

Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ и М. А. БУЛЫГИНА

О МЕХАНИЗМЕ НИТРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
И СТРОЕНИИ НИТРОПРОДУКТОВ ИЗ ДИИЗОБУТИЛЕНА,
ОКТЕНА-1, 2-ЭТИЛГЕКСЕНА-1

Все исследователи, изучавшие нитрование олефиновых углеводородов азотной кислотой, отмечали нестабильность этого процесса (частые выбросы), обусловленную нестабильностью получающихся нитропродуктов. Большинство авторов ⁽¹⁾, проводивших нитрование олефинов (в том числе и октена-1 и диизобутилена) как окислами при температуре ниже 0°, так и азотной кислотой при более высоких температурах, было установлено преобладание присоединения окислов азота или элементов азотной кислоты по кратной связи. Лишь один М. И. Коновалов ⁽²⁾, работавший с весьма разведенной HNO_3 (12%) и при 150° (в запаянных трубках), заподозрил возможность протекания в этом случае, как он выразился, «заместительного нитрования», аналогичного нитрованию парафиновых углеводородов. Однако ни он, ни последующие исследователи не пытались установить строение получающихся в этом случае моонитроолефинов.

В настоящей работе на материале диизобутилена, подвергавшегося нитрованию азотной кислотой в различных условиях, мы легко убедились в большой важности отсутствия в углеводородах перекисей (легко в них возникающих при стоянии) и в проведении нитрования при температуре не ниже 60° в случае крепкой HNO_3 и соответственном повышении ее до 80—90° при снижении концентрации HNO_3 до 70%. Лишь в этих условиях нитрование становится стабильным, причем в нитропродуктах преобладают моонитросоединения. В дальнейшем выяснилось, что этого же рода нитрование может быть осуществлено и с более разведенной HNO_3 , даже с 20% кислотой, в случае избытка HNO_3 , внесения в нее окислов азота и нитрования при температуре не ниже 70°.

Этот факт свидетельствует о том, что в найденных нами условиях стабильного нитрования олефинов они нитруются генерируемыми азотной кислотой окислами азота, т. е., вероятно, по тому же механизму, по которому, согласно теории А. И. Титова ⁽³⁾, идет нитрация парафиновых углеводородов.

Диизобутилен был получен нагреванием изобутилового спирта с H_2SO_4 ⁽⁷⁾. Ввиду того что диизобутилен является смесью не только 2,2,4-триметилпентенов-1 и 2, но и структурных изомеров этого диизобутилена, мы не пытались изучить строение образующихся из диизобутилена моонитроолефинов, а обратились к синтезу их из 2-этилгексена-1 и октена-1. При этом выяснилось, что 2-этилгексен-1 нитруется с такой же легкостью, как и диизобутилен, а для нитрования октена-1 требуются более жесткие температурные условия (нагрев до 90—100°).

При нитровании 2-этилгексена-1 был получен 1-нитро-2-этилгексен-2, строение которого было доказано окислением (по образованию метил-этилкетона и масляной кислоты). При нитровании октена-1 был получен 1-нитрооктен-2 — доказан окислением по образованию капроновой и метазановой кислот (последняя образовалась из нитроуксусной). Таким образом, нитрование в разработанных нами условиях олефиновых углеводородов идет по схеме, тождественной со схемой хлорирования олефинов по Львову — Тищенко (⁴), т. е. введение в молекулу нитро-группы сопровождается передвижением кратной связи в β -положение. Впервые проведено восстановление водородом под давлением над Ni Ренея — Бага непредельных мононитросоединений, получающихся при нитровании олефинов. С выходом 40% (повидимому, за счет преимущественно β -нитроолефинов) были получены амины с содержанием до 80% первичных аминов.

Оптимальные условия нитрования диизобутилена, например, 70% HNO_3 таковы: углеводород с 1—2 мл HNO_3 нагревался на водяной бане при 90—95° в течение 5—10 мин. Затем баня отстранялась и температура поддерживалась в необходимом интервале за счет тепла реакции (оптимальная температура для 70% HNO_3 80—85°). Вначале реакционная смесь приняла светлозеленую окраску, которая постепенно превращалась в темнозеленую, затем желтую и в конце реакции в оранжевую. В случае нитрования 80% HNO_3 при комнатной температуре углеводород окрашивался сначала в светлокрасный оттенок, который затем становился красно-бурым и, наконец, черным. Нитрование в этих неблагоприятных условиях закончилось интенсивным выделением окислов азота и выбросом содержимого колбы.

Было замечено, что диизобутилен, хранившийся в течение 4 мес. и содержащий 8,5% активного кислорода, не начинал нитроваться даже при нагревании на водяной бане в течение часа. После отстранения бани добавление новых порций HNO_3 не вызывало обычного при нитровании повышения температуры, которая, наоборот, неуклонно падала; при этом по стенкам колбы на дно непрерывно стекали смолистые вещества, количество которых увеличивалось по мере добавления кислоты, а смесь принимала все более темную окраску.

Уже однократная перегонка указанного диизобутилена снижала содержание активного кислорода до 0,5%. С этим диизобутиленом реакция нитрования с 80% HNO_3 начиналась не сразу по достижении 70—75°, а необходимо было нагревать смесь на водяной бане при 80—90° в течение 10—15 мин. После трехкратной перегонки содержание перекисей падало до 0,2%, и тогда нитрование с 80% HNO_3 начиналось сразу по достижении 70—75°. Если окислы азота из HNO_3 устранялись добавлением гидразинсульфата (0,5 г на 5 мл HNO_3), то реакция нитрования не протекала. Если же к HNO_3 добавлялся нитрит натрия, то концентрацию азотной кислоты оказывалось возможным снизить до 30 и даже 20% (при наличии избытка HNO_3). Нитропродукты, полученные из диизобутилена, представляли собою сложную смесь моно- и динитросоединений, кипевшую в широких пределах: 30—130° при 3 мм. Содержание азота по Дюма у сырого продукта 11,70%, у перегнанного (при перегонке остается значительное количество смолы) 9,51%; вычислено для $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2$ 8,91%, для $\text{C}_8\text{H}_{16}(\text{NO}_2)_2$ 13,7%.

Оптимальные условия восстановления мононитрооктиленов: комнатная температура, возможно большое начальное давление водорода (130—140 атм.) (нитросоединения брались в 10-кратном по весу количестве метилового спирта), количество катализатора не менее 50% от веса нитросоединений. В этих условиях общий выход аминов достигает 40% с максимальным содержанием в них первичных аминов 80%. Т. кип. аминов 26—151° при 14 мм.

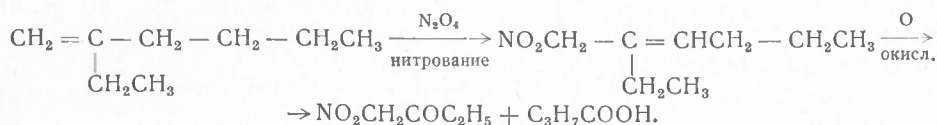
I фракция до 100°: $d_4^{20} = 0,8352$; $n_D^{20} = 1,4459$; общий азот по Кьельдалю 11,51%, вычислено для $C_8H_{15}NH_2$ 10,94%, для $C_8H_{16}(NH_2)_2$ 19,64%; первичный азот по Ван-Слайку 10,12%.

II фракция выше 100°: $d_4^{20} = 0,8715$; $n_D^{20} = 1,4612$; общий азот 7,53%; первичный азот 5,31%.

Амины не давали кристаллических производных с обычно применяемыми для этих целей реагентами: $AuCl_3$, пикриновая кислота, хлористый бензоил, фталевый ангидрид, уксусный ангидрид.

Нитрование 2-этилгексена-1 и 2-этилгексена-2 (3-метилгептена-3). Дегидратацией 2-этилгексилового спирта над Al_2O_3 при 400° был получен 2-этилгексен-1, очевидно, с примесью 2-этилгексена-2, 165 г углеводорода были подвергнуты нитрованию 80% HNO_3 при 70—75°. Получено нитросоединений 259 г (85,9%); $n_D^{20} = 1,4692$; $d_4^{20} = 1,1109$. Азот по Дюма до разгонки 11,63%. Нитропродукты перегонялись при 25—124° при 3 мм. Основная фракция с т. кип. 78,5—80,5° содержала азота 8,48%. Окисление мононитрооктилена проводилось 2% раствором $KMnO_4$, взято в окисление 6,2 г.

Можно было ожидать образования следующих продуктов



Действительно, вследствие гидролиза нитрометилэтилкетона образовался метилэтилкетон, который и был выделен из фракции 80—100° через 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 109—111°. Азот по Дюма: найдено % 22,15, 22,05; вычислено %: 22,22. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона, по литературным данным ⁽⁵⁾ 111°.

При разгонке кислот главной фракцией оказалась фракция с т. кип. 150—160°, выделенная в количестве 0,85 г. Дробное осаждение кислот в этой фракции дало следующие результаты:

Найдено %: Ag 55,59, 55,56
Для серебряной соли $CH_3CH_2CH_2COOAg$. Вычислено %: Ag 55,36

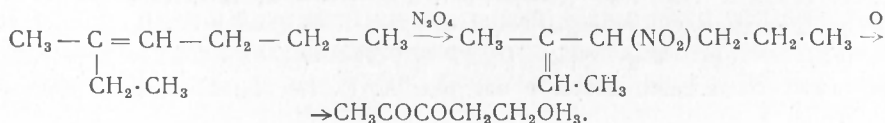
При разгонке нитропродуктов была выделена главная фракция с т. кип. 25—39° при 3 мм в количестве около 5%, которая отличалась и малым коэффициентом преломления и, как показал анализ, малым содержанием азота, обусловленным, очевидно, подмесью нитропродуктов. Эта фракция дала с 2,4-динитрофенилгидразином ярко красный осадок с т. пл. после перекристаллизации 204—206°.

Анализ фракции с т. кип. 25—35°: $d_4^{20} = 0,9024$.

Найдено %: C 63,28, 63,45; H 9,39, 9,69
 $C_6H_{10}O_2$. Вычислено %: C 63,16; H 8,77

Анализ продуктов с т. пл. 204—206°: азот по Дюма найдено %: 23,42, 23,21; вычислено %: 23,63.

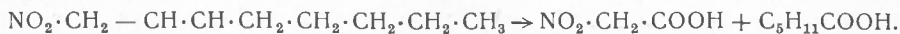
Считаем, что фракция представляет собой 2,3-дикетогексан, образовавшийся в результате окисления (при нитровании или при вакуумной разгонке) 3-метил-4-нитрогептена-2, который мог получиться при нитровании 3-метилгептена-3 (2-этилгексена-2) по схеме:



Нитрование октена-1. Октен-1, очевидно, с подмесью октена-2 был получен дегидратацией *n*-октилового спирта над Al_2O_3 при 400° . Нитрование проводилось также 80% HNO_3 , но температуру пришлось поднять до $90-100^\circ$, так как при $70-75^\circ$, в отличие от 2-этилгексена-1, скорость нитрации была очень малой и не увеличилась при этой температуре даже после добавления NaNO_2 .

Взято было 169,5 г углеводорода, получено 287 г нитросоединений. Выход $83,2\%$, $d_4^{20} = 1,0703$, $n_D^{20} = 1,4692$. Азот по Дюма $11,29\%$. Нитропродукты перегонялись в пределах $36,5-122^\circ$ при 4 мм.

Основная фракция представляла собой масло зеленого цвета с т. кип. $95,5-97,5^\circ$ при 4 мм. $d_4^{20} = 1,0328$. Азот по Дюма $9,37\%$, для $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2$ $8,91\%$. Окисление проводилось 2% раствором KMnO_4 ; взято на окисление 7,3 г. В результате окисления мы ожидали образования нитроуксусной и капроновой кислот



Соли были разложены 20% H_2SO_4 и органические кислоты экстрагированы эфиром и высушены Na_2SO_4 . Так как мы ожидали присутствия нитроуксусной кислоты в смеси кислот, то перед их разгонкой к одной части смеси кислот, растворенной в абсолютном эфире, был добавлен фенилгидразин, вызвавший образование кристаллического осадка. Т. пл. этого осадка оказалась не 58° , как мы ожидали (т. пл. соли фенилгидразина и нитроуксусной кислоты 58° ⁽⁶⁾), а $138-140^\circ$. Содержание азота по Дюма также оказалось равным не $19,72$, а $26,24\%$.

Найдено $\%$: С $45,40$; Н $5,56$

Для соли фенилгидразина и мет-

азоновой кислоты $\langle \text{---} \rangle \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено $\%$: С $45,28$; Н $5,66$; N $26,42$

Считаем, что нитроуксусная кислота у нас превратилась в метазоновую.

При разгонке смеси кислот при 65 мм были выделены две фракции: I $45-100^\circ$ $1,5$ г; II $100-110^\circ$ $0,41$ г.

При перегонке I фракции было отмечено выделение сначала бесцветных, а затем зеленоватых газов. Очевидно, произошло разложение метазоновой кислоты.

Дробное осаждение кислот II фракции дало следующие результаты:

	Найдено $\%$: Ag $47,77$, $49,74$, $51,58$
Для капроновой кислоты $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COOAg}$.	Вычислено $\%$: Ag $48,47$
» валериановой » $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOAg}$.	» $\%$: Ag $51,67$

Следовательно, II фракция содержала капроновую кислоту с небольшой примесью валериановой.

Поступило
27 II 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. П. Коновалов, Bull. de l'Acad. de St. Pétersbourg, 38 (1881); Н. Я. Демьянов, Изб. труды, 1936; Н. Wieland u. E. Sakkelarios, Ber., 53, 201 (1920); Н. Wieland u. F. Rahn, Ber., 54, 1770 (1921); A. Michael and G. Carlson, Journ. Am. Chem. Soc., 57, 1268 (1935); 59, 843 (1937); Journ. Org. Chem., 4, 169 (1939); 5, 1 (1940); N. Levy and all., Journ. Chem. Soc., 1093, 1100 (1946); 52 (1948); 2627 (1949). ² М. И. Коновалов, ЖРХО, 26, 380 (1894). ³ А. И. Титов, ЖОХ, 7, 1695 (1937); 10, 1878 (1940); 16, 1896 (1946); 18, 465, 473 (1948); 19, 1461, 1464, 1472 (1949). ⁴ Д. В. Тищенко, ЖОХ, 6, 1116, 1549 (1936); 7, 897, 1246 (1937); Д. В. Тищенко с сотр., ЖОХ, 8, 1062, 1239 (1938); 9, 1258 (1939); 11, 402 (1941); 20, 563, 896 (1950). ⁵ В. С. Джонсон, Р. Д. Шеннан и Р. А. Рид, Органические реактивы для органического анализа, 1948. ⁶ W. Steinkopf, Ber., 42, 2029, 3929 (1909). ⁷ Синтезы органических соединений, сборн. I под ред. А. Н. Несмеянова и П. А. Боброва, 1950, стр. 146.