

Академик А. В. ТОПЧИЕВ и В. П. АЛАНИЯ

РЕАКЦИЯ ОДНОВРЕМЕННОГО НИТРОВАНИЯ И ХЛОРИРОВАНИЯ МЕТАНА

СССР располагает наибольшими в мире ресурсами метана (¹). Метан — наиболее устойчивый и малореакционный углеводород, поэтому масштабы промышленного использования его, особенно в химической промышленности, невелики. Нахождение рационального пути превращения метана в реакционноспособные продукты представляет задачу огромного народнохозяйственного значения.

Среди возможных путей использования метана в качестве химического сырья особого внимания заслуживает разработка промышленного метода парофазного нитрования метана азотной кислотой или окислами азота с целью получения нитрометана, чего практически другими путями достичь невозможно. Нитрометан может быть использован в различных областях промышленности и хозяйства как растворитель, как компонент специальных топлив, а также для синтеза ряда новых, трудно получимых иными путями химических продуктов, необходимых для ряда отраслей промышленности и хозяйства.

Классический метод синтеза нитропарафинов прямым нитрованием жирных углеводородов азотной кислотой принадлежит М. Коновалову (²).

Реакция нитрования парафиновых углеводородов в паровой фазе была впервые осуществлена русскими химиками П. П. Шорыгиным и А. В. Топчиевым (³), применившими парофазный метод нитрования гексана двуокисью азота и получившими при этом с выходом 10—12% 2-нитрогексан. Уже позднее в литературе появились работы по нитрованию углеводородов от C_1 до C_5 в паровой фазе. От получения нитрометана нитрованием метана исследователи отказались, так как в отличие от нитрования других углеводородов при нитровании метана максимальный выход и конверсия очень низки и в лучшем случае достигают 15%.

Однако в литературе появляются сообщения о патентах и работы, указывающие на способы получения нитрометана нитрованием чистого метана или природного газа. Имеются замечания о целесообразности нитрования метана под давлением 8—9 ата.

Очевидно, что нитрование метана может оказаться вполне рентабельным процессом в случае нахождения особых условий, в которых мог бы реагировать этот наиболее инертный из всех алканов. С этой целью в лаборатории органической химии и химии нефти Московского нефтяного института им. Губкина была поставлена работа по изучению реакции одновременного действия окислов азота и хлора на метан. Авторы полагали, что два таких активных агента, как хлор и окись азота, при действии на метан в определенных условиях могут дать гамму интереснейших нитро- и хлорнитропроизводных метана.

Сырьем для реакции служил природный газ Саратовского месторождения.

Анализ природного газа Саратовского месторождения, проведенный на колонке Подбильяка, показал следующие результаты: CH_4 —92,279%, C_2H_6 —2,80%, C_3H_8 —1,49%, C_4H_{10} —0,56%, C_5H_{12} —выше 0,74%, CO_2 —0,1%, N_2 —2,04%.

С целью очистки газа от имеющегося в нем небольшого процента высших гомологов метана, газ перед входом в реактор проходил колонку, наполненную активированным углем. После расхода каждого 100 литров газа колонка наполнялась свежим углем. Чистая двуокись азота получалась через нитрозил-серную кислоту. Хлор поступал в реакцию из баллона.

Опыты по изучению реакции взаимодействия NO_2 и Cl_2 на метан проводились в газообразной фазе в интервале температур от комнатной (25—30°) до температур порядка 300° при соотношениях метана к окислам азота 4:1 и метана к хлору 1:3.

Аппарат для одновременного нитрования и хлорирования метана схематично показан на рис. 1.

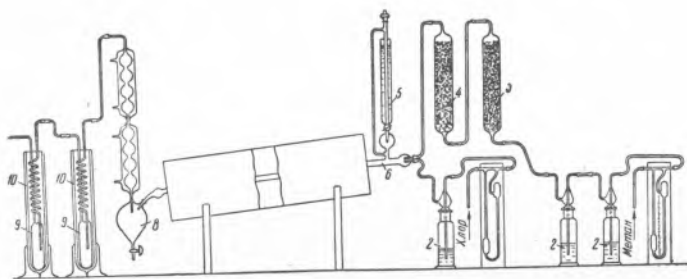


Рис. 1. Прибор для одновременного нитрования и хлорирования метана. 1 — реометры, 2 — склянки Дрекслея, 3 — осушительная колонка, 4 — колонка с активированным углем, 5 — бюретка с окислами азота, 6 — реакционная трубка, 7 — электрическая печь, 8 — приемник, 9 — конденсаторы, 10 — сосуды Дюара с охлаждающей смесью

Метан из баллона проходит через реометр, затем последовательно через две склянки Дрекслея, наполненные серной кислотой и щелочью, далее он проходит через хлоркальциевую трубку, колонку с активированным углем и поступает в стеклянную трубку, помещенную в электрическую печь. Сюда же подается хлор, проходящий предварительно через реометр в склянку Дрекслея, наполненную серной кислотой, а из бюретки подаются окислы азота.

Продукты реакции собирались в трех приемниках: первый приемник имеет воздушное охлаждение и соединен с обратным холодильником, два других приемника помещены в сосуды с охлаждающей смесью. Во втором приемнике охлаждательная смесь готовилась из льда с солью и температура поддерживалась -18° ; в третьем приемнике охлаждательная смесь готовилась из ацетона с сухим льдом, и температура поддерживалась -20° .

Собранные жидкие продукты реакции растворялись в эфире. Эфирный раствор промывался водой, затем 2% раствором Na_2CO_3 для удаления возможных небольших количеств минеральных кислот и сушился над хлористым кальцием.

После удаления эфира на водяной бане масло переносилось в колбу с дефлегматором и подвергалось разгонке. Из полученного масла были выделены фракции с температурой кипения 100 — 103° , 45 — 49° , при 22 мм, 120 — 128° , 128 — 132° , 133 — 137° . После перегонки в колбе

оставался смолообразный остаток, плохо растворимый в эфире и ацетоне. Каждая из собранных фракций подвергалась в дальнейшем детальному анализу.

Масло, кипящее в интервале температур 100—103°, перегонялось с водяным паром. После перегонки с водяным паром и отделения водного слоя масло было тщательно просушено с помощью CaCl_2 и подвергнуто перегонке.

Анализ очищенного кипящего при 100—101° масла дал следующие результаты:

0,4545 г вещества: 0,3221 г CO_2 ; 0,200 г H_2O
0,118 г вещества: 24 мл N_2 (20°, 750 мм)
Найдено %: С 19,39; Н 4,91; N 22,93
 CH_3NO_2 . Вычислено %: С 19,66; Н 4,93; N 22,99

Полученный нитрометан имел т. пл. 29°, $d_{20}^{20} = 1,1380$, $n_D^{20} = 1,3898$. Молекулярный вес, определенный криоскопическим методом, 61,06; $MR = 12,60$. Перкин (4) дает для нитрометана т. кип. 101°, $d_{20}^{20} = 1,1382$. Согласно данным Генри (5), для нитрометана $n_D^{20} = 1,39348$. Молекулярный вес, подсчитанный теоретически, равен 61. Молекулярная рефракция, подсчитанная из значений атомных рефракций, равна 12,14.

С азотистокислым калием щелочной раствор полученного нитрометана, при прибавлении к нему слабой серной кислоты, дает отчетливую реакцию на образование нитроловой кислоты. Реакция специфична для первичных нитросоединений.

При конденсации полученного нитрометана с анисовым альдегидом был получен нитростирол с т. пл. 86—87°. Нитростирол, полученный при конденсации нитрометана с анисовым альдегидом, согласно литературным данным имеет т. пл. 85,5°.

Анализ полученного нитростирола на содержание в нем азота показал следующие результаты:

0,1492 г вещества: 9,9 мл N_2 (17°, 764 мм)
Найдено %: N 7,82
Вычислено %: N 7,99

Фракция с т. кип. 45—49° при 22 мм сушилась над хлористым кальцием и подвергалась вторичной перегонке при 22 мм. При вторичной перегонке был отобран продукт с т. кип. 45—47°, представляющий масло желтого цвета с резким запахом.

Масло застывало в ледяной воде и плавилось при 24—25°. Анализ масла дал следующие результаты:

0,3210 г вещества: 0,0960 г CO_2 ; 0,0121 г H_2O
0,1195 г вещества: 30 мл N_2 (17°, 728 мм)
Найдено %: С 8,1; Н 0,62; N 26,75
 $\text{CH}(\text{NO}_2)_2$. Вычислено %: С 7,95; Н 0,66; N 27,81

Полученный нитроформ имел $d_4^{13} = 1,6480$, $n_D^{13} = 1,4324$. Молекулярный вес, определенный криоскопическим методом, 150,01; MR найденная 22,99; MR вычисленная 23,68.

Ауверс (6) определил для нитроформа т. пл. 23,5°. Макбет и Пратт (7) определили у нитроформа т. кип. 48° при 17 мм $d_4^{13} = 1,6500$.

Применив способ, предложенный Хентчем (8) для получения серебряной соли нитроформа, удалось из полученного продукта также выделить эту соль. Полученная соль хорошо растворялась в воде, эфире и спирте.

Путем добавления к эфирному раствору серебряной соли нитроформа вычисленного количества иода был получен иодпикрин, который после перекристаллизации из бензина имел т. пл. 56°. Хентч (9) сообщает о т. пл. иодпикрина 55—56°.

Анализ полученного иодпикрина на содержание в нем иода дал следующие результаты:

0,16310 г вещества: 0,12992 г AgI
Найдено %: J 45,3
Вычислено %: J 45,82

Фракция, кипящая при 120—124°, сушилась над хлористым кальцием и перегонялась при атмосферном давлении. Был отобран продукт, кипящий при 122—123°.

Анализ полученного масла дал следующие результаты:

0,3948 г вещества: 0,10890 г CO₂; 0,042 г H₂O
0,3440 г вещества: 14,77 мл N₂ (16°, 730 мм)
0,2211 г вещества: 0,3450 г AgCl
Найдено %: C 12,60; H 2,13; N 14,69; Cl 37,19
Вычислено %: C 12,57; H 2,09; N 14,66; Cl 37,27

Черняк⁽¹⁰⁾, получивший хлорнитрометан при взаимодействии натриевой соли нитрометана с хлорной водой, сообщал о температуре кипения полученного продукта 122° и удельном весе при 15° равном 1,4660.

Молекулярный вес, определенный криоскопическим методом, 95,3; $n_D^{20} = 1,4521$; MR найденная 17,73; MR вычисленная 17,30.

Фракция, кипящая при 133—137°, сушилась сульфатом натрия и перегонялась вторично при 30 мм.

Наряду с продуктами нитрования и хлорирования были обнаружены продукты окисления метана. В газообразных продуктах реакции были обнаружены значительные количества формальдегида, который улавливался аммиачным раствором в виде гексаметилентетрамина.

Взаимодействия метана и хлора при тех же условиях опытов (температуры опыта и соотношении реагентов) в отсутствие окислов не наблюдалось, так же как и не наблюдалось заметного течения реакции нитрования метана окислами азота (в равных условиях) в отсутствие хлора. Лишь в результате одновременного действия хлора и окислов азота на метан при повышенных температурах оказалось возможным получение ряда очень ценных продуктов из вполне доступного сырья и при достаточно мягких условиях.

При 150 и 230° в отсутствие повышенного давления и каких-либо катализаторов реакция идет, как и следовало ожидать, по двум направлениям, а именно — реакция нитрования и хлорирования метана сопровождается реакцией окисления, причем повышение температуры ведет к преобладанию реакции окисления, о чем говорят выходы продуктов реакции при данных температурах.

В опытах, проведенных при 230°, в продуктах реакции был обнаружен вдвое увеличенный выход формальдегида прогив выхода того же продукта, полученного в результате реакции, проведенной при 150°. Кроме того, в продуктах реакции, проведенной при 230°, были обнаружены значительные количества метилового спирта и муравьиной кислоты.

Поступило
4 VI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Фастовский, *Метан*, М., 1947. ² М. Коновалов, *ЖРФХО*, **31**, 57 (1898). ³ П. П. Шорыгин и А. В. Топчиев, *ЖОХ*, **5**, 549 (1935). ⁴ W. Perkin, *Journ. Chem. Soc.*, **55**, 687 (1936). ⁵ С. Т. Henry, *ibid.*, 1312 (1907). ⁶ K. Auwers, *Ber.*, **54**, 2287 (1929). ⁷ A. Macbeth and D. Pratt, *Soc.*, **119**, 354 (1921). ⁸ K. A. Hentzsh, *Ber.*, **32**, 628 (1899). ⁹ A. Hentzsh, *Ber.*, **39**, 2479 (1906). ¹⁰ J. Tsherniak, *Ber.*, **8**, 609 (1875).