

К. Г. МИЗУЧ

ПОБОЧНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА

2. О ДЕЙСТВИИ СОЛИ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА НА АРИЛГИДРОКСИЛАМИНЫ

(Представлено академиком Н. Я. Демьяновым 17 II 1937)

При восстановлении нитросоединений ароматического ряда в среде галоидоводородных кислот оловом, цинком и некоторыми другими металлами кроме аминов получают их галоидозамещенные.

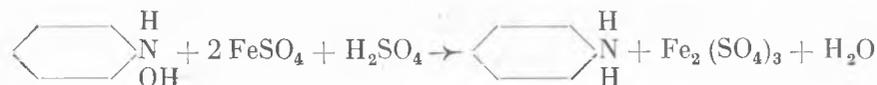
В ранее опубликованной мной работе ⁽¹⁾ было показано, что присутствие соли двухвалентного железа при восстановлении нитросоединений в среде галоидоводородных кислот (HF, HCl, HBr) исключает образование галоидозамещенных аминов и механизм этой реакции заключается в окислении двухвалентного железа промежуточно образовавшимся N-галоидамином с одновременным восстановлением N-галоидамина до амина.

Настоящая работа имела своей целью распространить установленную закономерность и на иной случай окислительного процесса—образование аминоксисоединений при восстановлении нитросоединений в среде серной, фосфорной и других кислот. Классическим примером подобного рода превращений является получение 4-аминофенола электролитическим восстановлением нитробензола. Образование аминофенола объясняется перегруппировкой промежуточного продукта восстановления арилгидроксиламина в аминоксисоединение под влиянием присутствующей кислоты.

О механизме реакции перегруппировки арилгидроксиламинов смотри работы Бамбергера ⁽²⁾ и объяснения Хоупе ⁽³⁾, Хикинботтома ⁽⁴⁾.

В настоящем сообщении показано, что присутствие соли двухвалентного железа при восстановлении нитросоединений в среде серной кислоты резко снижает образование аминоксисоединений. Восстанавливая нитробензол металлическим оловом в среде разбавленных серной и уксусной кислот, в условиях, оптимальных для образования аминофенола, была получена смесь анилина и 4-аминофенола, содержащая 77.5% последнего. При восстановлении в присутствии сернокислого закисного железа содержание 4-аминофенола в смеси было уменьшено до 15.9%.

В основе этого явления лежит реакция между фенилгидроксиламином и двухвалентным железом, сопровождающаяся восстановлением арилгидроксиламина до амина с одновременным окислением железа:



В процессе восстановления трехвалентное железо вновь восстанавливается в двухвалентное, и таким образом поддерживается необходимая концентрация последнего.

Правильность предлагаемой схемы подтверждается показанной мной реакцией восстановления арилгидроксиламинов солями двухвалентного железа до соответствующих аминов, в то время как в отсутствие Fe^{2+} главным продуктом реакции являются аминокислосоединения или галоидозамещенные аминов (Бамбергер).

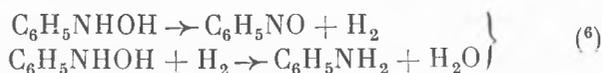
Таблица 1
Действие разбавленной серной кислоты и сернокислого раствора закисного железа на фенилгидроксиламин

№	Среда	Соотношение в % выделенных продуктов		
		4-аминофенол	Анилин	Азоксибензол
1	H_2SO_4	84.79	5.12	10.09
2	$\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	1.39	68.39	30.22

Обращает на себя внимание в опытах с разбавленной серной кислотой постоянство отношений выделенных анилина и азоксибензола, равное 1 : 2. Это может быть объяснено протекающим внутренним окислительно-восстановительным распадом фенилгидроксиламина на анилин и нитрозобензол:



или



и последующей конденсацией нитрозобензола в азоксибензол. Увеличение количества азоксибензола в опытах с железом вызвано окислением фенилгидроксиламина образующимся трехвалентным железом до нитрозобензола, далее конденсирующегося в азоксибензол.

Аналогично фенилгидроксиламину другие арилгидроксиламины (*o*- и *p*-толилгидроксиламины и др.) при обработке солями железа образуют соответствующие амины.

При действии галоидоводородных кислот (HF , HCl , HBr) на фенилгидроксиламин основными продуктами превращения являются галоидозамещенные анилина (4-галоиданилин с некоторым количеством 2-галоиданилина и дигалоиданилинов) и аминофенол.

Таблица 2
Действие соляной кислоты и солянокислого раствора закисного железа на фенилгидроксиламин

№	Среда	Соотношение в % выделенных продуктов			
		4-аминофенол	Хлоранилин	Анилин	Азоксибензол
1	HCl	5.30	87.98	3.61	3.11
2	$\text{FeCl}_2 + \text{HCl}$	0	0	93.74	6.26

3. Действие раствора соляной кислоты на фенилгидроксиламин

При изучении превращений фенилгидроксиламина в соляной кислоте и растворе хлористого железа выбраны условия, обеспечивающие образование наибольших количеств галоидозамещенных анилина.

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещено 100 мл 25% соляной кислоты и при 70° в токе CO₂ медленно прибавлен по каплям охлажденный до 0° раствор 0.05 г моля фенилгидроксиламина в 50 мл ледяной уксусной кислоты. По мере прибавления фенилгидроксиламина раствор желтел и принял под конец светлорусую окраску.

Найдено в продуктах реакции: азоксибензола	0.153 г
» » » » анилина	0.178 »
галоидпроизводных анилина в пересчете на хлоранилин	4.331 »
» » » » 4-аминофенол	0.261 »

4. Действие солянокислого раствора хлористого железа на фенилгидроксиламин

В круглодонную колбу помещено 100 мл раствора, содержащего 19 г FeCl₂ и 25 г HCl и при температуре 70° в токе CO₂ прибавлен по каплям охлажденный до 0° раствор 0.05 г моля фенилгидроксиламина в 50 мл уксусной кислоты.

Найдено в продуктах реакции: азоксибензола	0.248 г
» » » » анилина	3.715 »
Галоидо- и оксизамещенных анилина не обнаружено	

5. Восстановление нитробензола оловом в растворе серной кислоты

В колбу емкостью 500 мл помещено 5 г нитробензола, 50 мл ледяной уксусной кислоты и 200 мл раствора, содержащего 66.5 г серной кислоты. Содержимое колбы доведено до слабого кипения и в течение 18 час. прибавлено 15 г тонкой стружки металлического олова. После прибавления олова содержимое колбы кипятилось 2 часа.

Найдено: анилина	0.441 г
» 4-аминофенола	1.523 »

6. Восстановление нитробензола оловом в растворе серной кислоты в присутствии FeSO₄.

В колбу помещено 5 г нитробензола, 50 мл ледяной уксусной кислоты и 200 мл раствора, содержащего 66.5 г серной кислоты и 20 г FeSO₄ · 7H₂O. Восстановление произведено аналогично предыдущему опыту.

Найдено: анилина	1.593 г
« 4-аминофенола	0.302 »

Аналитическая лаборатория.
Институт полупродуктов и красителей
им. К. Ворошилова.
Москва.

Поступило
17 II 1937.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ К. Г. Мизуч, ДАН, 1227 (1936); J. pr. Ch., 145, 60 (1936). ² Eug. Vamberger, B., 33, 3600 (1900), 34, 61 (1901); Zbl., I, 19 (1922). ³ E. Норе, J. Soc. Chem. Ind., 53, 425 (1934). ⁴ W. J. Hickinbottom, J. Chem. Soc., 1700 (1934). ⁵ R. Brand, J. Ма hr, J. pr. Ch. (2), 131, 97 (1931). ⁶ E. Müller, E. Lindemann, ZS. ang. Chem., 46, 684 (1933). ⁷ Eug. Vamberger, Ann. Chim., 390, 132 (1912).