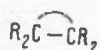


А. Н. БАРЫШНИКОВА и А. И. ТИТОВ

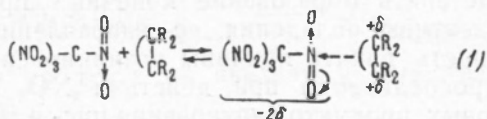
МЕХАНИЗМ НИТРОВАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 7 V 1953)

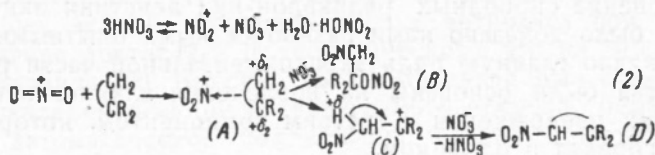
Нитрование олефинов успешно изучалось Н. Я. Демьяновым (1) и его школой, а также рядом других исследователей (2, 3). По нашим представлениям (4-6), в зависимости от условий нитрование олефинов, как и ароматических соединений, протекает по типам ионной или радикальной реакций (5). Взаимодействие в обоих случаях, несомненно, начинается с атаки электрофильных нитрующих агентов (NO_2^+ , $\cdot\text{NO}_2$, $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ и др.) на подвижные и пространственно доступные π -электроны. Подвижность π -электронов обусловлена их сравнительно малой энергией связи с ядрами С, а доступность — периферическим расположением их орбит относительно оси атомов углерода. Эти особенности π -связей мы будем схематично выражать формулами типа



Указанным выше начальным стадиям нитрования олефинов соответствует реакция Остромысленского, сущность которой, по нашим взглядам, состоит в образовании комплекса посредством внедрения π -электронов в сферу электрофильного атома азота, изображенного на схеме знаком \rightarrow

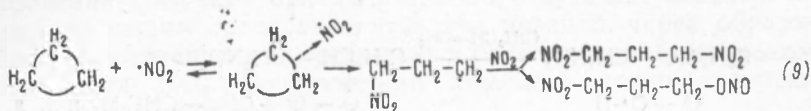


При нитровании по ионному типу, например крепкой азотной кислотой,



в возникшем комплексе (А) углероды приобретают катионоидный характер; вследствие этого, а также благодаря их пространственной доступности со стороны противоположной локализации нитроний-катиона NO_2^+ эти углероды, в соответствии с общей теорией алкилирующих агентов (7), способны к легкому присоединению анионов и, например в случае реакции с NO_3^- , комплекс дает нитронитрат (В). При соответствующем сопряжении, как, например, в аддуктах NO_2^+ к дифенилэтилену или к ароматическим ядрам, комплекс может превратиться в катион типа (С), а последний с отщеплением протона — в продукт замещения (D). На основе учета влияния заместителей на соотношение величин δ_1 и δ_2 или на степень стабильности возможных катионов можно рационально объяснить ориентацию нитрогруппы при нитровании ненасыщенных и ароматических соединений.

ния электронной плотности относительно оси соответствующей пары атомов углерода. Сказанное приводит к заключению о подобии С—С-связей в циклопропане с обычными π -связями; это согласуется с физическими и химическими особенностями циклопропана. В соответствии с указанным выводом следует считать, что действие на циклопропановые углеводороды нитрующих агентов, например NO_2 , происходит по механизму, сходному с принятым для олефинов:



Такой взгляд находит подтверждение в наличии у циклопропановых соединений способности давать окраску с тетранитрометаном (Л. А. Чугаев) и в результатах нитрования трициклена (С. С. Наметкин и А. С. Забродина⁽¹⁴⁾).

Приводим краткое описание некоторых экспериментов.

I. Вовлечение радикалов в реакцию с нитросоединением осуществлялось путем прикапывания раствора 4 г NO_2 в 50 мл смеси нитробензола и эфира (4:1) к раствору 5,2 г стирола в 50 мл той же смеси; прибавление производилось при 0° , размешивании и в токе NO . Из водной вытяжки продукта реакции при сочетании с β -нафтолом было выделено 0,07 г красителя с т. пл. $132-133^\circ$. После насыщения в течение 2 час. смеси 10 г циклогексена, 100 мл нитробензола и 20 мл HNO_3 уд. веса 1,1 и обработки водной вытяжки щелочным раствором β -нафтола было получено 0,3 г красителя.

II. Для вовлечения в реакцию кислорода через 26,7 г стирола при -5° пропускали 2,2 л O_2 , предварительно проходившего через счетчик с 2,6 г NO_2 при -10° . После отгонки стирола получено 13,4 г вязкого продукта; в параллельном опыте с заменой кислорода CO_2 выделено 6,8 г. Сходные результаты дали опыты с циклогексеном. Для направления реакции в сторону образования ω -нитроацетофенона к 3 г стирола в 150 мл CCl_4 в течение 35 мин. при -5° , механическом размешивании и насыщении O_2 прикапывали 2,45 г NO_2 , растворенного в 50 мл CCl_4 . Полученный после отгонки в вакууме при 25° остаток в количестве 6 г смешивался при саморазогревании с 30 мл спирта и выделял кристаллы нитроацетофенона — промытого спиртом и высушенного продукта с т. пл. $105-106^\circ$ было получено 2,26 г (47% от теоретического).

III. Вовлечение в реакцию CHBr_3 осуществлено при барботировании смеси NO_2 и CO_2 , полученной пропуском углекислоты через счетчик с 1 мл N_2O_4 при -10° , через раствор 1 г циклогексена в 25 мл CHBr_3 при 15° . Основная фракция продукта реакции (2,8 г) с т. кип. около 95° при 2—3 мм содержала 35,4% Br.

IV. Для получения псевдонитрита к смеси 5,2 г стирола и 50 мл абс. эфира при насыщении NO в течение 30 мин. при -5° прикапывали раствор 3 мл NO_2 в 50 мл эфира, предварительно охлажденный и насыщенный NO . Выход нитрита 5,8 г.

Поступило
29 IX 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Я. Демьянов, Избр. тр., М., 1936. ² J. Riebsommer, Chem. Rev., No. 2 (1945). ³ N. Lewy, Ch. Scaife, Chem. Soc., 1946, 1093. ⁴ А. И. Титов, Теория нитрования предельных углеводородов, Диссертация, 1944 гг. ⁵ А. И. Титов, ЖОХ, 16, 1902 (1946). ⁶ А. И. Титов, ЖОХ, 18, 190 (1948). ⁷ А. И. Титов, ЖОХ, 16, 2101 (1946). ⁸ А. И. Титов, ЖОХ, 17, 382 (1947). ⁹ А. И. Титов, ЖОХ, 18, 733 (1948); 19, 517 (1949). ¹⁰ А. И. Титов, ЖОХ, 16, 1896 (1946); 18, 465, 473, 534 (1948). ¹¹ J. Schmidt, Ber., 34, 619, 3540 (1901). ¹² И. В. Егоров, О действии азотплатовой окиси на неопределенные кислоты, Диссертация, М., 1903. ¹³ H. Wieland, Ber., 36, 2559 (1903). ¹⁴ С. С. Наметкин, А. С. Забродина, ЖРХО, 57, 87 (1925).