

Академик А. В. ТОПЧИЕВ и Е. Л. ФАНТАЛОВА

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЦИКЛОГЕКСЕНА С РАЗБАВЛЕННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

В работах М. И. Коновалова (1), посвященных нитрованию непредельных углеводородов, структура образующихся в результате реакции мононитроолефинов не была окончательно установлена. С. С. Наметкиным и одним из нас (2) было показано, что при нитровании разбавленной азотной кислотой непредельного бициклического углеводорода камфена образуются два структурно-изомерных нитросоединения: ω -нитрокамфен и α -нитрокамфен. Приступая к исследованию реакции нитрования циклогексена, мы ставили своей задачей выяснить направление замещающего действия азотной кислоты в случае простой моноциклической системы.

В результате нитрования циклогексена азотной кислотой уд. в. 1,2 были получены следующие нейтральные продукты: 1-нитроциклогексен, нитроциклогексен вторичного характера и псевдонитрозит циклогексена. В кислотном слое реакции присутствовала адипиновая кислота. Строение 1-нитроциклогексена было подтверждено окислением его в адипиновую кислоту, а также идентификацией с препаратом 1-нитроциклогексена, синтезированного по методу Леви (3). Положение нитрогруппы в молекуле нитроциклогексена вторичного характера установлено не было, так как при попытках окислить нитросоединение перманганатом оно заполимеризовалось. Нам кажется наиболее вероятным предположить, что вторичное нитросоединение представляет собой 3-нитроциклогексен, т. е. что нитрогруппа находится в аллильном положении.

Согласно данным А. Д. Петрова и М. А. Булыгиной (4), вступление нитрогруппы в молекулу непредельного углеводорода сопровождается перемещением кратной связи в β -положение. При нитровании конц. азотной кислотой 2-этилгексена-1 авторы получили 1-нитро-2-этилгексен-2, а при нитровании октена-1 был получен 1-нитрооктен-2. Молекула циклогексена симметрична, поэтому вопрос о том, сопровождается ли образование вторичного нитроциклогексена перемещением кратной связи, остается пока открытым.

Для дополнительной характеристики нитропроизводных циклогексена был получен 2-нитроциклогексилсемикарбазид — продукт присоединения семикарбазида к 1-нитроциклогексену. В литературе известен только один случай присоединения семикарбазида к нитроолефину. Исследуя реакцию взаимодействия нитростирола с органическими основаниями, Ворраль (5) установил, что 13 оснований, в том числе и семикарбазид, способны присоединяться к нитростиролу. Условия реакции автором не приведены. Отмечается только, что производное семикарбазида представляет собой кристаллическое вещество, которое разлагается под действием горячей воды. Разложение сопровождается образованием смолистых продуктов и некоторых количеств бензальдегида и нитростирола. Полученный нами

2-нитроциклогексилсемикарбазид также представляет собой кристаллическое соединение, которое выпадает при внесении 1-нитроциклогексена в раствор уксуснокислого семикарбазида в метиловом спирте. Кристаллы легко растворяются в разбавленной щелочи и минеральных кислотах. При нагревании с водой 2-нитроциклогексилсемикарбазид разлагается, выделяя 1-нитроциклогексен. Образования смолистых продуктов при этом не наблюдается. Это свойство позволяет использовать производное семикарбазида для очистки и для хранения 1-нитроциклогексена, полимеризующегося при длительном стоянии.

Весьма вероятно, что способность присоединять семикарбазид свойственна не только нитростиролу и 1-нитроциклогексену, но и другим α -нитроолефинам. Исследования в этом направлении будут продолжаться.

Исходный циклогексен был получен дегидратацией циклогексанола над фосфорной кислотой по методу Дена и Джексона (6). После нескольких перегонках над металлическим натрием углеводород обладал следующими свойствами: т. кип. $82,5^\circ$ при 753 мм; d_4^{20} 0,8095; n_D^{20} 1,4464; MR_D 27,08, для C_6H_{10} вычислено MR_D 27,24.

Нитрование циклогексена. Ввиду того что при взаимодействии циклогексена с азотной кислотой уд. в. 1,075 получают лишь следы нитропродуктов, концентрация кислоты была повышена до уд. в. 1,2. 82 г свежеперегнанного циклогексена помещались в колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой. Колба нагревалась на водяной бане при $60-65^\circ$. Теоретическое количество азотной кислоты приливалось к углеводороду в течение 2 час. Общая продолжительность реакции 3 часа. Кристаллы псевдонитрозита отфильтровывались от жидких нитропродуктов, и непрореагировавший циклогексен (42 г) отгонялся с водоструйным насосом. Для удаления следов псевдонитрозита остаток разбавлялся двумя объемами серного эфира. Жидкие нитропродукты разделялись фракционной разгонкой в вакууме. Средний выход смеси изомерных нитроциклогексенов, считая на вошедший в реакцию циклогексен, составлял 16% теории.

1-нитроциклогексен был выделен из высших фракций продуктов нитрования циклогексена. В соответствии с данными других авторов, 1-нитроциклогексен представлял собой светложелтую жидкость с резким, раздражающим слизистые оболочки запахом. Константы нитро соединения оказались следующими: т. кип. $66,5-68^\circ$ при 1,5 мм; d_4^{20} 1,1267; n_D^{20} 1,5032; MR_D 33,37, для $C_6H_9NO_2$ вычислено MR_D 32,85.

Найдено %: N 11,48; 11,20
 $C_6H_9NO_2$. Вычислено %: N 11,02

1-нитроциклогексен, синтезированный по методу Леви (3), обладал следующими свойствами: т. кип. $67-68^\circ$ при 1,5 мм; d_4^{20} 1,1286; n_D^{20} 1,5050; MR_D 33,40, для $C_6H_9NO_2$ вычислено MR_D 32,85.

Найдено %: N 11,06; 10,91
 $C_6H_9NO_2$. Вычислено %: N 11,02

В работе Леви (3), так же как и в работе Виланда (7), не приведено, за исключением температуры кипения, никаких констант 1-нитроциклогексена.

2 г 1-нитроциклогексена, полученного при нитровании циклогексена HNO_3 , растворялись в смеси 50 мл ацетона и 100 мл воды и окислялись на холоду 2% раствором перманганата калия. Получено 2 г адипиновой кислоты, которая после перекристаллизации из горячей воды плавилась в интервале $148-149,5^\circ$. Смешанная проба с чистой адипиновой кислотой расплавилась при $148,5-150^\circ$.

Нитроциклогексен вторичного характера. Вследствие близости температур кипения изомерных нитроциклогексенов разделить их фракционной разгонкой в вакууме из колбы Фаворского с елочным дефлегматором оказалось невозможным. Вторичный нитроциклогексен был получен фракционировкой жидких продуктов нитрования на колонке со стеклянной набивкой эффективностью 12 теоретических тарелок. Нитроциклогексен вторичного характера представлял собой светлую с желтым оттенком жидкость, не обладающую резким запахом 1-нитроциклогексена. Свойства вторичного нитросоединения были следующими: т. кип. $54,5^\circ$ при 2 мм; d_4^{20} 1,1109; n_D^{20} 1,4822; MR_D 32,64, для $C_6H_9NO_2$ вычислено MR_D 32,85.

Найдено %: N 11,20; 11,11
 $C_6H_9NO_2$. Вычислено %: N 11,02

Щелочной раствор нитросоединений давал характерную для вторичных нитросоединений реакцию на псевдонитрол.

Псевдонитрозит циклогексена был получен в количестве 3 г в виде светложелтого мелкокристаллического осадка. Кристаллы растворялись в этилацетате с характерным для нитрозитов голубым окрашиванием. После перекристаллизации из уксусной кислоты псевдонитрозит плавился при 145° , что соответствует литературным данным (7).

А дипиновая кислота была выделена при сгущении на водяной бане кислотного слоя реакции нитрования. Количество кислоты 5,7 г. Перекристаллизованная из горячей воды кислота плавилась при 151° . При этой же температуре плавилась смесь двух кислот.

2-нитроциклогексилсемикарбазид. К 0,5 г 1-нитроциклогексена приливался раствор уксуснокислого семикарбазида в метиловом спирте. Через полчаса началось выпадение белого осадка, по внешнему виду напоминающего семикарбазон. После двухсуточного стояния было отфильтровано 0,65 г кристаллов. Через несколько дней из фильтра выделилось еще 0,1 г осадка. После перекристаллизации из этилового спирта 2-нитроциклогексилсемикарбазид был получен в виде белого мелкокристаллического осадка, легко растворяющегося в разбавленной щелочи и минеральных кислотах. 2-нитроциклогексилсемикарбазид плавился с разложением при 163° .

Найдено %: N 28,20; 28,10; C 41,84; 41,89; H 6,93; 6,75
 $C_7H_{14}N_4O_3$. Вычислено %: N 27,73; C 41,62; H 6,98

2 г 2-нитроциклогексилсемикарбазида и 8 мл воды нагревались в продолжение 1 часа в колбе с обратным холодильником. Затем содержимое колбы перегонялось с водяным паром. Отогнавшаяся эмульсия желтой жидкости извлекалась серным эфиром. После удаления эфира в колбе осталось 0,5 г светложелтой жидкости с резким запахом 1-нитроциклогексена. Перегнанная в вакууме жидкость имела n^{20} 1,5050.

Найдено %: N 11,02; 10,94
 $C_6H_9NO_2$. Вычислено %: N 11,02

Поступило
24 X 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. И. Коновалов, ЖРХО, 26, 380 (1894); 31, 507 (1899); 34, 43 (1902).
² С. С. Наметкин, Е. Л. Фанталова, ДАН, 87, № 6 (1952). ³ H. Baldock, N. Levy, C. Scaife, J. Chem. Soc., 2627 (1949). ⁴ А. Д. Петров, М. А. Булыгина, ДАН, 77, 1031 (1951). ⁵ D. Worral, J. Am. Chem. Soc., 49, 1598 (1927). ⁶ W. Dehn, K. Jackson, *ibid.*, 55, 4285 (1933). ⁷ H. Wieland, E. Blütsch, Chem. Ann., 424, 75 (1933).