

А. И. ТИТОВ и М. К. МАТВЕЕВА

## МЕХАНИЗМ НИТРОВАНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 25 X 1951)

С точки зрения задач классической органической химии нитрование циклогексана азотной кислотой исследовалось В. В. Марковниковым<sup>(1)</sup>, Ашаном<sup>(2)</sup> и, наиболее обстоятельно, С. С. Наметкиным<sup>(3)</sup>. В качестве основных продуктов реакции были получены нитроциклогексан и адипиновая кислота.

Развитая нами теория нитрования парафиновой цепи<sup>(4)</sup> позволила выяснить механизм взаимодействия циклогексана с азотной кислотой, найти в двуокиси азота более эффективное нитрующее и окисляющее средство и открыть ряд других химических явлений в этой области.

На основе нашей теории течение химических процессов при нитровании циклогексана в обычных условиях его проведения в самых общих чертах можно представить следующим образом.

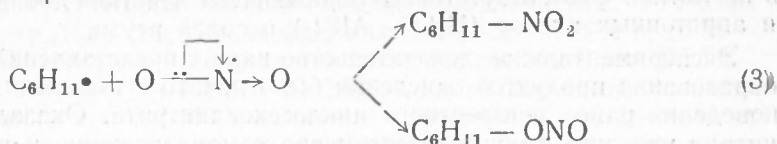
Азотная кислота сама по себе не реагирует с циклогексаном, а служит лишь источником возникновения окислов азота из низших окислов по уравнениям:



Начальной стадией реакции циклогексана как с окислами азота, так и с азотной кислотой является атака радикалоподобного мономера двуокиси азота на углеводород, приводящая к возникновению свободного циклогексила



Циклогексил тотчас реагирует с двуокисью азота, давая смесь нитросоединения и нитрита



В особых условиях проведения реакции значительную роль может играть взаимодействие циклогексила с NO, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub>.

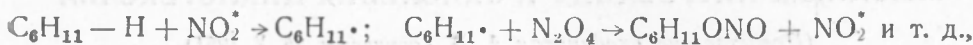
Образовавшийся по уравнению (3) нитроциклогексан почти нацело сохраняется в конечном продукте реакции. Циклогексилнитрит быстро вступает в равновесное взаимодействие с водой



Возникший циклогексанол, с одной стороны, крайне легко окисляется в адипиновую кислоту, а с другой, — этерифицируется последней с образованием кислых и средних циклогексиладипинатов; аналогичным

путем образуется циклогексилнитрат. Как это следует из теории и химического опыта, сложные эфиры циклогексанола будут несравненно более устойчивы к действию окислителей, чем свободный спирт.

В соответствии с этими выводами нами экспериментально установлено, что азотная кислота, лишенная окислов азота, практически не реагирует с циклогексаном в самых разнообразных условиях. Взаимодействие циклогексана с двуокисью азота заметно происходит уже при комнатной температуре и почти нацело заканчивается при 2-месячном стоянии; для проведения реакции при 100° достаточно 1 часа нагревания. Реакция с двуокисью азота дает те же продукты, что и с азотной кислотой. Нагревание циклогексана при 100° с большим избытком двуокиси азота может привести к взрыву, вероятно, вследствие наступления цепной реакции по схеме



а также развития последующих процессов окисления.

Нитрование и окисление циклогексана азотной кислотой происходило лишь в присутствии двуокиси азота и в степени, пропорциональной количеству последней. Интересно, что добавки к двуокиси азота азотной кислоты, даже уд. в. 1,3, уменьшали нитрующий и окисляющий эффекты двуокиси азота.

Выяснение роли окислов азота дало возможность понять преимущества проведения нитрования циклогексана азотной кислотой в запаянных трубках по методу Коновалова — Наметкина и привело нас к ряду новых заключений, оправдавшихся на опыте. В частности, учет роли диффузии окиси азота из углеводородного слоя в кислотный и двуокиси азота в обратном направлении привел нас к мысли об очень важной роли величины поверхности соприкосновения кислотной и углеводородной фаз и их высот на скорость и направление реакции. В соответствии с этим оказалось, что общий выход реакции в горизонтально расположенных трубках был в 2—3 раза выше, чем в вертикальных, и тем в большей степени, чем меньше было предварительно добавлено двуокиси азота. Выход адипиновой кислоты, в согласии с теорией, возрастал значительно больше, чем нитросоединения — в некоторых опытах почти в 5 раз. Влияние подобного рода факторов не учитывалось прежними исследователями; в литературе имеются даже прямые указания на проведение нитрования по Коновалову в вертикально расположенных трубках.

Радикально-молекулярный характер реакции был дополнительно подтвержден установлением прохождения реакции в углеводородной, а не в кислотной фазе, отсутствием ускоряющего действия добавок протонных и апротонных кислот ( $H_2SO_4$ ,  $AlCl_3$ ) и солей ртути.

Экспериментальное доказательство наших представлений о механизме образования продуктов окисления было начато с выяснения химического поведения ранее неизвестного циклогексилнитрита. Оказалось, что этот нитрит уже при стоянии претерпевал саморазложение и переходил при этом в основном в смесь циклогексанола, адипиновой кислоты и не описанных ранее моно- и дициклогексиладипинатов; вероятно, в качестве примесей присутствовали также циклогексанон, дициклогексильный эфир и сложные эфиры низших дикарбоновых кислот.

Затем нам удалось установить образование циклогексилнитрита и указанных продуктов его разложения при взаимодействии циклогексана с двуокисью азота в мягких условиях при 1-часовом нагревании и большом избытке углеводорода. Для качественного и количественного определения циклогексилнитрита в продукте реакции и отдельных фракциях была использована его способность диазотировать сульфаниловую кислоту. С помощью ее было установлено также образование нитритов в ана-

логичном случае с *n*-пентаном, при взаимодействии циклогексана с азотной кислотой и, наконец, при проведении реакции в газовой фазе.

Исследование нейтральной части продукта реакции одного из опытов нитрования циклогексана двуокисью азота в мягких условиях показало, что он состоит приблизительно из 50 мол. % нитроциклогексана, 8% циклогексилнитрита и такого же количества циклогексанола, 20% адипиновой кислоты и 14% различных эфиров циклогексанола. Одна из фракций содержала около 30% циклогексилнитрита и 60% циклогексанола, судя по совокупности результатов диазотирования ею сульфаниловой кислоты, окисления ее в мягких условиях в адипиновую кислоту и выделения циклогексил-3,5-динитробензоата с т. пл. 112° при действии на нее 3,5-динитробензоилхлорида. Дициклогексиладипинат был выделен в этом опыте в кристаллическом виде из последней фракции, полученной при перегонке продукта реакции, освобожденного от кислот.

Кроме устойчивого к окислению нитроциклогексана, все другие составляющие погонов нейтральной части продукта реакции при действии азотной кислоты легко переходили в адипиновую кислоту, что и объясняет образование в обычных, довольно жестких условиях нитрования примерно равных молекулярных количеств нитроциклогексана и адипиновсй кислоты с примесью низших гомологов. Эти экспериментальные результаты находятся также в согласии с наблюдающейся близостью состава кислот, образующихся при окислении азотной кислотой циклогексанола (5), с одной стороны, и циклогексана (3) — с другой.

Все эти опытные данные не оставляют никаких сомнений в правильности основных положений нашей теории нитрования циклогексана и в части механизма образования продуктов окисления. Нашли также подтверждение на опыте и другие положения нашей теории. Например, было найдено, что с увеличением общей концентрации двуокиси азота повышается выход продуктов окисления и понижается выход нитроциклогексана, так как при этом возрастает вероятность столкновения циклогексила с димером двуокиси азота, приводящего к образованию только циклогексилнитрита. В опытах нитрования  $N_2O_4$  при 60° выделено немного циклогексилнитрата с т. кип. 96—98° при 40 мм.

Даем краткое описание некоторых опытов, относящихся к выяснению механизма образования продуктов окисления циклогексана (остальные экспериментальные данные см. (6)).

1. Циклогексилнитрит и его саморазложение. Циклогексилнитрит синтезировался из циклогексанола по обычному методу и представлял собой слегка желтоватую жидкость с т. кип. 40—54°. 69,8 г нитрита после 60 дней стояния выделяли 2,6 г чистой адипиновой кислоты, раствором соды извлечено еще 0,3 г кислоты, а 5% раствором щелочи — около 7 г сырого кислого циклогексиладипината. Разгонка остатка при 40 мм дала следующие фракции: I 53—55° — 27,4 г; II 55—77° — 1,4 г; III 77—99° — 5,1 г (циклогексанол); далее при 5 мм: IV 70—100° — 6,9 г; V 130—170° — 1,2 г и VI 205° — 1,5 г. Последняя фракция выделила кристаллы с т. пл. 36°, идентичные с дициклогексиладипинатом, полученным синтетически 10-часовым нагреванием 5 г адипиновой кислоты и 5,2 г циклогексанола при 135° (выход кислого эфира 3,1 г, среднего 3,5 г).

2. Доказательства образования циклогексилнитрита и продуктов его разложения при нитровании циклогексана. 80 мл циклогексана и 12 мл двуокиси азота нагревались 1 час при 100° в четырех трубках, каждая объемом в 90 мл. При охлаждении из реакционной смеси выделилось 3,6 г адипиновой кислоты. Подкислением содовой вытяжки было выделено еще немного смеси кристаллических кислот, а щелочной — масло со свойствами кислого циклогексиладипината. При разгоне нейтрального остатка было получено 52 мл циклогексана (I фракция), II и III фракции при 40 мм и сле-

дующие фракции при 5 мм давления: II 45—70° — 1,5 г; III 100—110° — 8,5 г; IV 110—140° — 1,7 г; V 200° — 0,3 г. II фракция состояла в основном из циклогексилнитрита и циклогексанола. 0,382 г этой фракции смешивались с 10 мл 0,25 *N* раствора сульфаниловой кислоты; после подкисления и получасового размешивания на обратное титрование пошло 6,4 мл, что соответствует 30,4% нитрита. 0,302 г той же фракции быстро реагировали с 5 мл  $\text{HNO}_3$  уд. в. 1,2 — получено 0,08 г чистой и 0,26 г сырой адипиновой кислоты и 0,07 г нитроциклогексана, что за вычетом нитрита соответствует 52,4% содержанию циклогексанола; последний был выделен также в виде 3,5-динитробензоата с т. пл. 112°. Общее содержание циклогексилнитрита во всех фракциях по диазометоду около 1 г — 7% на вошедший в реакцию углеводород.

По данным окисления азотной кислотой, III фракция содержала около 14% циклогексанола и циклогексилнитрата и 85% нитроциклогексана, а IV состояла в основном из дициклогексилового эфира. Последняя фракция выделила кристаллы дициклогексилладипината с т. пл. 36°, идентичные с заведомым продуктом. При нитровании в более мягких условиях из III фракции после извлечения нитроциклогексана раствором щелочи удавалось выделить циклогексилнитрат с т. кип. 89° при 30 мм.

Поступило  
3 X 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. В. Марковников, ЖРХО, 30, 157 (1898). <sup>2</sup> Aschan, Ber., 32, 1771 (1899). <sup>3</sup> С. С. Наметкин, К вопросу о действии азотной кислоты на углеводороды предельного характера, М., 1911; ЖРХО, 40, 184, 1570 (1908); 41, 145 (1909). <sup>4</sup> А. И. Титов, ЖОХ, 16, 1897 (1946); 18, 465, 473, 534 (1948). <sup>5</sup> L. Bouveault et R. Losquin, Bull., [4], 3, 437 (1908). <sup>6</sup> М. К. Матвеева, Механизм и метод окисления циклогексана, Диссертация, 1948.