

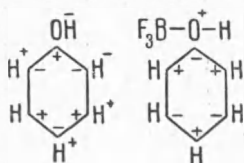
Академик А. В. ТОПЧИЕВ, В. П. АЛАНИЯ и Г. С. ШНАЙДЕР

ВЛИЯНИЕ ФТОРИСТОГО БОРА НА ОРИЕНТАЦИЮ ГРУППЫ NO₂ В БЕНЗОЛЬНОМ КОЛЬЦЕ ПРИ НИТРОВАНИИ ФЕНОЛА И АНИЛИНА

Нитрование фенола в присутствии BF₃. В литературе имеются указания на то, что применение в качестве катализатора при бромировании хлорбензола увеличивает выход *m*-изомера на 12% (1). Применение АССl₃ при гидроксировании толуола ведет к образованию *m*-крезола вместо ожидаемого *o*- или *p*-изомера (2).

В связи с нашими работами по изучению BF₃ в качестве катализатора для различных химических реакций мы поставили перед собой задачу изучить его влияние на ориентацию группы NO₂ в бензольном кольце при реакции нитрования фенола и анилина. При нитровании комплекса фенола в присутствии BF₃ можно было бы ожидать нарушения ориентации с образованием *m*-изомера.

Это отклонение от правил ориентации в бензольном кольце можно объяснить, исходя из следующих соображений. Присутствие в бензольном кольце группы OH увеличивает плотность электронного облака *o*- и *p*-углеродных атомов бензольного кольца. При действии на однозамещенный бензол электрофильным реагентом электрофильная группа реагента (в случае нитрования фенола это будет группа NO₂) при реакциях замещения направляется к тому атому бензольного кольца, при котором имеется повышенная электронная плотность. Образование комплекса фтористого бора с фенолом должно сказываться на распределении электронной плотности в бензольном кольце. Плотность электронного облака у *o*- и *p*-углеродных атомов должна уменьшаться, благодаря чему орто- и пара-направления должны быть пассивированы в связи с образованием трехвалентного положительно заряженного атома кислорода в комплексе с BF₃ по схеме



Так как место вновь вступающего заместителя определяется относительными скоростями трех одновременно конкурирующих реакций и принимая во внимание, что орто- и пара-направления пассивированы, вероятность вступления нового заместителя в *m*-положение должна увеличиваться.

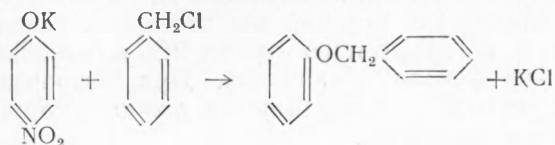
При изучении реакции нитрования фенола в присутствии BF_3 фенол предварительно насыщался фтористым бором до постоянного веса. Молярное соотношение при реакции:



Комплекс фенол с фтористым бором загружался в круглодонную колбу, куда по каплям прибавлялась азотная кислота. Опыты проводились при механическом перемешивании в диапазоне температур от 5 до 20°. По окончании реакции полученную смесь нитрофенолов (после отделения кислотного слоя и промывки водой) обрабатывали 20% раствором щелочи с целью разрушения комплекса.

Из смеси нитрофенолов *o*-изомер отделялся путем перегонки с водяным паром, в остатке оставались *m*- и *p*-нитрофенолы, а также продукты окисления фенола. Для выделения *m*- и *p*-нитрофенолов в чистом виде остаток после перегонки с парами растворялся в 2 *N* растворе КОН и кипятился с животным углем, после чего раствор отфильтровывался и упаривался до объема 100—150 см³. При этом выпадали темные кристаллы калиевых солей *m*- и *p*-нитрофенолов, которые отмывались от смолистых веществ концентрированным раствором щелочи. Полученные калиевые соли *m*- и *p*-нитрофенолов расплавлялись и разлагались 20% раствором соляной кислоты.

Нитрофенолы подвергались перекристаллизации из подкисленного раствора воды и после перекристаллизации выпадали в виде длинных бесцветных кристаллов. Полученная таким образом смесь *m*- и *p*-нитрофенолов превращалась в соответствующие бензильные эфиры по реакции:



Состав смеси полученных эфиров устанавливался путем определения депрессии точки плавления при добавлении взвешенного количества этой смеси к чистому *p*-нитрофенолу. Температуры плавления смесей бензильных эфиров и нитрофенолов даны в литературе (3) и приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Температуры плавления смесей бензильных эфиров и нитрофенолов

<i>m</i> -Нитро- фенол в %	Т. пл. в °С	<i>m</i> -Нитро- фенол в %	Т. пл. в °С	<i>m</i> -Нитро- фенол в %	Т. пл. в °С	<i>m</i> Нитро- фенол в %	Т. пл. в °С
—	105,4	12,0	99,45	80,2	43,5	90,2	49,10
2,6	104,0	14,5	98,4	82,6	44,75	92,6	50,50
5,1	102,8	18,0	96,96	84,2	45,65	95,2	52,15
7,2	101,6	20,0	96,1	86,0	46,70	97,4	53,50
9,45	100,6	77,8	42,4	88,0	47,80	100,0	55,05

Были проведены опыты по нитрованию комплекса фенола азотной кислотой (безводной) 20, 10 и 5%, в растворителе и без растворителя, и окислами азота. Наиболее интересные результаты были получены при нитровании комплекса фенола азотной кислотой 20 и 10% (см. табл. 2).

В табл. 3 приведены температуры плавления бензильных эфиров и нитрофенола.

Как оказалось в результате проведенных опытов, присутствие фтористого бора приводит к увеличению *m*-нитрофенола до 9,4% в случае ни-

трования комплекса фенола 10% HNO₃, в то время как нитрование фенола разбавленной HNO₃ приводит лишь к выходу *o*- и *p*-изомеров нитрофенола. Нитрование комплекса фенола HNO₃ крепостью выше 20% приводит к сильному окислению фенола.

Таблица 2

Результаты опытов по нитрованию комплекса фенола 20 и 10% азотной кислотой*

Т-ра опыта в °С	Выход моонитрофенолов							
	общ. выход		<i>o</i> нитрофенол		<i>m</i> -нитрофенол		<i>p</i> -нитрофенол	
	в г	в % от теор.	в г	в % от теор.	в г	в % от теор.	в г	в % от теор.
20% азотная кислота								
25	18,9	51,0	11,7	62,0	6,2	32,9	1,0	5,1
20	19,6	53,0	11,8	61,0	6,6	33,9	1,2	5,1
10	21,5	58,0	13,5	63,0	6,7	31,5	1,3	5,5
5	21,6	58,5	13,7	63,5	6,5	30,0	1,4	6,5
5	21,6	58,5	13,7	63,5	6,5	30,0	1,4	6,5
10% азотная кислота								
10	21,4	58,0	13,4	62,5	1,8	8,5	6,2	29,4
5	22,0	59,5	14,1	64,0	2,1	9,4	5,8	23,4
5	22,0	59,5	14,1	64,0	2,1	9,4	5,8	26,1

* Указывается крепость кислоты до насыщения ее BF₃.

Кроме влияния, оказанного присутствием BF₃ на ориентацию нитрогруппы в бензольном кольце, наблюдалось также его влияние на увеличение выхода нитропродуктов.

Нитрование анилина в присутствии BF₃. Следующая серия опытов была проведена по нитрованию комплекса анилина с фтористым бором азотной кислотой удельного веса 1,526. Общая методика проведения опытов состояла в следующем: получение комплекса анилина с фтористым бором, проведение реакции нитрования при температуре около 0°, нейтрализация реакционной смеси, перегонка с водяным паром полученной смеси кристаллов *m*-, *o*- и *p*-нитроанилинов и идентификация конечных продуктов реакции по их точкам плавления.

При насыщении анилина фтористым бором 1 моль анилина поглощает 1 моль BF₃, причем образуется твердый комплекс анилина с фтористым бором.

Реакция велась при постоянном перемешивании при температуре не выше 0°. Для реакции бралась смесь из азотной кислоты удельного веса 1,526 и серной кислоты удельного веса 1,84. Продукты реакции разбавлялись водой и нейтрализовались при охлаждении раствором соды. При нейтрализации выпадал желтый аморфный осадок. Из дистиллата при охлаждении выпадали красивые желтые кристаллы.

Температура плавления полученных кристаллов 108°. Сопоставляя ее (по литературным данным) с температурой плавления смесей кристаллов различного состава *o*- и *m*-нитроанилина, мы находим, что полученные нами кристаллы из дистиллата состоят из 16% *o*-нитроанилина и 84% *m*-нитроанилина. В остатке нами были обнаружены кристаллы *p*-нитроанилина. Результаты опытов приведены в табл. 4.

Таблица 3
Температура плавления смеси бензиловых эфиров и нитрофенола

№ опыта	Т. пл. в °С
1	102,7
2	102,7
3	102,5
4	102,0
5	102,0

Выход мононитроанилина (температура опытов 0°)

№№ опытов	Общ. выход		o-Нитроанилин		m-Нитроанилин		p-Нитроанилин	
	в г	в % от теор.	в г	в % от теор.	в г	в % от теор.	в г	в % от теор.
1	21,8	98,0	2,8	12,8	14,6	67,2	4,4	20,0
2	21,2	98,0	2,8	12,8	14,6	67,2	4,4	20,0
3	21,8	98,0	2,8	12,8	14,6	67,2	4,4	20,0

Полученные данные подтверждают справедливость наших теоретических предположений о том, что присутствие фтористого бора влияет на ориентацию заместителей в бензольном кольце.

Поступило
5 XI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. Holleman, T. vander Linden, Chem. Zbl., **3**, 640 (1910). ² C. Friedel, C. R., **86**, 884 (1878). ³ F. Arnall, J. Chem. Soc., **123**, 3111 (1923).