

ХИМИЯ

Академик С. С. НАМЕТКИН, Г. И. ЗЯБРЕВА и Б. А. КРЕНЦЕЛЬ

**О ПРЕВРАЩЕНИИ ВТОРИЧНЫХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ
В ОКСИМЫ СООТВЕТСТВУЮЩИХ КЕТОНОВ**

Превращение вторичного нитросоединения в оксим соответствующего кетона обычно производится в две стадии: вторичное нитро сначала превращают в кетон, от последнего же действием на него гидроксиламина переходят к оксиму.

Переход от вторичного нитросоединения к кетону можно осуществить одним из следующих методов:

1. Восстановлением изонитросоединения хлористым оловом в кислой среде, по М. И. Коновалову ⁽¹⁾.
2. Действием минеральных кислот на холду на щелочной раствор нитросоединения, по Нефу ⁽²⁾.
3. Нагреванием галоидозамещенных нитросоединений, по Вислиценусу ⁽³⁾.
4. Действием марганцевокислого калия в водном растворе на щелочной раствор нитросоединения, по С. С. Наметкину и Е. И. Поздняковой ⁽⁴⁾.

Последующее превращение кетона в оксим осуществляется либо действием на кетон свободного гидроксиламина, либо действием гидроксиламина, образующегося в результате гидролиза натрий-гидроксиламинодисульфоната в кислой среде (ср. ⁽⁵⁾).

На примере превращения нитроциклогексана в оксим циклогексанона мы объединили обе стадии превращения вторичного нитросоединения в оксим в одном процессе, причем, как оказалось, выходы оксима, считая на взятый нитроциклогексан, достигали 85—90% теории. Ниже дается описание этого процесса.

В банку, охлажденную снегом с солью, помещают 70 г азотистокислого натрия и 320 г измельченного льда. Смесь хорошо перемешивают и медленно приливают к ней 220 г 35% раствора бисульфита натрия, поддерживая температуру смеси в пределах 0—2°; пропускают в нее сернистый газ до появления кислой реакции на бумажку конго. К образовавшемуся раствору натриевой соли гидроксиламинодисульфоната прибавляют затем 320 г 20% серной кислоты, поддерживают при этом температуру смеси не выше 4—5° и тотчас же, при перемешивании и охлаждении до 5—8°, прибавляют заранее приготовленный раствор 40 г нитроциклогексана в небольшом избытке водного раствора едкого натра, поддерживая температуру 6—8°.

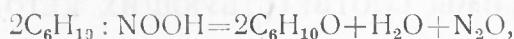
После часового перемешивания смеси реакция практически заканчивается. Смесь нейтрализуют при охлаждении едким натром (или аммиаком) до нейтральной реакции на лакмус и выделившийся на поверхности кристаллический оксим отделяют механически от раствора солей. Считая на взятый в реакцию нитроциклогексан, выход оксима составляет 85—90% от теории.

По крайней простоте выполнения и надежности результатов разработанный нами метод превращения вторичного нитросоединения в оксим соответствующего кетона далеко оставляет за собой все другие методы, отмеченные выше.

Каков же механизм этого превращения? Здесь возможны два объяснения.

Можно представить себе, что гидроксиламин, образующийся при гидролизе гидроксиламиндисульфоната в кислой среде, восстанавливает свободное изонитросоединение до соответствующего оксима, который и является конечным продуктом данной реакции.

Более, вероятно, однако, другое объяснение, а именно, что образование оксима протекает здесь в две фазы: сначала образующееся в кислой среде свободное изонитросоединение разлагается по реакции Нефа с образованием кетона и закиси азота:



образовавшийся же кетон тотчас реагирует по известной схеме с гидроксиламином с образованием оксима:



Чтобы проверить эту схему, мы, проведя реакцию в атмосфере углекислоты, изучили состав газа, выделяющегося при данном процессе, и убедились, что этот газ действительно представляет собой закись азота. Объем этого газа примерно (на 86%) соответствовал тому объему закиси азота, который должен образоваться по приведенному выше уравнению.

Научно-исследовательский институт химии
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
1 IV 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. И. Коновалов, ЖРХО, **30**, 960 (1898). ² Т. У. Неф, Lieb. Ann., **280**, 263 (1894). ³ W. Wislicenus, Ber., **41**, 3340, 4169 (1908); **43**, 2240 (1910); **44**, 3491 (1911). ⁴ С. С. Наметкин и Е. И. Позднякова, ЖРХО, **45**, 1420 (1913). ⁵ W. Semon, Journ. Am. Chem. Soc., **45**, 188 (1923).