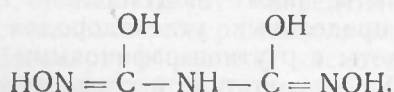


А. И. ТИТОВ и Д. Е. РУСАНОВ

О ДЕЙСТВИИ ОКИСЛОВ АЗОТА И АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ
НА РТУТНОПАРАФИНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.
ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НИТРОВАНИЯ
ПАРАФИНОВ

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

Этой реакции было посвящено лишь одно исследование Бамбергера (1). При действии N_2O_4 и N_2O_3 на диметилртуть он не получил ожидаемого им диазометана, а выделил лишь небольшое количество кристаллического продукта, которому он предположительно приписал строение иминодиформгидроксамовой кислоты



Хорошо было изучено действие окислов азота и азотной кислоты на ртутноароматические соединения. Согласно исследованиям Бамбергера и А. Н. Несмеянова (2), реакция с окислами азота протекает по схеме:

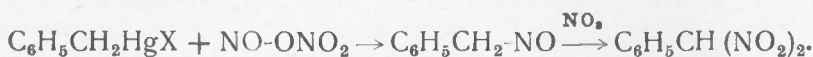


В наших прежних работах с А. Н. Барышниковой (3) и Н. Г. Лаптевым (4) было показано, что азотная кислота в отсутствие окислов азота не реагирует совсем с ртутноароматическими соединениями или оказывает на них лишь расщепляющее действие. В присутствии окислов азота реакция приводит к образованию нитрозосоединений, солей диазония, нормальных нитрофенолов, моонитропроизводных, *n*-динитросоединений, аномальных нитрофенолов, нитрозодиарилгидроксиламинов в отношениях, зависящих от условий и структуры ArHgX . Нами экспериментально установлено, что возникновение всех этих продуктов обязано превращениям первоначально образующихся нитрозосоединений.

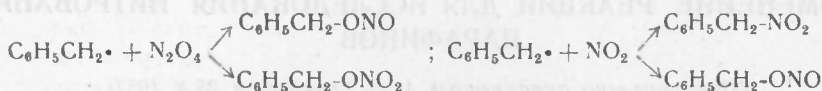
В качестве основных объектов исследования реакции NO_2 с ртутнопарафиновыми соединениями нами были избраны дибензилртуть и хлористая бензилртуть, так как ожидавшиеся превращения их были изучены нами ранее. Как полное, так и смешанное ртутные производные энергично реагировали с двуокисью азота даже при пониженной температуре. С азотной кислотой при обычных условиях взаимодействия происходило лишь в присутствии окислов азота.

Предварительные соображения приводили к двум возможным механизмам реакции двуокиси азота с бензилртутью. Если исходить из

того, что взаимодействие пойдет так же, как и для ртутноароматических соединений, через первичное образование нитрозосоединения, то, согласно нашим прежним исследованиям, конечным продуктом реакции должен быть фенилдинитрометан (^{5, 6}):



Напротив, если считать, что остаток — HgX играет роль подвижного водорода парафиновой цепи, то, в соответствии с нашей теорией нитрования предельных углеводородов при действии двуокиси азота в отсутствие NO, фенилдинитрометан практически не должен образовываться, а главными продуктами реакции при низкой температуре должны быть бензилнитрит, бензилнитрат и фенилнитрометан (^{7, 8}).



Опыт показал, что реакция как дибензилртути, так и хлористой бензилртути приводит в указанных условиях к образованию бензилнитрита, нитрата и продуктов их превращений, а также небольшого количества фенилнитрометана; фенилдинитрометан не был обнаружен совсем.

Последующие опыты также подтвердили приложимость нашей теории нитрования предельных углеводородов к реакции окислов азота и азотной кислоты с ртутнопарафиновыми соединениями. В соответствии с теорией и результатами исследования реакции с толуолом, нитрование дибензилртути и хлористой бензилртути в присутствии окиси азота приводило, в зависимости от условий, к более или менее значительному образованию фенилдинитрометана или продукта его превращения — *n*-нитробензойной кислоты. Нитрование при повышенной температуре в условиях почти полной диссоциации N₂O₄ давало в качестве главного продукта реакции фенилдинитрометан.

С другой стороны, в этих же опытах выяснилось одно существенное различие в нитровании толуола и бензилртути. Оказалось, что скорость реакции ртутных производных несравненно больше, чем углеводорода, и взаимодействие практически протекает мгновенно. Исходя из ряда аналогий, можно считать, что энергия активации взаимодействия с NO₂ для R₂Hg по крайней мере на 30 ккал меньше, чем для RH. Для смешанного производного R — $\overset{+\delta}{\text{N}}\text{g} - \overset{-\delta}{\text{Cl}}$ понижение будет, в соответствии с теорией, менее значительно вследствие электронопритягивающего действия галоида.

Только что указанные выводы оправдались и для других ртутнопарафиновых соединений. Диэтил- и ди-*n*-бутилртуть реагировали с двуокисью азота очень энергично, даже при —10°, в то время как соответствующие углеводороды взаимодействуют с двуокисью азота лишь при высоких температурах. Но, в отличие от реакции NO₂ с бензилртутью, взаимодействие в этих случаях проходило лишь до стадии образования смешанных ртутных производных RHgNO₃; бромистые этилртуть и бутилртуть не реагировали при обычной температуре совсем, а реакция при 100° протекала сравнительно медленно. Меньшая реакционная способность чисто парафиновых производных по сравнению с ртутными соединениями бензила находится в полном соответствии с нашей теорией, так как энергия активации для соеди-

нений первого типа должна быть на 12—15 ккал больше, чем для соответствующих соединений бензила (5). Это различие может не сказываться для полных ртутных производных, но оно выявляется для смешанных. В соответствии с теорией, введение нитрогрупп сильно уменьшало активность к нитрованию; так например, 2,2',4,4'-тетранитродибензилртуть совсем не реагировала с двуокисью азота при обычных условиях. В согласии с нашей гипотезой (10) о криптоароматическом эффекте, бромистая циклогексилртуть реагировала с NO₂ уже при обычной температуре.

Высокая реакционная способность ртутных производных навела нас на мысль использовать ее для проведения нитрования в таких мягких условиях, которые не могли быть осуществлены при реакции с самими углеводородами. Благодаря этому можно было добиться практической реализации других направлений реакции или сохранения ее неустойчивых продуктов. Опыт оправдал наши ожидания. Так, при нитровании хлористой бензилртути азотной кислотой уд. веса 1,1 при низкой температуре был получен дифенилфуроксан с выходом до 40% от теории. Возможность образования этого продукта при нитровании предвиделась нами в 1941 г. (9). Он был также выделен нами при действии недостатка двуокиси азота на дибензилртуть — это соответствует условиям его получения из бензальдоксима и двуокиси азота (6), а следовательно, и нашей теории.

Мы применили также этот метод для количественного определения выходов алкилнитритов при нитровании ртутнопарафиновых соединений, а следовательно, и самих углеводородов. При нитровании ди-*n*-бутилртути двуокисью азота при —5° выход алкилнитрита оказался выше 15,5% теории. Осуществить это определение при нитровании самого *n*-бутана представляется совершенно невозможным. При нитровании хлористой бензилртути азотной кислотой уд. веса 1,2 был достигнут выход бензилнитрита 20% от теории на исходный продукт и около 30% в расчете на выделенный продукт.

Все сказанное позволяет считать, что исследование действия окислов азота и азотной кислоты на подходящие ртутнопарафиновые соединения является превосходным средством для более глубокого познания нитрования парафиновой цепи. Особенно, казалось бы, должна быть велика роль этого метода для изучения нитрования наиболее инертных углеводородов — метана и его ближайших гомологов. Дополнительным преимуществом этого метода является направленность реакции. Можно предвидеть также еще ряд приложений этого метода, например для определения относительной способности алкилов к переходу в свободное состояние путем исследования реакции с двуокисью азота несимметричных ртутнопарафиновых соединений



Приводим описание некоторых опытов. Разделение продуктов реакции обычно производилось описанным нами ранее способом (6-8).

Определение выхода нитритов и нитратов. Выделение фенолдинитрометана. 1. К смеси из 100 мл HNO₃ уд. веса 1,2 и раствора 5 г C₆H₅CH₂HgCl в 40 мл CHCl₃ при размешивании в течение 30 мин. прибавлено 2 г нитрита натрия. Затем следовало отделение и промывание органического слоя водой и раствором соды; из содовой вытяжки было выделено подкислением 0,4 г фенолдинитрометана — 15% теории. После отгонки хлороформа к 1,73 г остатка прибавляли 20 мл *N*/4 раствора сульфаниловой кислоты, 5 мл концентрированной HCl и энергично размешивали при 3—5° в течение получаса. Смесь давала резкую реакцию на диазосоединение с β-нафтолом; на обратное титрование пошло 12,1 мл *N*/4 раствора ни-

трита, что соответствует выходу бензилнитрита 13% теории. После титрования смесь экстрагировалась эфиром и остаток после отгонки растворителя обрабатывался 1 мл диэтиламина для перевода бензилнитрата в бензилдиэтиламин, как это описано ранее (8), — получено 0,17 г амина (7% теории). В опыте с применением 20 мл азотной кислоты выход бензилнитрита составил 21% теории на исходный продукт и около 30% на выделенный.

2. К раствору 2 г N_2O_4 в 20 мл $CHCl_3$ при -5° и размешивании прикапывали раствор 3,5 г ди-*n*-бутилртути в 15 мл $CHCl_3$. После тщательного промывания водой и раствором соды определяли нитрит, как описано выше; выход бутилнитрита 15% теории.

Получение фенилнитрометана. К смеси 25 мл HNO_3 уд. веса 1,36 и 1 мл NO_2 при нагревании на водяной бане с обратным холодильником прикапывали в течение получаса раствор 10 г хлористой бензилртути в 50 мл тетрахлорэтана. Ранее описанным методом (7) выделено около 2 г смеси бензойной и *n*-нитробензойной кислот, 1,4 г фенилнитрометана с т. кип. 118° при 16 мм (33% теории) и 0,6 г остаточного масла.

Получение дифенилфуроксана. К смеси 100 мл HNO_3 уд. веса 1,1, 30 мл $CHCl_3$ и 5 г хлористой бензилртути в течение получаса добавляли 2 г нитрита натрия. После обычной обработки и отгонки растворителя осталось 1,41 г кристаллической массы, промыванием которой эфиром было получено 0,72 г бесцветных кристаллов. Очистка растворением в хлороформе и осаждением спиртом дала продукт с т. пл. $115-116^\circ$, не дававший депрессии температуры плавления при нагревании его смешанной пробы с дифенилфуроксаном, синтезированным по Пончио.

Поступило
3 X 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. Vamberger, Ber., **32**, 3546 (1899). ² А. Н. Несмеянов и А. С. Макарова, ЖОХ, **9**, 771 (1939). ³ А. И. Титов и А. Н. Барышникова, ЖОХ, **17**, 829 (1947). ⁴ А. И. Титов и Н. Г. Лаптев, ЖОХ, **18**, 741 (1948). ⁵ А. И. Титов, ЖОХ, **16**, 1897 (1946). ⁶ А. И. Титов, ЖОХ, **18**, 465 (1948). ⁷ А. И. Титов, ЖОХ, **18**, 473 (1948). ⁸ А. И. Титов, ЖОХ, **18**, 534 (1948). ⁹ А. И. Титов, Теория нитрования предельных углеводородов, Диссертация, 1941 г. ¹⁰ А. И. Титов, ЖОХ, **19**, 521 (1950).