

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.

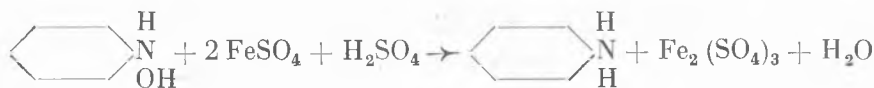
В ранее опубликованной мной работе ⁽¹⁾ было показано, что присутствие соли двухвалентного железа при восстановлении нитросоединений в среде галоидоводородных кислот (HF, HCl, HBr) исключает образование галоидозамещенных аминов и механизм этой реакции заключается в окислении двухвалентного железа промежуточно 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 аминокислосоединений 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 аминокислосоединение под влиянием присутствующей кислоты.

О механизме реакции перегруппировки арилгидроксиламино в 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 аминокислосоединений. 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).

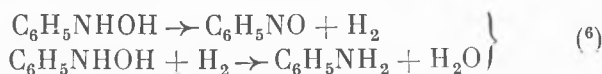
Таблица 1
Действие разбавленной серной кислоты и сернокислого раствора закисного железа на фенолгидроксиламин

№	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 фенолгидроксиламина на анилин и нитрозобензол:



или



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

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

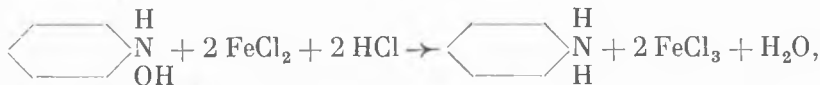
При действии галоидоводородных кислот (HF , HCl , HBr) на фенолгидроксиламин основными продуктами превращения являются галоидозамещенные анилина (4-галоиданилин с некоторым количеством 2-галоиданилина и дигалоиданилинов) и аминофенол.

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

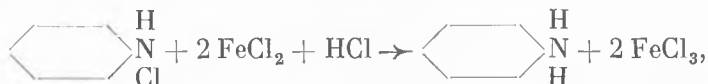
№	Среда	Соотношение в % выделенных продуктов			
		4-аминофенол	Хлоранилин	Анилин	Азоксибензол
1	HCl	5.30	87.98	3.61	3.11
2	$\text{FeCl}_2 + \text{HCl}$	0	0	93.74	6.26

Присутствие соли двухвалентного железа и в этом случае исключает образование как аминокислосоединений, так и галоидозамещенных анилина.

Течение протекающих здесь реакций можно объяснить схемой непосредственного восстановления арилгидроксиламина солью двухвалентного железа:



и допуская промежуточное образование N-галоидамина:



Наиболее вероятным является одновременное протекание обеих реакций.

Высказанное положение должно быть распространено и на случай восстановления нитросоединений в среде галоидоводородных кислот в присутствии Fe^{••}, описанное в ранее опубликованной работе.

Изучение действия серной кислоты и сернокислого раствора закиси железа производилось в условиях, близких работам Бамбергера, в которых им были указаны оптимальные условия для превращения фенилгидроксиламина в 4-аминофенол (?).

1. Действие раствора серной кислоты на фенилгидроксиламин

0.05 г моля фенилгидроксиламина с т. пл. 82° помещено в круглодонную колбочку, снабженную обратным холодильником, и в токе CO₂ прилито 100 мл раствора, содержащего 16.48 г H₂SO₄. Содержимое колбы нагрето в токе CO₂ на водяной бане в течение 1 часа. Во время нагревания вначале слабозелтый мутный раствор постепенно темнел и принял под конец темную вишнево-красную окраску, ясно различимую при сильном разбавлении раствора водой. В жидкости и в холодильнике были заметны в небольшом количестве маслянистые капли.

Содержимое колбы перенесено в перегонную литровую колбу, добавлено 10 мл концентрированной серной кислоты и отогнано с водяным паром.

Конденсат экстрагирован эфиром. Выделено 0.354 г азоксибензола с т. пл. чистой и смешанной проб 35—36°.

Содержимое колбы после отгона азоксисоединения пересыщено раствором едкого натра и отогнано с паром. Конденсат содержал 0.1797 г анилина.

Щелочной остаток после отгонки с паром бензоилирован по Шоттен-Бауману. Выделено N. O-дибензоильное производное 4-аминофенола в количестве 8.65 г с т. пл. чистой и смешанной проб 233—235°. Найдено 4-аминофенола 2.975 г. Небольшой выход продуктов реакции объясняется тем, что фенилгидроксиламин претерпевает в процессе обработки кислотами более глубокие превращения.

2. Действие сернокислого раствора закиси железа на фенилгидроксиламин

0.05 г моля фенилгидроксиламина обработано в условиях предыдущего опыта 100 мл раствора, содержащего 40.75 г FeSO₄·7H₂O и 16.48 г H₂SO₄.

Найдено в продуктах реакции:	азоксибензола	1.083 г
» » » »	анилина	2.451 »
» » » »	4-аминофенола	0.05 »

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 »
галоидопроизводных 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).