль бензола + $\frac{1}{2}$ граммоль KNO_3) насыщали сухим хлористым водородом при $40-45^\circ$, т. е. при той температуре, которая создается в реакционной смеси при проведении реакции в присутствии AlCl_3 (без нагрева извне). Опыты показали, что в присутствии HCl образуются лишь незначительные количества нитробензола.

В другой серии опытов реакцию проводили с применением AlCl_3 в качестве активатора и с одновременным насыщением реакционной смеси хлористым водородом. Оказалось, что введение хлористого водорода значительно понижает выход нитробензола. Таким образом, опыты с насыщением реакционной смеси хлористым водородом показали, что принятие в данной реакции в качестве нитрующего агента свободной азотной кислоты, образующейся из нитрата, не соответствует действительному течению реакции.

Механизм нитрования азотнокислыми солями в присутствии BF_3 протекает, по нашему мнению, по схеме, предложенной нами для нитрования в присутствии AlCl_3 (см. стр. 248). Например, для случая нитрования бензола действием KNO_3 реакцию можно представить следующим образом:

Как показывают уравнения I и III (см. стр. 246 и 248), механизм реакции в присутствии активаторов (BF_3 и AlCl_3) состоит из следующих стадий:

- 1) переход истинной формы азотнокислой соли в псевдоформу;
- 2) образование комплексного соединения нитруемого вещества с активатором;
- 3) образование тройного комплекса ароматическое соединение-активатор-нитрат;
- 4) разложение тройного комплекса, приводящее к образованию нитробензола и регенерации активатора (при этом в качестве одного из продуктов реакции выделяется гидрат окиси металла, нитрат которого является нитрующим агентом).



III

На основании полученного нами экспериментального материала можно прийти к следующим выводам об особенностях метода нитрования неорганическими нитратами:

1. Нитрование азотнокислыми солями в присутствии активаторов (AlCl_3 и BF_3) протекает с достаточно хорошими выходами, причем непрореагировавшее ароматическое соединение может быть легко регенерировано посредством отгонки из реакционной массы.

2. Из нитратов наиболее активным является AgNO_3 ; нитраты щелочных металлов (KNO_3 и NaNO_3), которые уступают последнему в активности, дают, однако, вполне удовлетворительные результаты, что, с практической стороны, представляет большой интерес. Так, например, при нитровании бензола KNO_3 в присутствии AlCl_3 получен выход по прореагировавшему бензолу 70% (38% по нитрату); с NaNO_3 выход составляет 73% (34% по нитрату). Менее активными являются нитраты аммония, бария и свинца.

3. Из катализаторов наиболее активными являются AlCl_3 и BF_3 (последний несколько уступает AlCl_3 в активности), менее активен FeCl_3 и мало активен как катализатор SiCl_4 .

4. Реакция нитрования азотнокислыми солями протекает более удовлетворительно при нормальной температуре и избытке ароматического соединения, которое играет роль растворителя; нитрат применяется в твердом виде, поэтому при проведении реакции необходимо перемешивание.

5. Метод нитрования неорганическими нитратами обладает преимуществом по сравнению с обычными методами нитрования азотной кислотой и нитрующей смесью, так как он не сопровождается реакцией окисления *. Этот метод также более удобен, чем нитрование органическими нитратами, при котором образуются побочные продукты вследствие разложения нитрата при взаимодействии с нитруемым соединением.

Отмеченные выше особенности разработанного нами метода нитрования нитратами (отсутствие реакций окисления и других побочных процессов; получение нитросоединений с достаточно хорошими выходами, а также простота технологического процесса) указывают на то, что этот способ имеет все основания, чтобы получить в будущем большое техническое значение.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Boedtker. Bull. Soc. Chim. **3**, 726 (1908).
2. Б. В. Тронов, Н. Сибгатулин. ЖРХО **57**, 2267 (1925).
3. Francis. Ber. **39**, 3798 (1906).
4. Buttler. Ber. **39**, 3804 (1906).
5. Willstätter. Ber. **42**, 4151 (1909).
6. Pictet. Khotinsky. Ber. **40**, 1163 (1907).
7. Menke. Rec. Trav. Chim. **44**, 141, 269 (1925).
8. Bacharach. J. Am. Chem. Soc. **49**, 1522 (1922); News **142**, 305 (1931).
9. Bacharach. Rec. Trav. Chim. **50**, 732 (1931); **52**, 413 (1933).
10. Bacharach. Ber. **64**, 2136 (1931).
11. Spiegel, Haymann. Ber. **59**, 202 (1926).
12. Nieuwland, Dorris, Sowa. J. Am. Chem. Soc. **56**, 2698 (1934).
13. Nieuwland, Croxall, Sowa. J. Am. Chem. Soc. **56**, 2054 (1934).
14. Nieuwland, Slanina, Sowa. J. Am. Chem. Soc. **57**, 1547 (1935).

* Ни в одном опыте по нитрованию ароматических соединений неорганическими нитратами (по нашему методу) образования продуктов окисления не обнаружено.

15. Sowa, Hiuton, Nieuwland. J. Am. Chem. Soc. **54**, 3604 (1932).
 16. Hiuton, Nieuwland. J. Am. Chem. Soc. **52**, 2893 (1930).
 17. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc. **52**, 1018 (1930).
 18. Залкинд, Айзикович. Тр. Ленингр. хим.-технол. ин-та, II, 21 (1935).
 19. Nieuwland. J. Am. Chem. Soc. **56**, 1130, 1786 (1934).
 20. Ротенберг, Фаворская. ЖОХ IV, 185 (1936).
 21. Meerwein, Vossen. J. prakt. Chem. **141**, 149 (1934).
-

О Г Л А В Л Е Н И Е

	<i>Стр.</i>
Введение	3
Литература	17
Глава первая. Нитрование ароматических и гетероциклических соединений азотной кислотой	19
Нитрование азотной кислотой в присутствии серной кислоты, уксусного ангидрида и уксусной кислоты	26
Каталитическое действие металлов при нитровании	43
Каталитическое действие азотистой кислоты при нитровании (нитрование фенолов)	57
Механизм нитрования ароматических соединений азотной кислотой и нитрующей смесью	68
Литература	127
Глава вторая. Нитрование предельных и жирноароматических углеводородов азотной кислотой	131
Получение полинитропарафинов	154
Литература	156
Глава третья. Нитрование органических соединений окислами азота	157
А. Нитрование окислами азота без катализаторов	157
I. Нитрование окислами азота ароматических и гетероциклических соединений	166
1. Нитрование в жидкой фазе	166
Нитрование нафталина	167
Нитрование дифенила	169
Нитрование антрацена	169
Нитрование фенантрена	169
Нитрование фенола	170
Нитрование <i>m</i> -крезола	171
Нитрование β -нафтола	172
Нитрование анлина	173
Нитрование диметиланилина	174
Нитрование ацетанилида	175
Нитрование хинолина	175
2. Нитрование в газовой фазе	177
Нитрование толуола	179

	<i>Стр.</i>
Нитрование бензола	182
Нитрование этилбензола	183
Нитрование <i>m</i> -ксилола	185
Нитрование пиридина	186
3. Нитрование ароматических соединений нитрозными газами	188
Нитрование бензола	189
Нитрование нафталина	189
II. Нитрование окислами азота жирноароматических и алифатических углеводородов	192
Б. Нитрование окислами азота в присутствии катализаторов	198
Литература	215
Глава четвертая. Нитрование органических соединений органическими и неорганическими нитратами	217
А. Нитрование органическими нитратами	217
Б. Нитрование неорганическими нитратами	223
I. Нитрование в присутствии $AlCl_3$	229
Нитрование бензола	229
Нитрование толуола	235
Нитрование <i>m</i> -ксилола	236
II. Нитрование в присутствии $FeCl_3$ и $SiCl_4$	237
III. Нитрование в присутствии BF_3	238
Нитрование бензола	241
Нитрование толуола и <i>m</i> -ксилола	242
Получение динитропроизводных	244
IV. Механизм нитрования ароматических соединений неор- ганическими нитратами в присутствии активаторов ($AlCl_3$ и BF_3)	245
Литература	249

Печатается по постановлению Редакционно-издательского совета
Академии Наук СССР

*

Технический редактор *И. И. Карпов*
Корректоры *Е. А. Васильева* и *Т. М. Коробейник*

*

РИСО АН СССР № 3753. А-08733. Издат. № 2307. Тип. заказ. № 2386.
Подп. к печ. 11/VIII 1949 г. Формат. бум. $60 \times 92^{3/16}$. Печ. л. $15^{3/4}$. Уч.-издат. 13,4.
Тираж 4000. Цена в переплете 12 руб.

2-я тип. Издательства Академии Наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10