

А. И. ТИТОВ и В. В. СМИРНОВ

**ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ, ИОНИЗАЦИИ И
ИЗОМЕРИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ИХ ХИМИЧЕСКУЮ
АКТИВНОСТЬ ПРИ НИТРОВАНИИ**

СИНТЕЗ ФЕНИЛТРИНИТРОМЕТАНА И ЕГО СВОЙСТВА

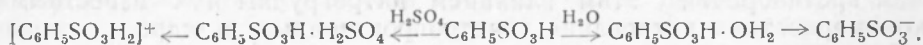
(Представлено академиком А. В. Топчиевым 17 I 1952)

Несомненно, что активность органических веществ к электрофильным нитрующим агентам при переходе их в комплексы, ионы или изомерные формы будет уменьшаться в случаях понижения нуклеофильности частиц при этих превращениях и увеличиваться при ее повышении.

В соответствии с этим положением в наших прежних работах было показано, что образование комплексов ароматических веществ с сильными протонными и апротонными кислотами, например соединений $C_6H_5NO_2 \cdot H_2SO_4$, $C_6H_5NO_2 \cdot AlCl_3$, приводит к понижению их химической активности при нитровании (^{1, 2}). Обратного действия — повышения активности — следует ожидать при возникновении комплексов органических веществ с основаниями, например с водой: $C_6H_5OH \cdots OH_2$, $NO_2C_6H_4OH \cdots OH_2$, $C_6H_5COOH \cdots OH_2$, $C_6H_5SO_3H \cdots OH_2$, или за счет взаимодействия с анионами: $C_6H_5COOH \cdots NO_3^-$, $C_6H_5SO_3H \cdots SO_4H^-$.

Еще большего увеличения активности к нитрующим агентам следует ожидать при ионизации органических кислот — переходе их в анионы: $C_6H_5O^-$, $C_6H_5CO_2^-$, $C_6H_5SO_3^-$.

Возможные превращения подобного рода соединений в сфере реакции, например для бензолсульфокислоты, можно выразить следующей схемой:



Если принять во внимание эти превращения и их влияние на активность ароматического ядра к нитрующим агентам, то неудивительно, что скорости нитрования ароматических кислот в безводной серной кислоте при добавке небольших количеств воды повышаются в 10—20 раз. Скорости нитрования ароматических веществ, реагирующих только с кислотами, но не имеющих ионогенного водорода, например нитросоединений, повышаются в этом случае только в 3 раза (²). Дальнейшее добавление воды, резко снижающее концентрацию активного нитрующего агента — нитроний-катиона, вызывает снижение скорости реакции.

Развитые представления и некоторые теоретические расчеты привели нас к заключению, что ароматические вещества кислого характера в достаточно разбавленной азотной кислоте вступают в реакцию нитрования исключительно в форме анионов. Это положение удалось экспериментально доказать для нитрования нитрофенолов. Сначала было показано, что нитрофенолы нитруются разбавленной азотной кислотой через промежуточное взаимодействие с двуокисью азота. Далее было найдено, что они очень медленно реагировали с двуокисью азота в случае отсутствия возможности для их электролитической диссоциации, например в среде малополярного четыреххлористого углерода ($\epsilon = 2,2$), что определялось по почти полной бесцветности растворов в нем *o*-нитрофенола. Действие двуокиси азота на окрашенные растворы нитрофенолов в полярном нитрометане ($\epsilon = 39,4$) приводило к быстрому нитрованию с разогреванием. Наконец, реакция двуокиси азота с нитрофенолятами щелочных металлов, имеющими несомненно ионное строение, протекала практически мгновенно. Все эти опыты заставляют признать, что нитрование в разбавленной кислоте действительно происходит через взаимодействие двуокиси азота с анионами нитрофенолов, образующимися по схеме:



Мы принимаем, что нитрование N_2O_4 аниона происходит по механизму, изложенному в предыдущем сообщении (4).

Выяснение роли ионизации позволило нам понять парадоксальность изменения скорости нитрования парафиновой цепи с азотной кислотой в присутствии двуокиси азота в ряду $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NO}_2)_2$; при переходе от толуола к фенилнитрометану скорость реакции резко падает, практически до нуля, но затем, при введении второй нитрогруппы, она сильно возрастает. Основным продуктом реакции в последнем случае оказался неизвестный ранее фенилтринитрометан.

Как известно, скорость нитрования боковой цепи толуола определяется реакцией (5) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 - \text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot + \text{HNO}_2$. Коротко говоря, быстрота последней зависит от стабильности возникающего радикала и нуклеофильности отрываемого водорода. Нуклеофильность водорода будет уменьшаться при введении нитрогруппы, с чем и согласуются наши наблюдения о сильном понижении скорости нитрования NO_2 при переходе от толуола к *ag*-нитротолуолам при сохранении типа механизма реакции (1). Это же обстоятельство объясняет

инертность фенилнитрометана $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \begin{matrix} +\delta_1 & -(\delta_1 + \delta_2) \\ & \text{NO}_2 \\ & | \\ & \text{H} \\ & +\delta_2 \end{matrix}$, но обнаружена нами

активность фенилдинитрометана должна бы, казалось, находиться в явном противоречии с этим влиянием нитрогруппы и с известными закономерностями нитрования динитропроизводных в ядре.

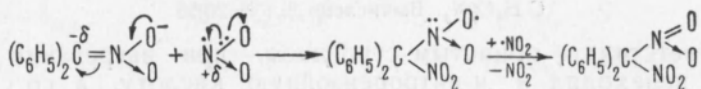
Противоречие разрешается, если принять, что обладающий кислым характером фенилдинитрометан несколько диссоциирует в разбавленной азотной кислоте и вступает в реакции с NO_2 в форме более нуклеофильного аниона. Выдвинутое объяснение было обосновано рядом опытов. Так, было найдено, что фенилдинитрометан растворяется в четыреххлористом углероде без окраски, свойственной его аниону, и в соответствии с этим не реагирует в этом растворителе с двуокисью азота, зато взаимодействие заметно протекало в нитрометане и очень быстро в окрашенных пиридиновых растворах, в которых, несомненно, происходило значительное образование аниона $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NO}_2)_2 + \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \rightleftharpoons [\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NO}_2)_2]^- + [\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+$. Реакция дву-

окси азота с фенилдинитрометаном калия $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NO}_2)_2]\text{K}$ протекала практически мгновенно. Взаимодействие происходило также при добавлении двуокиси азота к щелочному раствору фенилдинитрометана — в этом случае скорость нитрования была соизмерима со скоростью гидролиза двуокиси азота. Все эти наблюдения убеждают в правильности нашего толкования — о прохождении нитрования фенилдинитрометана двуокисью азота в водно-кислотной среде через стадию ионизации:



Наличие этого процесса доказывается окрашенностью водных и спиртовых растворов фенилдинитрометана.

Механизм нитрования анионов этого типа выяснен при изучении реакции двуокиси азота с дифенилнитрометаном калия $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CNO}_2]\text{K}$. Оказалось, что взаимодействие идет почти со 100% выходом динитросоединения $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{NO}_2)_2$ как при 100°, так и особенно гладко при 0°. Этот результат заставляет отказаться от принятия промежуточного образования радикала $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CNO}_2$ и считать, что в данном случае первичной реакцией является присоединение NO_2 к нуклеофильному координационно-ненасыщенному углероду:

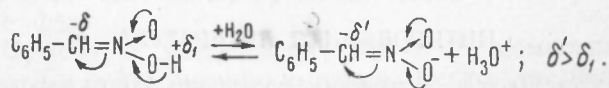


Возникший радикал-анион, отдавая лишний электрон второй молекуле NO_2 , переходит в динитросоединение. По характеру своей первой стадии эта реакция должна быть отнесена к ионно-комплексным процессам.

Из вышеизложенного следует, что крайние члены ряда $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NO}_2)_2$ нитруются NO_2 в парафиновую цепь по различным механизмам. Для среднего члена мало доступны оба пути, и вследствие этого фенилнитрометан практически не реагирует с азотной кислотой в присутствии NO_2 .

В растворе фенилдинитрометана в азотной кислоте уд. веса 1,5 или в крепкой нитрующей смеси образование аниона $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NO}_2)_2]^-$ очень мало вероятно. Возникший в этих условиях нитроний-катион $[\text{NO}_2]^+$ реагирует с недиссоциированной молекулой нитросоединения в ароматическом ядре — образуется *m*-нитрофенилдинитрометан. Нитрование серноазотной смесью фенилтринитрометана дает неизвестный ранее *m*-нитрофенилтринитрометан с т. пл. 65°.

Нами также обнаружено, что в реакцию с двуокисью азота сравнительно легко вступает ациформа фенилнитрометана. Активность последней следует попрежнему объяснить сочетанием у ее α -углерода координационной ненасыщенности и повышенной нуклеофильности, а также легкостью перехода в еще более реакционноспособный анион:



Приводим описание некоторых опытов нитрования фенилдинитрометана.

1. Нитрование фенилдинитрометаната калия. 9 г калиевой соли динитросоединения растирались с 20 мл CCl_4 и к этой суспензии при -12° и размешивании приливался раствор 6 мл двуокиси азота в 10 мл CCl_4 . После обработки реакционной смеси водой, раствором

сода и удаления растворителя в вакууме осталось около 7 г сырого фенилтринитрометана. Для очистки он обрабатывался 5 мл конц. H_2SO_4 . Замораживанием отдельно верхнего слоя и отсасыванием кристаллов получался чистый фенилтринитрометан с т. пл. $+4,5^\circ$.

Найдено %: N 18,81, 18,70; MB = 225
 $C_7H_5O_8N_3$. Вычислено %: N 18,5 MB = 227

$d_4^{20} = 1,4002$, $n_D^{20} = 1,5375$. $MR_D = 50,52$.

В соответствии с принятым строением, при нагревании с конц. H_2SO_4 продукт переходил в бензойную кислоту, а со спиртовым KOH — в калиевую соль фенилдинитрометана.

Фенилтринитрометан сравнительно быстро разлагается уже при обычной температуре. Замечательно, что при этом, а еще лучше при стоянии с азотной кислотой в присутствии NO_2 , он переходит в *n*-нитробензойную кислоту. При внесении 5 г продукта в смесь 3 мл HNO_3 уд. веса 1,52 и в 6 мл 20% олеума при температуре $40-45^\circ$ он превращался в кристаллический *m*-нитрофенилтринитрометан. После двукратной перекристаллизации сырого продукта из метанола он плавился при 65° .

Найдено %: N 20,49
 $C_7H_4O_8N_4$. Вычислено %: N 20,58

В соответствии с принятым строением, при нагревании с конц. H_2SO_4 он переходил в *m*-нитробензойную кислоту, а со спиртовым KOH — в *m*-нитрофенилдинитрометан с т. пл. $122-123^\circ$.

2. Взаимодействие фенилдинитрометана с NO_2 в органических растворителях. В CCl_4 реакция заметно не проходила как при многодневном стоянии, так и при 3-часовом нагревании в запаянной трубке при 100° ; в растворе нитрометана в последнем случае прореагировало около 20% фенилдинитрометана. Для обнаружения влияния пиридина был поставлен следующий опыт. 2 г фенилдинитрометана растворялись в 2 мл основания и полученный раствор быстро и при размешивании приливался к смеси 6 мл двуокиси азота и 20 мл CCl_4 . Ранее описанной обработкой было получено 1,1 г сырого фенилтринитрометана; из содовой вытяжки было регенерировано около 0,7 г фенилдинитрометана.

3. Нитрование фенилдинитрометана азотной кислотой. Смесь 1 г фенилдинитрометана с 10 мл азотной кислоты уд. веса 1,4 содержащей окислы азота, была оставлена на 10 дней. После разбавления водой и добавления CCl_4 было отфильтровано 0,32 г *n*-нитробензойной кислоты — продукта превращения в этих условиях части образовавшегося фенилтринитрометана. Из вытяжки CCl_4 после отгонки растворителя было получено 0,60 г фенилтринитрометана.

В отсутствие окислов азота заметного взаимодействия не наблюдалось даже при двухмесячном стоянии.

Поступило
3 X 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. И. Титов, Теория нитрования предельных углеводородов, Диссертация 1941. ² А. И. Титов, ЖОХ, 13, 733 (1948). ³ H. Martinsep, Zs. phys. Chem., 50, 585 (1905); 59, 605 (1907). ⁴ А. И. Титов, ЖОХ, 17, 282 (1947). ⁵ А. И. Титов, ЖОХ, 16, 1897 (1946).