

**В.А. ОСЯНИН
Ю.Н. КЛИМОЧКИН**

НИТРОВАНИЕ

Практикум

**Самара
Самарский государственный технический университет
2017**



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Самарский государственный технический университет»
(ФГБОУ ВПО «СамГТУ»)
Химико-технологический факультет

В.А. ОСЯНИН
Ю.Н. КЛИМОЧКИН

НИТРОВАНИЕ

Практикум

*Допущено учебно-методическим объединением по образованию
в области химической технологии и биотехнологии в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям
и специальностям в области химической технологии*

Самара
Самарский государственный технический университет
2017

Печатается по решению редакционно-издательского совета
СамГТУ

УДК 547.057
О-79

Нитрование: практикум / В.А. Осянин, Ю.Н. Климочкин, 3-е изд.- Самара: Самар. гос. техн. ун-т., 2017. 126 с.

Рассмотрены методы нитрования различных классов органических соединений. Обсуждается механизм реакций нитрования в алифатическом и ароматическом ряду. Представлены характеристики основных нитрующих агентов, используемых в органическом синтезе. Приводятся методики нитрования ароматических соединений.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям: 04.03.01 «Органическая и биоорганическая химия», 19.03.01 «Биотехнология», 19.03.02 «Продукты питания из растительного сырья»; 19.03.04 «Технология продукции и организация общественного питания»; 04.03.02 «Химия, физика и механика материалов»; 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»; 18.03.01 «Химическая технология»; по специальностям: 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия», 18.05.01 «Химическая технология энергонасыщенных материалов»

Рецензент: канд. хим. наук А.В. Зимичев

УДК 547.057
О-79

© В.А. Осянин, Ю.Н. Климочкин, 2017
© Самарский государственный
технический университет, 2017

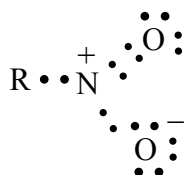
ВВЕДЕНИЕ

Нитрование – введение нитрогруппы $-\text{NO}_2$ в молекулу органического соединения. Продуктами реакции являются нитросоединения. В зависимости от того, с каким атомом связана нитрогруппа, различают С-, О- и N-нитросоединения.

Нитрование является одной из важнейших реакций органического синтеза и широко используется в лабораторной практике и производстве.

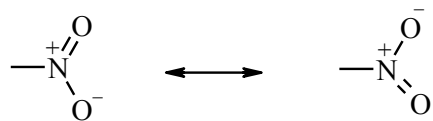
Нитрование может осуществляться как прямым, так и косвенным путем. К процессам **прямого нитрования** относят реакции замещения атома водорода на нитрогруппу или присоединение нитрующих агентов по кратной связи, к **косвенному нитрованию** – замену других атомов или групп атомов на нитрогруппу (например, галогенов, сульфогруппы). К методам косвенного нитрования можно отнести реакции окисления азотсодержащих веществ до нитросоединений, а также реакции конденсации, приводящие к нитросоединениям.

Строение нитрогруппы. Октетную формулу Льюиса для нитрогруппы можно представить следующим образом:

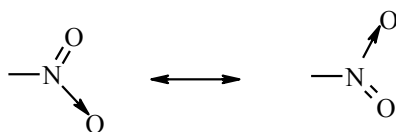


Оба атома кислорода в нитрогруппе находятся на одинаковом расстоянии от атома азота (0.122 нм), а угол между связями «кислород-азот» составляет 127-130°. По результатам квантово-химических расчетов установлено равномерное распределение отрицательного заряда между обоими атомами кислорода. Данный факт объясняется делокализацией π -электронов между обоими N–O связями, которые эквивалентны друг другу. В связи с этим строе-

ние нитрогруппы может быть представлено набором из двух резонансных структур:



Иногда связь между противоположно заряженными атомами азота и кислорода изображают стрелкой, что символизирует наличие семиполярной связи между ними:



1. АГЕНТЫ НИТРОВАНИЯ

АЗОТНАЯ КИСЛОТА

Применяется азотная кислота различных концентраций: от разбавленной до 100%-ной (d 1.51). Чаще всего используют продажную концентрированную азотную кислоту (d 1.4), содержащую 65% HNO_3 , а также продажную дымящую азотную кислоту (d 1.5), содержащую 94% HNO_3 и некоторое количество растворенного диоксида азота. Бурая, дымящая азотная кислота может содержать до 12% и более оксидов азота, и на основании ее плотности нельзя судить о содержании HNO_3 .

Присутствие в азотной кислоте небольших количеств азотистой кислоты обычно не влияет на выходы реакций. Азотистая кислота также является нитрующим агентом, и иногда ее присутствие инициирует реакции, которые не идут с чистой азотной кислотой. Однако в некоторых случаях присутствие азотистой кислоты вредно, например, при нитровании первичных ароматических аминов (в связи с возможностью образования диазосоединений). Азотистую кислоту устраняют добавлением мочевины.

Почти безводную азотную кислоту получают перегонкой в вакууме дымящей азотной кислоты с двойным количеством серной кислоты. Безводная азотная кислота бесцветна, т. кип. составляет 86 °С.

Концентрация азотной кислоты играет существенную роль при нитровании. Чем меньше содержание воды в кислоте, тем активнее идет нитрование и тем меньше оно сопровождается окислением. Разбавленная азотная кислота используется главным образом для нитрования алканов и циклоалканов по методу Коновалова, а также для нитрования фенолов. Концентрированная азотная кислота применяется для парофазного нитрования, для нитрования ароматических соединений; в последнем случае, однако, чаще в смеси с серной кислотой, т.е. в составе нитрующей смеси.

Иначе протекает окислительное нитрование ароматических соединений азотной кислотой в присутствии ртути или ее солей. При этом кроме нитрования происходит гидроксילирование и образуются нитрофенолы и полинитрофенолы или их производные.

НИТРУЮЩАЯ СМЕСЬ

Для того чтобы избежать разбавления азотной кислоты выделяющейся во время нитрования водой, азотную кислоту применяют в смеси с веществами, связывающими воду. Для этого чаще всего применяют концентрированную серную кислоту, смесь которой с концентрированной азотной кислотой называется «нитрующей смесью». На практике скорость нитрования максимальна в 90%-ной серной кислоте при низкой концентрации азотной кислоты. Присутствие серной кислоты в нитрующей смеси не только усиливает нитрующее действие азотной кислоты, но и одновременно уменьшает ее окислительные свойства. Кроме того, серная кислота является хорошим растворителем для многих органических веществ. Нитрующим агентом выступает ион нитрония NO_2^+ , образующийся по уравнению:

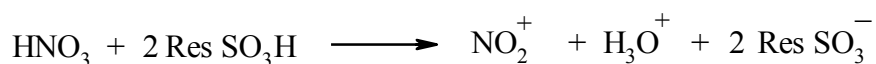


Нитрующую смесь готовят путем прибавления к концентрированной азотной кислоте (d 1.4-1.5) концентрированной (d

1.84) серной кислоты. При смешении азотной и серной кислот выделяется большое количество теплоты, поэтому приготовление нитрующей смеси нужно вести при перемешивании и охлаждении. Для нитрования азотную кислоту берут в количестве, близком к теоретическому (5%-ный избыток). Для получения полинитросоединений применяют избыток азотной кислоты. Концентрацию серной кислоты подбирают в зависимости от реакционной способности нитруемого вещества и от числа вводимых нитрогрупп. Чем больше число вводимых нитрогрупп, тем более концентрированной должна быть серная кислота. Применяется 92-93%-ная кислота, моногидрат или олеум с различным содержанием SO_3 (10-20% и выше). Количество серной кислоты подбирают в зависимости от количества воды, выделяющейся во время реакции.

В промышленности для нитрования часто используется **меланж** – смесь 100%-ной азотной кислоты и 96%-ной серной кислоты в соотношении 9:1.

Вместо свободной серной кислоты иногда применяют сульфированный полистирол (амберлит IR-120). По отношению к азотной кислоте он ведет себя подобно серной кислоте, генерируя ион нитрония, который находится в виде ионной пары с остатком смолы:



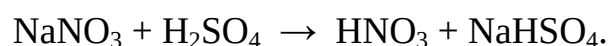
где Res - остаток смолы.

Поскольку полученная таким образом ионная пара значительно больше по объему, чем пара иона нитрония с гидросульфат-анионом, образование продуктов *орто*-замещения уменьшается.

Нитрующая смесь применяется для нитрования большинства ароматических соединений.

НИТРАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

В качестве нитрующих средств часто используются смеси нитратов металлов (чаще всего щелочных) и серной кислоты:



Реакцию проводят с большим избытком серной кислоты, так как при высоких температурах, необходимых для введения в реакцию второго атома водорода серной кислоты, азотная кислота разлагается по уравнению:

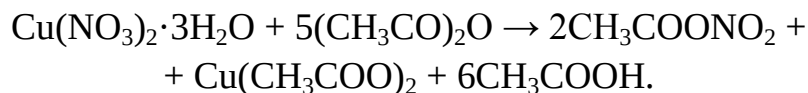


В последние годы нашли применение также нитраты меди, никеля, железа и других металлов.

Нитрование нитратами металлов в присутствии концентрированной серной кислоты применяют обычно в тех случаях, когда для введения нитрогруппы в ароматическое и гетероциклическое ядро требуются особенно жесткие условия.

НИТРАТЫ МЕТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ УКСУСНОГО АНГИДРИДА И УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

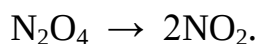
Наиболее часто используют нитраты железа (III), меди (II), никеля (II). В ряде случаев эффективными нитрующими средствами являются нитраты Al(III), Ba(II), Bi(III), Cd(II), Co(II), Hg(II), Mn(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II), нанесенные на монтмориллонит (глина), в присутствии уксусного ангидрида:



Этот метод можно применять как для алифатических, так и для ароматических соединений. Таким образом нитруют, например, стеариновую кислоту и эфир янтарной кислоты, получают 3-нитро-4-гидроксibenзальдегид из 4-гидроксibenзальдегида, 9-нитроантрацен из антрацена и др.

ДИОКСИД АЗОТА И ЕГО ДИМЕР

Диоксид азота NO_2 легко получается окислением оксида азота (II) кислородом воздуха и в обычных условиях представляет собой смесь мономера NO_2 и димера N_2O_4 . Склонность к димеризации обусловлена наличием у атома азота неспаренного электрона. Сочетание двух таких электронов и создает в молекуле N_2O_4 связь $\text{N}—\text{N}$:



В полярных средах N_2O_4 может существовать в ионной форме в виде нитрата нитрозония $\text{NO}^+ \text{NO}_3^-$.

Диоксид азота и его димер легко присоединяются к непредельным соединениям и потому применяются для получения нитросоединений из алкенов, а также находят широкое применение при парофазном нитровании алканов. Безводный тетраоксид диазота N_2O_4 с трудом реагирует с бензолом, но в присутствии избытка концентрированной серной кислоты при низких температурах легко нитрует ароматические углеводороды. Этим методом можно нитровать, например, бензол (при температуре 20-24°C), толуол и хлорбензол. Некоторые ароматические углеводороды реагируют с N_2O_4 и в отсутствие серной кислоты. Например, взаимодействие нафталина с N_2O_4 дает α -нитронафталин с выходом 95%. Пиридин и хинолин также нитруются при действии N_2O_4 .

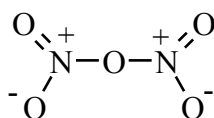
Многие органические соединения нитруются водными растворами азотистой кислоты, которую генерируют из водного раствора нитрита натрия и минеральных кислот (соляной или серной). Этим методом, например, можно получить 5-нитросалициловую кислоту из салициловой кислоты и 3-нитро-4-гидроксibenзойную кислоту из 4-гидроксibenзойной.

ПЕНТАОКСИД ДИАЗОТА

Азотный ангидрид N_2O_5 – белое кристаллическое гигроскопичное вещество, способное взрываться в присутствии органических соединений; он может быть получен дегидратацией HNO_3 под действием P_2O_5 при окислении N_2O_4 озоном, электролизом раствора N_2O_4 в HNO_3 . Легко разлагается при кипячении и действии света:



Показано, что в газовой фазе N_2O_5 имеет следующую структуру:



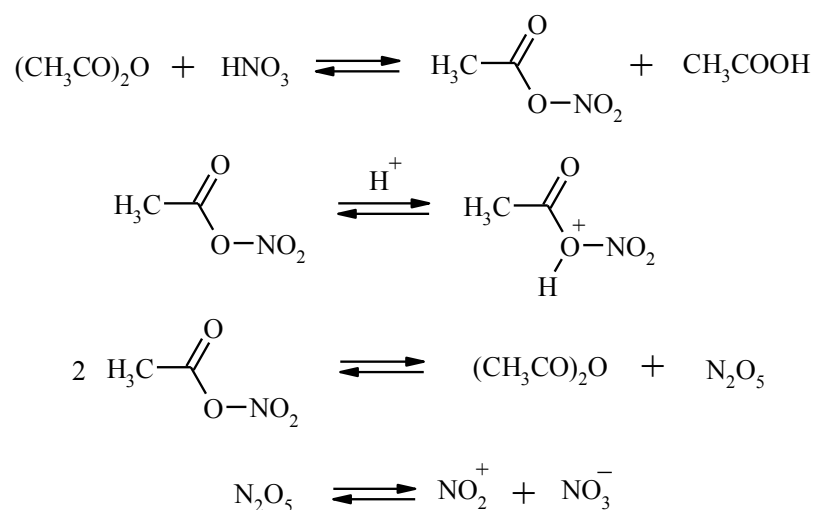
Однако твердый N_2O_5 представляет собой ионное соединение – нитрат нитрония $\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$.

Для нитрования используют, как правило, растворы N_2O_5 в серной, азотной и других кислотах, а также в органических растворителях, таких как хлороформ, четыреххлористый углерод и др.

СМЕСИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ С УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ ИЛИ С УКСУСНЫМ АНГИДРИДОМ

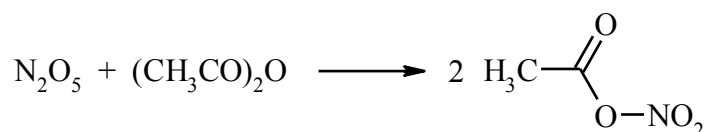
Данные смеси, являющиеся источником ацетилнитрата $\text{CH}_3\text{COONO}_2$, представляют собой относительно мягкие нитрующие агенты, которые применяются для нитрования реакционноспособных ароматических или гетероциклических соединений. Их часто применяют в тех случаях, когда действие нитрующей смеси оказывается слишком жестким и приводит к разрушению нитруемого соединения или образованию полинитросоединений. Уксусная кислота и уксусный ангидрид служат в качестве растворителей, а также связывают выделяющуюся в процессе нитрования воду.

В растворе HNO_3 в уксусном ангидриде помимо самого ацетилнитрата присутствует его протонированная форма, пентаоксид азота и ионы нитрония, соотношение между которыми определяется, главным образом, процентным содержанием HNO_3 в $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$:



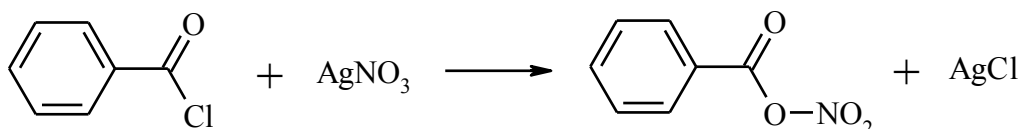
АЦЕТИЛНИТРАТ И БЕНЗОИЛНИТРАТ

Смешанный ангидрид уксусной и азотной кислот – ацетилнитрат – получается при действии оксида азота (V) на уксусный ангидрид:



Аналогичным образом может быть синтезирован и трифторацетилнитрат $\text{CF}_3\text{COONO}_2$. Данный реагент является более сильным нитрующим средством из-за большей поляризации связи O–N, обусловленной акцепторными свойствами трифтометильной группы.

Бензоилнитрат – смешанный ангидрид бензойной и азотной кислот – получается из хлористого бензоила и нитрата серебра:



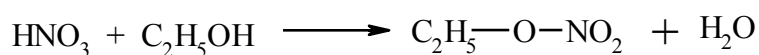
Оба смешанных ангидрида очень чувствительны к влаге. Однако преимущества этих реагентов заключаются в их энергичном нитрующем действии, в отсутствии процессов окисления и возможности проведения реакции в неводных средах (чаще всего нитрование ими проводят в четыреххлористом углероде или уксусном ангидриде).

Бензол, толуол, нафталин, фенол и его эфиры, анилиды, хинолин и тиофен под действием ацетилнитрата дают мононитропроизводные с выходами, близкими к теоретическим. Преимуществом этого метода для производных бензола является возможность направления нитрогруппы почти исключительно в *орто*-положение. Так как ацетилнитрат представляет собой взрывчатое вещество, его обычно применяют в виде сильно разбавленных растворов, а процесс нитрования осуществляют при низких температурах. Ацетилнитрат обладает тем преимуществом перед бензоилнитратом, что вторым продуктом реакции является легко летучая уксусная кислота. Бензоилнитрат действует так же, как и ацетилнитрат, и обладает аналогичными свойствами; с эфирами фенолов он дает *о*-нитропроизводные с теоретическим выходом.

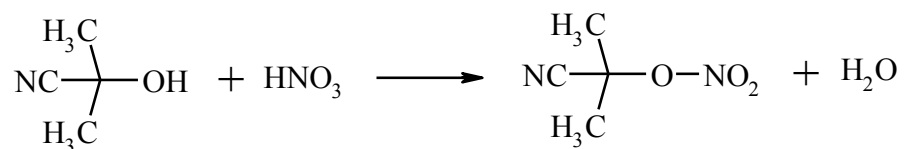
ЭФИРЫ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Применение органических нитратов позволяет проводить реакцию нитрования в совершенно безводной среде и в мягких условиях, что иногда играет важную роль. Для этой цели прежде всего применяют алкилнитраты: метил-, этил-, бутил- и амилнитраты в нейтральной или даже в щелочной среде, а также нитрат ацетонциангидрина. Они обладают ценной способностью растворять многие органические соединения. Нитрование осуществляется в присутствии алкоголятов калия или натрия. Вследствие низких температур кипения алкилнитратов избыток их легко удалять по окончании реакции. Этим методом можно нитровать, например, пиррол, амиды и соединения, содержащие активную метиленовую группу (малоновый эфир, ацетоуксусный эфир и др.).

Этилнитрат получают взаимодействием концентрированной азотной кислоты (освобожденной от примеси азотистой кислоты) и абсолютного этилового спирта:



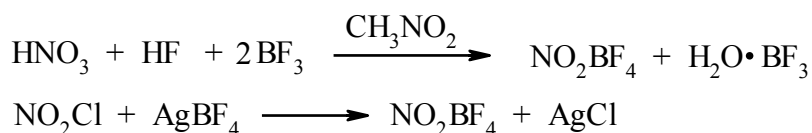
Нитрат ацетонциангидрина образуется при действии дымящей азотной кислоты на ацетонциангидрин:



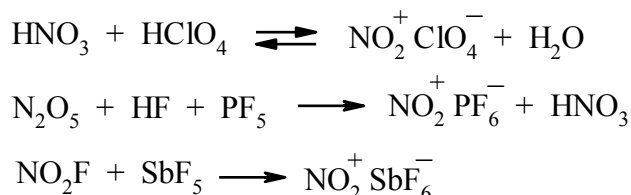
СОЛИ НИТРОНИЯ

Соли нитрония NO_2^+X^- , где $\text{X}=\text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{ClO}_4, \text{AsF}_6, \text{HS}_2\text{O}_7, \text{SO}_3\text{F}, \text{SbF}_6$ и др., используются в качестве энергичных нитрующих агентов в безводной среде. Из растворителей обычно применяют сульфолан, дихлорметан и ацетонитрил.

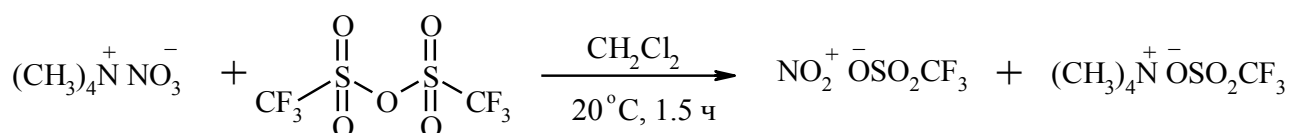
Тетрафторборат нитрония может быть получен действием на дымящую азотную кислоту безводным фтороводородом и BF_3 в нитрометане или из нитрилхлорида:



По аналогичным схемам синтезируют и некоторые другие соли:



Трифторметансульфонат нитрония (трифлат нитрония) NO_2OTf может быть легко получен *in situ* из ангидрида трифторметансульфо-кислоты и нитрата тетраметиламмония в среде дихлорметана:



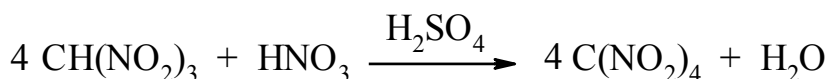
либо из безводной HNO_3 , N_2O_5 или NO_2Cl и трифторметансульфо-кислоты. Эта соль является активным нитрующим агентом как в органических растворителях, так и в сильных кислотах.

ТЕТРАНИТРОМЕТАН

Тетранитрометан $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ – тяжелая бесцветная жидкость с резким запахом, т. пл. 14.2°C , т. кип. 126°C при атмосферном давлении, d_4^{20} 1.639. Получают его, обрабатывая уксусный ангидрид концентрированной азотной кислотой:



а также нитрованием ацетиленов или нитроформа:



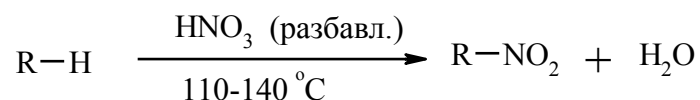
Тетранитрометан применяется в лабораторной практике в качестве эффективного нитрующего агента для нитрования некоторых ароматических соединений и алкенов.

Кроме описанных нитрующих средств, иногда применяют и другие реагенты, а именно: алкилнитраты в присутствии кислорода, трехокись азота N_2O_3 (получаемую действием оксида мышьяка (III) или крахмала на азотную кислоту), нитрующую смесь, получаемую действием диоксида серы на дымящую HNO_3 , гексанитроэтан $C(NO_2)_3C(NO_2)_3$, соли N-нитропиридиния, например тетрафторборат 1-нитро-2,6-диметилпиридиния, тринитрат ванадила $VO(NO_3)_3$, церийаммонийнитрат (IV) $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$, нитрилхлорид NO_2Cl , смесь диоксида азота и озона, нитрат тетрабутиламмония в трифторуксусном ангидриде, нитрат гуанидиния и др.

2. НИТРОВАНИЕ АЛКАНОВ, ЦИКЛОАЛКАНОВ И АЛКИЛАРЕНОВ В БОКОВУЮ ЦЕПЬ

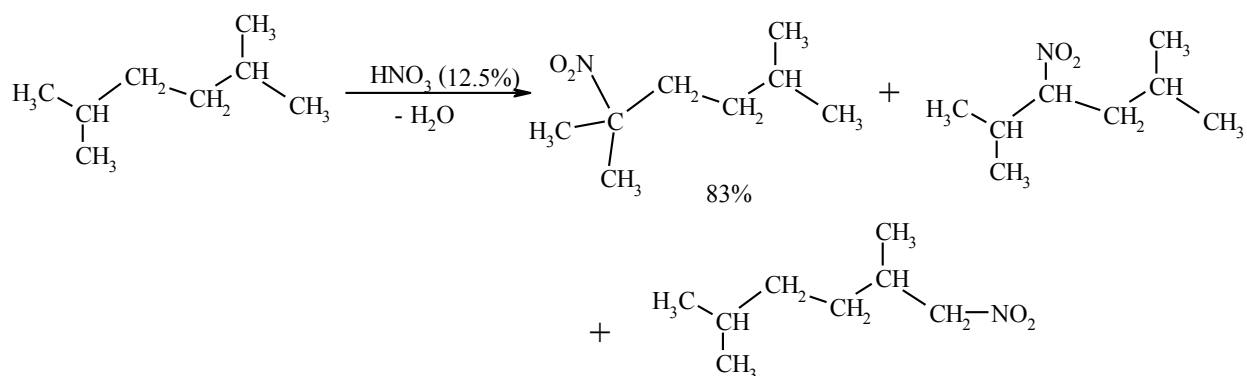
Алканы и циклоалканы при обычной температуре не реагируют с концентрированной азотной кислотой. При повышенной температуре концентрированная азотная кислота медленно окисляет парафиновые углеводороды с разрывом связи $C-C$, причем основными продуктами являются карбоновые кислоты.

Однако, применяя разбавленную азотную кислоту и проводя реакцию при повышенной температуре и давлении, можно осуществить нитрование насыщенных углеводородов (*реакция Коновалова*):



Оптимальные результаты получаются при нитровании парафиновых углеводородов разбавленной 12.5%-ной азотной кислотой ($d\ 1.075$) при 110-140 $^{\circ}\text{C}$ в запаянных трубках.

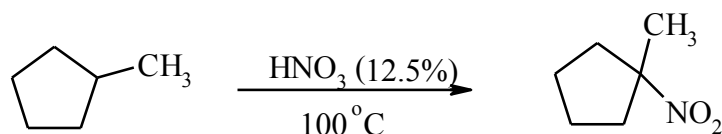
Легче всего замещается на нитрогруппу атом водорода, стоящий у третичного атома углерода, затем – у вторичного и труднее всего – у первичного, что согласуется с уменьшением стабильности алкильных радикалов при переходе от третичного к первичному. Так, при нитровании 2,5-диметилгексана образуется смесь нитропроизводных с преобладанием третичного нитроалкана:



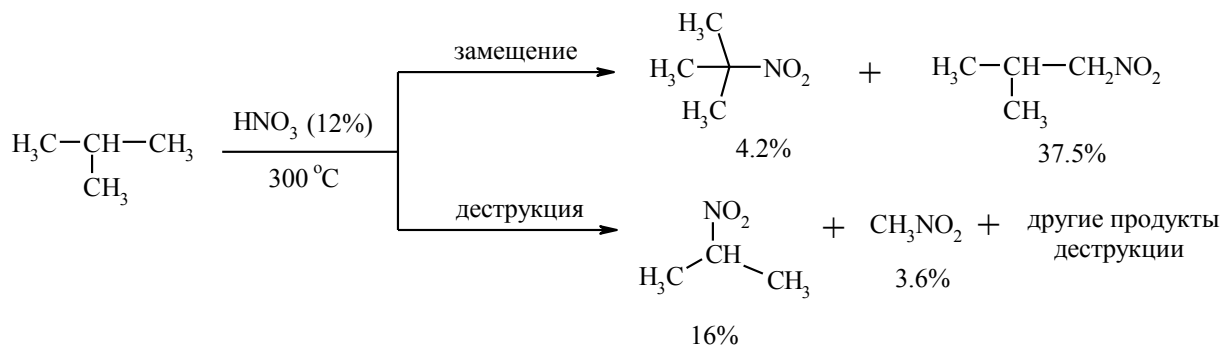
Наряду с этими моонитросоединениями образуется также незначительное количество 2,5-динитро-2,5-диметилгексана. С увеличением концентрации кислоты количество образующихся полинитросоединений возрастает.

При нитровании разбавленной HNO_3 алканы нормального строения образуют преимущественно вторичные нитросоединения с нитрогруппой у второго атома углерода.

При нитровании циклоалканов наблюдаются те же закономерности: циклоалканы, содержащие третичные атомы углерода, нитруются разбавленной кислотой легче, чем незамещенные циклоалканы.



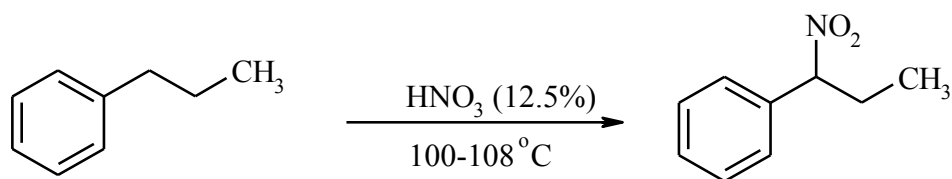
В промышленности нитрование алканов (обычно только простейших) ведут в газовой фазе при 250-450 °С диоксидом азота или парами HNO_3 в основном при атмосферном давлении. При сравнительно невысокой температуре расщепления углеродного скелета алкана, как правило, не происходит. В более жестких условиях протекают окисление и деструкция нитруемых соединений, при этом никакой избирательности не наблюдается. Примером может служить парофазное нитрование 2-метилпропана:



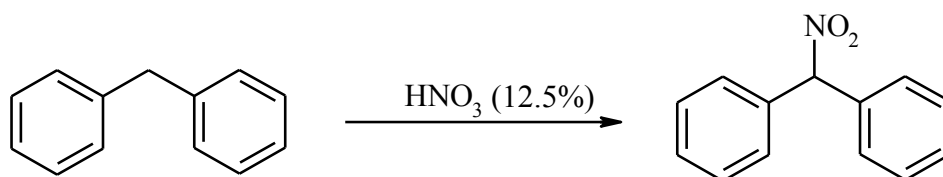
Результаты нитрования 2-метилпропана показывают, что процентное соотношение продуктов замещения точно соответствует соотношению числа атомов водорода при первичных и третичных атомах углерода в исходном углеводороде (9:1), т.е. реакция неселективна. Углеводороды нормального строения в большей степени подвержены деструкции, чем изомерные им углеводороды разветвленного строения.

При парофазном нитровании азотной кислотой полинитросоединения не образуются. Они могут быть получены при нитровании моонитросоединений под давлением.

Введение нитрогруппы в боковую цепь ароматических углеводородов производится примерно в тех же условиях, что и нитрование алканов и циклоалканов и протекает по механизму радикального замещения. При этом получают в основном α -нитросоединения. Так, при действии разбавленной азотной кислоты на пропилбензол в запаянных трубках при 100-108 °С образуется 1-нитро-1-фенилпропан с выходом 90%:

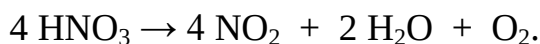


Дифенилметан легко нитруется разбавленной азотной кислотой, образуя дифенилнитрометан с выходом 44%:

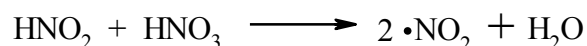
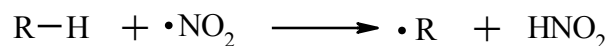


Следует отметить, что наряду с нитрованием в боковую цепь в условиях реакции Коновалова может происходить в некоторой степени и нитрование в ядро с образованием *орто*- и *пара*-изомеров из-за формирования в процессе реакции электрофильных частиц.

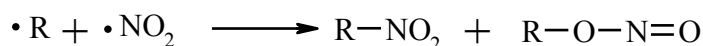
Нитрование алканов, циклоалканов и алкиларенов в боковую цепь представляет собой цепной процесс и протекает по механизму свободнорадикального замещения (S_R). При нагревании азотная кислота разлагается с выделением диоксида азота:



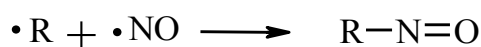
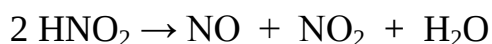
Молекула NO_2 , обладающая неспаренным электроном, является истинным нитрующим агентом. Под действием диоксида азота из углеводорода образуется радикал $\text{R}\cdot$ и азотистая кислота, которая при взаимодействии с азотной кислотой снова дает диоксид азота:



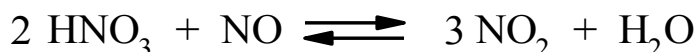
Далее радикал $\text{R}\cdot$ реагирует с NO_2 , давая нитросоединение и эфир азотистой кислоты в качестве побочного продукта:



Кроме того, радикал $\text{R}\cdot$ может давать нитрозосоединения при взаимодействии с монооксидом азота, который образуется в результате разложения азотистой кислоты:

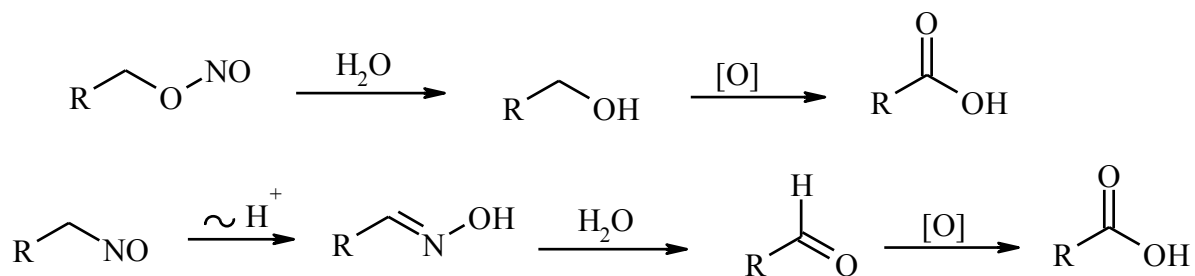


Химическая природа продуктов реакции определяется в основном состоянием равновесия:

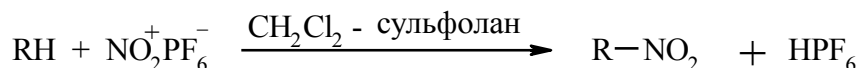


Чем более сдвинуто равновесие вправо, тем лучше протекает нитрование; сдвиг равновесия влево способствует образованию нитрозосоединений.

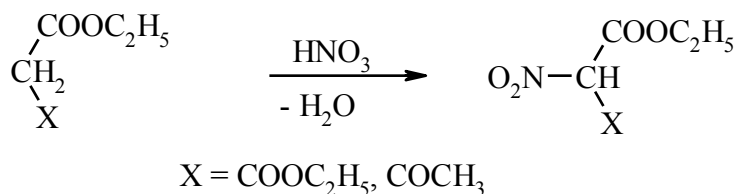
Образующиеся при нитровании алканов эфиры азотистой кислоты и нитрозосоединения могут подвергаться дальнейшим превращениям, например гидролизу и последующему окислению оксидами азота:



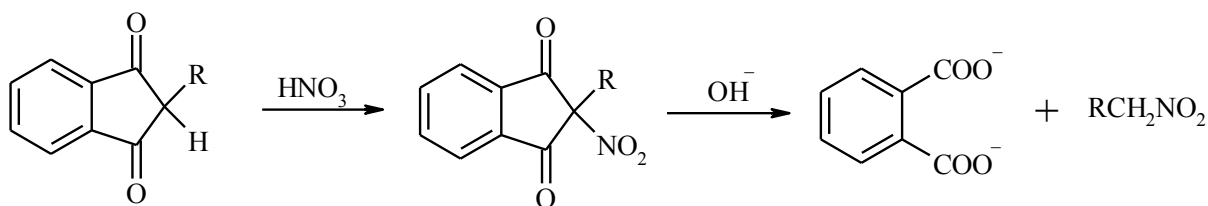
Помимо радикального нитрования для предельных углеводородов известно и нитрование по механизму электрофильного замещения, которое в синтезе, однако, почти не применяется. В качестве нитрующих агентов используют стабильные соли нитрония в дихлорметане и сульфолане:



Кроме углеводородов соответствующие продукты замещения можно с высоким выходом получить и из соединений, содержащих подвижные атомы водорода. Так, при действии на малоновый или ацетоуксусный эфир концентрированной HNO_3 при комнатной температуре образуются соответствующие нитроэфиры:

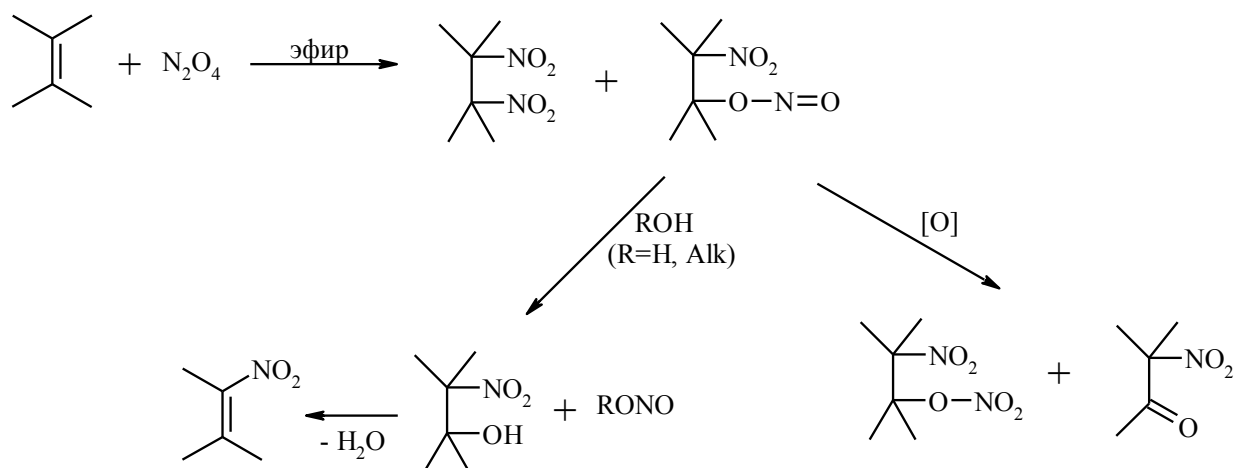


Нитрование индандиона-1,3 с последующим щелочным расщеплением α -нитрокетона является удобным способом синтеза первичных нитроалканов:

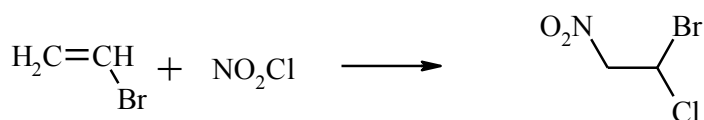
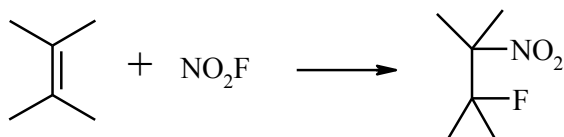
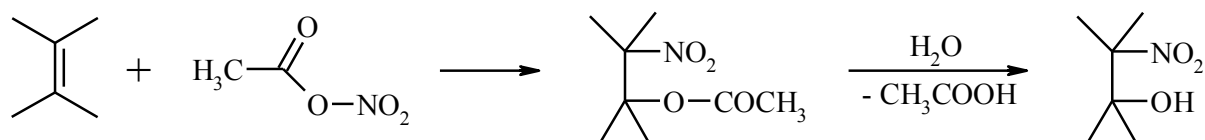


3. НИТРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

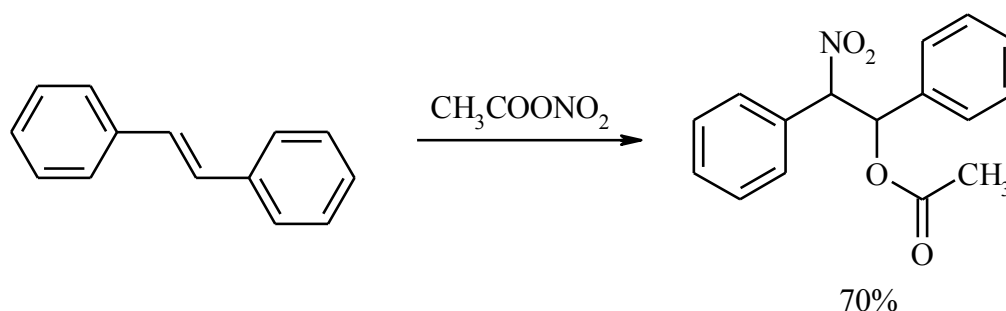
При нитровании алкенов тетраоксидом азота N_2O_4 образуется смесь 1,2-динитроалканов и 2-нитрозамещенных алкилнитритов, которые обычно неустойчивы и либо гидролизуются в 2-нитроспирт, либо окисляются в 2-нитроалкилнитраты и 2-нитрокарбонильные соединения:



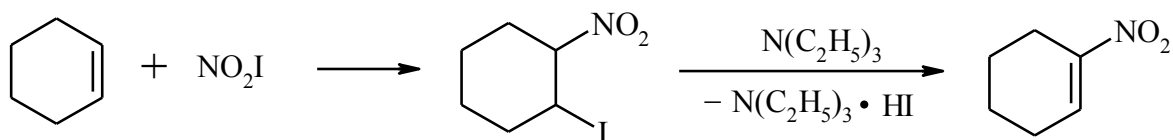
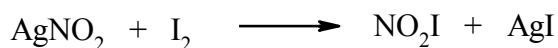
По двойной связи происходит присоединение и других нитрующих агентов – ацетилнитрата, нитрилхлорида и нитрилфторида:



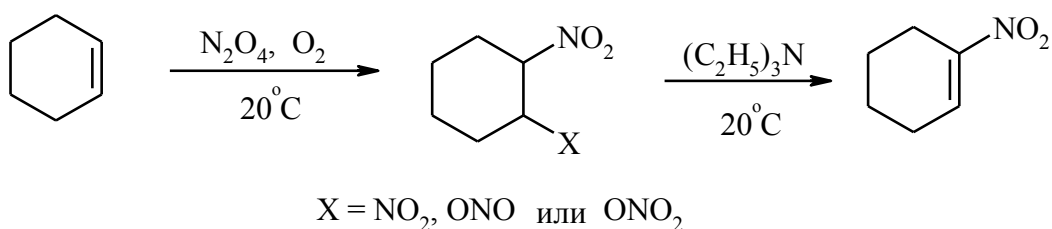
Например, с хорошими выходами образуются β-нитроацетаты при нитровании стиролов и стильбенов:



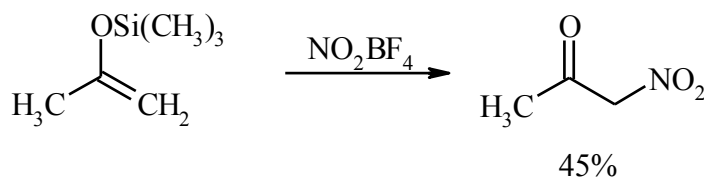
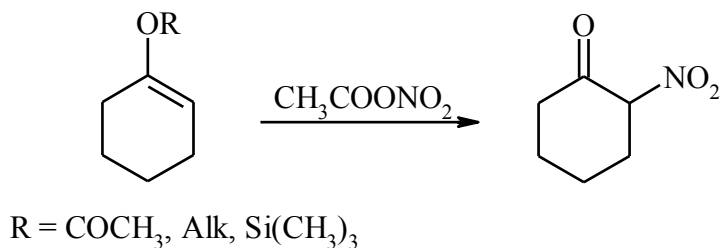
Если на продукт присоединения к алкену нитрилиодида, получаемого *in situ* из нитрита серебра и иода, подействовать основанием, то образуется неопределённое нитросоединение:



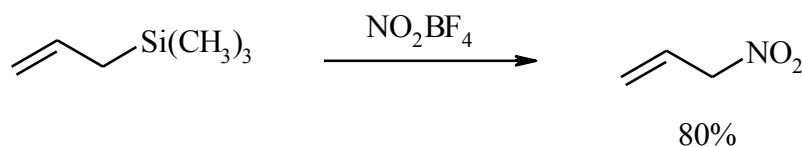
Аналогичным образом с хорошими выходами можно получить нитроалкены путем двухстадийного процесса: сначала проводят присоединение N_2O_4 в присутствии кислорода по двойной связи, при этом образуется смесь *виц*-динитросоединений, β -нитронитритов и β -нитронитратов, а затем действуют основанием:



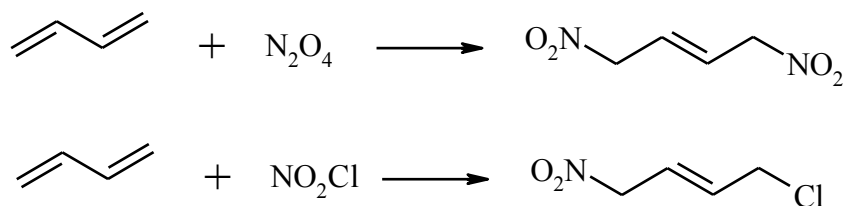
При нитровании енолятов, енолацетатов и еноловых эфиров кетонов нитрилхлоридом, ацетилнитратом, трифторацетилнитратом (получаемым *in situ* из трифторуксусного ангидрида и нитрата аммония), тетранитрометаном в ДМСО образуются α -нитрокетоны:



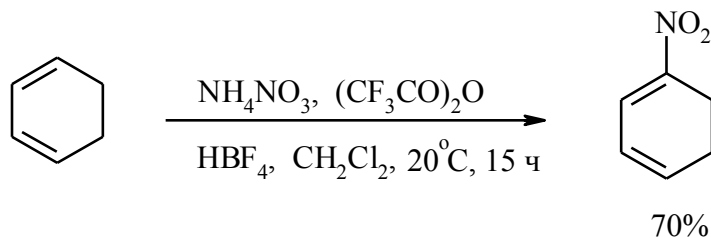
Нитроалкены можно получить нитрованием соответствующих алкенилсиланов:



Сопряженные диены присоединяют N_2O_4 и NO_2Cl в положения 1,4:



При взаимодействии сопряженных диенов с нитратом аммония в трифторуксусном ангидриде образуются 1-нитро-1,3-диены:



4. НИТРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

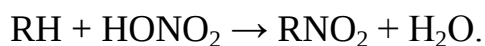
4.1. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ НИТРОВАНИЯ

Порядок прибавления реагентов. Соединения, имеющие электронодонорные заместители, которые облегчают вхождение нитрогруппы в ядро, обычно нитруют прибавлением к субстрату нитрующего агента. Наличие электроноакцепторных заместителей затрудняет нитрование, поэтому исходное соединение прибавляют в нитросмесь. Чтобы обеспечить равномерное течение любой реакции нитрования без выбросов, во всех случаях надо осуществлять постепенное прибавление реагентов.

Влияние температуры. Весьма важным фактором, играющим большую роль в процессе нитрования, является температура, при которой проводится реакция. Нитрование ароматических соединений производится при различных температурах, в большинстве случаев от 0°C и до повышенных – порядка $100-110^\circ\text{C}$, но для получения каждого нитросоединения существует своя оптимальная температура. Даже незначительное превышение этой наиболее благоприятной температуры приводит к образованию полинитросо-

единений и усилению окисляющего действия азотной кислоты. Изменение температуры реакции часто оказывает влияние на место вступления нитрогруппы.

Нитрование – реакция экзотермическая. Введение одной нитрогруппы сопровождается выделением около 150 кДж/моль. Тепло выделяется также вследствие разбавления серной кислоты (обычно входящей в состав нитрующей смеси) водой, образующейся в процессе реакции нитрования:



При введении первой нитрогруппы верхний допустимый температурный предел невысок, и потому требуется большее охлаждение, чем при введении второй и следующих нитрогрупп. При повышении температуры на 10 °С скорость реакции нитрования возрастает примерно в 3 раза.

Для соблюдения оптимального температурного режима реакции при нитровании нитрующей смесью прибегают не только к охлаждению реакционной массы, но также к медленному, порционному смешению нитрующей смеси и нитруемого соединения. Поскольку, как указывалось выше, нитрование является экзотермическим процессом и дополнительное тепло выделяется при поглощении выделяющейся воды серной кислотой, то обычно в начале процесса требуется охлаждение, а затем уже производят нагревание до температуры, являющейся оптимальной для получения данного нитросоединения. Однако следует помнить, что резкое понижение температуры внешним охлаждением иногда вызывает замораживание реакции, и после его снятия это может привести к спонтанному выбросу реакционной массы.

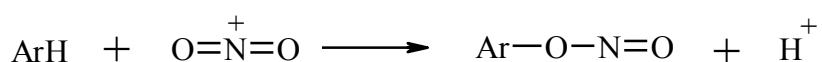
Влияние перемешивания. Если реакционная смесь является гетерогенной, то нитрование протекает только в кислотном (а не в органическом) слое, и потому для успешного проведения процесса необходимо тщательное перемешивание реакционной массы. Перемешивание требуется и в тех случаях, когда нитрование осуще-

ствляется в гомогенной среде, для устранения возможных местных перегревов.

Выделение нитросоединений. Если продукт реакции твердый и не растворим в нитросмеси, то его выделяют фильтрованием, предварительно разбавив реакционную массу водой (кислотный слой приливают в воду!). В случае растворимости нитропродукта реакционную смесь осторожно по частям выливают на лед или в воду со льдом. В этом варианте выделения можно воспользоваться высаливанием с помощью NaCl, Na₂SO₄ и других солей. Использование NaCl возможно только при отсутствии в реакционной смеси азотной кислоты или при ее незначительной концентрации (во избежание выделения хлора!).

Жидкие продукты реакции отделяют от кислотного слоя с помощью делительной воронки. Если для реакции использовался органический растворитель, то после разделения органический слой промывают водой, затем раствором соды, опять водой, высушивают и подвергают разгонке.

Побочные процессы. Наиболее частой побочной реакцией при нитровании является окисление. Ему благоприятствует повышение температуры реакции. Процесс окисления определяют по выделению оксидов азота. В качестве побочных продуктов образуются гидроксинитросоединения. По-видимому, их образование происходит потому, что нитроний-катион в данном случае реагирует не по атому азота, а по атому кислорода, обладающему также некоторыми электрофильными свойствами:



Получающийся арилнитрит затем гидролизуется в кислой среде до фенола, который легко подвергается нитрованию.

Кроме гидроксинитросоединений, в качестве побочных продуктов образуются полинитросоединения. Этому способствует повышение оптимальной температуры нитрования.

4.2. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

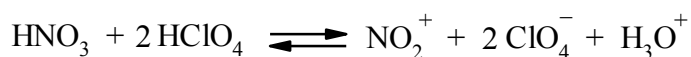
Нитрование ароматических соединений, открытое Митчерлихом в 1834 г., представляет собой типичную реакцию электрофильного замещения. Электрофилом является катион нитрония NO_2^+ . Ион нитрония имеет линейное строение; атом азота находится в состоянии sp -, а кислород – sp^2 -гибридизации. При проведении нитрования смесью серной и азотной кислот данная частица образуется за счет наличия следующего кислотно-основного равновесия:



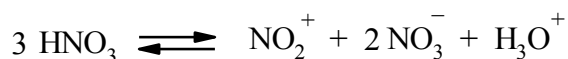
Содержание NO_2^+ в нитрующей смеси зависит от соотношения в ней азотной и серной кислот:

HNO_3 в смеси, % (масс.)	5	10	20	40	60	80	90	100
HNO_3 , превратившаяся в NO_2^+ , % (масс.)	100	100	62.5	28.8	16.7	9.8	5.9	1

Точно так же с азотной кислотой вступают во взаимодействие и другие, более сильные кислоты:

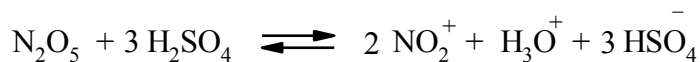
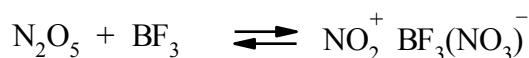


При разбавлении серной кислоты водой концентрация иона NO_2^+ уменьшается, и вместе с этим резко падает скорость нитрования. Однако очень реакционноспособные арены нитруются даже в таких условиях, когда обнаружить ион NO_2^+ в растворе какими-либо физическими методами уже невозможно. Нитрование осуществляется ионом нитрония, который образуется в результате автопротолиза азотной кислоты по схеме

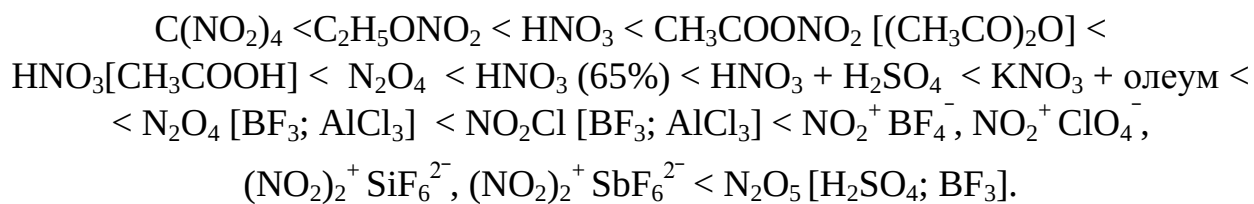


В таких условиях реакции очень активных аренов имеют нулевой кинетический порядок по ароматическому субстрату (медленная стадия – образование NO_2^+ без участия ArH). В этих же условиях для менее реакционноспособных аренов кинетический порядок по ArH первый, т.е. лимитирующей стадией становится уже собственно процесс замещения.

Катион нитрония может образовываться и из других нитрующих агентов:



По своей активности нитрующие агенты в реакциях нитрования ароматических соединений можно расположить в следующий ряд:

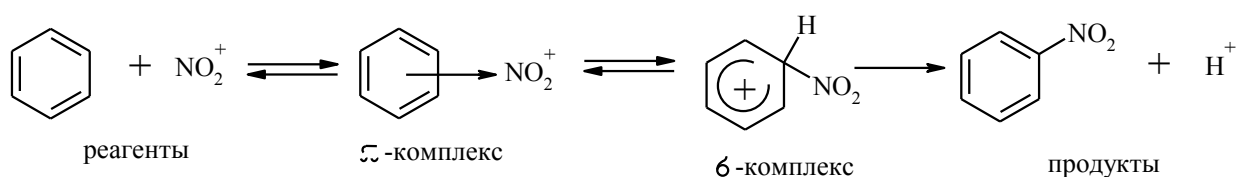


Чем в большей степени поляризована связь $\text{NO}_2\text{—Y}$ в молекуле реагента, тем более активным нитрующим агентом он является. Кроме того, активность существенно зависит от природы растворителя:



←—————
возрастание скорости нитрования

При использовании нитрующей смеси концентрация ионов нитрония в растворе всегда достаточно высока и при избытке реагента постоянна, и лимитирующей стадией всего процесса является образование σ -комплекса. Механизм процесса можно представить следующим образом:



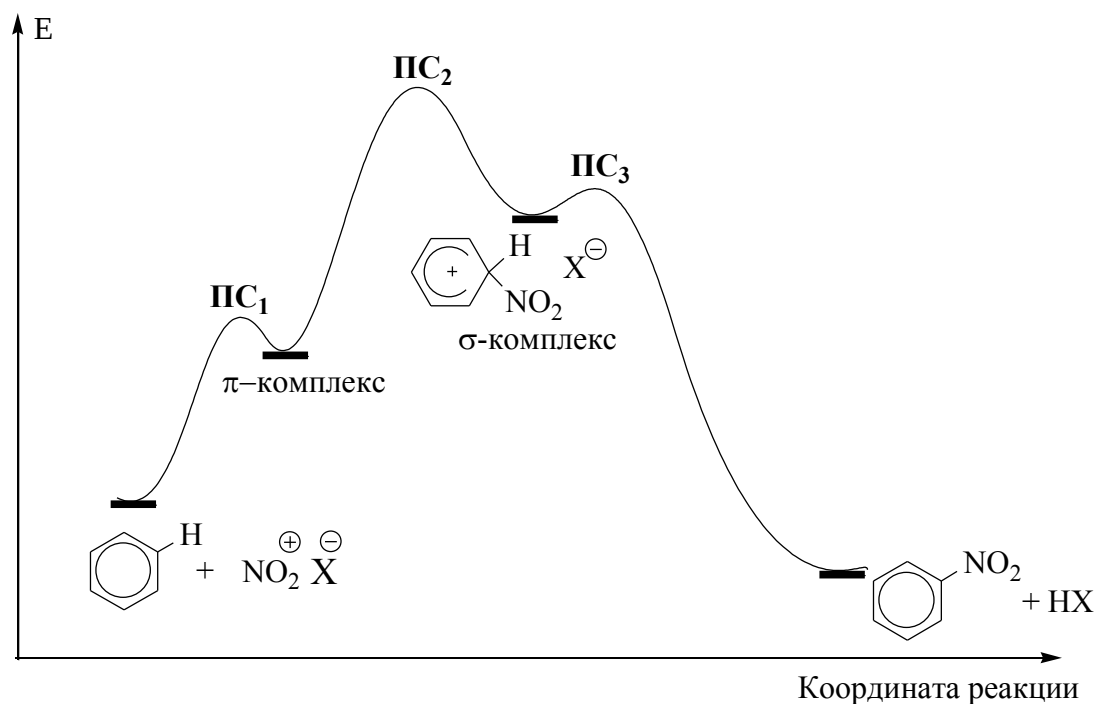
На первой стадии происходит быстрое обратимое образование π -комплекса за счет электростатического взаимодействия делокализованных π -орбиталей ароматического соединения с катионом нитрония (высшая занятая молекулярная орбиталь ароматического соединения перекрывается низшей вакантной молекулярной орбиталью катиона нитрония). Превращение π -комплекса в σ -комплекс приводит к возникновению новой σ -связи C–N, которая образуется за счет двух электронов из π -электронного секстета ароматического соединения. Этот процесс приводит к нарушению ароматической структуры. В σ -комплексе пять атомов углерода расположены в одной плоскости, а шестой атом углерода переходит в sp^3 -состояние, приобретая тетраэдрическую конфигурацию. σ -Комплекс представляет собой катион, в котором четыре π -электрона делокализованы по пяти атомам углерода ядра. Реакция завершается удалением протона из σ -комплекса. В этой стадии принимает участие основание (анион), имеющееся в реакционной среде. При этом восстанавливается ароматическая система с делокализованными π -орбиталями. Последняя стадия реакции – отщепление протона от σ -комплекса – обычно протекает очень быстро.

Изменение свободной энергии (E) при реакции нитрования ароматических соединений может быть представлено в следующем виде (рис. 4.1).

В целом реакция нитрования необратима.

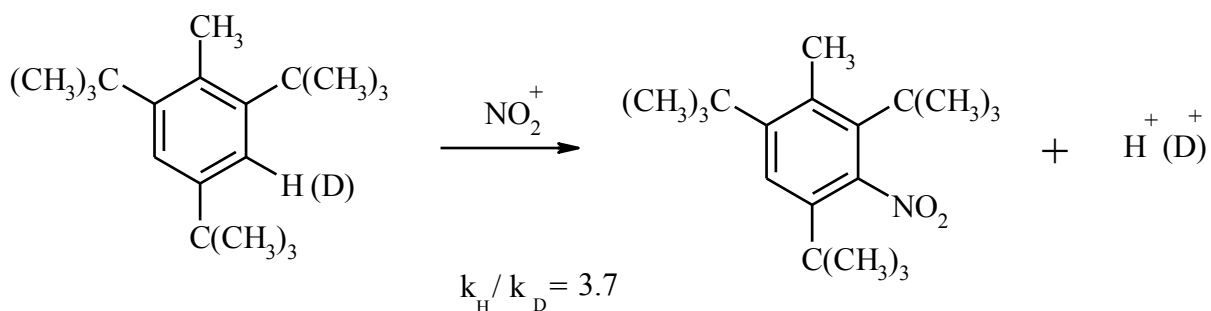
То, что самой медленной стадией является образование σ -комплекса, доказывается отсутствием кинетического изотопного эффекта водорода при нитровании аренов и дейтероаренов.

Кинетический изотопный эффект – уменьшение скорости реакции при замене в реагирующем субстрате водорода на дейтерий или тритий; объясняется тем, что из-за различия масс водорода, дейтерия и трития разрыв связи C–H происходит в 2-8 раз быстрее, чем C–D, и в 20-30 раз быстрее, чем C–T.

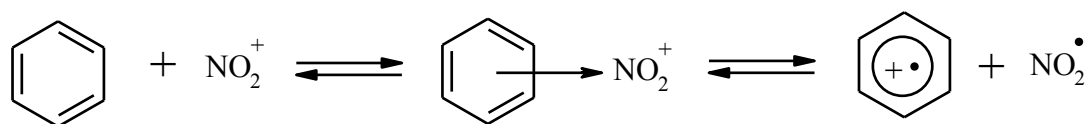


Р и с. 4.1

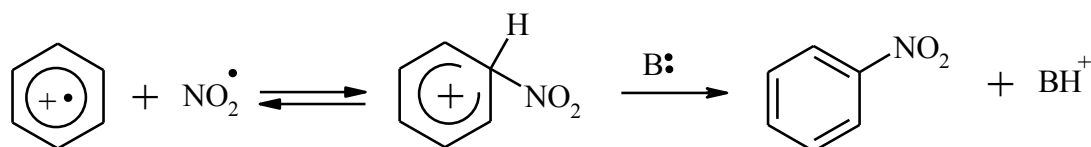
Однако наличие объемных групп с обеих сторон замещающегося водорода может значительно уменьшить скорость распада σ -комплекса и привести к появлению изотопного эффекта, как, например, в случае 2,4,6-три-*tert*-бутилтолуола:



В последнее время рассматривается еще один возможный механизм реакции электрофильного замещения с участием ароматических субстратов (**ион-радикальный механизм электрофильного замещения**). Предполагается, что сначала образуется донорно-акцепторный комплекс (π -комплекс), в котором осуществляется одноэлектронный перенос с образованием ароматического катион-радикала (см. также *киодай*-нитрование):



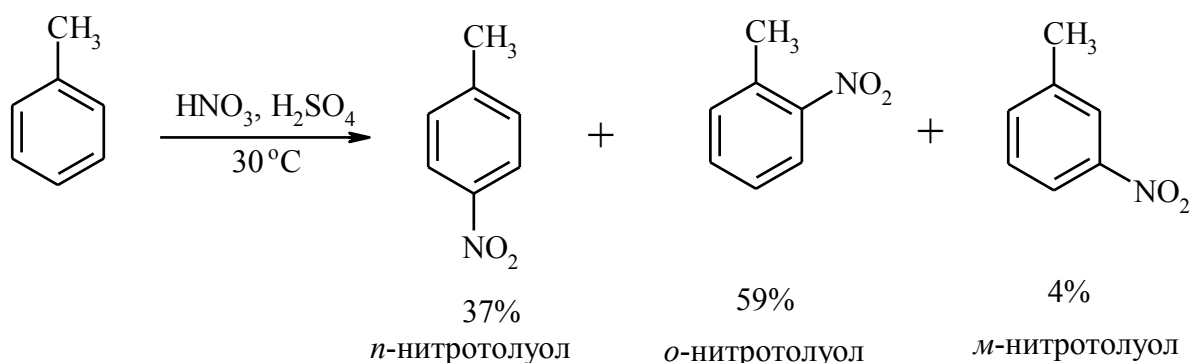
Последующая рекомбинация катион-радикала и диоксида азота приводит к образованию σ -комплекса, который далее обычным образом превращается в продукт замещения:



4.3. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В АРОМАТИЧЕСКОМ ЯДРЕ НА ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИИ НИТРОВАНИЯ

Заместители в ароматическом ядре влияют как на реакционную способность кольца, так и на место вступления нового заместителя. Все заместители по ориентирующему действию делятся на две группы: ориентанты I и II рода.

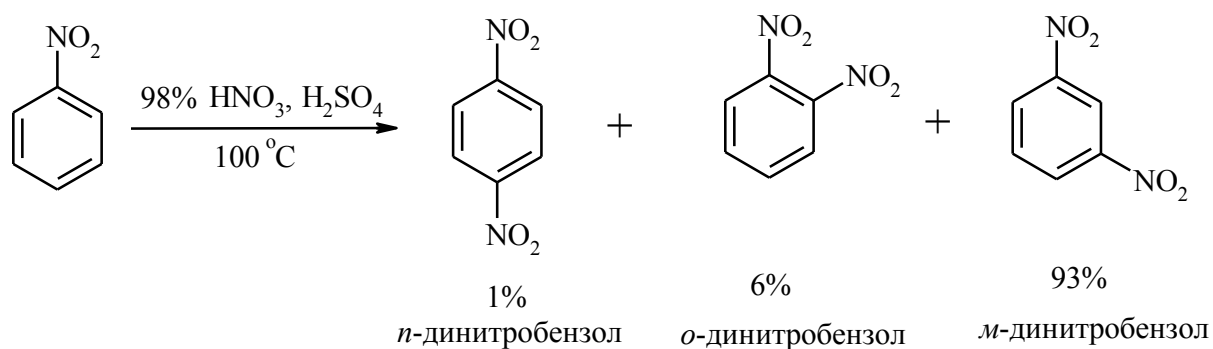
Ориентанты **I рода** (OH, OR, OCOR, NH₂, NHR, NR₂, NHCOR, –N=N–, CH₂Cl, Alk, Hal, SH, SR, CH₂OH, CH₂NH₂, CH₂NR₂, CH₂COOH, C₆H₅, CH=CHR, COO[–]) направляют нитрогруппу преимущественно в *орто*- и *пара*-положения и облегчают (кроме галогенов) ее вступление по сравнению с незамещенным бензолом. Поэтому процесс нитрования проводится в более мягких условиях.



К ориентантам I рода относятся группы, содержащие неподеленную пару электронов на атоме, соединенном с кольцом (за исключением нитрозогруппы NO), а также алкильные, алкенильные и арильные группы.

Следует отметить, что атомы галогенов (F, Cl, Br, I), хотя и являются ориентантами I рода, дезактивируют ароматическое кольцо к последующей электрофильной атаке.

Ориентанты **II рода** (CF_3 , CCl_3 , NH_3^+ , $\text{N}^+\text{H}_2\text{R}$, N^+HR_2 , N^+R_3 , P^+R_3 , S^+R_2 , $\text{CH}_2\text{N}^+\text{R}_3$, NO_2 , NO , POR_2 , $\text{B}(\text{OH})_2$, SOR , SO_3H , SO_2R , SO_2Hal , SO_2NH_2 , CN , NC , COOH , CHO , COR , CONH_2 , COHal и др.) направляют нитрогруппу главным образом в *мета*-положение и затрудняют ее введение в ядро. К ориентантам II рода относятся группы, не содержащие неподеленную пару электронов на атоме, соединенном с кольцом, и обладающие отрицательным индуктивным эффектом.



Существуют и заместители промежуточного характера, обуславливающие смешанную ориентацию (CH_2F , CH_2NO_2 , CHCl_2 , $\text{CH}_2\text{P}^+\text{R}_3$, $\text{CH}_2\text{S}^+\text{R}_2$ и др.).

В табл. 4.1 приведены данные, показывающие соотношения изомеров, образующихся при нитровании различных монозамещенных бензолов.

Что касается соотношения *орто*- и *пара*-изомеров при нитровании, оно сильно зависит от природы субстрата и условий реакции. Обычно чем больше объем заместителя в бензольном ядре, тем выше выход *пара*-продукта, что объясняется наличием пространственных препятствий электрофильной атаке в *орто*-положение. В то же время соотношение *орто*-/*пара*- при нитровании галогенбензолов нитрующей смесью возрастает в ряду $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$, т.е. с увеличением размеров атома галогена. Такую закономерность можно объяснить полярным эффектом галогенов. Чем более электроотри-

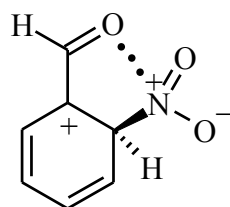
цателен галоген, тем более будет дезактивировано *орто*-положение. На углеродном атоме в *пара*-положении такая дезактивация должна сказываться меньше.

Таблица 4.1

**Соотношения изомеров, образующихся
при нитровании монозамещенных бензолов**

Заместитель в бензольном ядре	Агенты нитрования	Содержание изомеров в продукте нитрования, %		
		орто	мета	пара
F	HNO ₃	12	-	88
Cl	HNO ₃	30	-	70
Br	HNO ₃	38	-	62
I	HNO ₃	41	-	59
OH	HNO ₃	59	3	38
OCH ₃	HNO ₃ + (CH ₃ CO) ₂ O	71	1	28
NHCOCH ₃	HNO ₃ + H ₂ SO ₄	8	-	92
CH ₃	HNO ₃	59	4	37
C ₂ H ₅	HNO ₃	45	7	48
CH(CH ₃) ₂	HNO ₃	30	8	62
C(CH ₃) ₃	HNO ₃	13	10	77
CH ₂ Cl	HNO ₃ + (CH ₃ CO) ₂ O	41	4	55
CHCl ₂	HNO ₃ + (CH ₃ CO) ₂ O	23	34	43
CCl ₃	HNO ₃ в (CH ₃ CO) ₂ O	7	64	29
CN	KNO ₃ + H ₂ SO ₄	17	81	2
CH ₂ NO ₂	HNO ₃ в (CH ₃ CO) ₂ O	22	55	23
CH ₂ CN	HNO ₃ в (CH ₃ CO) ₂ O	24	20	56
CH ₂ COOC ₂ H ₅	HNO ₃ в (CH ₃ CO) ₂ O	54	13	33
COOH	HNO ₃	19	80	1
COOC ₂ H ₅	HNO ₃	28	69	3
CH=CH-NO ₂	HNO ₃	31	2	67
C≡C-COOH	HNO ₃	27	8	65
NO ₂	HNO ₃	6	93	1
SO ₃ H	HNO ₃ + H ₂ SO ₄	26	68	6
(CH ₃) ₃ N ⁺	HNO ₃ + H ₂ SO ₄	0	89	11

В случае нитрования ацетофенона, бензальдегида, бензойной кислоты и ее нитрила образуются значительные количества *орто*-изомера, хотя соответствующие заместители являются электроноакцепторными. Данный факт объясняется тем, что *орто*- σ -комплекс, возникающий в результате присоединения иона нитрония к бензальдегиду, бензойной кислоте или ее нитрилу, стабилизируется за счет внутримолекулярного взаимодействия между нитрогруппой и карбонильной или цианогруппой. Строение *орто*- σ -комплекса, образующегося, например, при нитровании бензальдегида, можно представить следующей формулой:



Такое взаимодействие является одним из проявлений *орто*-эффекта.

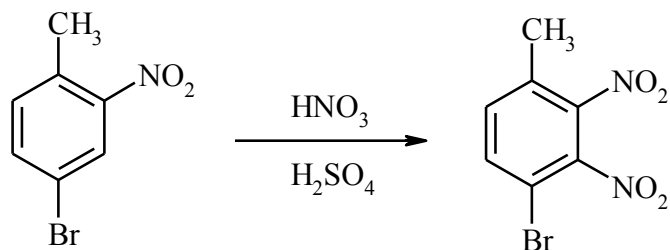
При наличии в бензольном кольце нескольких заместителей возможна их согласованная или несогласованная ориентация. В случае несогласованной ориентации для определения преимущественного направления электрофильной атаки руководствуются следующими правилами.

1. Если сильно активирующая группа конкурирует со слабоактивирующей или дезактивирующей группой, то реакция контролируется первой группой.

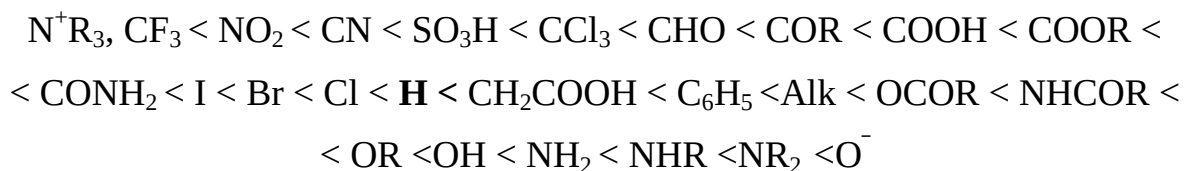
2. При прочих равных условиях маловероятно, чтобы третья группа вошла в положение между двумя уже присутствующими в ароматическом кольце заместителями в *мета*-положении относительно друг друга. Это обусловлено стерическими препятствиями, и значение этого правила возрастает с увеличением объема заместителей в кольце.

3. Если *мета*-ориентирующая группа находится в *мета*-положении по отношению к *орто*- *пара*-ориентирующей группе, то

входящая группа занимает в основном *орто*-положение по отношению к *мета*-ориентирующей группе, а не *пара*-положение.



От характера имеющихся в ядре бензола заместителей зависят не только условия нитрования и место вступления заместителя, но и константа скорости реакции:



—————→
увеличение скорости нитрования

Так, например, нитрование толуола идет в 27 раз быстрее, а нитробензола – в 10^5 - 10^7 раз медленнее, чем нитрование бензола в тех же самых условиях.

Для количественной оценки ориентирующего влияния заместителя используются факторы парциальных скоростей (ФПС). **Фактор парциальной скорости (f)** – это отношение скорости реакции замещения в *орто*-, *мета*- или *пара*-положение молекулы $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ к скорости замещения бензола. Их значения могут быть вычислены по формулам

$$f_o = k_{\text{отн}} \cdot (C_o / 100) \cdot (6/2); \quad f_m = k_{\text{отн}} \cdot (C_m / 100) \cdot (6/2); \quad f_n = k_{\text{отн}} \cdot (C_n / 100) \cdot (6/1),$$

где $k_{\text{отн}}$ – суммарная относительная скорость нитрования [$k_{\text{отн}} = k(\text{C}_6\text{H}_5\text{X})/k(\text{C}_6\text{H}_6)$], C_o , C_m , C_n – содержание *орто*-, *мета*- или *пара*-нитропроизводных, %.

Например, в уксусном ангидриде при 30 °С толуол нитруется в 27 раз быстрее бензола, и образуется 58.1% *орто*-нитротолуола. Следовательно, ФПС для *орто*-замещения в толуоле f_o равен 47:

$$f_o = 27 \cdot (58.1/100) \cdot (6/2) = 47$$

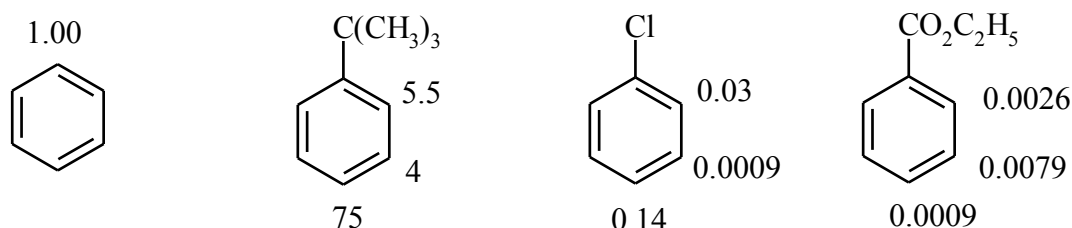
реакционная способность
двух *орто*-положений толуола
относительно всех шести
положений бензола

статистическая поправка
(6 положений в бензоле
и 2 *орто*-положения в толуоле)

В той же реакции образуется 3.7% *мета*-изомера и 38.2% *пара*-изомера; отсюда

$$f_m = 27 \cdot (3.7/100) \cdot (6/2) = 3; \quad f_n = 27 \cdot (38.2/100) \cdot (6/1) = 62.$$

Ниже приведены ФПС для нитрования некоторых монозамещенных бензолов:

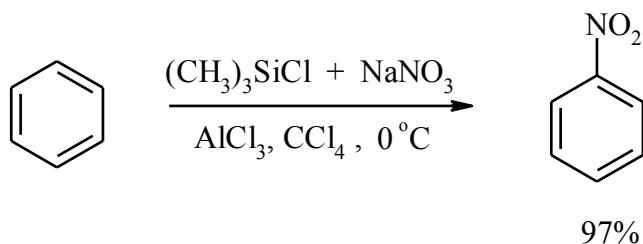


Если ФПС для данного положения больше единицы, то рассматриваемая группа активирует это положение по сравнению с незамещенным бензолом, в противном случае – дезактивирует.

4.4. НИТРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА И АРЕНОВ С ИЗОЛИРОВАННЫМИ БЕНЗОЛЬНЫМИ ЯДРАМИ

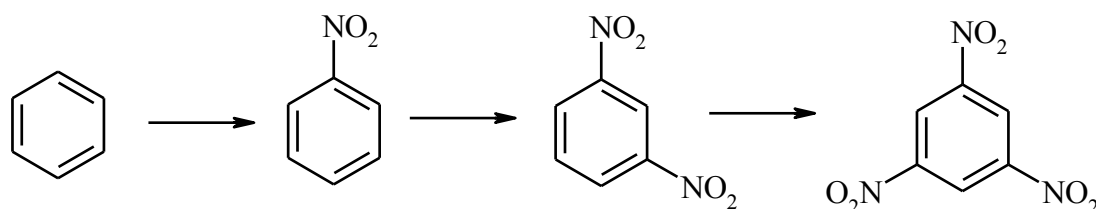
Нитрование бензола до моонитропроизводного проводится нитрующей смесью, состоящей из концентрированной азотной (*d* 1.40) и концентрированной серной (*d* 1.84) кислот при температурах, не превышающих 40-50°C.

В более мягких условиях нитрование бензола можно провести под действием нитрилхлорида, генерируемого *in situ* из триметилхлорсилана и нитрата натрия:

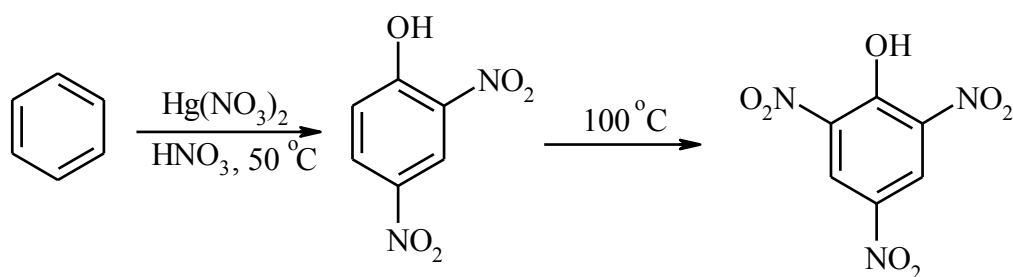


Нитробензол нитруется значительно труднее, чем бензол, так как нитрогруппа является сильным ориентантом II рода. Нитрование проводят в более жестких условиях, при более высокой температуре (90 °С) и действии нитрующей смеси из концентрированной азотной и серной кислот или нитрата натрия и концентрированной серной кислоты.

Введение третьей нитрогруппы в ядро бензола требует еще более жестких условий: 1,3,5-тринитробензол получается при нитровании *m*-динитробензола при 100-110 °С в течение 5 дней нитрующей смесью, состоящей из дымящей азотной кислоты и олеума, с выходом всего 45%.



При действии на бензол 50-55%-ной азотной кислотой в присутствии нитрата ртути (II) при 50 °С получается 2,4-динитрофенол с выходом 85%; при более высокой температуре в качестве основного продукта реакции получается пикриновая кислота (**окислительное нитрование**):



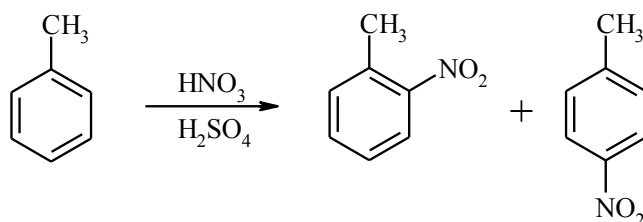
Аналогичным образом в условиях окислительного нитрования из толуола образуется 2,4,6-тринитро-3-метилфенол и гидроксинитробензойная кислота; из бензойной кислоты – 2,4,6-тринитро-3-гидроксibenзойная кислота, а из нафталина – нитронафтолы наряду с α -нитронафталином.

По силе активирующего влияния на бензольное ядро алкильные заместители располагаются в следующий ряд:

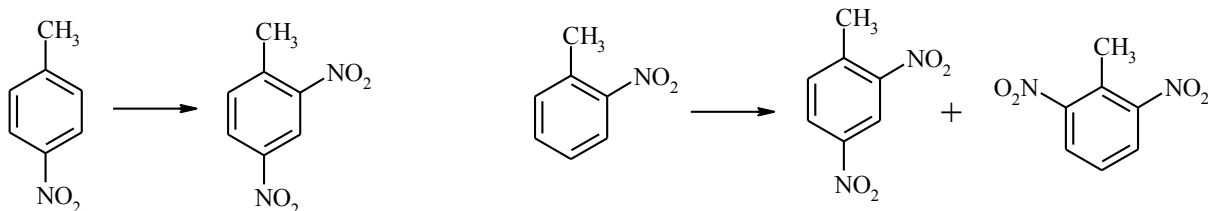


Большая реакционная способность толуола по сравнению, например, с *трет*-бутилбензолом объясняется тем, что метильная группа одновременно активирует ароматическое ядро как за счет +I-эффекта, так и благодаря гиперконъюгации (сверхсопряжению).

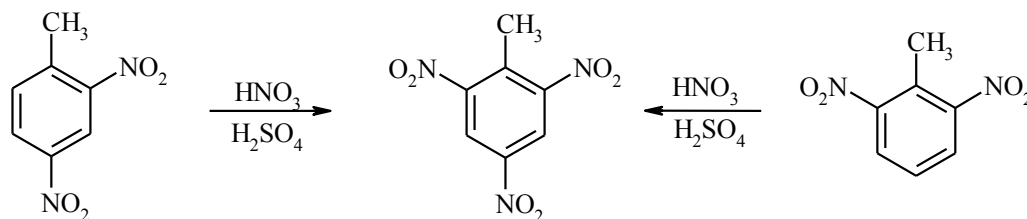
Толуол нитруется легче бензола – при 20-30 °С с образованием *о*- и *п*-нитротолуолов:



Нитрование нитротолуолов до динитросоединений протекает при более высокой температуре (60-80 °С) и более крепкой нитрующей смесью; при этом из 4-нитротолуола образуется 2,4-динитротолуол, а из 2-нитротолуола – 2,4-динитротолуол и небольшое количество 2,6-динитротолуола:

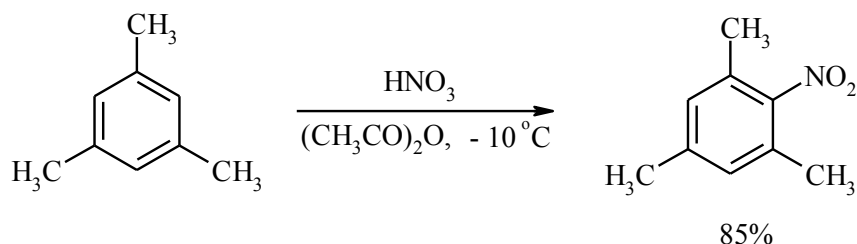


При дальнейшем нитровании в еще более жестких условиях – при 110 °С и действии нитрующей смеси из дымящей азотной и дымящей серной кислот – оба изомерных динитротолуола превращаются в 2,4,6-тринитротолуол – взрывчатое вещество (тротил, тол):

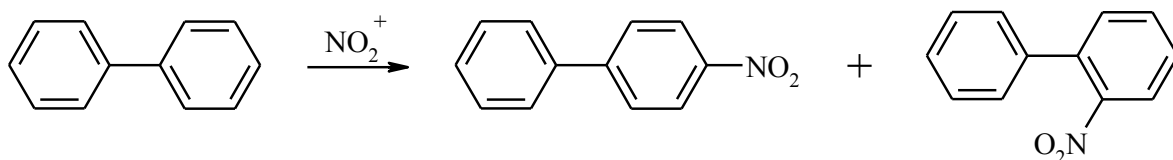


Чем больше алкильных групп в бензольном ядре, тем, как правило, легче протекает нитрование. Ксилолы нитруются легче толуола, а мезитилен превращается в нитропроизводное при действии

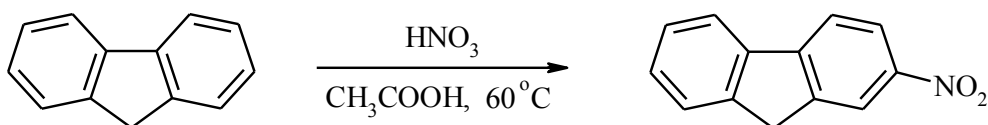
относительно мягкого нитрующего агента – азотной кислоты в уксусном ангидриде или бензоилнитрата:



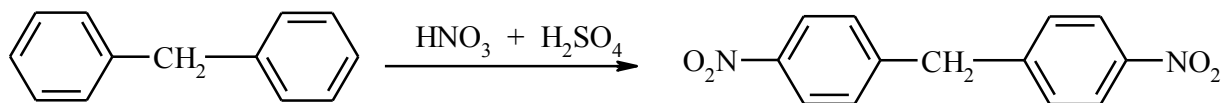
Дифенил нитруется легче моноалкилбензолов. Процесс проводят в широком интервале температур (от -40 до $+80^\circ\text{C}$) нитрующей смесью, азотной кислотой в уксусной кислоте или в уксусном ангидриде, азотной кислотой в полифосфорной кислоте с образованием смеси *o*- и *p*-нитроизомеров:



Компланарность бензольных ядер во флуорене приводит к повышенной экранированности *o*-положений. Благодаря этому в условиях мононитрования флуорен дает только *p*-нитропроизводное по отношению к другому бензольному кольцу:

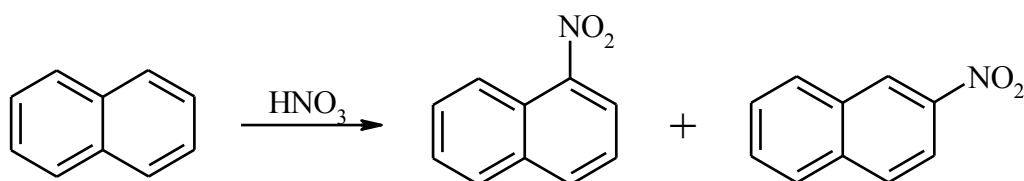


При нитровании ди- и трифенилметанов замещение идет практически региоспецифично в *p*-положение бензольных колец, при этом введение нитрогруппы в одно из них не препятствует введению нитрогруппы в другие:



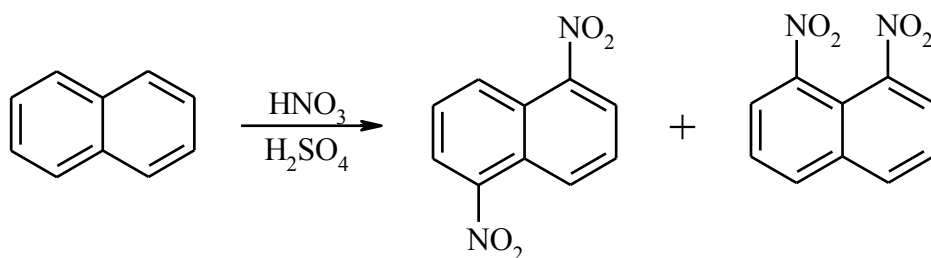
4.5. НИТРОВАНИЕ АРЕНОВ С КОНДЕНСИРОВАННЫМИ БЕНЗОЛЬНЫМИ ЯДРАМИ

Нафталин нитруется легче, чем бензол: для нитрования нафталина применяют обычно нитрующую смесь (азотная кислота 63%-ная, серная кислота 80%-ная) либо концентрированную азотную кислоту, и реакцию проводят при комнатной температуре или при слабом нагревании. Основным продуктом реакции является α -нитронафталин (выход 90-95%) наряду с небольшим количеством (4-5%) β -нитронафталина:

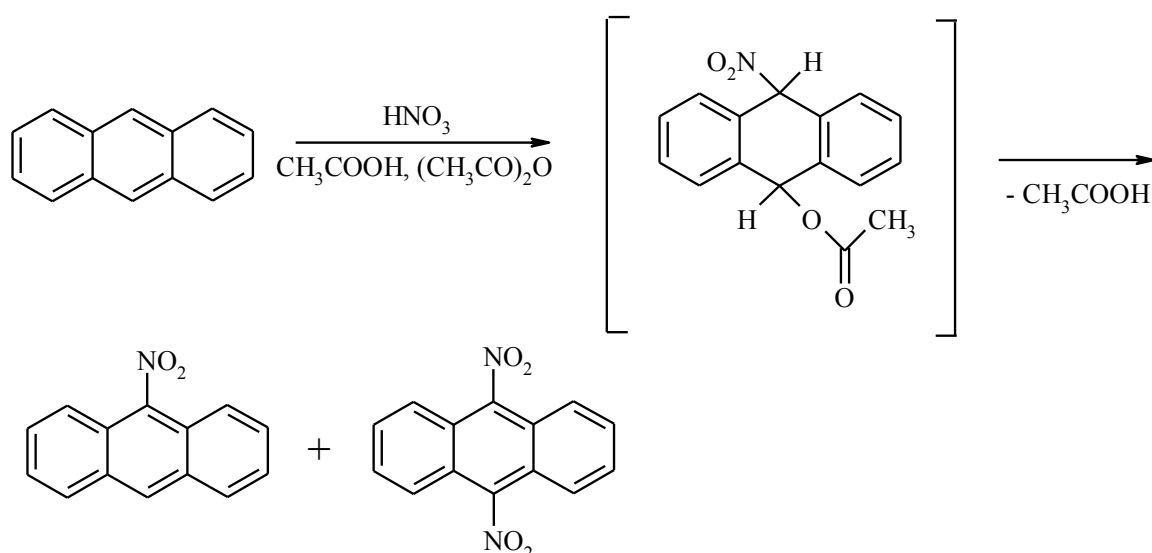


Преимущественное образование α -продукта объясняется большей устойчивостью промежуточного σ -комплекса: при α -замещении происходит более эффективная делокализация положительного заряда.

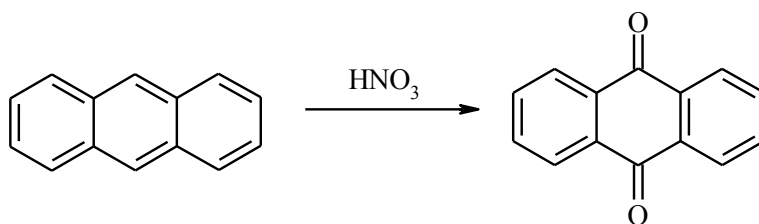
Нитрование нафталина в более жестких условиях (концентрированная азотная кислота и олеум, 80-90 °С) приводит к получению динитросоединений, у которых нитрогруппы находятся в разных ядрах: получается смесь 1,5- и 1,8-динитронафталинов:



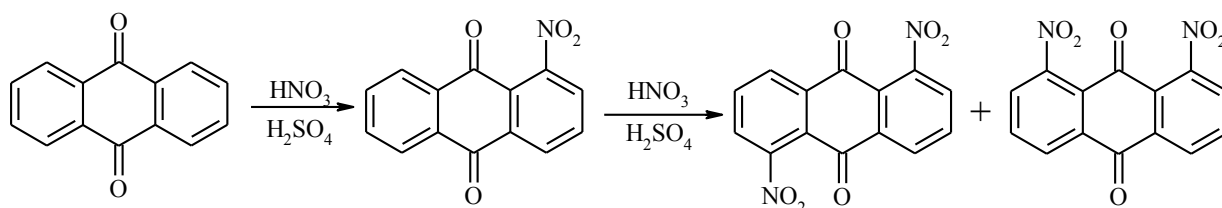
Еще легче, чем нафталин, нитруется антрацен: при действии смеси азотной кислоты с уксусной кислотой и уксусным ангидридом при 15-20 °С образуется смесь 9-нитро- и 9.10-динитроантраценов:



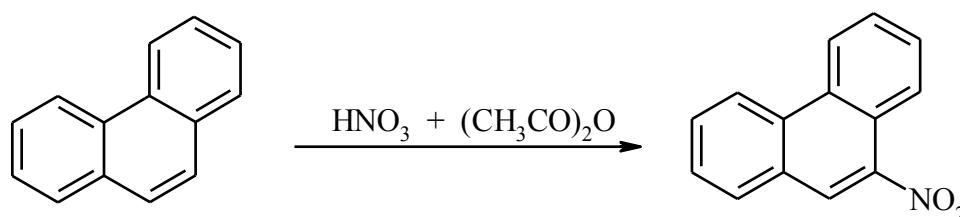
При нитровании антрацена азотной кислотой последняя оказывает, прежде всего, окисляющее действие, вследствие чего сначала образуется антрахинон:



Нитрование антрахинона удобнее проводить нитрующей смесью, причем в более мягких условиях образуется 1-нитроантрахинон (азотная кислота d 1.38, серная кислота d 1.84 при 50°C), а при дальнейшем нитровании получается смесь 1,5- и 1,8-динитроантрахинонов:

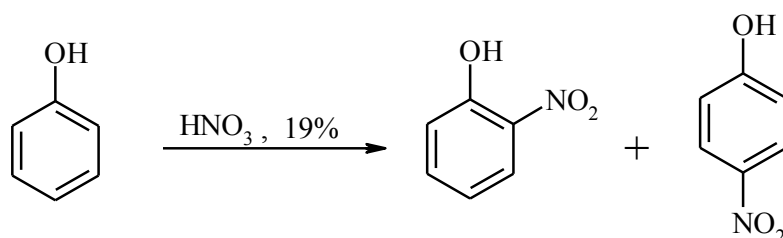


Нитрование фенантрена преимущественно протекает с образованием 9-нитропроизводного:

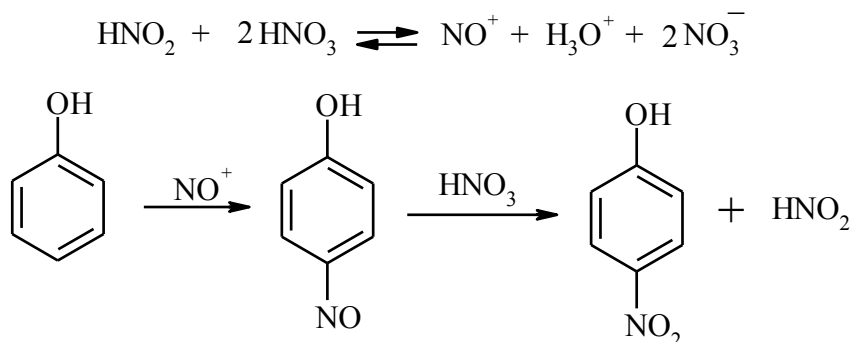


4.6. НИТРОВАНИЕ ФЕНОЛОВ И ИХ ЭФИРОВ

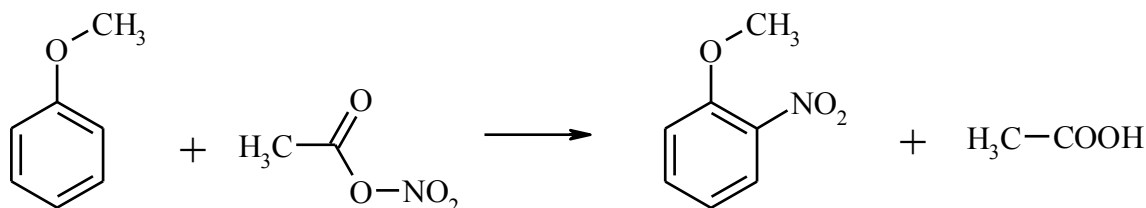
Гидроксильная группа, являющаяся одним из сильнейших ориентантов I рода, в значительной степени облегчает вступление нитрогруппы в ядро фенола; поэтому нитрование фенолов, а также их простых и сложных эфиров до мононитросоединений производят в гораздо более мягких условиях, чем нитрование бензола. Фенол легко нитруется уже на холоду разбавленной азотной кислотой, образуя *o*- и *p*-нитрофенолы в соотношении 2 : 1:



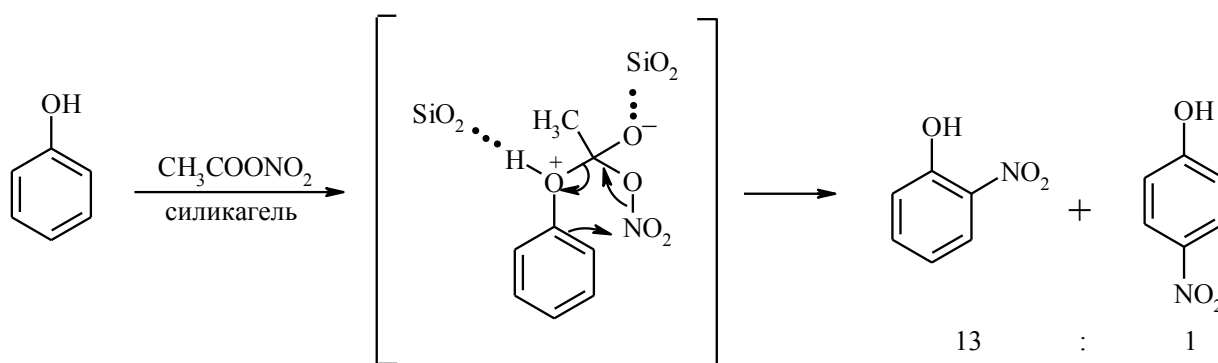
Следует отметить, что нитрование фенолов разбавленной HNO₃ проходит не только как прямое нитрование с участием катиона нитрония, концентрация которого в разбавленной кислоте очень низка, но и через предварительное нитрозирование с последующим окислением нитрозосоединения азотной кислотой. В последнем случае последовательность превращений такова: азотная кислота окисляет небольшие количества фенола, образовавшаяся при этом азотистая кислота взаимодействует с азотной, давая нитрозоний-катион NO⁺, который нитрозирует фенол. Однако полученный при этом нитрозофенол очень быстро окисляется в нитрофенол. Образовавшаяся азотистая кислота реагирует с азотной и превращение повторяется:



Варьируя условия реакции, можно изменять соотношение получающихся изомерных нитрофенолов. *o*-Нитрофенол получается с выходом 70%, если нитровать фенол азотной кислотой в уксусной кислоте (с добавкой небольшого количества серной кислоты); *o*-изомер также образуется преимущественно при нитровании фенола и особенно его эфиров (анизола и фенола) с помощью ацетил- или бензоилнитрата:

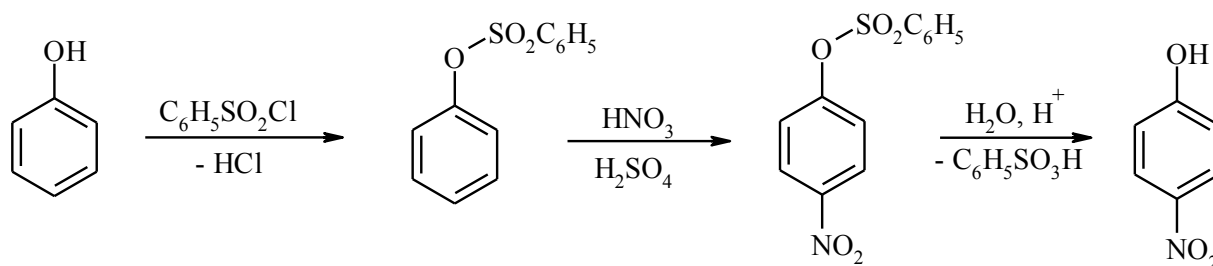


Если при нитровании ацетилнитратом в качестве катализатора использовать силикагель, то в случае самого фенола соотношение *орто/пара* увеличивается с 1.8 (в хлороформе) до 13.3. Данный факт объясняется образованием комплекса между фенолом, ацетилнитратом и силикагелем, в котором первоначально образующийся оксониевый катион стабилизирован за счет водородных связей с силикагелем, а нитрогруппа в шестичленном переходном состоянии занимает благоприятное положение для *орто*-атаки:

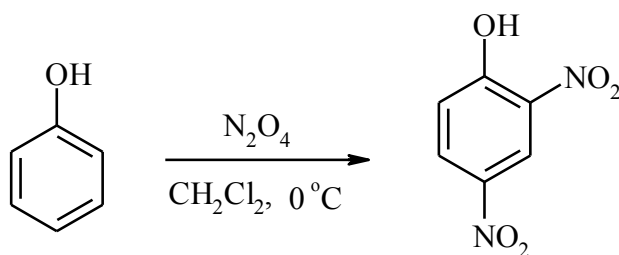


Предполагается, что в отсутствии силикагеля при нитровании фенолов и их простых эфиров ацетил- и бензоилнитратом также образуются циклические переходные состояния аналогичной структуры, благоприятствующие вхождению нитрогруппы в *орто*-положение, однако селективность подобных процессов ниже.

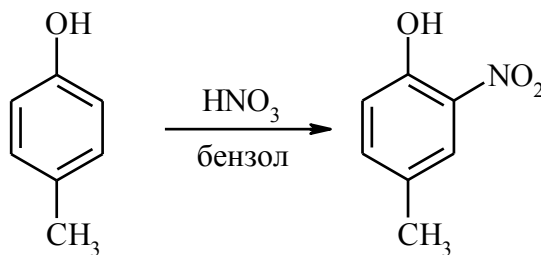
n-Нитрофенол (без примеси *o*-изомера) можно получать из фенолового эфира бензолсульфокислоты: при действии на него нитрующей смеси нитрогруппа вступает только в *n*-положение к эфирной группировке (в бензольное ядро, содержащее сульфогруппу, нитрование не идет, так как сульфогруппа сильно его дезактивирует к электрофильной атаке); после гидролиза получается *n*-нитрофенол и бензолсульфокислота:



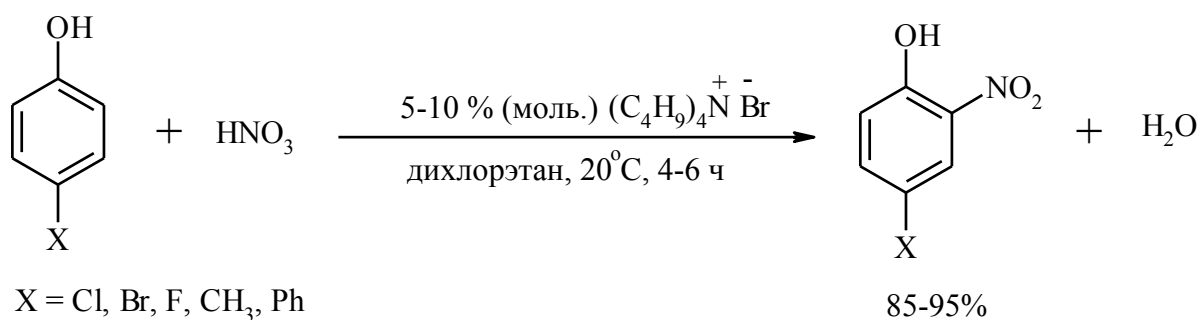
При нитровании фенола тетраоксидом азота в инертном растворителе образуется 2,4-динитрофенол:



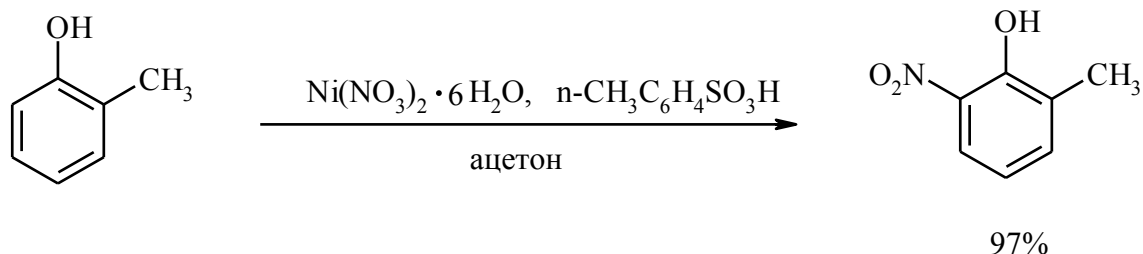
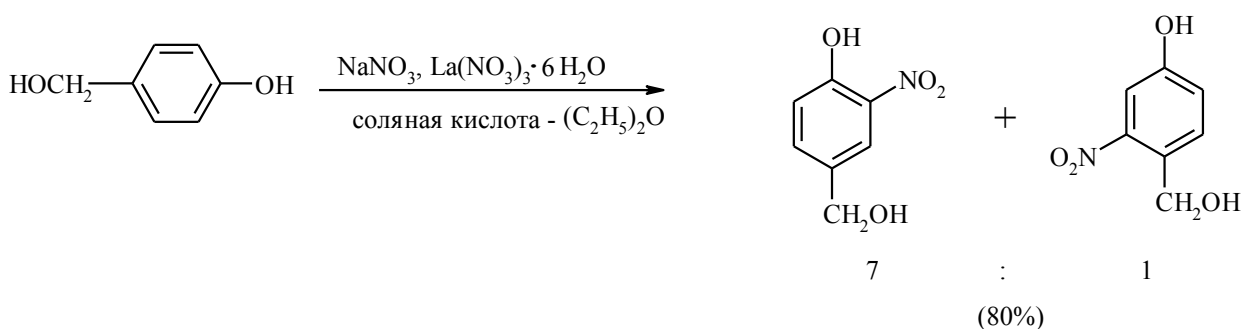
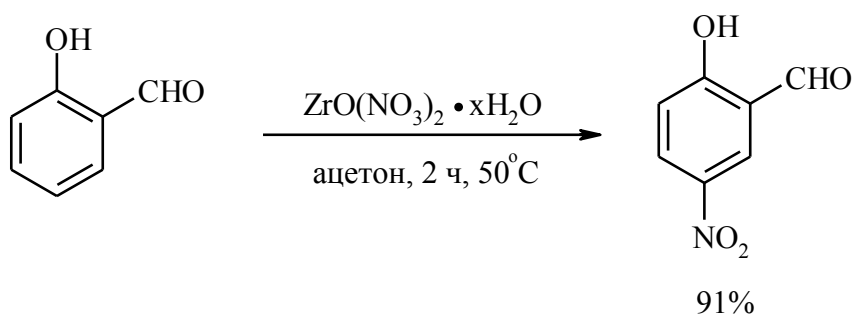
Гомологи фенола нитруются настолько легко, что нитрование некоторых из них проводится в растворителях; при нитровании *n*-крезола в бензольном растворе разбавленной азотной кислотой получается 2-нитро-4-метилфенол с выходом 80%:



С высоким выходом фенолы нитруются разбавленной азотной кислотой (6-15%-ной) в условиях межфазного катализа. Катализатором служит бромид тетрабутиламмония:

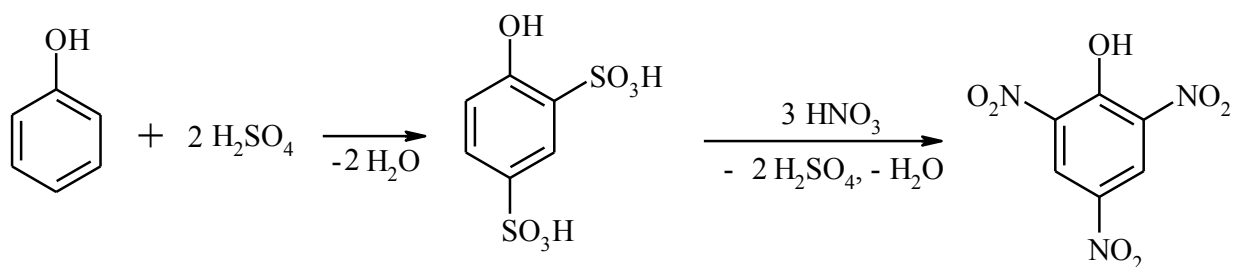


В качестве нитрующих агентов для фенолов часто используют нитраты металлов, например цирконилнитрат $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 в присутствии каталитических количеств нитратов лантана $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, нитраты $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$ и другие в присутствии *n*-толуолсульфокислоты (в последнем случае образуются *o*-нитрофенолы с высокой региоселективностью):



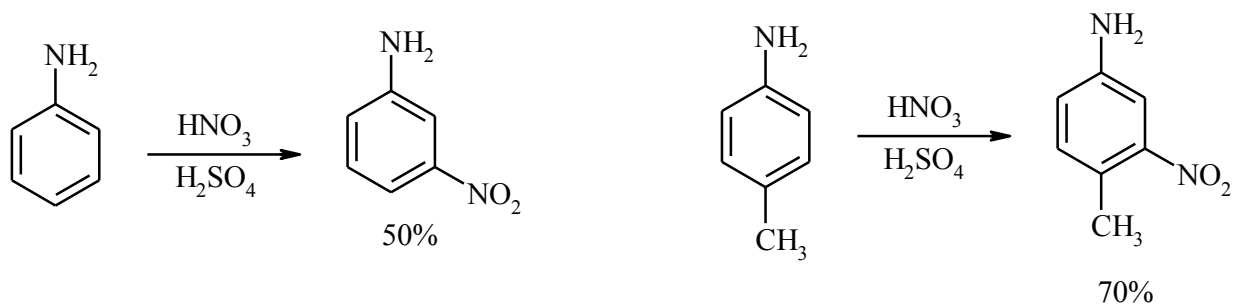
Большое значение имеет получение из фенола пикриновой кислоты – 2,4,6-тринитрофенола. Поскольку для введения трех нитрогрупп в молекулу фенола требуется повышение концентрации

азотной кислоты, а концентрированная азотная кислота легко окисляет фенол, то пикриновую кислоту получают через стадию образования фенолдисульфокислоты: фенол сульфируют серной кислотой до 2,4-фенолдисульфокислоты, на которую действуют затем нитрующей смесью при нагревании; при этом обе сульфогруппы замещаются на нитрогруппы и в ядро вступает третья нитрогруппа:

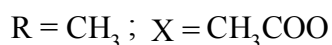
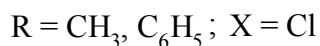
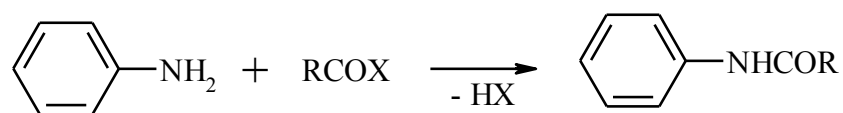


4.7. НИТРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

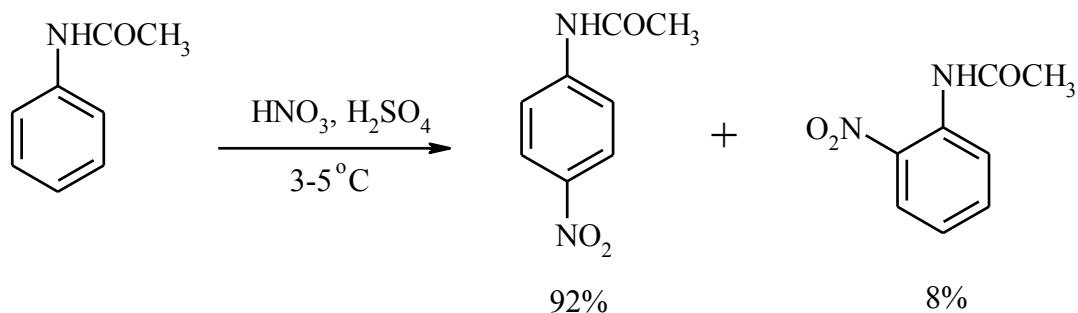
Аминогруппа, так же как и гидроксильная группа, является сильным ориентантом I рода. Однако прямое нитрование ароматических аминов азотной кислотой или нитрующей смесью сопровождается побочными реакциями, так что получение *o*- и *p*-нитроанилинов таким путем становится невозможным. Это обусловлено тем, что, с одной стороны, ароматические амины чрезвычайно чувствительны к действию окислителей: действие азотной кислоты на них приводит к образованию продуктов окисления и их последующей конденсации. С другой стороны, при действии сильных кислот на ароматические амины образуются соли аминов, аммониевые группы которых (NH_3^+ , RNH_2^+ , R_2NH^+), будучи ориентантами II рода, направляют нитрогруппу преимущественно в *m*-положение:



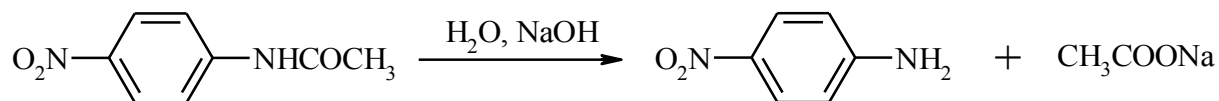
Таким образом, для введения нитрогруппы в *o*- или *p*-положение ароматического амина необходимо стабилизировать или «защитить» аминогруппу путем замены в ней атома водорода на ацильную группу. Такая защищенная аминогруппа несколько менее энергично активирует ароматическое ядро, но ориентирует входящую при нитровании нитрогруппу главным образом в *p*-положение, а если оно занято, то в *o*-положение. Само нитрование аминов с защищенной аминогруппой протекает с меньшим образованием побочных продуктов. В качестве ацилирующих агентов применяют кислоты (уксусную, муравьиную, щавелевую), хлорангидриды кислот (хлористый ацетил, хлористый бензоил или *p*-толуолсульфохлорид), а также ангидриды кислот, например уксусный ангидрид:



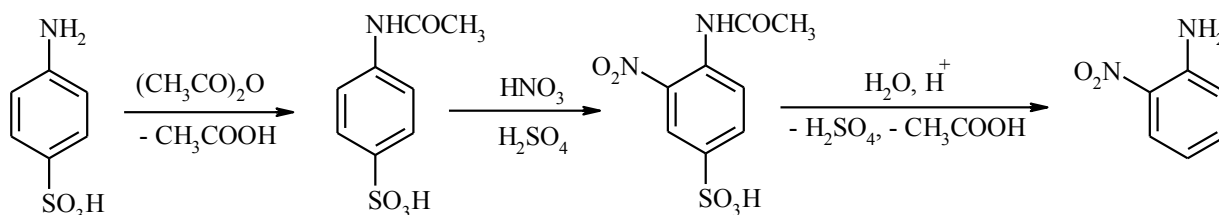
Ацилированные амины легко нитруются действием нитрующей смеси при низкой температуре. При нитровании ацетанилида нитрующей смесью при 3-5 °С получается в основном *p*-нитроацетанилид и наряду с ним образуется лишь небольшое количество *o*-нитроацетанилида:



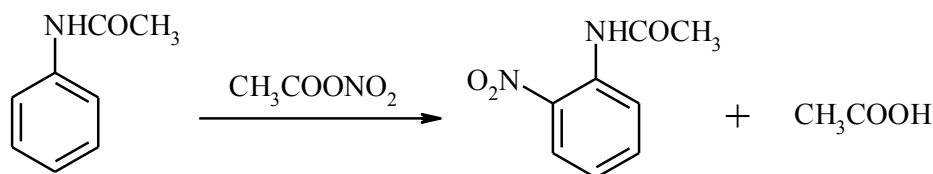
Кислотный или щелочной гидролиз *p*-нитроацетанилида приводит к свободному основанию – *p*-нитроанилину:



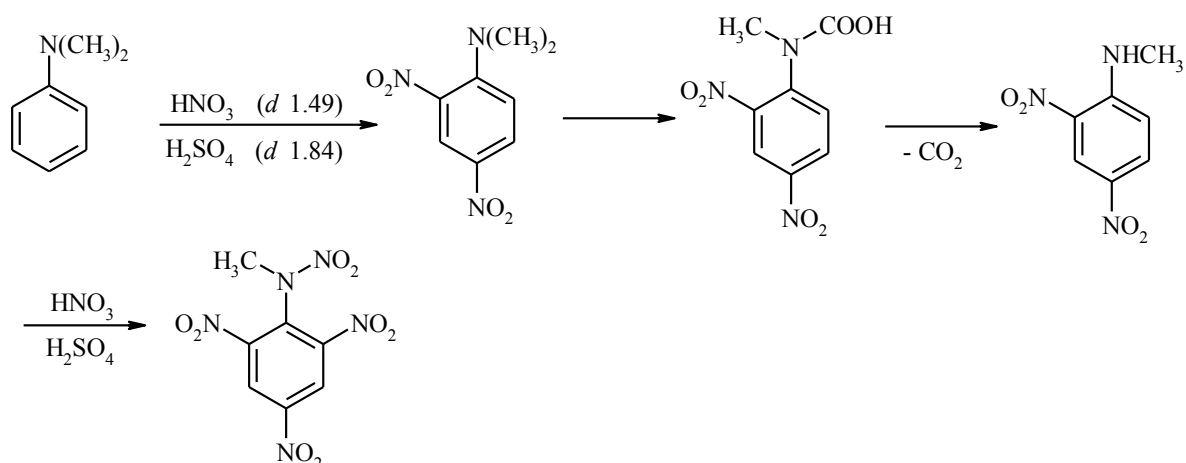
o-Нитроанилин можно получить с высоким выходом из сульфаниловой кислоты, предварительно проведя ее ацилирование. Нитрование ацетилсульфаниловой кислоты приводит к получению 2-нитро-4-сульфоацетанилида с хорошим выходом и без примесей изомеров благодаря согласованной ориентации ацетиламино- и сульфогрупп, находящихся в *p*-положении друг к другу. При кислотном гидролизе 2-нитро-4-сульфоацетанилида происходит не только удаление ацетильной группы, но и замещение сульфогруппы на водород, в результате чего получается *o*-нитроанилин:



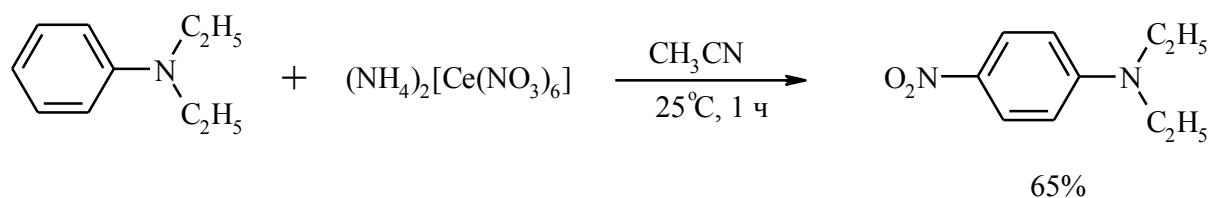
o-Нитроанилин можно получить с количественным выходом нитрованием ацетанилида ацетил- или бензоилнитратом:



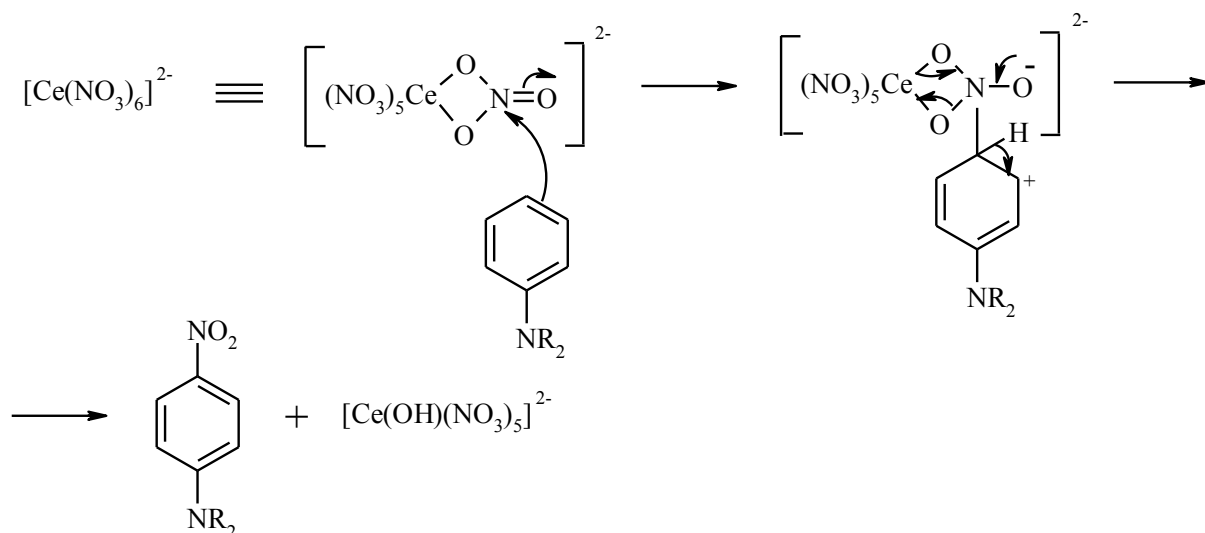
При нитровании *N,N*-диметиланилина можно получить взрывчатое вещество тетрил. Вначале при действии нитрующей смеси образуется 2,4-динитро-*N,N*-диметиланилин, одна метильная группа которого окисляется азотной кислотой до карбоксильной, а затем происходит декарбоксилирование и дальнейшее нитрование до *N*-метил-*N*-нитро-2,4,6-тринитроанилина:



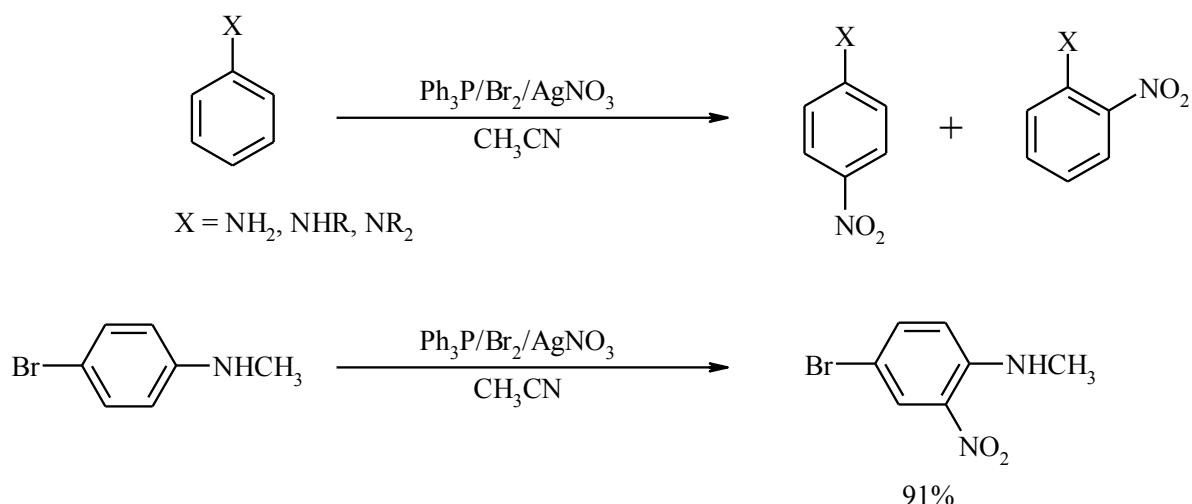
Нитрование *N,N*-диалкиланилинов в *p*-положение можно провести под действием церийаммонийнитрата (IV):



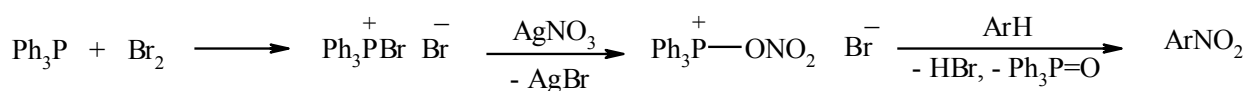
Реакция протекает как обычное электрофильное замещение, в котором электрофильная частица образуется внутри координационного комплекса из нитрат-аниона, выступающего в качестве бидентантного лиганда:



С высоким выходом нитрование ароматических аминов можно осуществить под действием системы трифенилфосфин-бром-нитрат серебра:

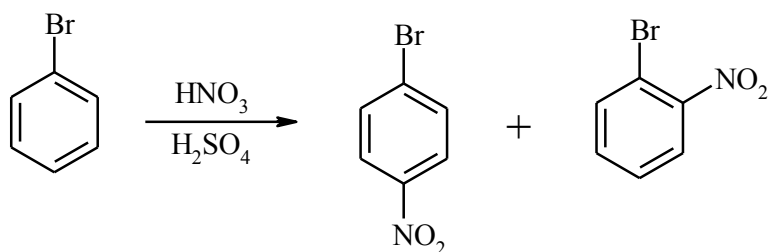


Движущей силой данного процесса является термодинамически выгодное образование трифенилфосфиноксида:

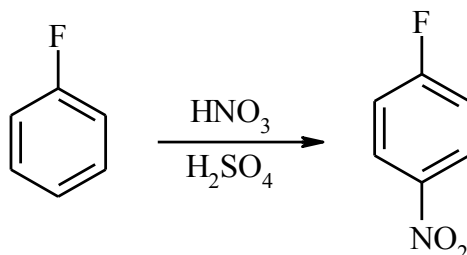


4.8. НИТРОВАНИЕ ГАЛОГЕНАРЕНОВ

Нитрование галогенбензолов в большинстве случаев приводит к образованию смеси *o*- и *p*-нитрогалогенбензолов, причем *p*-изомер получается в преобладающем количестве. Так как галогены являются ориентантами I рода, но затрудняют электрофильное замещение, то условия реакции примерно такие же, как и при нитровании бензола или даже более жесткие. Так, например, смесь изомерных *o*- и *p*-бромнитробензолов получается при нитровании бромбензола нитрующей смесью из концентрированных азотной (*d* 1.42) и серной (*d* 1.84) кислот при слабом нагревании; выход почти количественный, изомерные бромнитробензолы разделяются кристаллизацией.



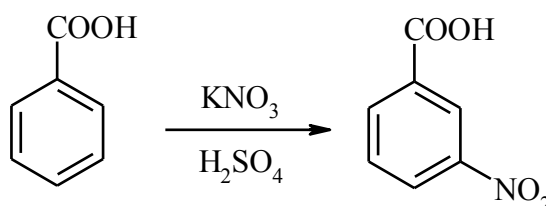
n-Нитрофторбензол получается с высоким выходом нитрованием фторбензола при 0 °С нитрующей смесью из дымящей азотной кислоты (*d* 1.50) и концентрированной серной кислоты (*d* 1.84):



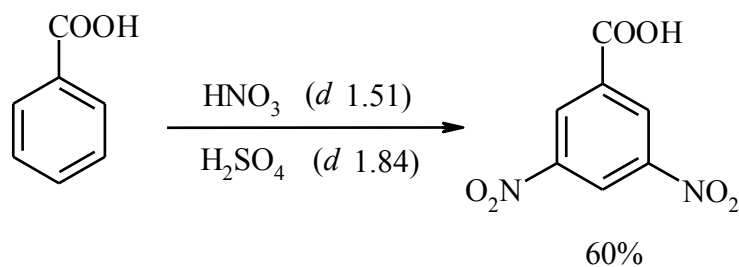
В качестве побочного продукта реакции образуется небольшое количество 2,4-динитрофторбензола. Нитрование арилиодидов часто осложняется образованием арилиод(III)-производных.

4.9. НИТРОВАНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА (АЛЬДЕГИДОВ, КЕТОНОВ, КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ)

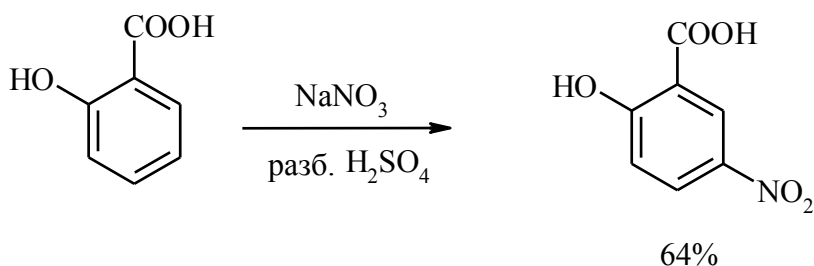
Карбоксильная группа является ориентантом II рода, поэтому нитрование бензойной кислоты должно проводиться в довольно жестких условиях – действием дымящей азотной кислоты, нитрующей смеси или нитратов щелочных металлов в концентрированной серной кислоте. Основным продуктом нитрования бензойной кислоты является *m*-нитробензойная кислота:



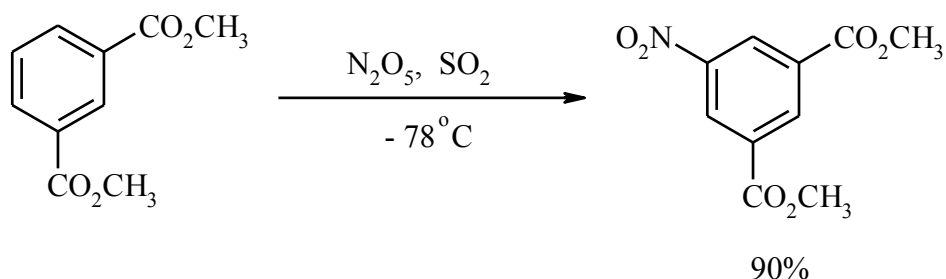
Для введения двух нитрогрупп в бензойную кислоту требуются более жесткие условия; так, 3,5-динитробензойная кислота получается при нитровании бензойной кислоты нитрующей смесью, состоящей из дымящей азотной и концентрированной серной кислот:



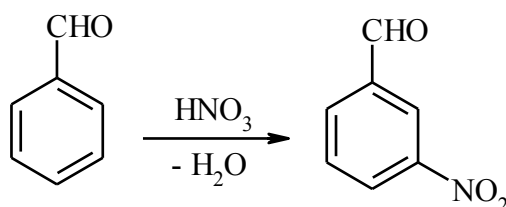
Салициловая кислота благодаря согласованной ориентации карбоксильной и гидроксильной групп, находящихся в *о*-положении, нитруется значительно легче, чем бензойная кислота, – действием нитрата натрия в разбавленной серной кислоте:



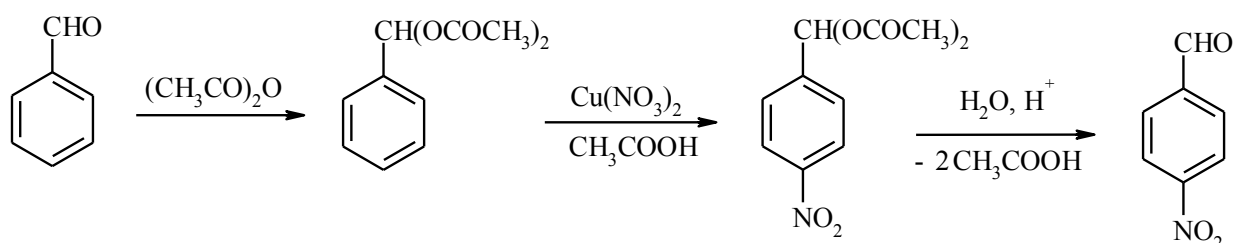
Эффективным нитрующим агентом для дезактивированных к электрофильному замещению ароматических соединений является раствор N_2O_5 в жидком диоксиде серы:



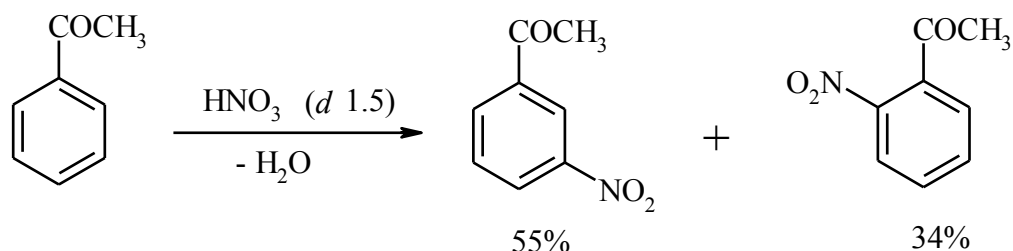
Альдегидная и кетонная группы также являются ориентантами II рода, обуславливают вступление нитрогруппы преимущественно в *м*-положение и необходимость проведения реакции в жестких условиях. Однако *м*-ориентирующее влияние карбонильной группы выражено не столь отчетливо, как у других ориентантов II рода, например у нитрогруппы; бензальдегид нитруется нитратом калия в концентрированной серной кислоте при 0-5 °С или безводной азотной кислотой при -10÷0 °С, и образующийся *м*-нитробензальдегид легко отделяется от сопутствующего ему *о*-изомера (до 20%) кристаллизацией:



Для получения *p*-нитробензальдегида можно обработать бензальдегид уксусным ангидридом и образовавшийся ацилаль (бензилидендиацетат) подвергнуть нитрованию нитратом меди в ледяной уксусной кислоте. В этих условиях нитрогруппа вступает в *p*-положение к сложноэфирной группе, и с высоким выходом (79%) получается *p*-нитробензилидендиацетат, гидролиз которого дает *p*-нитробензальдегид:



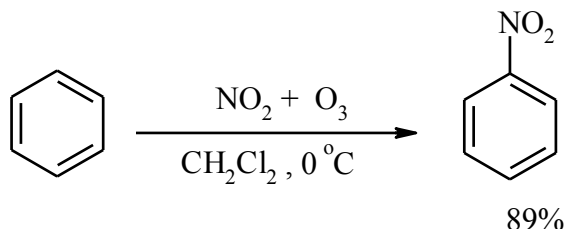
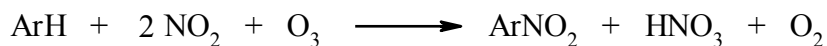
Прямое нитрование ацетофенона нитрующей смесью (азотная кислота d 1.42, серная кислота d 1.84 при 0 °С) приводит к получению *m*-нитроацетофенона. Однако и в этом случае ориентирующее влияние карбонильной группы выражено не столь однозначно: если нитровать ацетофенон дымящей азотной кислотой при $-10 \div -15^\circ\text{C}$, то получается смесь нитроацетофенонов, состоящая из *m*-нитроацетофенона и *o*-нитроацетофенона:



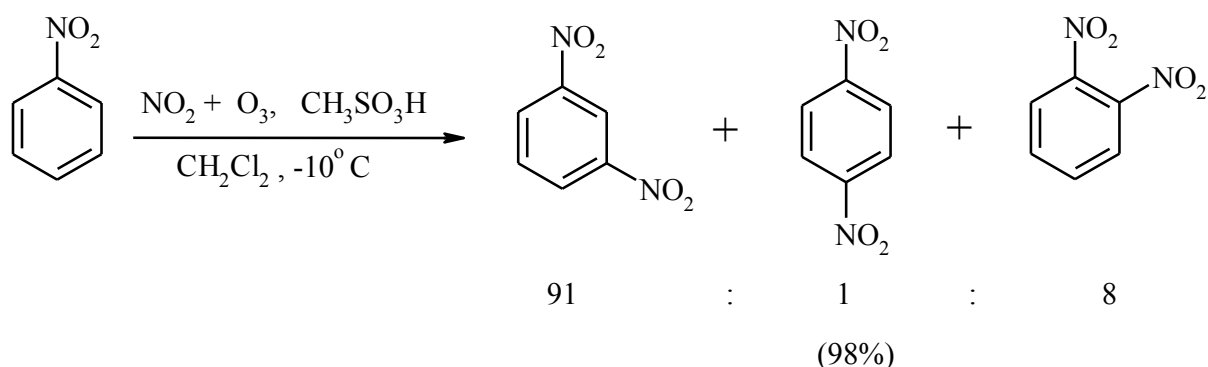
4.10. КИОДАЙ-НИТРОВАНИЕ

Киодай-нитрование обычно осуществляется путем пропускания потока обогащенного озонем кислорода или воздуха через раствор ароматического субстрата в инертном растворителе (дихлорметане,

нитрометане, ацетонитриле) в присутствии избытка диоксида азота при 0 °С и ниже. При этом субстрат быстро нитруется по ароматическому кольцу, образуя соответствующие нитросоединения с высоким выходом:



Данный процесс характеризуется такими уникальными чертами, как протекание в нейтральной среде, высокая тенденция к *орто*-замещению по отношению к ацильной и ациламиногруппе, четким различиям стадий моонитро- и полинитрообразования при последующем нитровании. Добавление катализаторов (солей железа (III), метансульфоокислоты $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, эфира трехфтористого бора $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) часто усиливает способность этой нитрующей системы и приводит к хорошему выходу продуктов полинитрования:

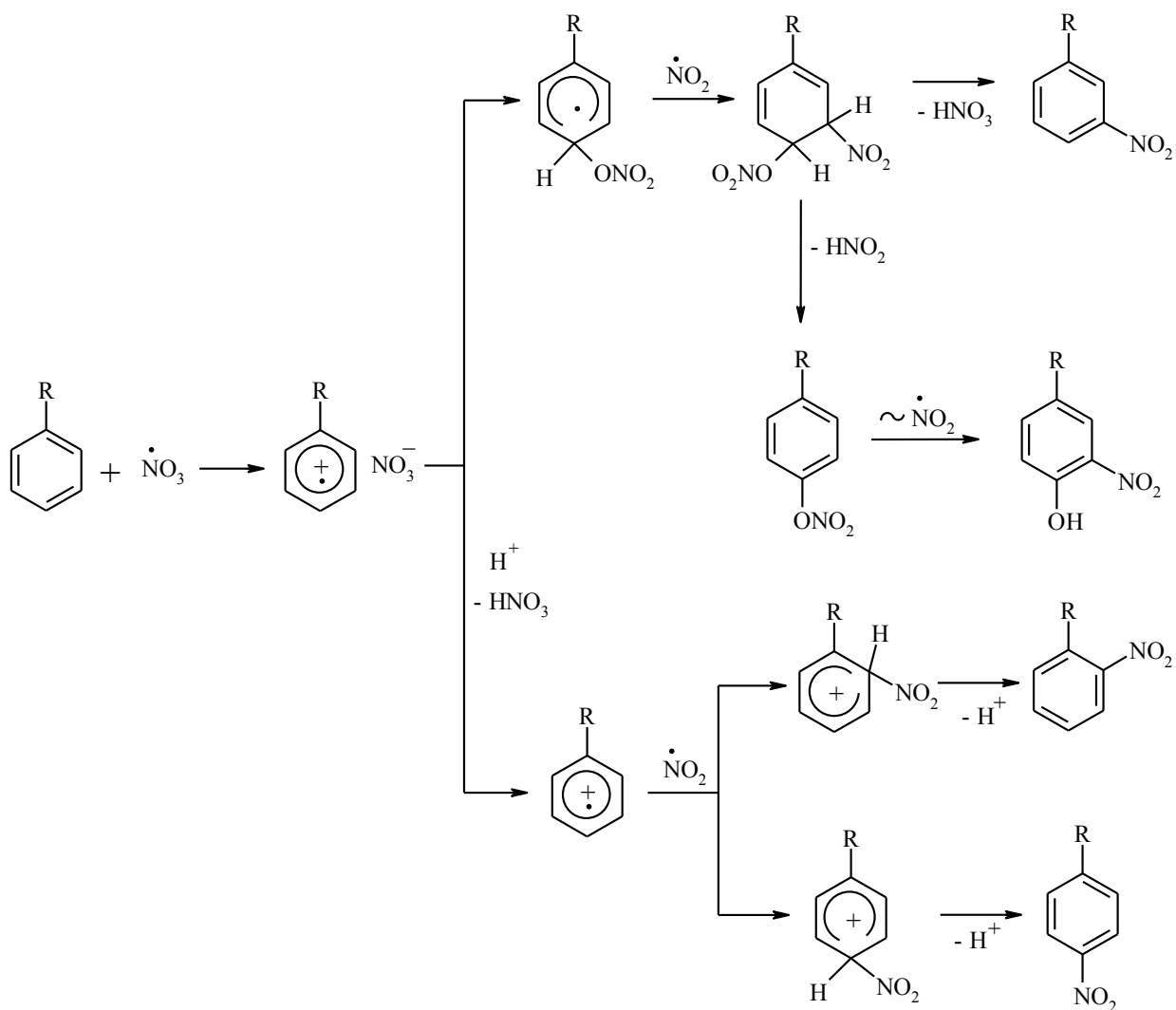
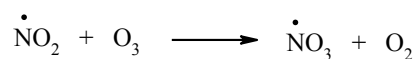


Соотношение продуктов при *киодай*-нитровании часто значительно отличается от нитрования обычной нитрующей смесью (табл. 4.2).

**Соотношения изомеров, образующихся при *киодай*-нитровании
монозамещенных бензолов**

Заместитель в бензольном ядре	Условия нитрования (растворитель, время, тем- пература, катализатор)	Общий выход	Содержание изоме- ров в продукте нитрования, %		
			орто	мета	пара
CH ₃	CH ₂ Cl ₂ . 3 ч, -10°C	99	57	2	41
COCH ₃	CH ₂ Cl ₂ . 4 ч, -10°C	99	52	48	0
COC(CH ₃) ₃	CH ₂ Cl ₂ . 3 ч, -10°C	99	68	18	14
COCH ₂ Cl	CH ₂ Cl ₂ . 4 ч, -10°C	100	44	56	0
CHO	CH ₂ Cl ₂ . 3 ч, -10°C, CH ₃ SO ₃ H	99	32	64	4
COPh	CH ₂ Cl ₂ . 2 ч, -10°C	99	42	36	22
COOH	(CH ₂ Cl) ₂ . 2 ч, 0°C	94	27	72	1
COOCH ₃	(CH ₂ Cl) ₂ . 3 ч, 0°C	88	31	66	3
COCl	CH ₂ Cl ₂ . 3 ч, -10°C	99	1	99	0
CN	CH ₃ NO ₂ . 6 ч, 0°C	85	15	82	5
NHCOCH ₃	CHCl ₃ . 2.5 ч, -10°C	99	81	0	19
OCOCH ₃	CH ₂ Cl ₂ . 2 ч, 0°C	80	60	0	40
CH ₂ CO ₂ CH ₃	CH ₂ Cl ₂ . 3 ч, 0°C	85	88	4	8

Киодай-нитрование протекает по неклассическому электрофильному пути, включающему образование триоксида азота •NO₃ как первоначального электрофила из диоксида азота и озона. Триоксид азота – высокоэлектронодефицитная нейтральная радикальная короткоживущая частица, для генерации которой не требуется кислая среда. •NO₃ окисляет ароматический субстрат с образованием пары катион-радикал – нитрат-анион в качестве интермедиата при замещении в кольцо.

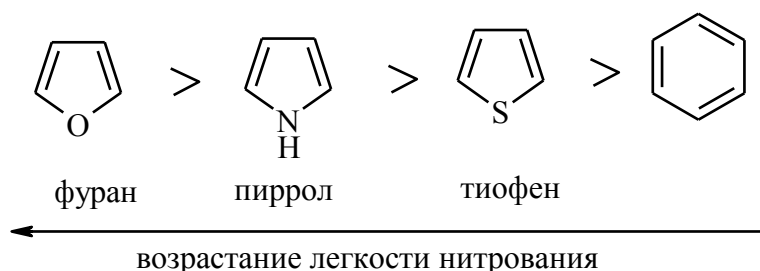


Киодай-нитрование имеет значительный потенциал в химической промышленности, являясь альтернативой осуществлению энергоемкого многоступенчатого процесса получения концентрированной азотной кислоты из низших оксидов азота и уменьшая кислотные стоки.

5. НИТРОВАНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АРОМАТИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

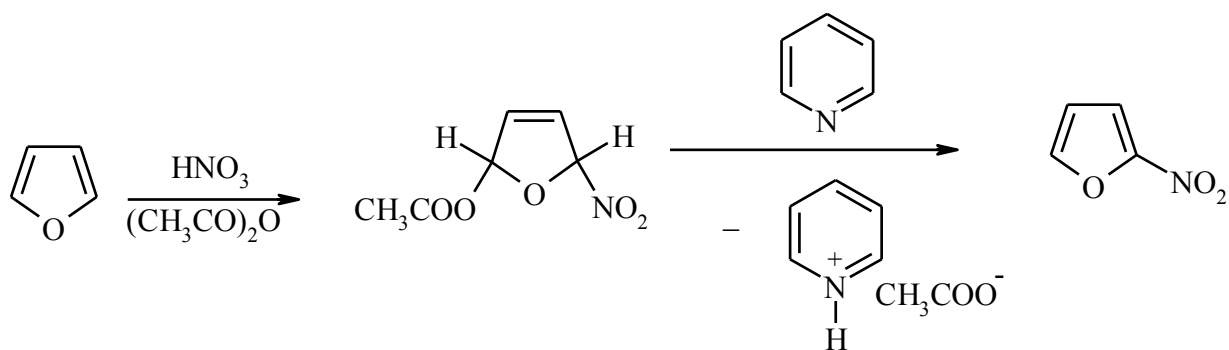
5.1. НИТРОВАНИЕ ПЯТИЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ С ОДНИМ ГЕТЕРОАТОМОМ И ИХ БЕНЗАНАЛОГОВ

Фуран, пиррол и тиофен вступают в реакции электрофильного замещения и, в частности, нитруются с большей легкостью, чем бензол:

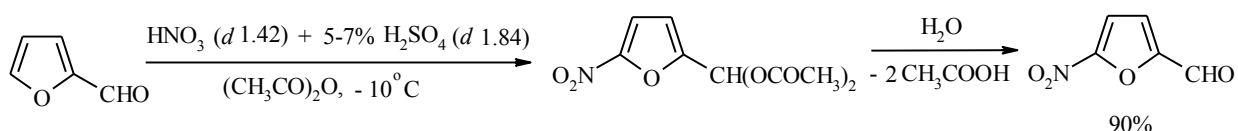


Фуран и пиррол в отличие от тиофена являются «ацидофобными» соединениями, т.е. соединениями, чрезвычайно чувствительными к действию кислот; поэтому нитрование фурана и пиррола азотной кислотой или нитрующей смесью приводит к их полному разрушению, а не к получению нитропроизводных. Нитрование всех этих трех соединений проводят этилнитратом под действием ацетил- и бензоилнитрата в присутствии этилата натрия или совершенно безводной азотной кислотой в уксусной кислоте. Во всех случаях нитрогруппа в первую очередь вступает в α -положение гетероцикла.

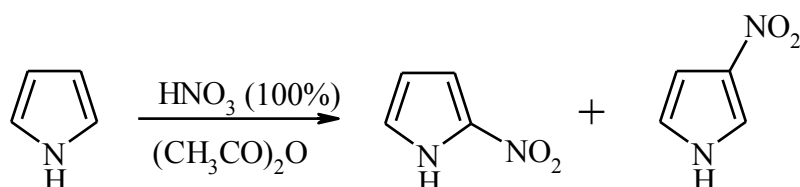
Фуран. Под действием дымящей азотной кислоты в уксусном ангидриде при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ или ацетилнитрата вначале происходит присоединение нитрогруппы и ацетоксигруппы по положениям 2 и 5 ядра фурана с образованием 2-ацетокси-5-нитродигидрофурана, который при действии пиридина легко отщепляет уксусную кислоту, превращаясь в 2-нитрофуран:



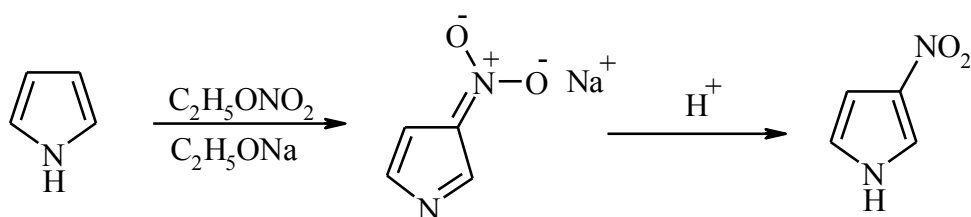
Наличие в ядре фурана, как и пиррола, электроноакцепторных заместителей (CHO, COOH и др.) стабилизирует ядро фурана, и нитрование в этом случае проходит гладко с высоким выходом нитросоединения:



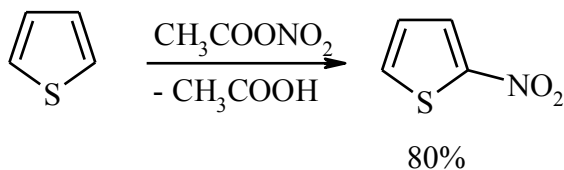
Пиррол. Пиррол еще более чувствителен к действию реагентов кислотного характера, однако при полном отсутствии влаги его можно нитровать азотной кислотой. Так, при действии безводной азотной кислоты в уксусном ангидриде при $-10 \div +5^\circ\text{C}$ образуется 50% 2-нитропиррола и 7% 3-нитропиррола:



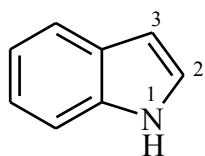
3-Нитропиррол может быть получен при действии на пиррол этилнитрата в присутствии этилата натрия; при этом образуется натриевая соль *аци*-формы 3-нитропиррола, которая при подкислении переходит в 3-нитропиррол:



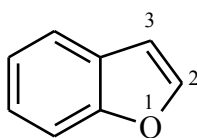
Тиофен. При нитровании тиофена нитрующей смесью (в условиях нитрования бензола) нитрогруппа сразу вступает в положения 2 и 5. в результате чего образуется 2.5-динитроотиофен. 2-Нитроотиофен получается при нитровании ацетил- или бензоилнитратом, смесью дымящей азотной кислоты с уксусной кислотой и уксусным ангидридом, нитратом меди или алюминия в уксусном ангидриде:



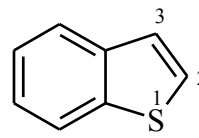
Нитрование бензконденсированных гетероциклов - **индола, бензотиофена и бензофурана** – напоминает нитрование родоначальных гетероциклов, за исключением того, что электрофильное замещение в индоле и бензотиофене направляется преимущественно в положение 3, а в бензофуране – в положение 2.



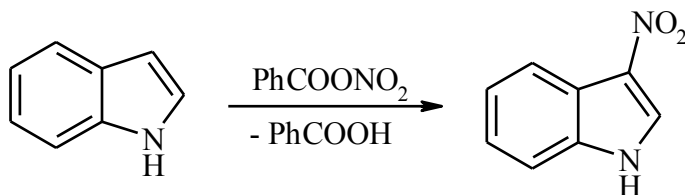
индол



бензофуран



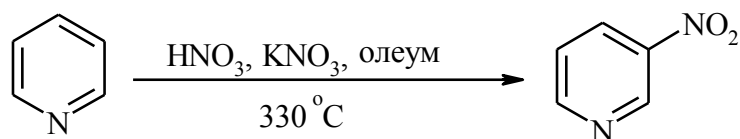
бензотиофен



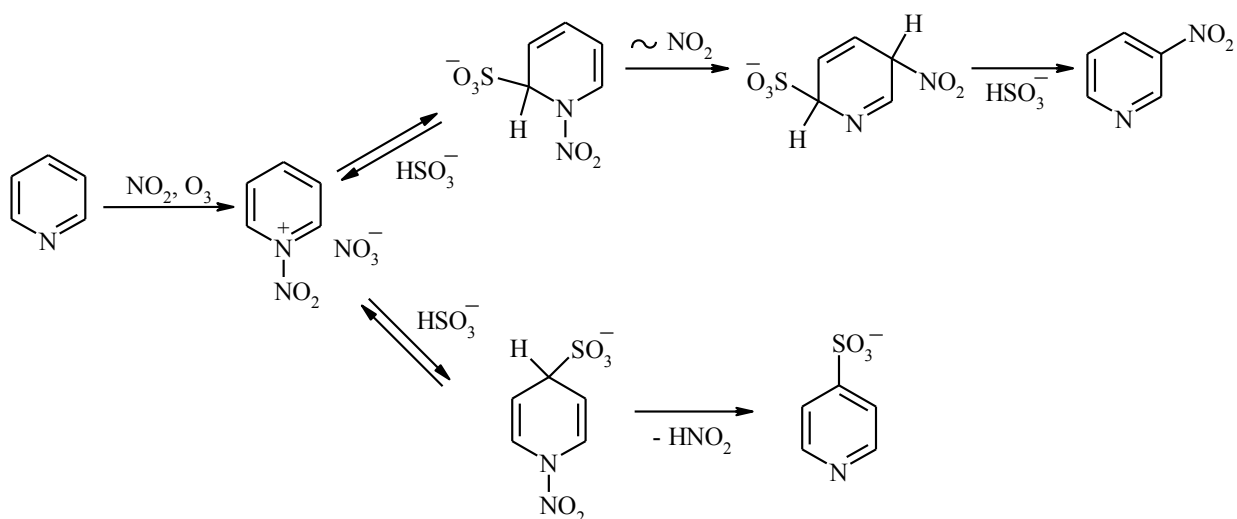
5.2. НИТРОВАНИЕ ПИРИДИНА И ХИНОЛИНА

Нитрование пиридина и хинолина протекает значительно труднее, чем нитрование бензола, и в гораздо более жестких условиях. Нитрогруппа входит в положение 3. Реакцию проводят при 330 °С, причем к раствору пиридина в олеуме (18% SO₃), т.е. к сульфату пиридиния, добавляется по каплям раствор нитрата калия в дымя-

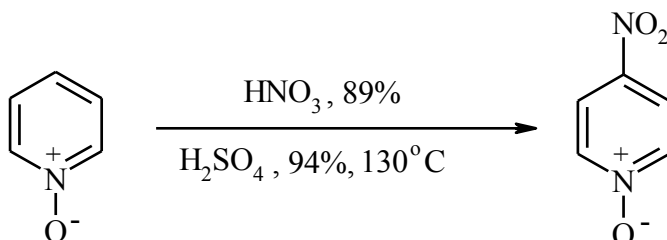
щей азотной кислоте, причем даже в столь жестких условиях выход 3-нитропиридина составляет всего лишь 15%:



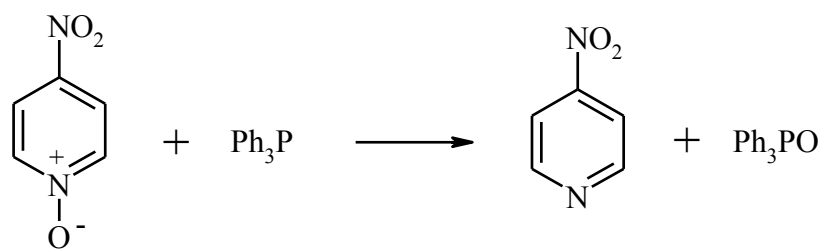
В то же время при действии на пиридин пентаоксида диазота N_2O_5 в жидком диоксиде серы 3-нитропиридин образуется с выходом 68%. Реакция протекает через промежуточное образование соли N-пиридиния. Кроме того, генерируемый в дихлорметане *in situ* из пиридина, диоксида азота и озона нитрат N-нитропиридиния при последующей обработке водным раствором гидросульфита натрия NaHSO_3 дает 3-нитропиридин с выходом 64%; в качестве побочного продукта образуется пиридин-4-сульфонат натрия:



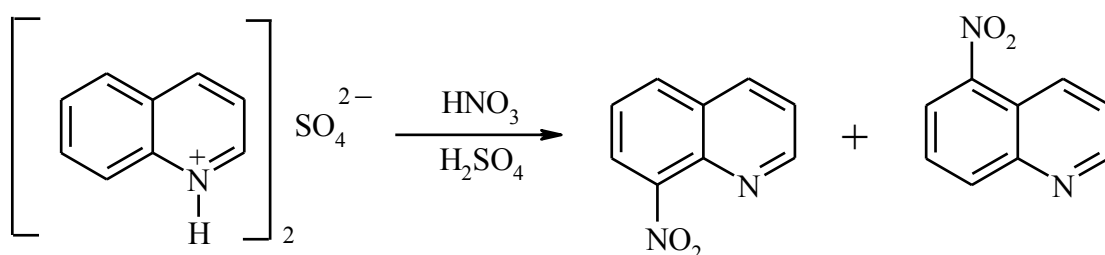
В отличие от пиридина, N-окись пиридина нитруется значительно легче, при этом образуется в основном 4-нитросоединение:



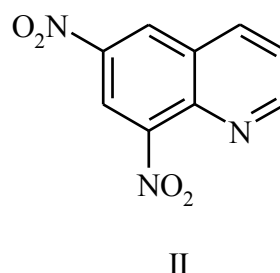
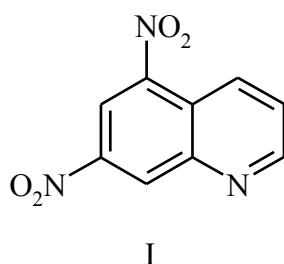
Последующая обработка N-оксида трифенилфосфином приводит к образованию 4-нитропиридина:



При нитровании хинолина нитрующей смесью нитрогруппа вступает в бензольное ядро, и в сравнимых количествах образуются 5-нитро- и 8-нитрохинолины. Реакцию ведут, прибавляя сульфат хинолиния к смеси дымящей азотной кислоты и олеума, и оставляют затем реакционную смесь стоять в течение 24 ч:

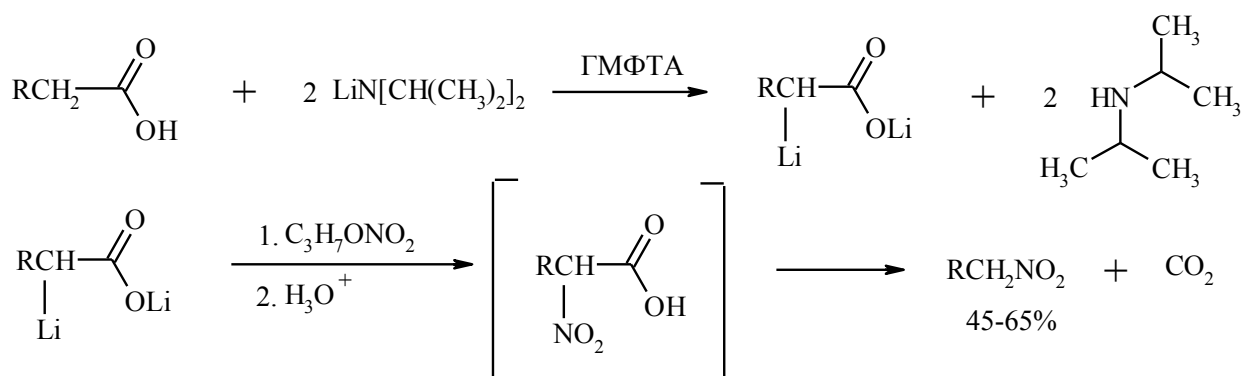


Дальнейшее нитрование протекает в более жестких условиях, причем нитрогруппа вступает в *м*-положение к уже имеющейся нитрогруппе, т.е. образуется 5,7-динитрохинолин (I) и, соответственно, 6,8-динитрохинолин (II):



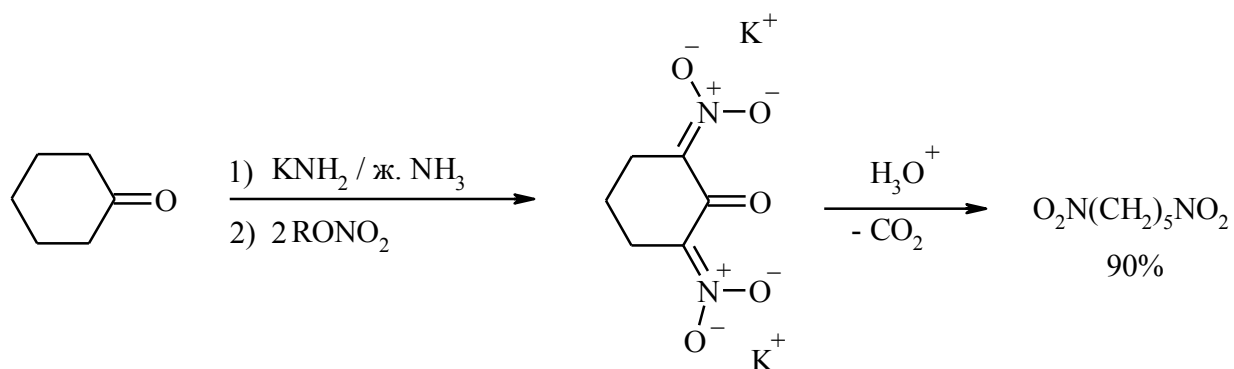
6. НИТРОВАНИЕ КАРБАНИОНОВ

Одним из современных общих методов получения нитроалканов является нитрование дианионов карбоновых кислот под действием алкилнитратов с одновременным декарбоксилированием промежуточно образующейся α -нитрозамещенной карбоновой кислоты:

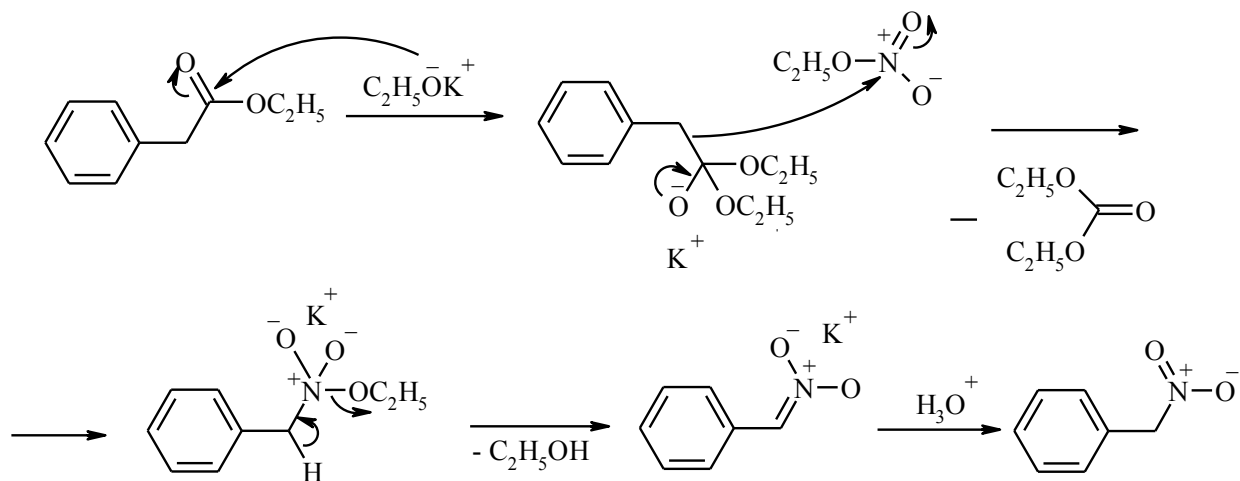


Исходные дианионы часто генерируют под действием диизопропиламида лития в среде гексаметилфосфортриамида (ГМФТА).

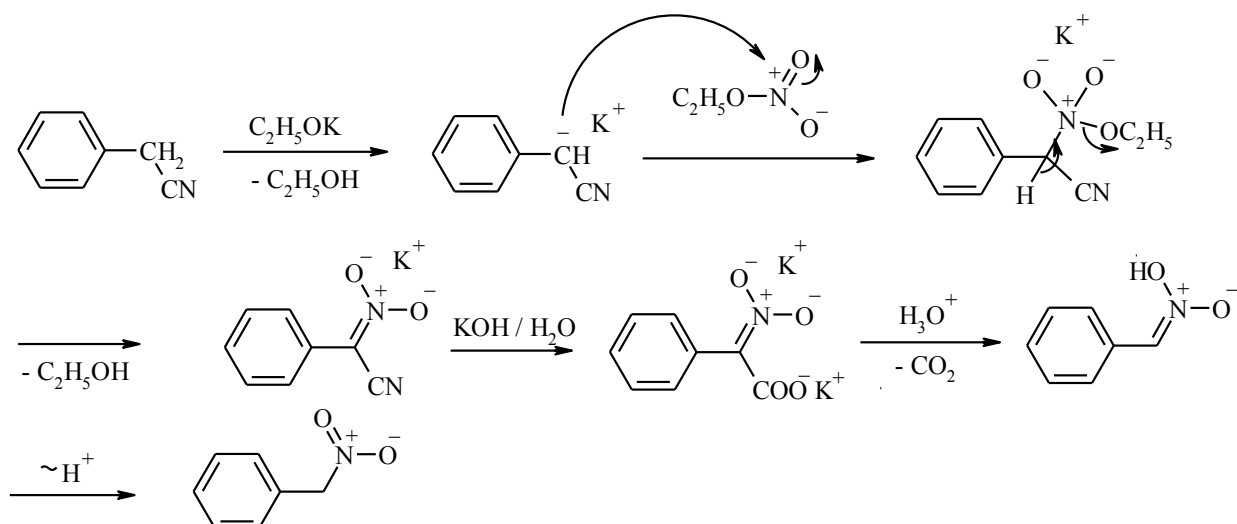
Нитрование карбанионов с помощью алкилнитратов широко используется и для получения α,ω -динитроалканов. С этой целью енолят-анионы циклических кетонов обрабатывают двумя молями алкилнитрата. Раскрытие цикла с последующим декарбоксилированием приводит к α,ω -динитроалкану:



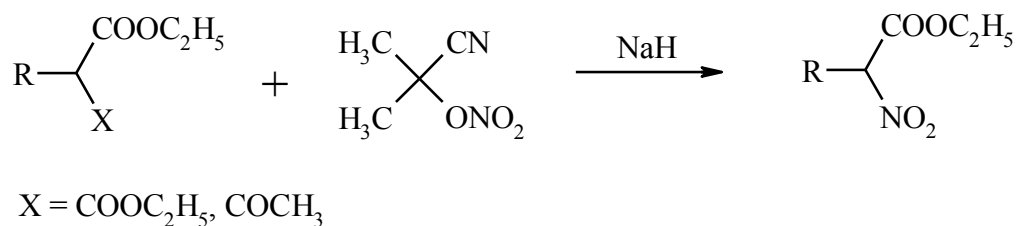
Аналогично протекает нитрование енолят-ионов сложных эфиров



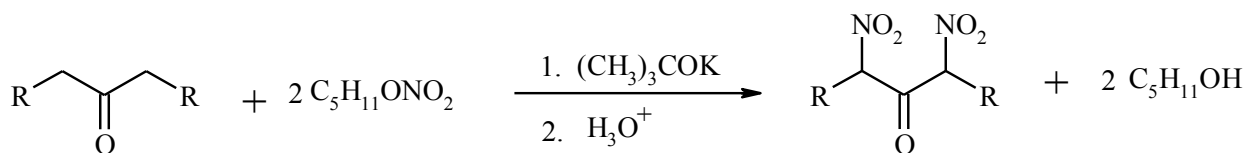
и бензилцианида:



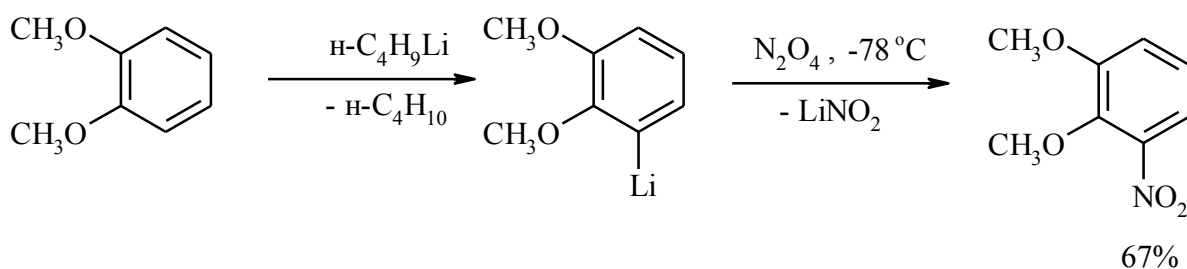
Алкилмалоновые эфиры, эфиры ацетоуксусной и алкилацетоуксусной кислот при действии нитрата ацетонциангидрина в ТГФ в присутствии избытка гидроксида натрия превращаются в эфиры 2-нитрокарбоновых кислот:

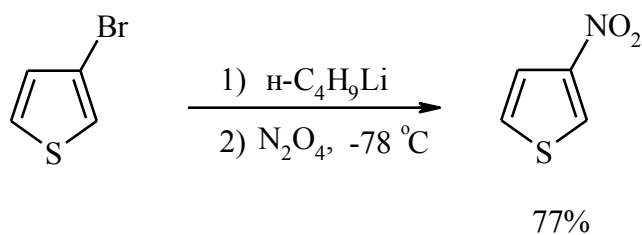


Нитрование алифатических кетонов амилнитратом в присутствии *трет*-бутилата калия позволяет вводить в молекулу две нитрогруппы:



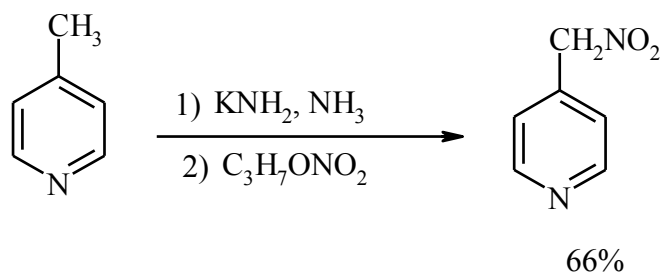
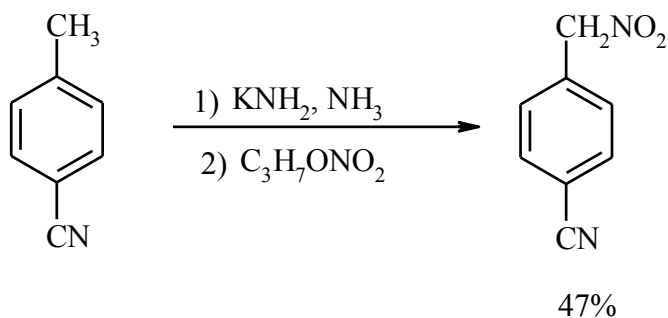
Через промежуточное образование металлоорганических соединений можно провести нитрование и ряда ароматических субстратов (особенно при наличии достаточно кислых атомов водорода):



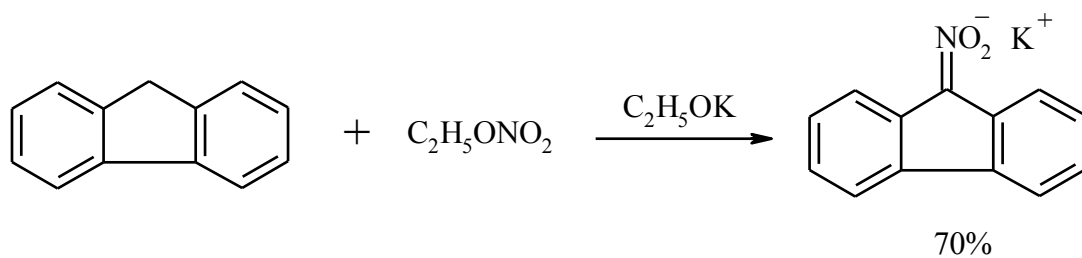


Считается, что тетраоксид диазота окисляет промежуточно образующийся из литийорганического соединения карбанион в радикал, и далее происходит рекомбинация углеводородного радикала и диоксида азота.

Нитрование ароматических соединений в боковую цепь можно провести при условии наличия в *орто*- или *пара*-положении электроноакцепторных групп. Процесс проводят действием алкилнитратов в присутствии амида калия KNH_2 в жидком аммиаке:



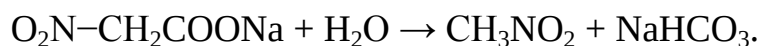
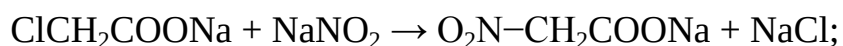
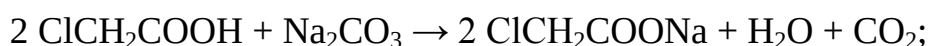
Аналогичным образом можно провести нитрование флуорена:



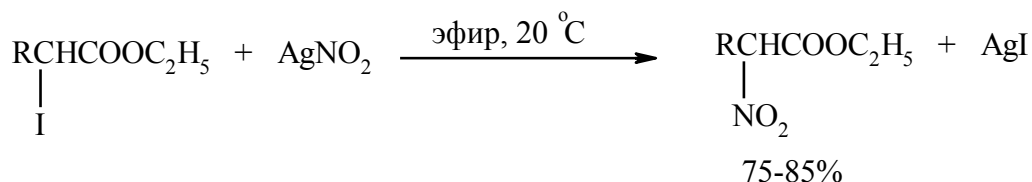
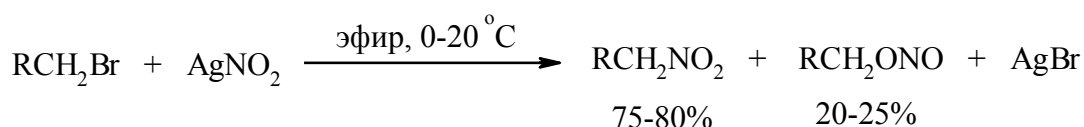
7. КОСВЕННЫЕ МЕТОДЫ НИТРОВАНИЯ

7.1. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ГАЛОГЕНА НА НИТРОГРУППУ

Нитроалканы также можно получить из α -галогенкарбоновых кислот, которые при действии NaNO_2 образуют α -нитрокислоты, легко подвергающиеся декарбоксилированию в щелочной среде с образованием нитроалканов (*реакция Кольбе*):



При действии нитрита серебра на первичные или вторичные алкилбромиды или алкилиодиды в диэтиловом эфире, бензоле, гексане или без растворителя при 0-20 °C образуются смеси нитроалкана и алкилнитрита (*реакция Мейера*):



При температуре выше 80 °C нитрит серебра разлагается с образованием AgNO_3 :

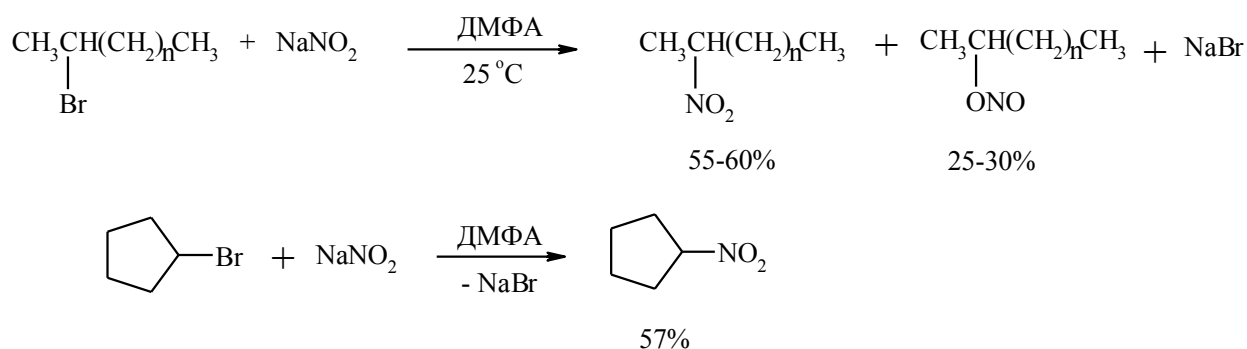


Нитрат серебра реагирует с алкилгалогенидом с образованием алкилнитрата, который обычно не удается отделить от нитроалкана фракционной перегонкой.

Соотношение продуктов N- и O-алкилирования (нитроалкан/алкилнитрит) в условиях реакции Мейера решающим образом зависит от природы алкильной группы в алкилгалогениде. Выход первичных нитроалканов достигает 75-85%, однако резко снижается до

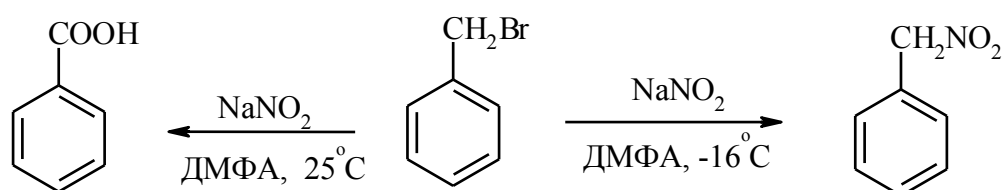
15-18% для вторичных и 5% – для третичных нитроалканов (образуются в основном алкилнитриты). Следует отметить, что алкилхлориды, алкилсульфонаты и диалкилсульфаты не реагируют с AgNO_2 .

Модифицированный вариант данной реакции заключается в алкилировании нитритов щелочных металлов первичными или вторичными алкилгалогенидами, а также эфирами сульфокислот в апротонных диполярных растворителях (ДМФА, ДМСО) (*метод Корнблума*). Чтобы предотвратить последующее нитрозирование нитроалкана параллельно образующимся алкилнитритом, в реакционную смесь вводят мочевины или многоатомные фенолы (резорцин, флороглюцин). Выход первичных галогеналканов по этому методу не превышает 60%, т.е. ниже, чем при алкилировании нитрита серебра. Однако вторичные нитроалканы следует получать алкилированием нитрита натрия в ДМФА:

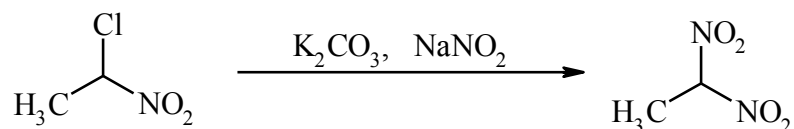


Третичные алкилгалогениды подвергаются элиминированию под действием нитрит-иона и не образуют нитросоединений. Эфиры α -галогенкарбоновых кислот гладко превращаются в эфиры α -нитрозамещенных кислот с выходом 60-80% при взаимодействии с нитритом натрия в ДМФА или ДМСО.

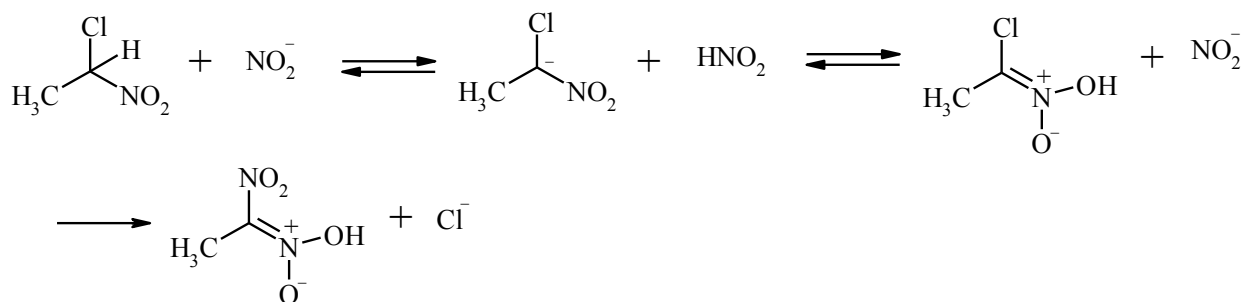
Нитросоединения из бензилгалогенидов получают при пониженной температуре, так как в противном случае в реакционной смеси преобладают продукты окисления:



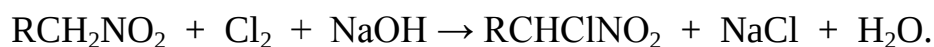
При действии на α -галогеннитроалканы NaNO_2 или KNO_2 в щелочной среде образуются геминальные динитросоединения (**реакция Тер Меера**):



Механизм реакции можно представить следующим образом:

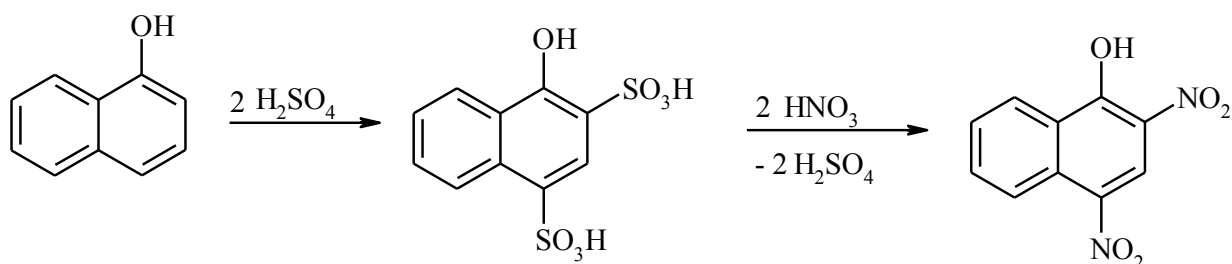
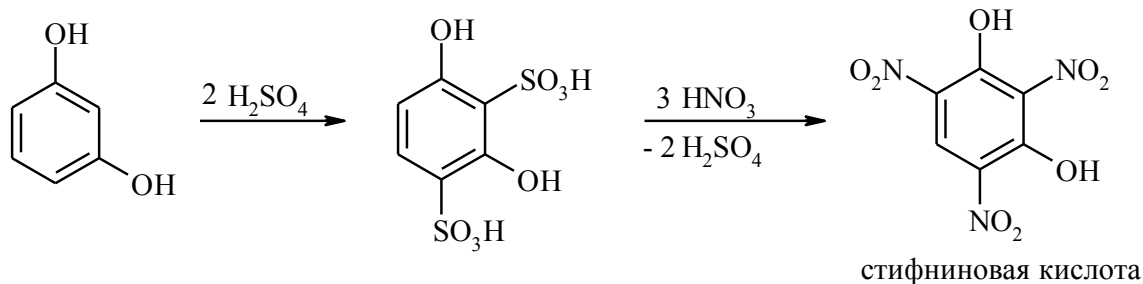


Исходные α -галогеннитроалканы получают по реакции Ифф-ланда или галогенированием нитроалканов в щелочной среде при пониженной температуре:

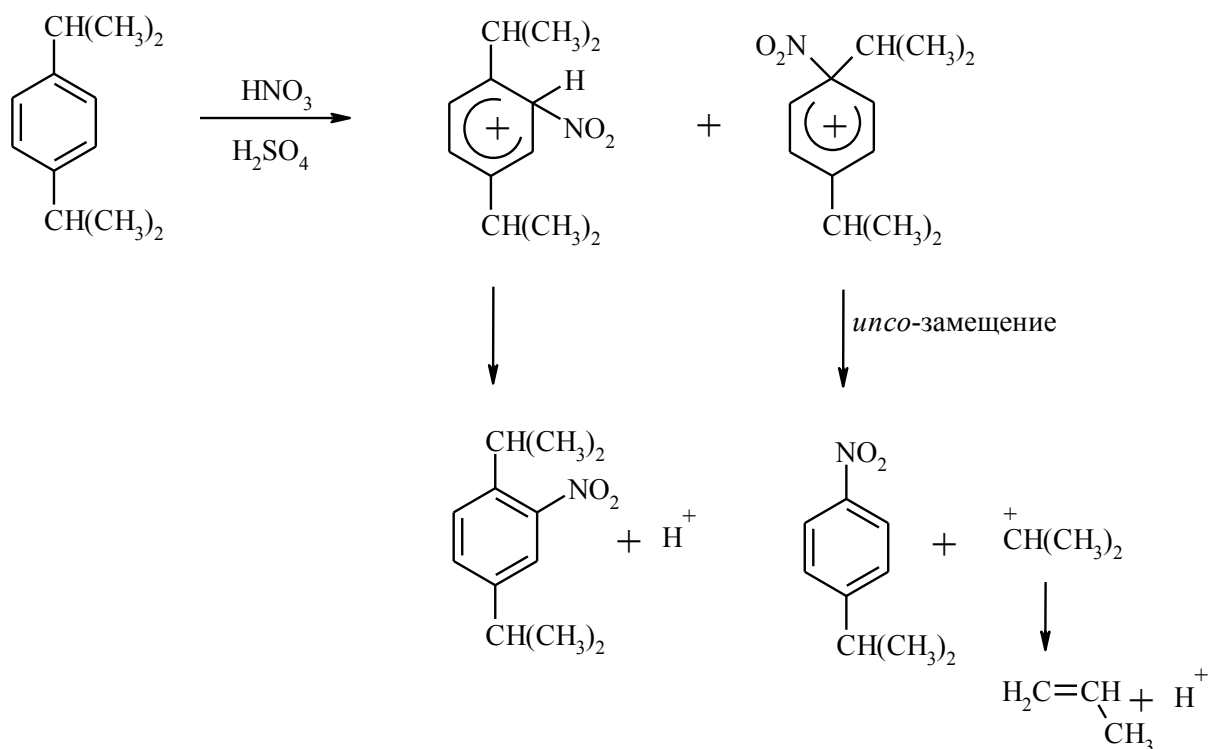


7.2. ИПСО-ЗАМЕЩЕНИЕ

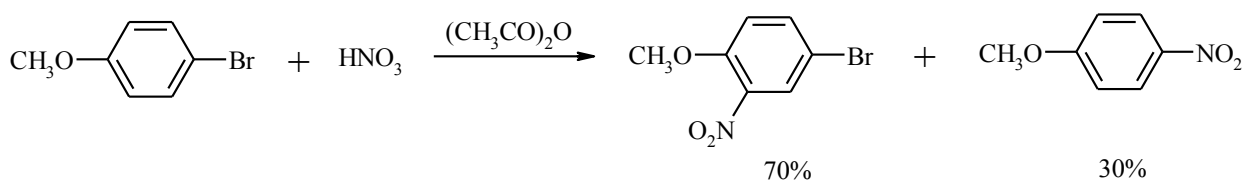
Термин «*ipso*» обозначает атаку или замещение в положение, несущее заместитель, отличный от водорода в молекуле ароматического соединения. Так, например, сульфогруппа, связанная с ароматическим ядром, во многих случаях при действии азотной кислоты или нитрующей смеси легко замещается на нитрогруппу, что используется в органическом синтезе при получении пикриновой и стифниновой кислот, 2,4-динитро-1-нафтола и др.:



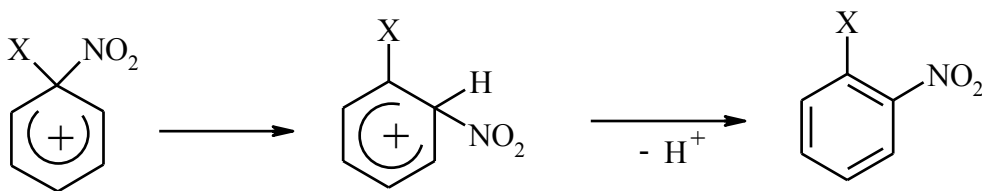
Ипсо-замещение часто наблюдается при нитровании ди- и полиалкилбензолов, а также галоген- и алкоксиалкилбензолов с несогласованной ориентацией заместителей, содержащих в *пара*- или *орто*-положении разветвленные алкильные группы. При этом вторичные или третичные алкильные группы отщепляются в виде карбокатионов, которые стабилизируются, теряя протон:



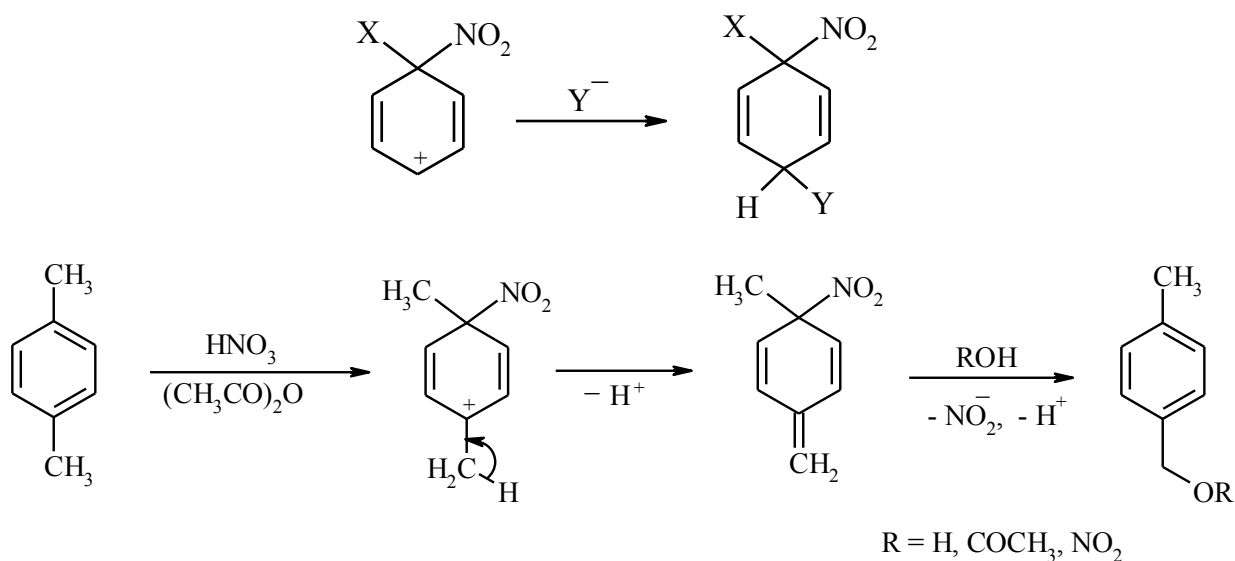
Известны примеры *ипсо*-замещения формильной группы, атомов брома и иода, но не хлора или фтора, так как сама нитрогруппа является лучшей уходящей группой по сравнению с фтором или хлором:



Следует отметить, что *ипсо*-атака совсем не обязательно приводит к *ипсо*-замещению, поскольку *ипсо*- σ -комплекс может перегруппировываться в обычно более стабильный «нормальный» σ -комплекс, депротонирование которого приводит к ожидаемому продукту нитрования. Зачастую трудно определить, какая доля *орто*-продукта образуется по пути 1,2-миграции, а какая – вследствие прямой атаки NO_2^+ в *орто*-положение.

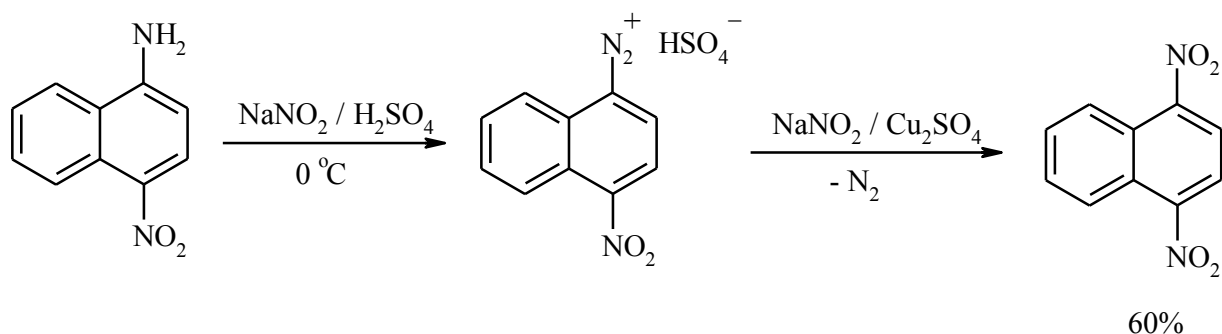


Иногда σ -комплекс стабилизируется не за счет отщепления группы X^+ , а за счет присоединения нуклеофила или отщепления протона из алкильной группы с образованием производных циклогексадиена, которые обычно неустойчивы и подвергаются дальнейшим превращениям:

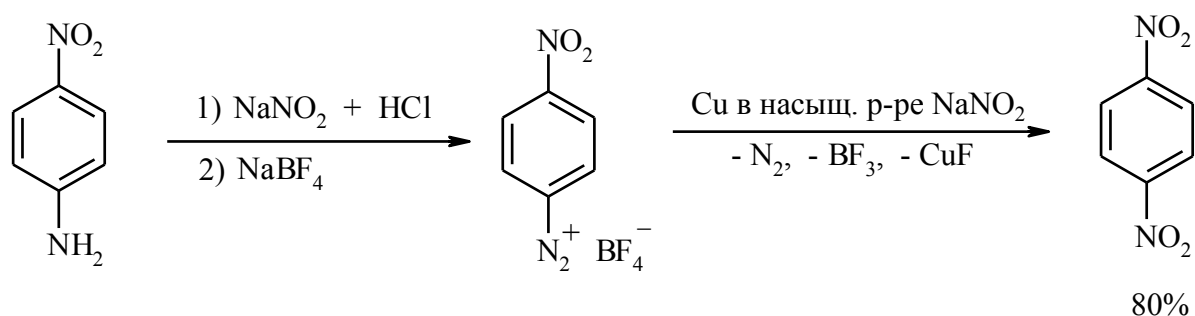


7.3. СИНТЕЗ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ ИЗ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ

Данный способ обычно используется тогда, когда прямым нитрованием необходимое нитросоединение получить не удастся, например, при синтезе 2-нитронафталина, 1,4-динитробензола и др. Замена диазогруппы на нитрогруппу проводится в присутствии металлической меди или соединений меди (I) (Cu_2O , Cu_2SO_4):

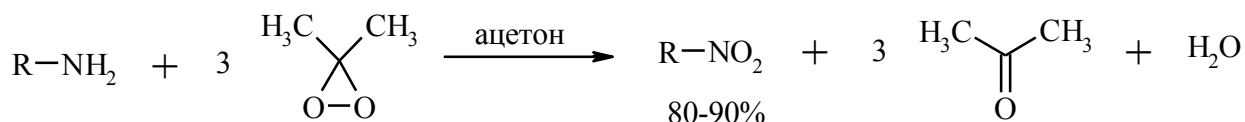
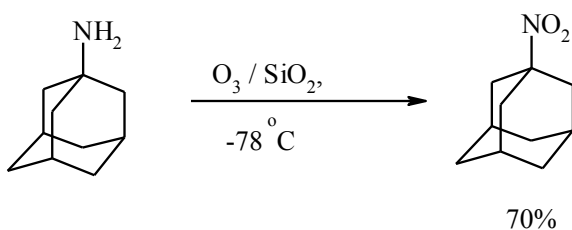
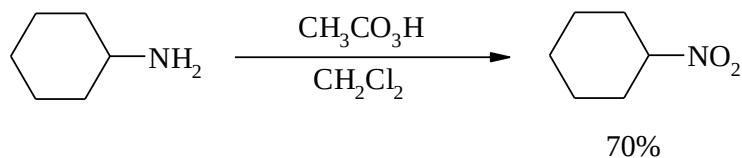
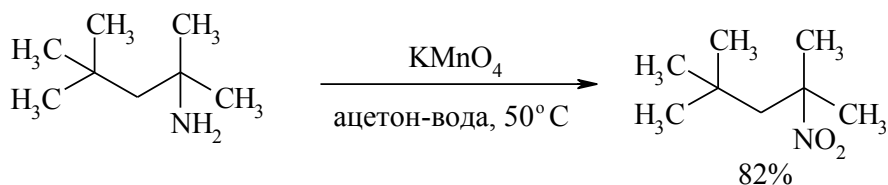
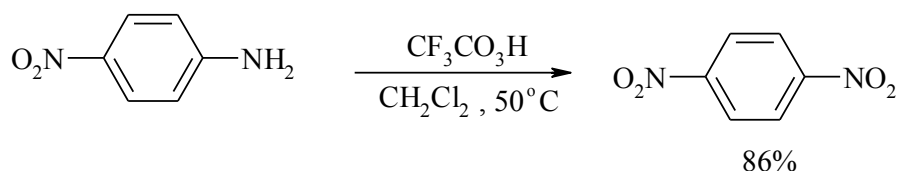


Этот метод дает особенно хорошие результаты при замене диазогруппы в тетрафторборатах и гексафторфосфатах арилдиазония:

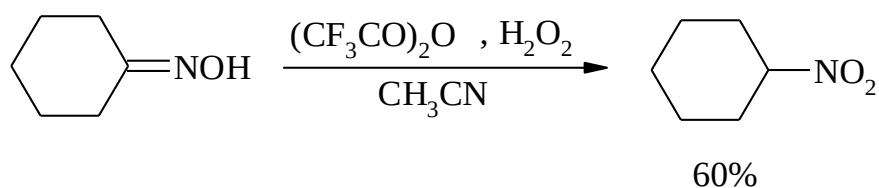


7.4. ОКИСЛЕНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

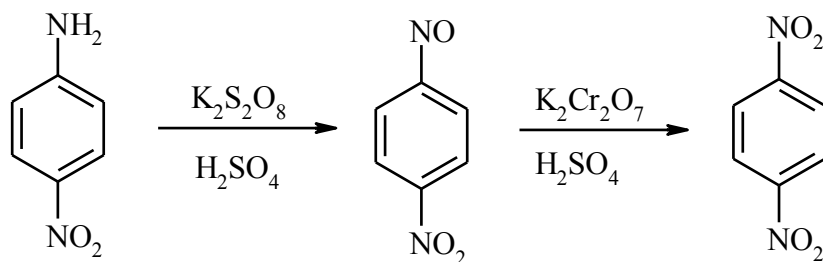
Первичные амины, в которых аминогруппа соединена с третичным атомом углерода, с высоким выходом окисляются в нитросоединения перманганатом калия. Первичные амины, содержащие первичные, вторичные или третичные алкильные радикалы, окисляются до нитросоединений сухим озоном, а также различными перкислотами и оксоном ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$):



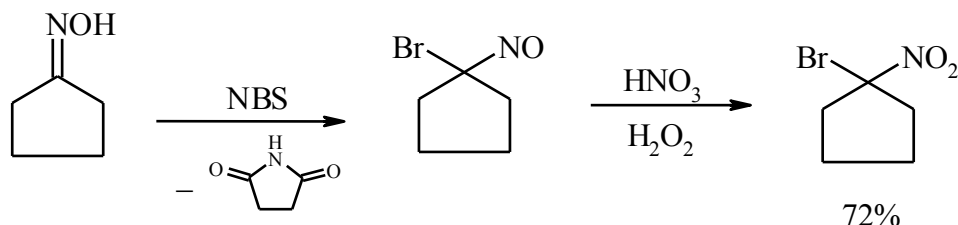
Окисление нитрозосоединений и оксимов под действием надкислот, а также пербората натрия NaBO_3 или комплекса пероксида водорода с мочевиной в трифторуксусном ангидриде, приводит к нитросоединениям:



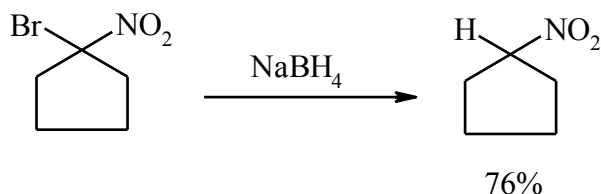
Первичные ароматические амины под действием кислоты Каро H_2SO_5 , получаемой обычно *in situ* из персульфата калия и концентрированной серной кислоты, превращаются в нитрозосоединения, дальнейшее окисление которых приводит к нитросоединениям:



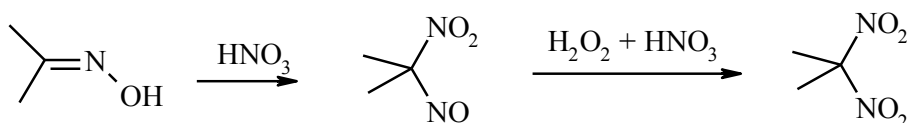
При действии N-бромсукцинимиды (NBS) на оксимы образуются геминальные бромнитрозосоединения (*реакция Иффланда*), которые далее могут быть окислены в бромнитросоединения под действием водного раствора гипохлорита, озона, смесью HNO_3 и H_2O_2 и др.:



Бромнитросоединение может быть восстановлено боргидридом натрия:

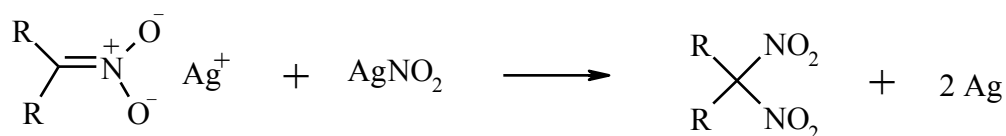


Возможно окисление оксимов в геминальные динитросоединения:



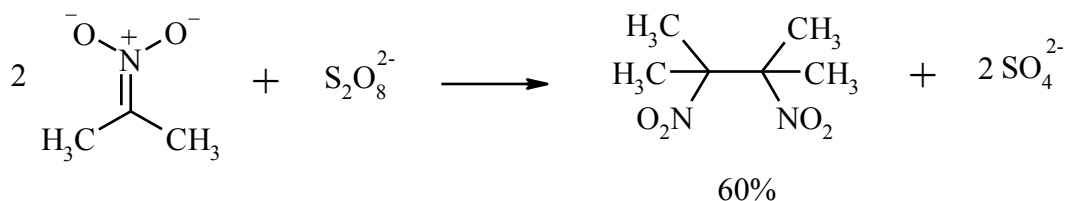
Данный процесс можно осуществить в одну стадию при действии на оксимы N_2O_4 .

гем-Динитросоединения образуются в результате окислительного нитрования первичных или вторичных нитроалканов нитритом серебра и нитритами щелочных металлов в щелочной или нейтральной среде (*реакция Каплана-Шехтера*):

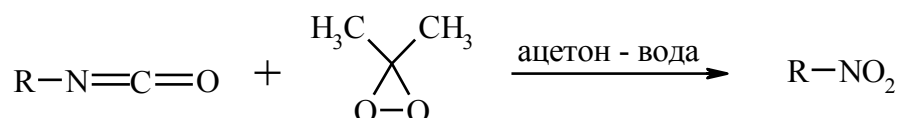


В данную реакцию не вступают нитросоединения с электроноакцепторной группой в α -положении к углероду, несущему нитрогруппу.

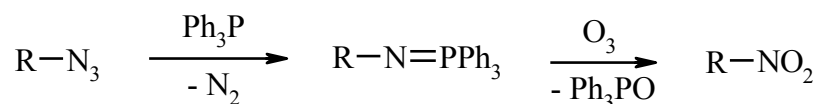
При действии персульфатов на соли первичных и вторичных нитроалканов образуются вицинальные динитроалканы:



Под действием диметилдиоксирана изоцианаты окисляются в нитросоединения:

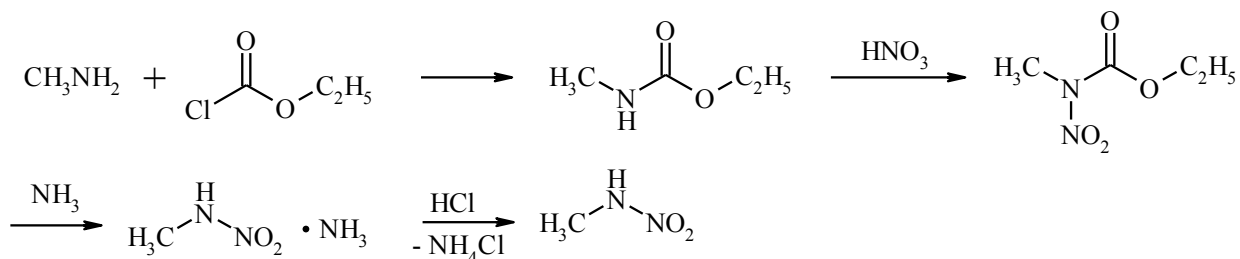


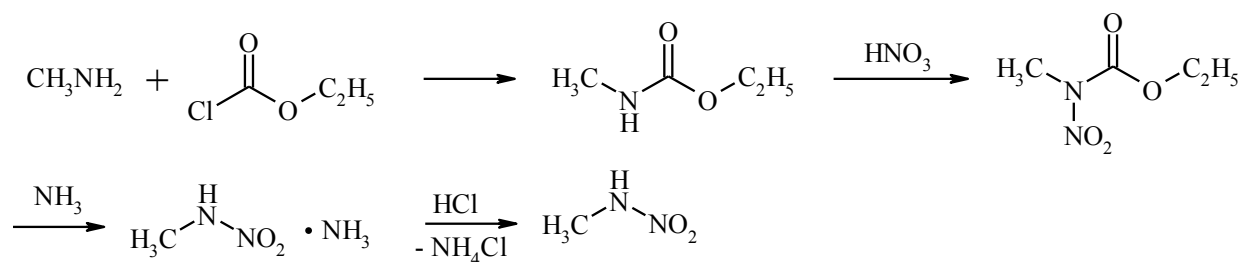
Азиды через стадию образования фосфинимина также могут быть окислены в нитросоединения:



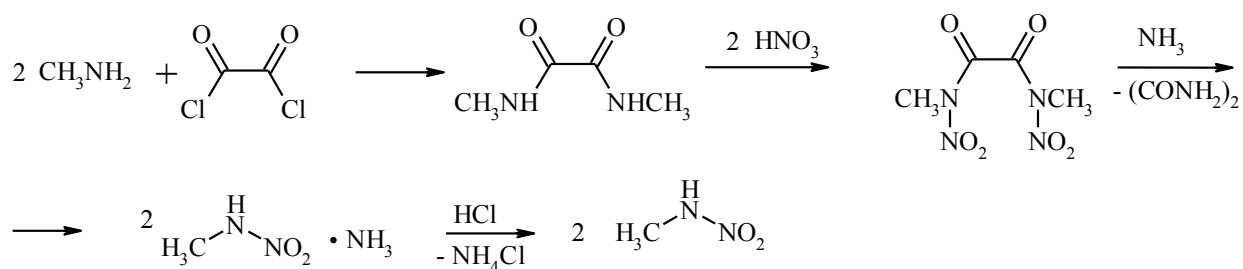
8. N-НИТРОВАНИЕ

Прямое нитрование аминов, протекающее как обычная реакция с участием иона нитрония, редко оказывается успешным из-за разложения нитраминов под действием концентрированных кислот, хотя некоторые малоосновные первичные и вторичные амины могут образовывать нитроамин. Для получения первичных алифатических нитраминов широкое применение нашел подход, основанный на снижении основности аминогруппы введением легко удаляемой ацильной защиты. Наиболее часто используют метод, включающий промежуточное образование уретана:

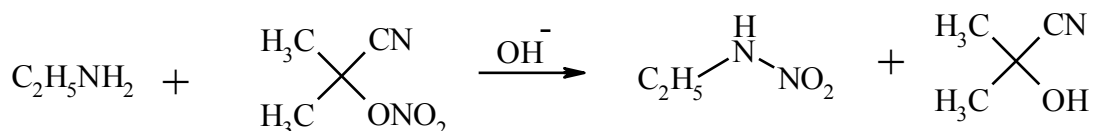




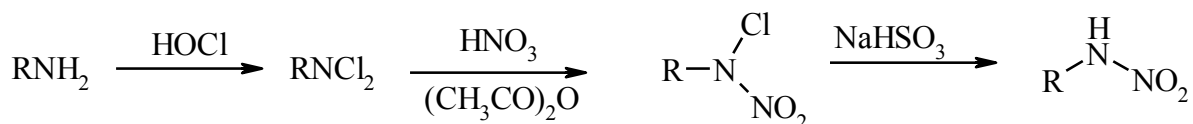
или оксалиламида:



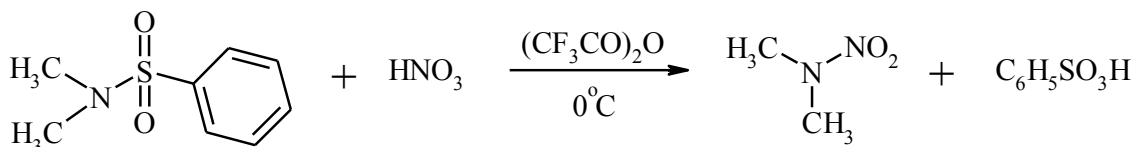
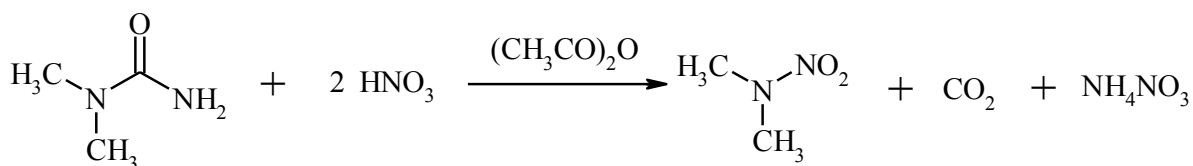
Кроме того, первичные нитрамины можно получить нитрованием первичных аминов нитратом ацетонциангидрина в щелочной среде:



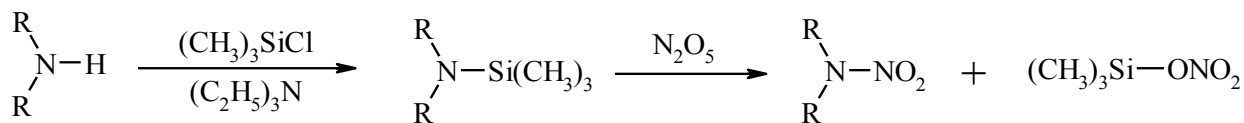
Нитрование N,N-дихлораминов в избытке уксусного ангидрида приводит к N-хлорнитраминам, которые можно восстановить до первичных нитраминов:



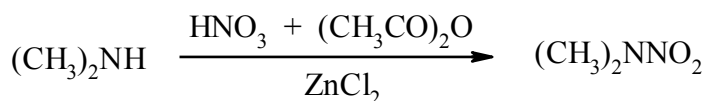
Для получения вторичных нитраминов в качестве исходных веществ можно использовать N,N-дизамещенные амиды или сульфонамиды:



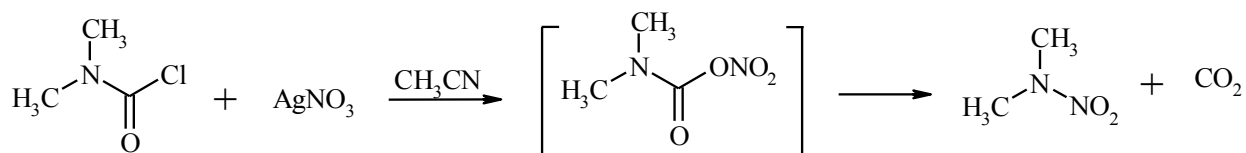
Вторичные амины с высокими выходами превращаются в нитраминаы через стадию промежуточного образования силиламинов:



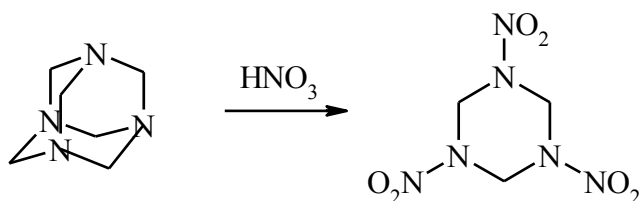
Реакция аминов с N_2O_5 в CCl_4 или эфире при температурах от -30°C до 0°C или с N_2O_4 при -80°C , а также со смесью азотной кислоты, уксусного ангидрида и хлоридов – прямой путь получения вторичных (но не первичных) нитраминаов:



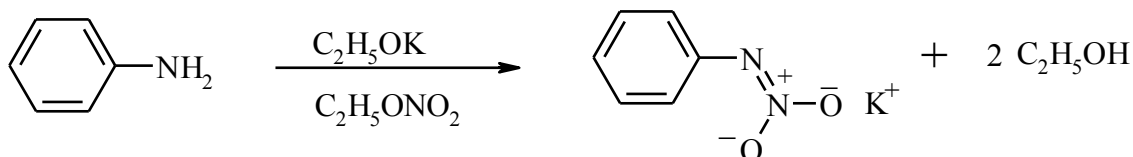
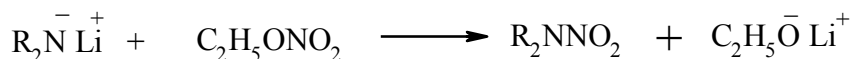
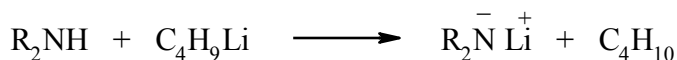
Вторичные нитраминаы также можно получить при реакции диалкилкарбамоилхлоридов с нитратом серебра:



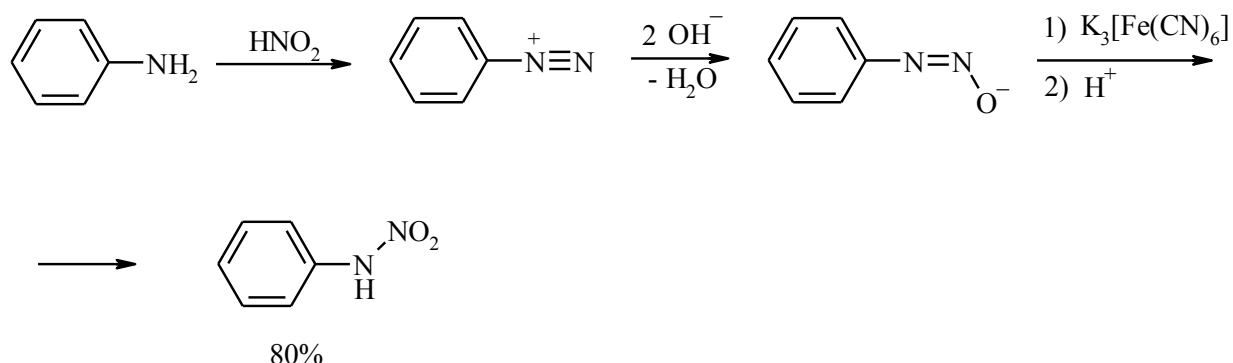
При нитровании уротропина получают мощное бризантное взрывчатое вещество – гексоген:



Нитрование первичных и вторичных алифатических аминов, а также первичных ароматических аминов можно осуществить под действием алкилнитратов или нитрата ацетонциангидрина в присутствии оснований (алкоголятов, бутиллития, амида натрия) (*реакция Анджели*):

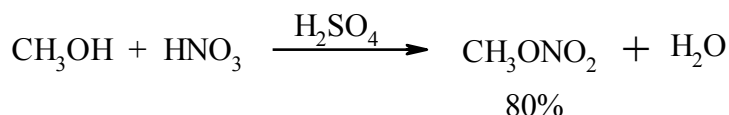


Кроме того, первичные ароматические нитрамины получают окислением арилдиазотатов гексацианоферратом калия:

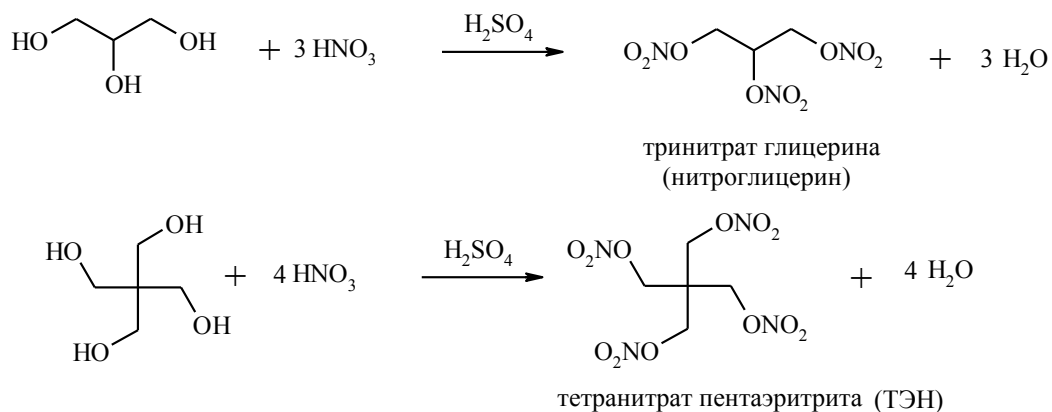


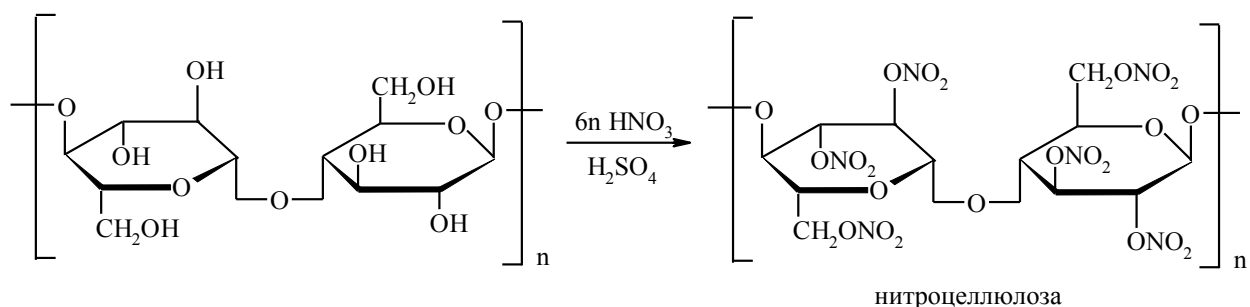
9. О-НИТРОВАНИЕ

Общим методом получения алкилнитратов служит этерификация спиртов под действием дымящей азотной кислоты либо ее смеси с уксусным ангидридом или серной кислотой. Процесс проводят при пониженной температуре (0-10 °С) для предотвращения окисления спиртов, и в реакционную массу обычно добавляют мочевины, чтобы свести к минимуму образование азотистой кислоты:

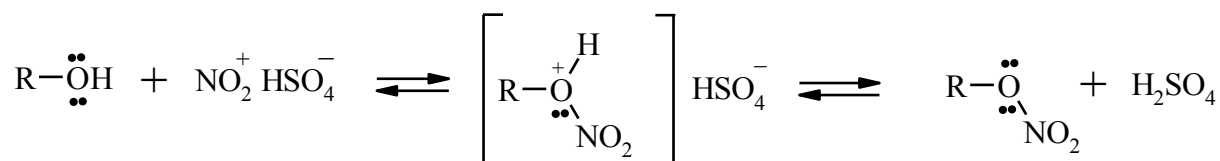


Аналогичным образом получают нитраты из многоатомных спиртов, которые широко используются в качестве взрывчатых веществ:

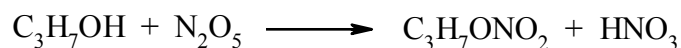
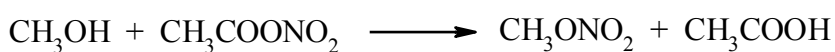
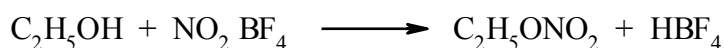




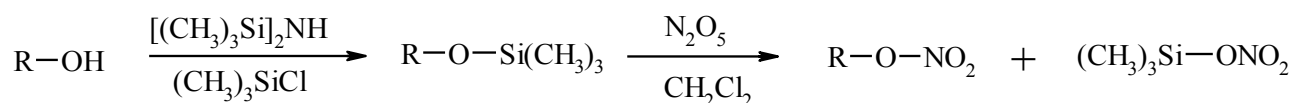
Механизм образования нитратов включает О-нитрование ионом нитрония:



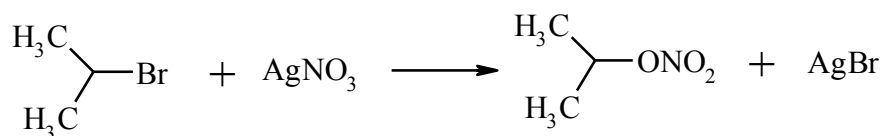
Алкилнитраты могут также образовываться при алкоголизе тетрафторбората нитрония, ацилнитратов либо N_2O_5 :



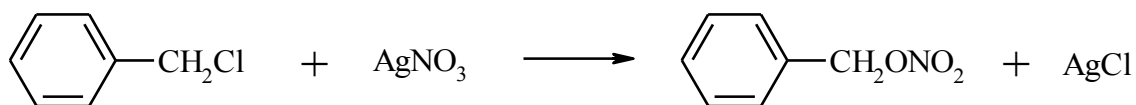
Под действием пентаоксида азота О-триалкилсилильные производные спиртов превращаются с высокими выходами в соответствующие нитраты:



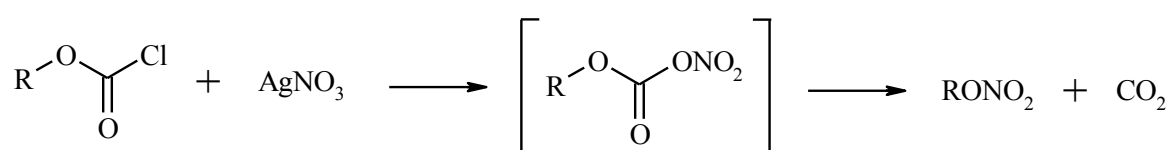
Алкилнитраты можно получить при взаимодействии алкилгалогенидов с нитратом серебра. Для получения первичных и вторичных нитратов лучше использовать алкилбромиды и алкилиодиды:



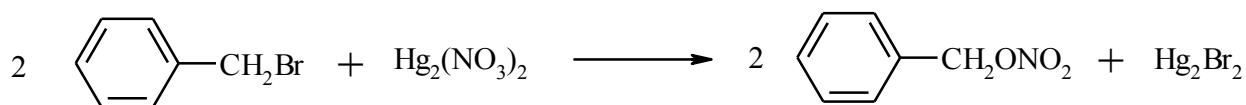
В случае третичных галогенидов и галогенидов аллильного и бензильного типов можно применять и алкилхлориды:



При взаимодействии алкилхлорформиатов с нитратом серебра в пиридине образуются алкилнитраты. Реакция протекает через стадию образования смешанного ангидрида, который разлагается уже при комнатной температуре:

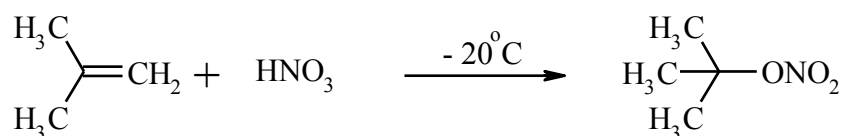


В мягких условиях с хорошими выходами можно получить нитраты с аллильными, бензильными, первичными и вторичными алкильными радикалами при реакции соответствующих бромидов с нитратом ртути (I) в 1,2-диметоксиэтаноле:

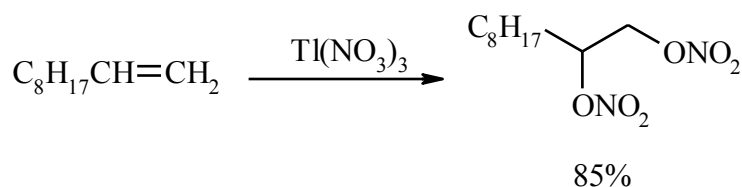


Алкилбромиды и алкилиодиды удастся превратить в нитраты действием 98%-ной азотной кислоты или азотной кислоты и уксусного ангидрида.

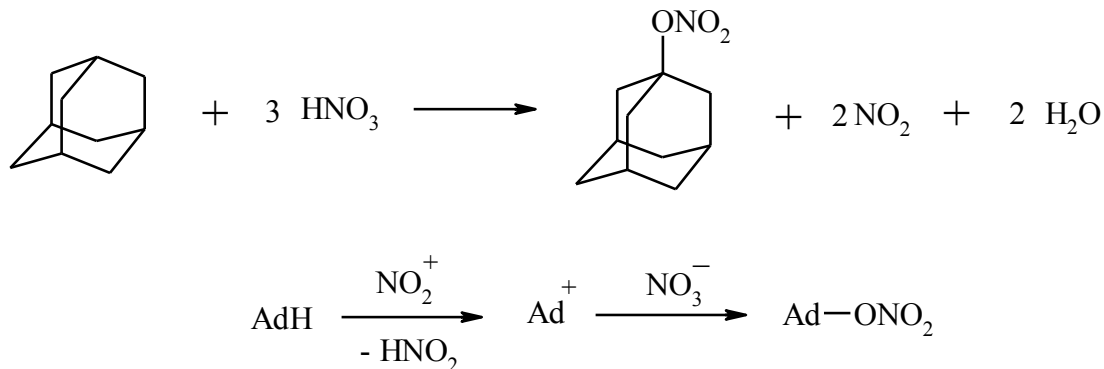
Азотная кислота, а также нитраты бромония BrNO_3 и иодония INO_3 могут присоединяться к некоторым алкенам с образованием нитратов:



При окислении алкенов и циклопропанов нитратом таллия (III) в пентане при 20 °C образуются 1,2- и 1,3-динитраты соответственно:

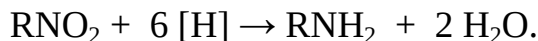


Адамантан (AdH) и его производные под действием дымящей азотной кислоты или смеси HNO_3 и $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ превращаются в адамантилнитраты. Реакция протекает через промежуточное образование адамантильного карбокатиона:



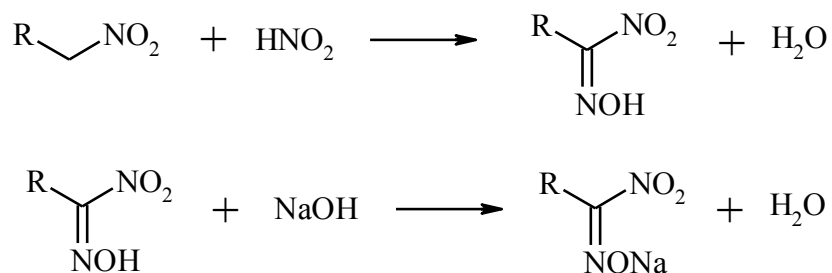
10. ИДЕНТИФИКАЦИЯ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Восстановление нитросоединений. Нитросоединения восстанавливаются в первичные амины. Если образующийся амин летуч, его можно обнаружить по изменению окраски индикаторной бумаги:



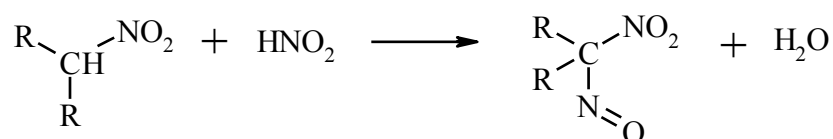
Опыт. Несколько капель нитрометана растворяют в 1-2 мл 30%-ного раствора NaOH, вносят небольшой кусочек цинка и смесь нагревают. Отмечают появление характерного запаха метиламина и посинение поднесенной к отверстию пробирки влажной красной лакмусовой бумаги.

Реакция с азотистой кислотой. Первичные нитросоединения образуют с азотистой кислотой нитроловые кислоты, щелочные соли которых окрашены в оранжево-желтый цвет:



Опыт. Несколько капель нитрометана смешивают с 1.5 мл 1М раствора NaOH. Полученную прозрачную жидкость охлаждают и прибавляют 0.5-1 мл 10%-ного раствора NaNO₂ и затем по каплям – 5%-ную серную кислоту до появления оранжево-красного окрашивания и последующего его исчезновения. Добавление щелочи снова вызывает окрашивание.

Вторичные нитросоединения с HNO₂ дают псевдонитролы, которые в органических растворителях имеют бирюзовую окраску:

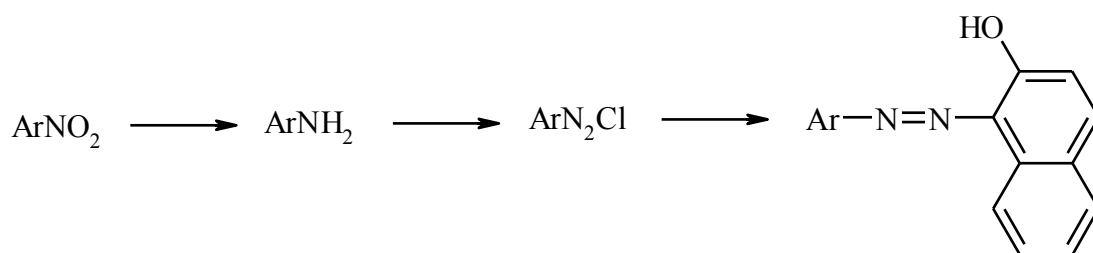


Опыт. К 0.5 мл 2-нитропропана добавляют 3 мл 2.5%-ного спирто-водного раствора KOH и 0.5 г NaNO₂, после чего осторожно приливают серную кислоту до появления бирюзового окрашивания.

Третичные алифатические нитросоединения с HNO₂ не реагируют.

Обнаружение ароматических нитросоединений. Ароматические нитросоединения обычно окрашены в бледно-желтый цвет. При наличии других заместителей интенсивность и глубина окраски часто усиливаются.

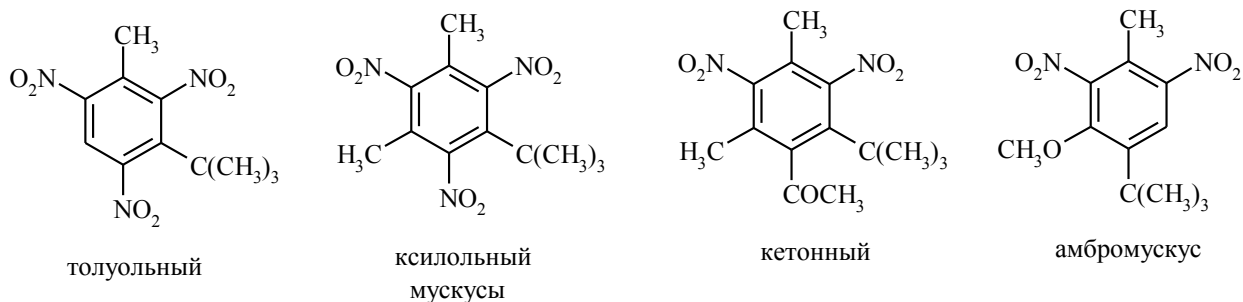
Для обнаружения ароматических нитросоединений их восстанавливают в первичные амины, последние диазотируют и сочетают с β-нафтолом:



11. ПРИМЕНЕНИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Нитросоединения ароматического ряда служат полупродуктами в анилиноокрасочной и фармацевтической промышленности, применяются в качестве гербицидов (производные 2,4-динитрофенола), фунгицидов, инсектицидов (нитрофениловые эфиры фосфорной

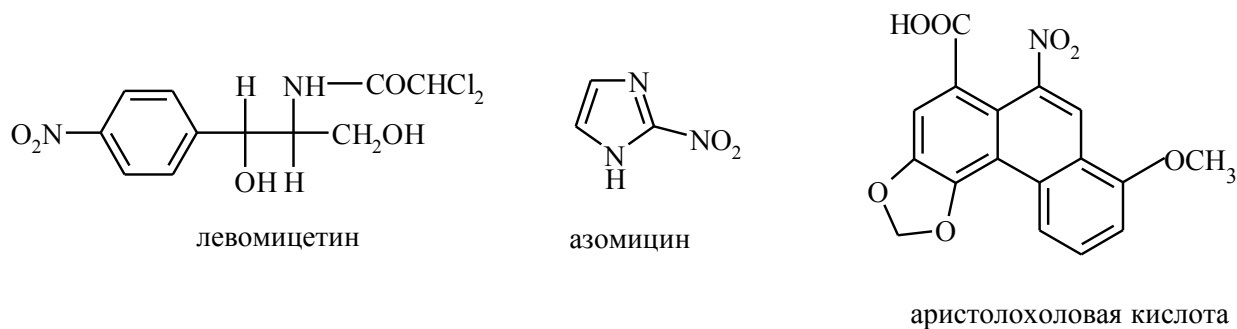
кислоты). Ряд нитроаренов используется в парфюмерии в качестве душистых веществ или фиксаторов запаха. Большое значение имеют синтетические мускусы:



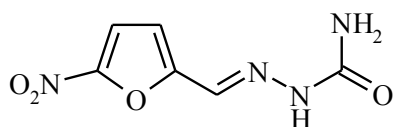
Многие полинитросоединения ароматического ряда широко используются как взрывчатые вещества (например, тринитротолуол, тетрил). Нитропарафины применяются, например, как растворители синтетических смол, смазочных масел, красителей, нитроцеллюлозы.

Большая реакционная способность нитропарафинов позволяет использовать их в качестве промежуточных продуктов в многочисленных синтезах: так, например, кислотный гидролиз нитроалканов приводит к получению карбоновых кислот и гидроксиламина с высокими выходами; частичное восстановление дает возможность получать из них оксимы (получение капролактама из нитроциклогексана); конденсация с альдегидами приводит к нитроспиртам и нитроолефинам и т.д.

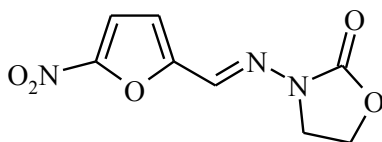
В природе нитросоединения встречаются крайне редко. В качестве примера можно привести природные антибиотики левомецетин и азомидин (2-нитроимидазол), а также аристолоховую кислоту, проявляющую противоопухолевую и бактериостатическую активность:



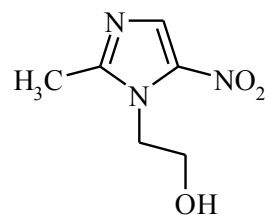
В то же время многие синтетические нитросоединения используются в качестве лекарственных препаратов, среди них: антибактериальные препараты (фурацилин, фуразолидон), препараты для лечения протозойных инфекций (метронидазол, нитазол), антигельминтные средства (фенасал), средства, улучшающие кровоснабжение и метаболизм миокарда (нитроглицерин, нитросорбид, тетранитрат пентаэритрита) и др.



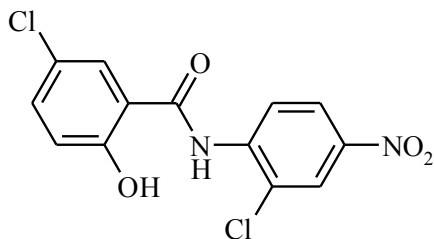
фурацилин



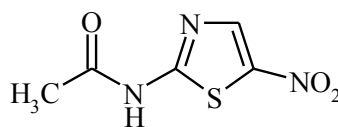
фуразолидон



метронидазол



фенасал



нитазол

Считается, что во многих случаях успешное использование нитрозамещенных ароматических нитросоединений основано на способности этих веществ избирательно разобщать процессы окислительного фосфорилирования в организмах паразитов и в меньшей степени воздействовать на соответствующие системы организма человека.

12. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ПРОЦЕССОВ НИТРОВАНИЯ

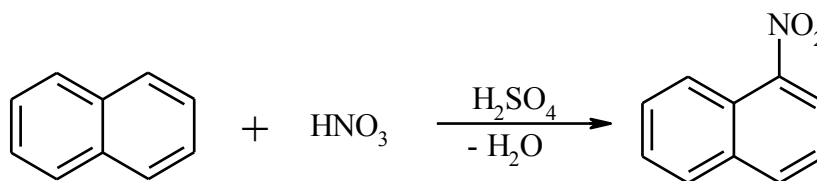
В большинстве случаев реакция нитрования сопровождается выделением оксидов азота, поэтому работу следует проводить в вытяжном шкафу. Ароматические нитросоединения – яды, действующие на кровь, они могут поглощаться при вдыхании паров и через кожу. Некоторые нитросоединения (динитрохлорбензол), кроме того, сильно раздражают кожный покров, вызывают дерматиты. Поэтому все операции, проводимые с ними, следует выполнять с особой аккуратностью. При попадании веществ на руки не-

медленно удалить их с поверхности кожи ватным тампоном, а пораженное место промыть большим количеством воды, а затем спиртом. При работе с кислотами следует соблюдать правила техники безопасности работы с едкими веществами.

При первых признаках отравления нитросоединениями – головной боли, слабости, головокружении, посинении губ, кончика носа, ушных раковин – пострадавшего необходимо немедленно вывести на воздух и направить в медицинский пункт.

13. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

α -Нитронафталин



Реактивы

нафталин	12.8 г
серная кислота (d 1.84)	13 мл
азотная кислота (d 1.4)	7.2 мл

Посуда и приборы

коническая колба на 200 мл (2 шт.)
колба Бунзена
воронка Бюхнера
термометр

В конической колбе осторожно при охлаждении смешивают 7 мл воды и 13 мл (24 г, 0.23 моль) серной кислоты, а затем 7.2 мл (10 г, 0.103 моль) 65%-ной азотной кислоты. Смесь кислот нагревают на водяной бане до 50 °С и при перемешивании вносят 12.8 г (0.1 моль) тонко измельченного нафталина. Температура смеси не должна превышать 50 °С.

Нафталин нитруется при температуре ниже температуры его плавления, поэтому перед реакцией его необходимо тщательно растереть (в противном случае выход продукта окажется пониженным). Следует также строго соблюдать температурный режим реакции, иначе наряду с α -нитронафталином могут образовываться в значительном количестве 1,5- и 1,8-динитронафталины.

После добавления всего количества нафталина реакцию массу выдерживают, постоянно перемешивая, в течение 1 ч при 60 °С. После окончания реакции содержимое колбы выливают в стакан с холодной водой, при этом α-нитронафталин застывает в виде лепешки, плавающей на поверхности раствора. Водный кислотный слой сливают, а сырой α-нитронафталин нагревают несколько раз по 15 мин со 100 мл воды на кипящей водяной бане. После каждого промывания воду сливают. Продукт промывают до тех пор, пока жидкость не перестанет показывать кислую реакцию.

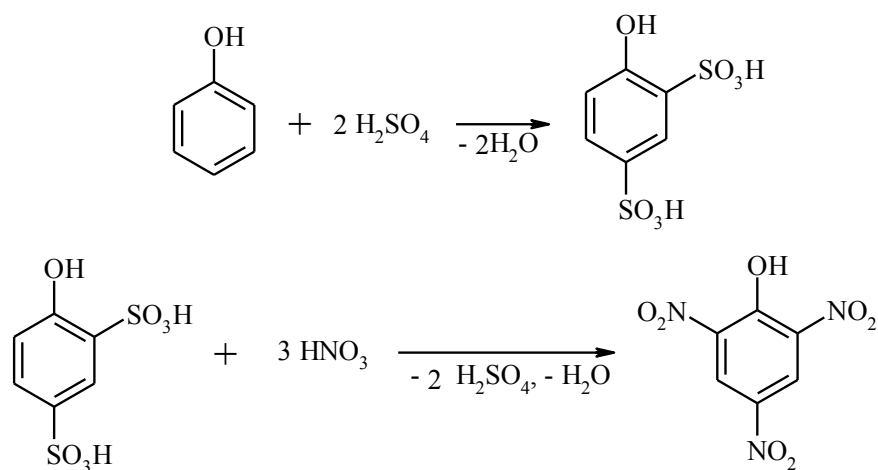
Расплавленный α-нитронафталин при энергичном перемешивании выливают тонкой струйкой в стакан с 200 мл холодной воды, в которой он застывает в виде красновато-желтых шариков.

Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают между листами фильтровальной бумаги и сушат на воздухе. В случае необходимости сырой продукт перекристаллизовывают из водного этанола.

Выход около 15 г (87%).

α-Нитронафталин – желтое кристаллическое вещество в виде игл, нерастворим в воде, хорошо растворяется в спирте, диэтиловом эфире; т. пл. 61.5 °С, т. кип. 304 °С.

Пикриновая кислота



Реактивы

фенол	5 г
азотная кислота (<i>d</i> 1.4)	14 мл
серная кислота (<i>d</i> 1.84)	13.6 мл

Посуда и приборы

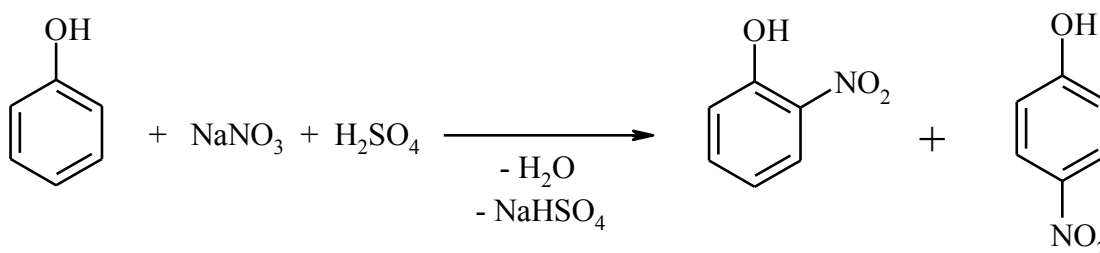
коническая колба на 100 мл
 коническая колба на 200 мл
 колба Бунзена
 воронка Бюхнера

5 г (0.053 моль) фенола и 13.6 мл (25 г, 0.245 моль) серной кислоты смешивают в маленькой колбе и нагревают на водяной бане, постоянно перемешивая. Масса сначала расслаивается, а в конце реакции становится однородной. Образовавшуюся 2,4-фенолдисульфокислоту выливают в колбу с 20 мл воды. Сюда же при тщательном перемешивании по каплям прибавляют 14 мл (19.6 г, 0.20 моль) 65%-ной азотной кислоты. При этом температура реакционной массы поднимается, смесь окрашивается в темно-коричневый цвет, выделяются бурые пары диоксида азота. Скорость введения в реакцию азотной кислоты должна быть такой, чтобы максимально уменьшить выделение оксидов азота. После введения всей азотной кислоты в реакционную смесь последнюю при интенсивном перемешивании нагревают на водяной бане в течение 1.5 ч. Цвет раствора становится светло-желтым, на стенках колбы оседают светло-желтые кристаллы. Колбу охлаждают, содержимое разбавляют 100 мл холодной воды, еще раз охлаждают и отделяют кристаллы 2,4,6-тринитрофенола на воронке Бюхнера.

Выход 6.1 г (50%).

Пикриновая кислота – ярко-желтые кристаллы с т. пл. 122 °С. Растворимость в воде (г на 100 г): 1.4 (20 °С), 6.8 (100 °С); хорошо растворима в ацетоне и нитробензоле.

2- и 4-Нитрофенолы



Реактивы

фенол	5 г
серная кислота (<i>d</i> 1.84)	5.5 мл
нитрат натрия	8 г
гидроксид натрия, 10%-ный р-р	40 мл
соляная кислота, 10%	40 мл
соляная кислота, 2%	30 мл
уголь активированный	

Посуда и приборы

круглодонная колба на 100 мл
химический стакан на 50 мл
термометр
установка для перегонки с водяным паром
колба Бунзена
воронка Бюхнера
фарфоровая чашка
часовое стекло

В круглодонной колбе растворяют при нагревании 8 г (0.094 моль) нитрата натрия в 20 мл воды. К этому раствору постепенно при перемешивании добавляют 5.5 мл (10.1 г, 0.1 моль) концентрированной серной кислоты. Смесь охлаждают до 20 °С.

В химический стакан помещают 5 г (0.053 моль) фенола, приливают 2 мл воды, нагревают до расплавления фенола и по каплям при перемешивании прибавляют к нитрующей смеси с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 20 °С (во избежание образования 2,4-динитрофенола). Затем колбу с реакционной массой охлаждают холодной водой при частом взбалтывании в течение 2 ч, после чего содержимое выливают в коническую колбу с двойным объемом воды. Через непродолжительное время отделяется тяжелый маслянистый окрашенный в темный цвет продукт реакции. Верхний (водный) слой сливают декантацией.

Продукт два раза промывают водой, переносят в круглодонную колбу для перегонки с водяным паром и отгоняют 2-нитрофенол. Если он будет застывать в холодильнике, то на некоторое время прекращают подачу воды; при повышении температуры 2-нитрофенол плавится и стекает в приемник. Выпавшие в приемнике желтые кристаллы 2-нитрофенола отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе между листами фильтровальной бумаги.

Выход 3 г (40%).

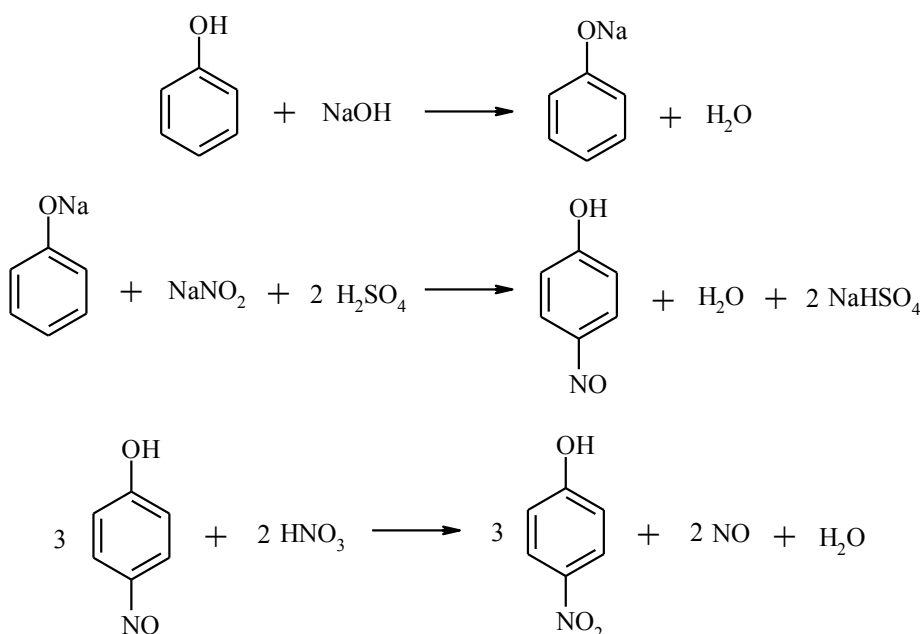
Для выделения 4-нитрофенола оставшуюся в перегонной колбе смолистую массу после охлаждения отделяют от воды декантацией. К содержимому колбы приливают 20 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия, вносят 0.2 г активированного угля, смесь кипятят 5-10 мин и фильтруют через складчатый фильтр. Горячий фильтрат упаривают в фарфоровой чашке до тех пор, пока капля раствора при охлаждении не будет застывать. Содержимое чашки охлаждают и выделившийся 4-нитрофенолят натрия отфильтровывают на воронке Бюхнера. На фильтре его промывают несколько раз небольшим количеством холодного 10%-ного раствора гидроксида натрия и хорошо отжимают стеклянной пробкой. Затем 4-

нитрофенолят переносят в стакан и обрабатывают 10%-ным раствором соляной кислоты, добавляя её до кислой реакции по индикаторной бумаге и нагревая смесь до кипения в течение 10-15 мин. 4-Нитрофенол выделяется в виде масла, которое при охлаждении застывает. Водный слой сливают, а 4-нитрофенол перекристаллизовывают из 2%-ной соляной кислоты. При охлаждении раствора он выделяется в виде длинных бесцветных игл. Выход 0.8 г (11%).

2-Нитрофенол – желтое кристаллическое вещество со специфическим запахом, т. пл. 45 °С; легко растворяется в эфире, этаноле, ацетоне, ограниченно – в воде (0.21 г в 100 мл при 20 °С).

4-Нитрофенол – бесцветные иглы с т. пл. 114 °С; легко растворяется в диэтиловом эфире, хлороформе, этаноле, умеренно – в воде (1.6 г в 100 мл при 25 °С).

4-Нитрофенол (из 4-нитрозофенола)



Реактивы

фенол	21 г
гидроксид натрия	9 г
нитрит натрия	18 г
серная кислота, 25%	50 г
азотная кислота, 23%	250 г
соляная кислота, 18%	
активированный уголь	

Посуда и приборы

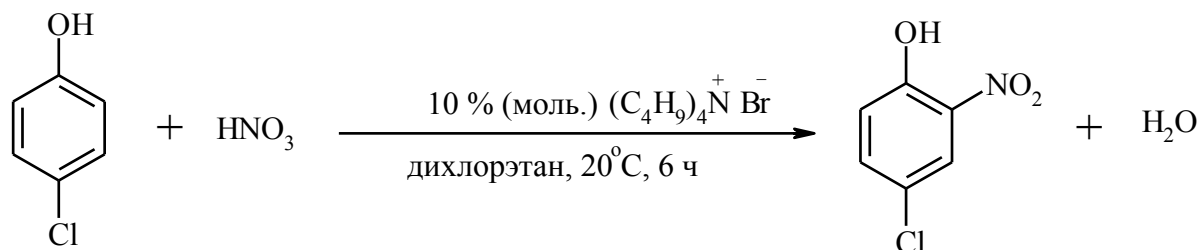
круглодонная колба на 1000 мл
ледяная баня с солью
термометр
механическая мешалка
колба Бунзена
воронка Бюхнера

К раствору 21 г (0.22 моль) фенола, 9 г (0.225 моль) NaOH и 18 г (0.25 моль) нитрита натрия в 500 мл воды, охлажденному до 0 °С, медленно приливают раствор 42.5 мл (50 г, 0.128 моль) 25%-ной серной кислоты до кислой реакции по универсальной индикаторной бумаге (избегать избытка серной кислоты). Через 2 ч 4-нитрозофенол отфильтровывают, промывают на фильтре холодной водой.

Полученные при нитрозировании фенола кристаллы 4-нитрозофенола вносят небольшими порциями в 220 мл (250 г, 0.91 моль) 23%-ной азотной кислоты, нагретой до 40 °С. Реакционную массу выдерживают при этой температуре в течение 2-3 ч. Темно-красный раствор при стоянии (охлаждении) застывает в кашицу светло-коричневых игл, которые отфильтровывают и кристаллизуют из 18%-ной соляной кислоты с прибавлением активированного угля.

Выход 18.4 г (60%), т. пл. 114 °С.

2-Нитро-4-хлорфенол



Реактивы

4-хлорфенол	1.29 г
бромид тетрабутиламмония	0.32 г
азотная кислота, 6%	20 мл
дихлорэтан	20 мл
сульфат магния	
этанол	

Посуда и приборы

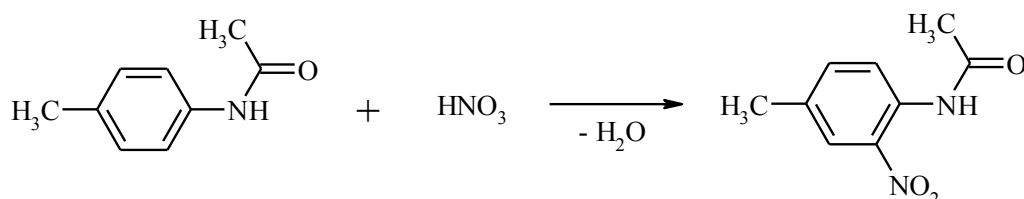
плоскодонная колба на 100 мл
магнитная мешалка
делительная воронка
установка для простой перегонки
круглодонная колба на 50 мл
обратный холодильник
насадка для фильтрования
фильтр Шота

В колбу на 100 мл помещают 1.29 г (0.01 моль) 4-хлорфенола, 0.32 г (0.001 моль) бромид тетрабутиламмония, 20 мл дихлорэтана и 20 мл 6%-ной HNO₃ и смесь энергично перемешивают при комнатной тем-

пературе в течение 6 ч. Органический слой отделяют, промывают водой (3 x 25 мл), сушат сульфатом магния. Растворитель отгоняют на масляной бане, остаток перекристаллизовывают из этанола.

Выход 1.41 г (81%), т. пл. 86-87 °С.

N-(4-Метил-2-нитрофенил)ацетамид



Реактивы

N-ацетил- <i>n</i> -толуидин	5.67 г
азотная кислота, 80%	22.5 мл
этанол	

Посуда и приборы

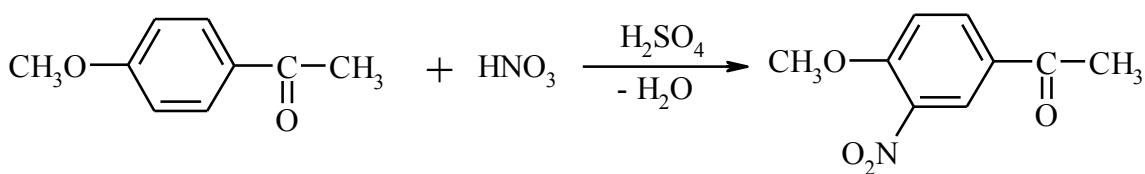
круглодонная трехгорлая колба на 100 мл
механическая мешалка
термометр
ледяная баня
колба Бунзена
воронка Бюхнера
круглодонная колба на 50 мл
обратный холодильник

N-Ацетил-*n*-толуидин (5.67 г, 0.038 моль) в течение 30 мин при тщательном перемешивании и температуре 20 °С (ледяная баня) прибавляют порциями к 22.5 мл (32.7 г, 0.415 моль) 80%-ной азотной кислоты. По окончании прибавления смесь перемешивают еще 20 мин при 10-15 °С.

Реакционную массу оранжевого цвета выливают в 140 мл ледяной воды, при этом продукт нитрования выпадает в виде твердого вещества желтого цвета. Смесь перемешивают 5 мин, продукт отфильтровывают на фильтре Шотта и промывают водой до нейтральной реакции промывных вод. Сырой продукт перекристаллизовывают из 10 мл этанола и после высушивания получают 5.31 г (72%) продукта.

N-(4-Метил-2-нитрофенил)ацетамид – лимонно-желтые иглы с т. пл. 91-92 °С.

3-Нитро-4-метоксиацетофенон



Реактивы

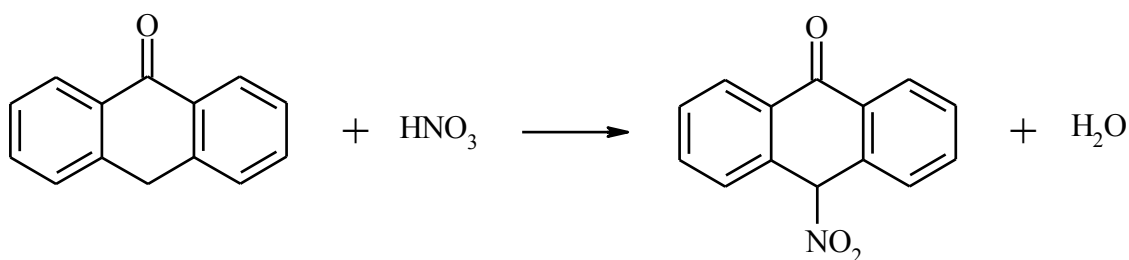
4-метоксиацетофенон	20 г
серная кислота (d 1.84)	50 мл
азотная кислота (d 1.4)	25 мл
диэтиловый эфир	90 мл

Посуда и приборы

круглодонная колба на 250 мл
механическая мешалка
термометр
охлаждающая баня (лед с солью)
капельная воронка
химический стакан на 100 мл
коническая колба на 500 мл
колба Бунзена
воронка Бюхнера

В круглодонную трехгорлую колбу на 250 мл, снабженную механической мешалкой, термометром и капельной воронкой (избегать герметичности!), помещают 20 г (0.133 моль) 4-метоксиацетофенона и добавляют при комнатной температуре 25 мл (46 г, 0.45 моль) концентрированной H_2SO_4 до получения гомогенного раствора. Полученный раствор охлаждают до 0°C и постепенно в течение 2 ч при работающей мешалке медленно приливают к нему из капельной воронки охлажденную льдом смесь из 25 мл (46 г, 0.45 моль) концентрированной серной кислоты и 25 мл (35 мл, 0.36 моль) 65%-ной азотной кислоты. Перемешивание заканчивают через 15 мин после прибавления нитрующей смеси. Затем раствор постепенно при перемешивании выливают в коническую колбу, содержащую 250 мл воды и кусочки льда. Через 1 ч осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат на воздухе, измельчают и промывают охлажденным диэтиловым эфиром (3 раза по 30 мл). Выход около 20 г (73%); т. пл. $97-98^\circ\text{C}$.

10-Нитроантрон



Реактивы

антрон	20 г
азотная кислота (d 1.5)	7 мл
уксусная кислота	400 мл
бензол	
гексан	

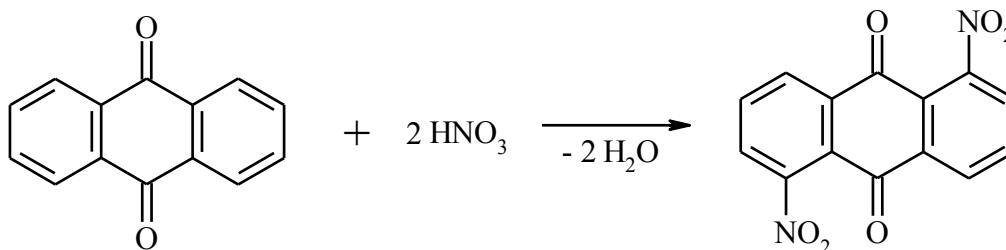
Посуда и приборы

круглодонная трехгорлая колба на 1 л
механическая мешалка
термометр
капельная воронка
колба Бунзена
воронка Бюхнера
круглодонная колба на 250 мл
обратный холодильник

В круглодонной трехгорлой колбе на 1 л, снабженной механической мешалкой, капельной воронкой и термометром, растворяют 20 г (0.1 моль) антрона в 300 мл ледяной уксусной кислоты. Смесь нагревают до 60 °С и при этой температуре добавляют в течение 1 ч раствор 7 мл (10.5 г, 0.16 моль) дымящей азотной кислоты в 50 мл ледяной уксусной кислоты.

При охлаждении до 10 °С выделяется около 15 г нитроантрона в виде желтовато-белых игл, который отфильтровывают, промывают небольшими количествами уксусной кислоты и воды и сушат на воздухе. Из маточного раствора после разбавления 100 мл воды можно выделить дополнительную порцию кристаллов, которую очищают перекристаллизацией из смеси бензол-гексан (1:1). Общий выход 16.5 г (67%), т. пл. 140 °С.

1,5-Динитро-9,10-антрахинон



Реактивы

антрахинон	15 г
серная кислота (d 1.84)	37 мл
азотная кислота (d 1.5)	10 мл
этанол	60 мл
нитробензол	

Посуда и приборы

химический стакан на 100 мл (2 шт.)
круглодонная колба на 100 мл
термометр
механическая мешалка
обратный холодильник
воронка Бюхнера
колба Бунзена

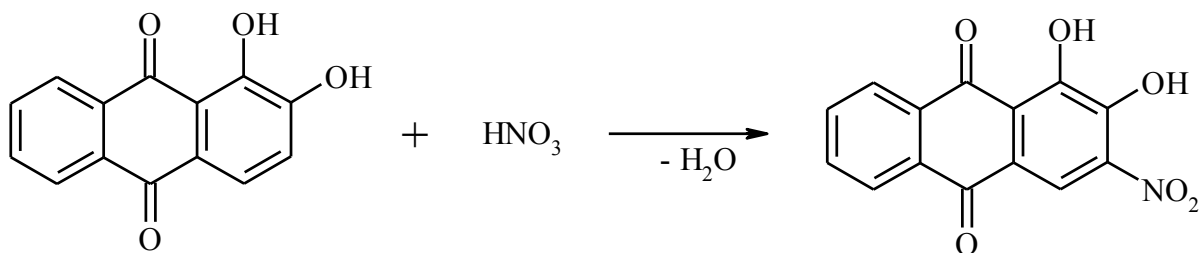
В фарфоровый стакан емкостью 300 мл наливают 37 мл (68 г, 0.667 моль) серной кислоты (d 1.84), охлаждают до 0 °С и растворяют в ней 15 г (0.072 моль) антрахинона. К этому раствору при сильном перемешивании прибавляют 10 мл (15 г, 0.224 моль) азотной кислоты (d 1.5), предварительно охлажденной до 0 °С водой со льдом в таком же стакане. Стакан накрывают и оставляют на 4 суток. При этом выпадает желтый осадок 1,5-динитроантрахинона с примесью других изомеров. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой до исчезновения кислой реакции промывных вод и сушат между листами фильтровальной бумаги.

Для получения чистого продукта, не содержащего других изомеров, полученный динитроантрахинон нагревают в 60 мл этанола с обратным холодильником и фильтруют горячим. 1,5-Динитроантрахинон остается на фильтре; для очистки его перекристаллизовывают из нитробензола.

Выход 14-15 г (65-70%).

1,5-Динитроантрахинон кристаллизуется в виде светло-желтых игл (из нитробензола) с т. пл. 420-422 °С. Он не растворяется в воде и очень мало растворяется в спирте, хорошо растворяется в горячем нитробензоле.

3-Нитроализарин



Реактивы

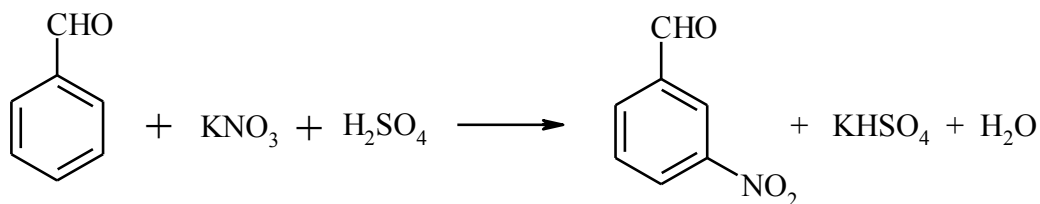
ализарин	10 г
HNO ₃ , 65%	6 мл
уксусная кислота	90 мл

Посуда и приборы

круглодонная трехгорлая колба на 250 мл
мешалка
капельная воронка
колба Бунзена
воронка Бюхнера

В трехгорлой круглодонной колбе, снабженной мешалкой, размешивают 10 г (0.0416 моль) высушенного порошкообразного ализарина и 90 мл уксусной кислоты. К полученной суспензии, продолжая энергичное перемешивание, добавляют по каплям из капельной воронки 6 мл (8.4 г, 0.087 моль) 65%-ной азотной кислоты. Реакция экзотермична. Спустя 12-15 мин смесь окрашивается в желтый цвет, и из нее выпадает в осадок продукт. После прекращения выпадения осадка 3-нитроализарин отфильтровывают, хорошо промывают на фильтре холодной водой и сушат на воздухе. Выход 11 г (93%); т. пл. 244 °С (из уксусной кислоты).

3-Нитробензальдегид



Реактивы

бензальдегид	10 г
серная кислота (<i>d</i> 1.84)	40 мл
нитрат калия	11 г
карбонат натрия	1 г
лед	
гексан	

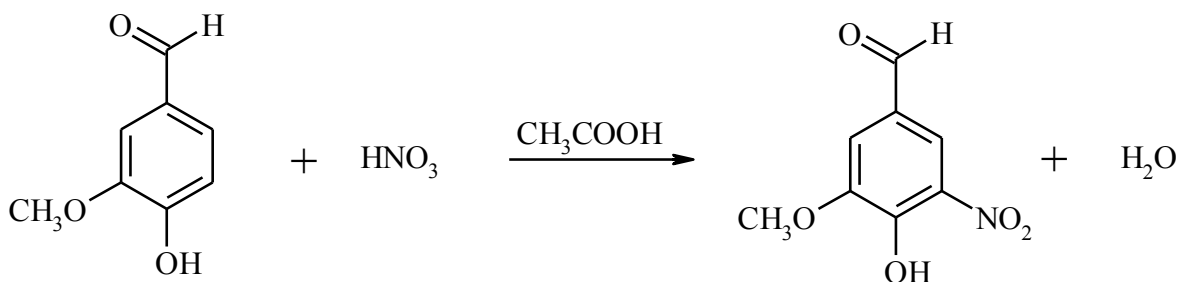
Посуда и приборы

химический стакан на 100 мл (2 шт.)
механическая мешалка
термометр
капельная воронка
колба коническая
воронка Бюхнера
колба Бунзена
охлаждающая баня (лед с солью)

В химическом стакане емкостью 100 мл, снабженном механической мешалкой и капельной воронкой, растворяют при комнатной температуре 11 г (0.11 моль) нитрата калия и 40 мл (73.6 г, 0.72 моль) концентрированной серной кислоты. Стакан помещают в баню со смесью льда с солью и, при температуре 0°C и сильном перемешивании, из капельной воронки медленно приливают 9.6 мл (10 г, 0.094 моль) бензальдегида, поддерживая температуру в пределах от 0 до 5°C. По окончании приливания бензальдегида перемешивание продолжают еще 1.5 ч, и затем густую, окрашенную в оранжевый цвет реакционную массу выливают в стакан емкостью 100 мл, содержащий 20 г измельченного льда. Выделившийся осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают 20 мл 5%-ного раствора карбоната натрия и еще несколько раз холодной водой, тщательно отжимают и сушат на воздухе. Продукт можно перекристаллизовать из бензола или гексана.

Выход 11.8 г (83%); т. пл. 58-60 °C.

5-Нитрованилин



Реактивы

ванилин	15 г
азотная кислота (<i>d</i> 1.5)	6 мл
уксусная кислота	150 мл
дихлорэтан	

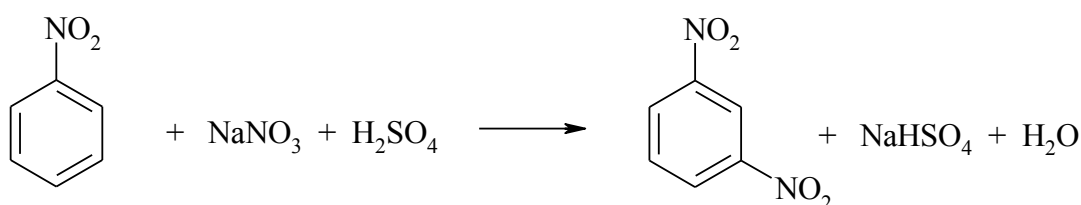
Посуда и приборы

круглодонная трехгорлая колба на 100 мл
механическая мешалка
термометр
водяная баня
капельная воронка
колба Бунзена
воронка Бюхнера
обратный холодильник

В круглодонной трехгорлой колбе на 100 мл, снабженной термометром, механической мешалкой и капельной воронкой, растворяют 15.2 г (0.1 моль) ванилина в 150 мл уксусной кислоты и при энергичном перемешивании в течение 30 мин при температуре не выше 15 °С прибавляют 6 мл (9 г, 0.136 моль) дымящей азотной кислоты (d 1.5). Смесь перемешивают при 15 °С в течение еще 1 ч и оставляют на ночь. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают холодной водой и сушат на воздухе.

После перекристаллизации из дихлорэтана получают 13 г (66%) продукта в виде золотисто-желтых кристаллов, т. пл. 171 °С.

1,3-Динитробензол



Реактивы

нитробензол	4.1 мл
серная кислота (d 1.84)	12.5 мл
нитрат натрия	6.3 г
карбонат натрия	15 г
хлорид кальция безводный	
этанол	50 мл

Посуда и приборы

круглодонная трехгорлая колба на 50 мл
механическая мешалка
термометр
химический стакан на 150 мл
колба Бунзена
воронка Бюхнера
круглодонная колба на 50 мл
обратный холодильник

В круглодонной трехгорлой колбе на 50 мл, снабженной механической мешалкой и термометром, растворяют 4.1 мл (4.9 г, 0.04 моль) нитробензола в 12.5 мл (23 г, 0.225 моль) концентрированной серной кислоты, погружают термометр в раствор и нагревают до 80-90 °С. Затем маленькими порциями прибавляют 6.3 г (0.074 моль) растертого в порошок нитрата натрия так, чтобы температура не поднималась выше 130 °С. Нитрат натрия растворяется, раствор

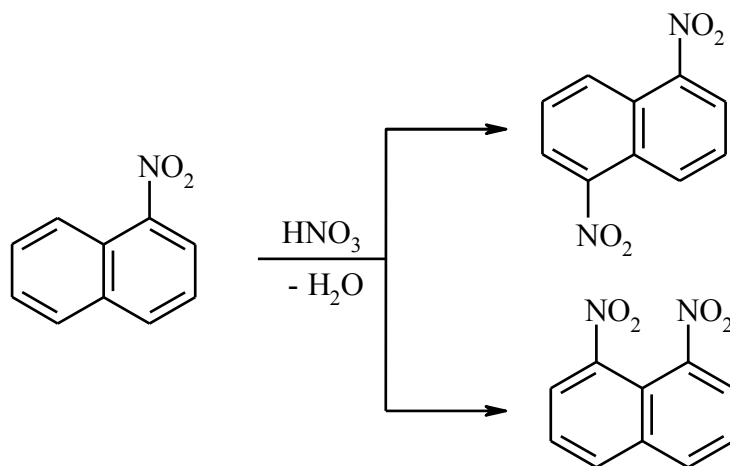
мутнеет, и наблюдается выделение оксидов азота; образующийся 1,3-динитробензол всплывает в виде маслянистого слоя. Нагревание продолжают ещё в течение получаса, пока не образуется гомогенный раствор. После этого содержимое колбы охлаждают до 70 °С и выливают при перемешивании в стакан с 60-70 г толченого льда, причем 1,3-динитробензол выпадает в виде аморфного осадка. Кислый раствор сливают с осадка декантацией, прибавляют к осадку 25 мл воды, нагревают до кипения при перемешивании (1,3-динитробензол расплавляется), охлаждают и сливают водный раствор через бумажный фильтр. Эту обработку повторяют, добавляя теперь содовый раствор до явно щелочной реакции и нагревают затем до кипения, а после этого ещё 2 раза обрабатывают только водой (по 25 мл), каждый раз сливая охлаждённый раствор через бумажный фильтр. Кристаллы на фильтре промывают несколько раз холодной водой, присоединяют к основной массе целевого соединения, отжимают между листами фильтровальной бумаги и высушивают в эксикаторе над хлоридом кальция или на воздухе (под тягой!).

Выход сырого 1,3-динитробензола 6.3 г (94%).

После перекристаллизации из небольшого количества этанола получают 5.3 г (79%) чистого продукта.

1,3-Динитробензол – желтоватые ромбические иглы или пластинки (из этанола), т. пл. 89-90 °С; т. кип. 291 °С. Плохо растворим в воде и этаноле, хорошо – в бензоле.

1,5- и 1,8-Динитронафталины



Реактивы

1-нитронафталин	4.3 г
серная кислота (d 1.84)	15.5 мл
азотная кислота (d 1.4)	2.5 мл
пиридин	
этанол	

Посуда и приборы

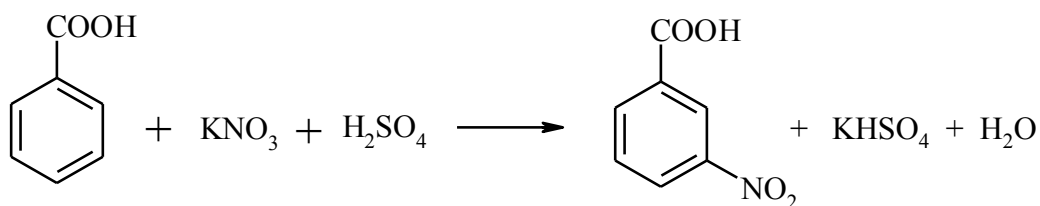
фарфоровый стакан на 50 мл
круглодонная колба на 50 мл
холодильник Либиха
капельная воронка
химический стакан на 100 мл
воронка Бюхнера
колба Бунзена
механическая мешалка
воронка для горячего фильтрования

В фарфоровый стакан емкостью 50 мл помещают 11.7 мл (21.5 г, 0.21 моль) серной кислоты (d 1.84) и растворяют в ней 4.3 г (0.025 моль) 1-нитронафталина. Образовавшийся прозрачный раствор кремового цвета охлаждают льдом до 0 °С и к нему при перемешивании механической мешалкой по каплям приливают из капельной воронки нитрующую смесь, состоящую из 2.5 мл (3.5 г, 0.036 моль) азотной кислоты (d 1.4) и 3.8 мл (7.0 г, 0.069 моль) серной кислоты (d 1.84), поддерживая температуру 0 °С. По мере образования динитронафталина раствор постепенно густеет и обесцвечивается. По окончании реакции смесь переносят в стакан с водой, осадок несколько раз промывают водой декантацией, а затем отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают холодной водой до нейтральной реакции промывных вод и сушат на воздухе.

Для разделения 1,5- и 1,8-динитронафталинов смесь в круглодонной колбе растворяют в пиридине при нагревании. Горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр на воронке для горячего фильтрования. Выделившийся при охлаждении раствора 1,5-динитронафталин отфильтровывают, промывают этанолом и сушат. Фильтрат после отделения 1,5-динитронафталина переносят в круглодонную колбу, соединенную с холодильником Либиха, и отгоняют около 2/3 пиридина. Остаток после перегонки переносят в стакан, охлаждают и получают 1,8-динитронафталин, который отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают этанолом и сушат на воздухе.

Выход 1,5-динитронафталина – около 1.2 г (22%), 1,8-динитронафталина – около 3.5 г (64%). 1,5-Динитронафталин кристаллизуется в виде игл с т. пл. 216 °С; он мало растворим в обычных растворителях. 1,8-Динитронафталин – желтое кристаллическое вещество с т. пл. 170 °С; он также плохо растворяется в большинстве органических растворителей.

3-Нитробензойная кислота



Реактивы

бензойная кислота	6 г
серная кислота (d 1.84)	15.6 мл
нитрат калия	12 г
гидроксид бария	10 г
соляная кислота, 10%	20 мл

Посуда и приборы

круглодонная трехгорлая колба на 100 мл
механическая мешалка
термометр
водяная баня
колба Бунзена
воронка Бюхнера
воронка для горячего фильтрования

В круглодонную трехгорлую колбу на 100 мл, снабженную механической мешалкой и термометром, помещают 15.6 мл (28.7 г, 0.28 моль) серной кислоты и нагревают на водяной бане до 70 °С. Удаляют баню и при постоянном перемешивании постепенно прибавляют к раствору порошкообразную смесь 6 г (0.049 моль) бензойной кислоты и 12 г (0.12 моль) нитрата калия таким образом, чтобы температура реакционной массы не была выше 80 °С. В случае необходимости её охлаждают с помощью бани с холодной водой. Затем реакционную массу нагревают на водяной бане при 80-90 °С до тех пор, пока на поверхности не образуется маслянистый слой 3-нитробензойной кислоты, который после охлаждения затвердевает. В полученную массу наливают воду, при этом целевое

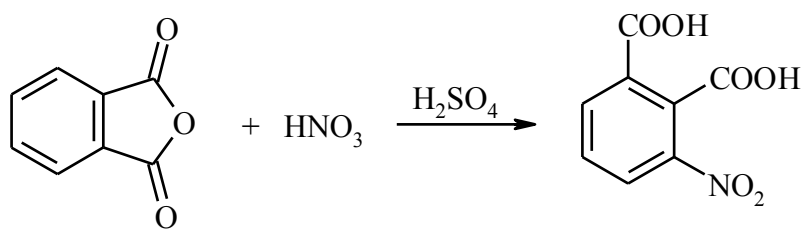
соединение всплывает в виде взвеси, которую отфильтровывают на воронке Бюхнера и последовательно промывают холодной и дважды – кипящей водой.

Очищают 3-нитробензойную кислоту в виде бариевой соли, которая очень мало растворима в холодной воде. Сырую 3-нитробензойную кислоту растворяют в 20-кратном (по массе) количестве воды и обрабатывают раствором гидроксида бария до слегка щелочной реакции (контроль по индикаторной бумаге). После этого добавляют 250 мл воды и кипятят смесь до полного растворения осадка. Горячий раствор фильтруют на воронке для горячего фильтрования и после охлаждения отфильтровывают бариевую соль 3-нитробензойной кислоты.

Для получения свободной 3-нитробензойной кислоты бариевую соль нагревают с 10%-ной соляной кислотой до слабокислой среды; после охлаждения отфильтровывают выпавшую 3-нитробензойную кислоту на воронке Бюхнера, промывают холодной водой и перекристаллизовывают из горячей воды.

3-Нитробензойная кислота – кристаллическое вещество (моноклинные листочки из воды), т. пл. 141 °С; плохо растворима в воде, бензоле, хлороформе, умеренно – в этаноле и эфире.

3-Нитрофталевая кислота



Реактивы

фталевый ангидрид	9 г
серная кислота (d 1.84)	8.1 мл
азотная кислота (d 1.4)	10.1 мл

Посуда и приборы

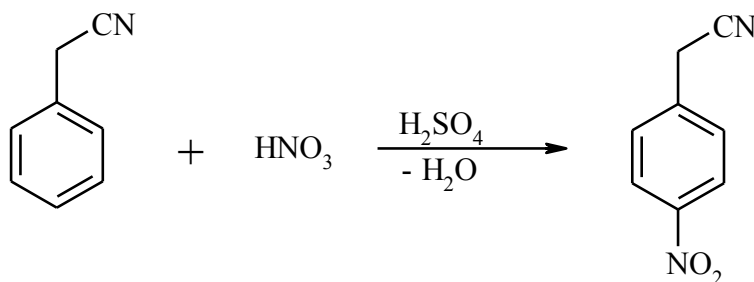
круглодонная колба на 100 мл
механическая мешалка
водяная баня
химический стакан на 50 мл
колба Бунзена
воронка Бюхнера

В круглодонную колбу емкостью 100 мл вносят 9 г (0.061 моль) фталевого ангидрида (или 10 г фталевой кислоты), 8.1 мл (14.9 г, 0.146 моль) концентрированной серной кислоты и 10.1 мл (14.1 г, 0.146 моль) 65%-ной азотной кислоты. Реакционную смесь нагревают 2 ч на кипящей водяной бане; при этом наблюдается энергичное выделение оксидов азота. К концу реакции 3-нитрофталева кислота начинает выпадать в виде блестящих призм. После охлаждения к реакционной смеси добавляют 50 мл воды. Раствор охлаждают в бане со льдом и выпавшую приблизительно через час 3-нитрофталевою кислоту отфильтровывают и трижды перекристаллизовывают из минимального количества воды, каждый раз охлаждая раствор в бане со льдом. Такой прием позволяет полностью избавиться от примеси 4-нитрофталеовой кислоты.

Выход около 5 г (40%).

3-Нитрофталева кислота кристаллизуется из воды в виде желтых призм кристаллогидрата с т. пл. 219.5 °С; мало растворима в диэтиловом эфире, нерастворима в бензоле и хлороформе.

(4-Нитрофенил)ацетонитрил



Реактивы

бензилцианид	50 г
HNO ₃ , 65%	140 мл
H ₂ SO ₄ , 96%	140 мл
этанол	

Посуда и приборы

трехгорлая круглодонная колба на 500 мл
механическая мешалка
капельная воронка
колба Бунзена
воронка Бюхнера

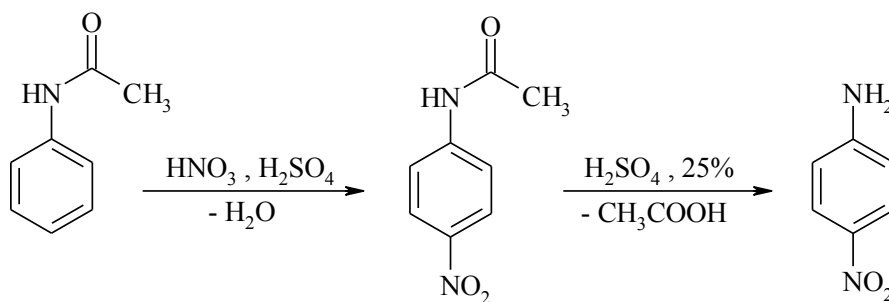
Смесь 140 мл (196 г, 2.02 моль) 65%-ной азотной кислоты и 140 мл (258 г, 2.52 моль) концентрированной серной кислоты охлаждают в ледяной бане до 10 °С. При перемешивании прикапывают в

течение 1 ч 50.0 г (0.427 моль) бензилцианида с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 20 °С. По окончании прибавления смесь перемешивают еще 1 ч при комнатной температуре.

После этого реакционную смесь выливают в 600 г льда, выпавший осадок быстро отфильтровывают, промывают на фильтре ледяной водой и перекристаллизовывают из 250 мл этанола. Получают 37.4 г (54%) (4-нитрофенил)ацетонитрила.

(4-Нитрофенил)ацетонитрил – желто-зеленые пластинки с т. пл. 115-116 °С.

4-Нитроацетанилид и 4-нитроанилин



Реактивы

ацетанилид	5 г
серная кислота (<i>d</i> 1.84)	14 мл
азотная кислота (<i>d</i> 1.4)	2.4 мл
серная кислота, 25%	26 мл
гидроксид натрия, 10%	50 мл

Посуда и приборы

круглодонная двухгорлая колба на 100 мл
химический стакан на 500 и 50 мл
термометр
колба Бунзена
воронка Бюхнера
круглодонная колба на 100 мл
обратный холодильник

В двухгорлой колбе с термометром при перемешивании растворяют 5 г (0.037 моль) ацетанилида в 10 мл (18.4 г, 0.18 моль) концентрированной серной кислоты при температуре не выше 40 °С. Затем в охлажденный до 5 °С реакционный раствор медленно приливают при постоянном перемешивании смесь 4 мл (7.36 г, 0.072 моль) концентрированной серной и 2.4 мл (3.36 г, 0.035 моль) азотной кислот, наблюдая за температурой, которая не должна быть выше 15 °С. Реакци-

онную смесь выдерживают при этой температуре в течение 45 мин и выливают в 250-300 мл ледяной воды. Выпавший в осадок 4-нитроацетанилид отфильтровывают и промывают водой.

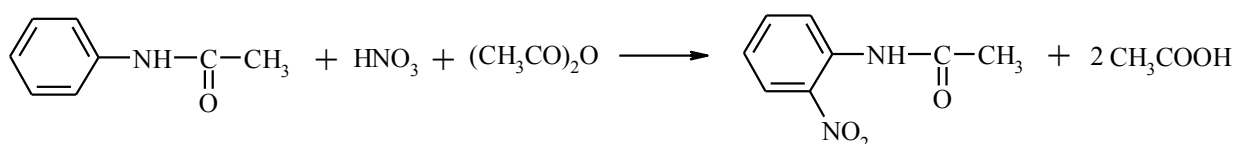
Сырой 4-нитроацетанилид помещают в колбу с обратным холодильником, кипятят с 26 мл 25%-ной серной кислоты до полного растворения. Горячий раствор фильтруют и подщелачивают 10%-ным раствором гидроксида натрия (проверка универсальной индикаторной бумагой). После охлаждения выпавшие кристаллы 4-нитроанилина отфильтровывают, промывают холодной водой и перекристаллизовывают из воды.

Выход 4 г (78%).

4-Нитроацетанилид – аморфное вещество бледно-желтого цвета, трудно растворимое в большинстве органических растворителей, т. пл. 206-207 °С.

4-Нитроанилин – желтые кристаллы с т. пл. 147-147.5 °С. Растворяется в этаноле, ацетоне, диэтиловом эфире, ограниченно – в воде (0.08 г в 100 мл при 20 °С, 2.2 г – при 100 °С).

2-Нитроацетанилид



Реактивы

ацетанилид
ацетангидрид
азотная кислота (*d* 1.4)

5 г
25 мл
6 мл

Посуда и приборы

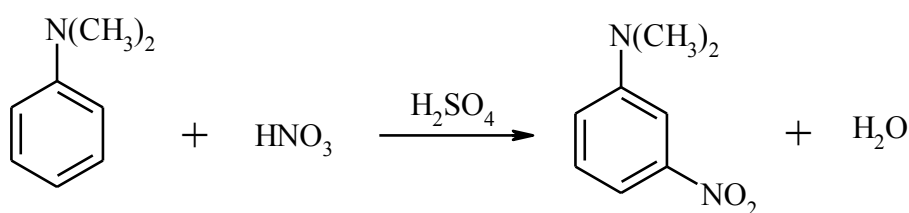
круглодонная трехгорлая колба на 150 мл
или химический стакан на 150 мл
механическая мешалка
термометр
капельная воронка
воронка Бюхнера
колба Бунзена
охлаждающая баня

В стакан емкостью 150 мл (или трехгорлую колбу), снабженный механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещают 5 г (0.037 моль) ацетанилида и 25 мл (27 г, 0.265 моль)

ацетангида. Смесь охлаждают до 5 °С (термометр в реакционной смеси) и, строго поддерживая эту температуру (при переохлаждении реакция сначала не идет, а затем становится неуправляемой), вносят по каплям в течение 2 ч 6 мл (8.4 г, 0.087 моль) охлажденной до 5 °С 65%-ной азотной кислоты. Затем выдерживают реакционную смесь при этой температуре в течение 1 ч и выливают в воду со льдом (50 г льда и 50 мл воды). Выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают ледяной водой.

Выход около 6 г (95%); т. пл. 91-94 °С. Вещество можно очистить перекристаллизацией из воды.

3-Нитро-N,N-диметиланилин



Реактивы

N,N-диметиланилин	12.1 г
серная кислота (<i>d</i> 1.84)	49 мл
азотная кислота (<i>d</i> 1.42)	6.67 мл
водный раствор аммиака (<i>d</i> 0.90)	120 мл
этанол	
бензол	

Посуда и приборы

круглодонная трехгорлая колба на 100 мл
механическая мешалка
термометр
капельная воронка
охлаждающая баня (лед с солью)
круглодонная трехгорлая колба на 500 мл
колба Бунзена
воронка Бюхнера
круглодонная колба на 50 мл
обратный холодильник

Круглодонную трехгорлую колбу на 100 мл, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещают в ледяную баню и приливают в нее 42.3 мл (0.767 моль) кон-

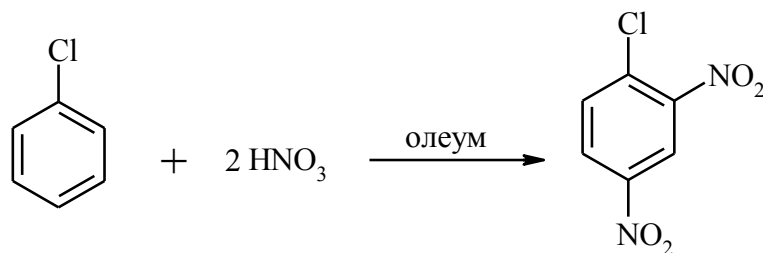
центрированной серной кислоты. Затем из капельной воронки медленно при перемешивании добавляют 12.1 г (0.3 моль) N,N-диметиланилина при температуре ниже 25 °С. Когда температура смеси опустится до 5 °С, к ней из капельной воронки по каплям в течение 1.5 ч добавляют при перемешивании и охлаждении раствор, полученный добавлением 6.67 мл (12.2 г, 0.12 моль) концентрированной серной кислоты к 6.67 мл (9.53 г, 0.105 моль) концентрированной азотной кислоты (d 1.42). Конец капельной воронки должен находиться под поверхностью раствора. Во время добавления нитрующей смеси температура поддерживается между 5 и 10 °С. После завершения добавления смесь перемешивают при 5-10 °С еще в течение 1 ч и выливают в 200 мл воды со льдом. Затем при перемешивании медленно из капельной воронки добавляют концентрированный водный раствор аммиака (d 0.90) до тех пор, пока цвет осадка не станет светло-оранжевым, на что требуется 63-68 мл раствора аммиака. Во время добавления температура поддерживается ниже 25 °С, конец капельной воронки должен находиться под поверхностью жидкости. Выпавший 4-нитро-N,N-диметиланилин отфильтровывают, промывают 7 мл воды.

К объединенному фильтрату и промывным водам при перемешивании и температуре ниже 25 °С снова прибавляют концентрированный водный раствор аммиака до тех пор, пока pH не достигнет 3, на что требуется 50-55 мл аммиака. Выпавший продукт отфильтровывают, промывают 20 мл холодной воды и сушат на воздухе. 3-Нитро-N,N-диметиланилин перекристаллизовывают из 13 мл 95%-ного этанола, промывают на фильтре 3 мл холодного этанола.

Выход 9.3-10.5 г (56-63%). 3-Нитро-N,N-диметиланилин – ярко-оранжевые кристаллы, т. пл. 59-60 °С.

Для очистки 4-нитро-N,N-диметиланилин тщательно промывают на фильтре водой для удаления следов кислоты и сушат на воздухе. После перекристаллизации из бензола получают 2.5-3.1 г (14-18%) 4-нитро-N,N-диметиланилина в виде ярко-желтых кристаллов с т. пл. 163-164 °С.

2,4-Динитрохлорбензол



Реактивы

хлорбензол
олеум, 8%-ный
азотная кислота (d 1.5)
лед
этанол

15 г
25 мл
16 мл
300 г

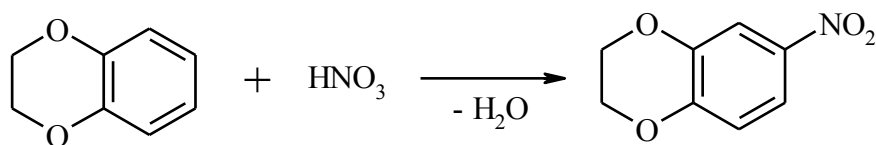
Посуда и приборы

круглодонная трехгорлая колба на 250 мл
механическая мешалка
термометр
капельная воронка
химический стакан на 100 мл
охлаждающая баня
фарфоровая чашка на 500 мл
колба Бунзена
воронка Бюхнера
круглодонная колба на 250 мл
обратный холодильник

В трехгорлую колбу на 250 мл, снабженную механической мешалкой, термометром на негерметичной пробке и капельной воронкой, помещают предварительно приготовленную смесь 16 мл (24 г, 0.358 моль) дымящей азотной кислоты и 25 мл 8%-ного олеума (**олеум вливают в азотную кислоту**; работу ведут в очках и перчатках под тягой), нагревают до 50 °С и при механическом перемешивании из капельной воронки медленно прибавляют 13.6 мл (15 г, 0.133 моль) хлорбензола. В это время необходимо поддерживать температуру реакционной смеси в пределах 50-55 °С, для чего колбу приходится периодически помещать в баню с холодной водой. Затем смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 2 ч, охлаждают и осторожно при перемешивании стеклянной палочкой небольшими порциями выливают в чашку с 250-300 г толченого льда. Выпавшее желтое кристаллическое вещество отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре холодной водой до нейтральной реакции, сушат на воздухе и перекристаллизовывают из этанола (препарат вызывает раздражение кожи).

Выход 25 г (90%); т. пл. 52 °С.

6-Нитро-2,3-дигидро-1,4-бензодиоксин



Реактивы

2,3-дигидро-1,4-бензодиоксин	7 г
азотная кислота (d 1.4)	4.75 мл

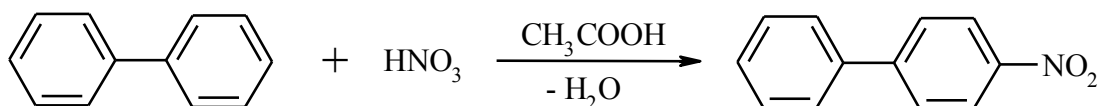
Посуда и приборы

трехгорлая круглодонная колба на 100 мл
механическая мешалка
термометр
холодильник Либиха
капельная воронка
водяная баня
воронка Бюхнера
колба Бунзена

В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 10 мл воды и 7 г (0.051 моль) 2,3-дигидро-1,4-бензодиоксина, включают мешалку и энергичным перемешиванием добиваются получения эмульсии. Затем нагревают реакционную колбу на водяной бане до 80-90 °С (термометр в бане) и, продолжая энергичное перемешивание, медленно прибавляют из капельной воронки 4 мл (5.6 г, 0.058 моль) 65%-ной HNO_3 . Эффективным перемешиванием добиваются, чтобы образующееся нитросоединение не выпадало в осадок, а оставалось во взвешенном состоянии. По окончании прибавления азотной кислоты реакционную смесь нагревают в течение 1 ч на кипящей водяной бане и при этой же температуре, интенсивно перемешивая, добавляют из капельной воронки еще 0.75 мл (1.05 г, 0.011 моль) 65%-ной HNO_3 и продолжают нагревание и перемешивание в течение 30 мин. Затем вносят в реакционную колбу 40 мл воды, заменяют обратный холодильник на нисходящий и отгоняют смесь воды и непрореагировавшего 2,3-дигидро-1,4-бензодиоксина (около 20 мл дистиллята). После охлаждения полученный в перегонной колбе продукт отфильтровывают, промывают на фильтре водой и высушивают на воздухе.

Выход около 8 г (90%); т. пл. 119-120 °С.

4-Нитродифенил



Реактивы

дифенил	5 г
азотная кислота, 77% (<i>d</i> 1.45)	4 г
уксусная кислота	10 мл
этанол	

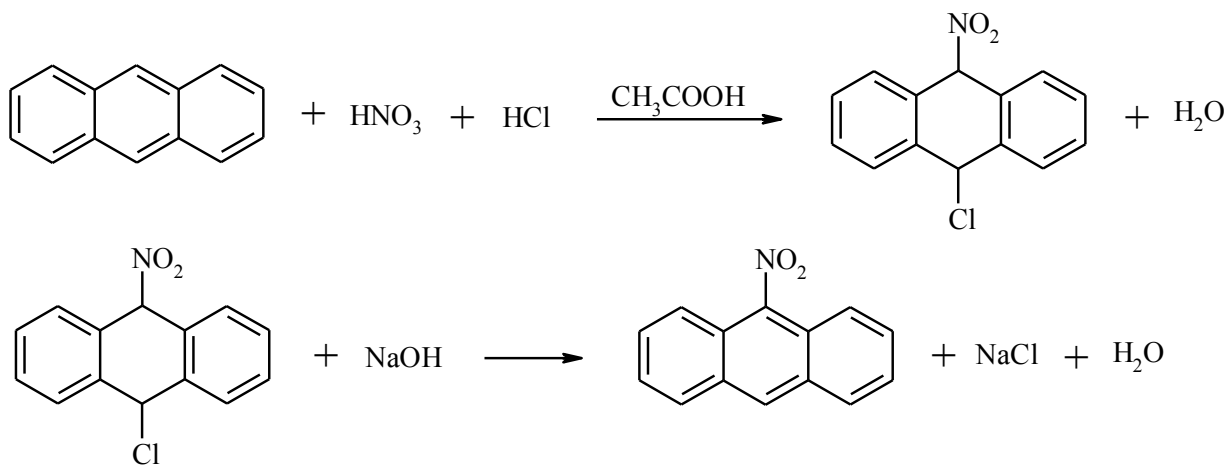
Посуда и приборы

круглодонная колба на 50 мл
обратный холодильник
колба Бунзена
воронка Бюхнера

В круглодонную колбу емкостью 50 мл помещают 5 г (0.0324 моль) дифенила, 10 мл ледяной уксусной кислоты и 2.75 мл (4 г, 0.049 моль) 77%-ной HNO₃, соединяют колбу к обратным холодильником и кипятят, осторожно нагревая, до полного растворения дифенила (синтез проводят в вытяжном шкафу, так как выделяются ядовитые оксиды азота), на что обычно требуется около 1 ч. Осадок, выпавший после охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры, дважды промывают водой (декантацией), отфильтровывают на воронке Бюхнера и перекристаллизовывают из этанола.

Выход около 4.5 г (70%); т. пл. 110 °С.

9-Нитроантрацен



Реактивы

антрацен	20 г
уксусная кислота	400 мл
азотная кислота (<i>d</i> 1.42)	8 мл
соляная кислота (<i>d</i> 1.19)	50 мл
водный раствор NaOH, 10%	220 мл

Посуда и приборы

круглодонная трехгорлая колба на 500 мл
механическая мешалка
термометр
водяная баня
капельная воронка
фильтр Шотта
круглодонная колба на 500 мл
обратный холодильник

В круглодонную трехгорлую колбу на 500 мл, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещают 20 г (0.112 моль) тщательно измельченного антрацена и 80 мл ледяной уксусной кислоты. Колбу помещают в водяную баню с температурой 20 °С и из капельной воронки медленно при перемешивании прибавляют 8 мл (11.36 г, 0.126 моль) 70%-ной азотной кислоты, свободной от оксидов азота. Скорость добавления регулируют таким образом, чтобы температура не превышала 30 °С. Далее смесь перемешивают около 30 мин, пока не образуется прозрачный раствор, а затем дополнительно – еще 30 мин. Раствор фильтруют для удаления непрореагировавшего антрацена и к фильтрату медленно при энергичном перемешивании прибавляют смесь 50 мл (0.60 моль) 37%-ной соляной кислоты и 50 мл ледяной уксусной кислоты. Выпавший бледно-желтый осадок 9-нитро-10-хлор-9,10-дигидроантрацена отфильтровывают на фильтре Шотта, промывают уксусной кислотой (2 x 25 мл) и затем водой до нейтральных промывных вод.

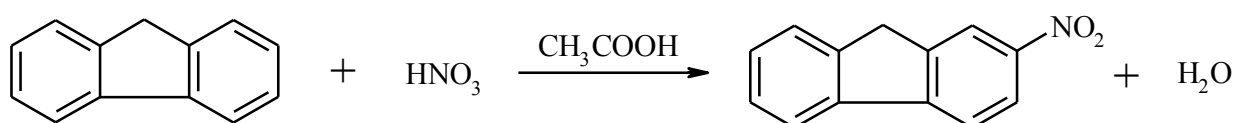
Сырой 9-нитро-10-хлор-9,10-дигидроантрацен помещают в колбу с 60 мл теплого (60-70 °С) 10%-ного раствора NaOH и смесь энергично перемешивают в течение 20 мин. Оранжевый осадок 9-нитроантрацена отфильтровывают, промывают на фильтре 10%-ным раствором NaOH (4 x 40 мл) и затем 1.5-2 л теплой воды до нейтральных промывных вод. Продукт сушат на воздухе и пере-

кристаллизуют из ледяной уксусной кислоты (на 1 г продукта берут 10 мл кислоты). Важно проводить перекристаллизацию как можно быстрее, иначе 9-нитроантрацен будет загрязнен продуктами разложения.

Выход 15-17 г (60-68%).

9-Нитроантрацен – желто-оранжевые иглы, т. пл. 145-146 °С.

2-Нитрофлуорен



Реактивы

флуорен	6 г
азотная кислота (d 1.42)	8 мл
уксусная кислота	120 мл
ацетат калия	0.05 г

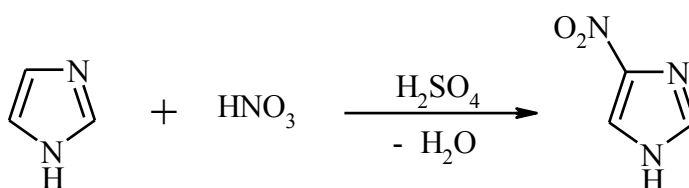
Посуда и приборы

круглодонная трехгорлая колба на 100 мл
механическая мешалка
термометр
водяная баня
капельная воронка
колба Бунзена
воронка Бюхнера
обратный холодильник

В круглодонной трехгорлой колбе на 100 мл, снабженной термометром, механической мешалкой и капельной воронкой и помещенной на водяную баню, растворяют 6 г (0.036 моль) флуорена в 50 мл теплой ледяной уксусной кислоты. Температуру поднимают до 50 °С и при перемешивании прибавляют в течение 15 мин 8 мл (0.13 моль) концентрированной азотной кислоты (d 1.42). Во время прибавления кислоты раствор слегка желтеет, и выпадает небольшой осадок. Температуру водяной бани медленно повышают до 60-65 °С; осадок растворяется, и раствор темнеет. Перемешивание продолжают и смесь постепенно нагревают до 80 °С (температура внутри колбы!). Через 5 мин водяную баню удаляют и смеси, состоящей из полутвердой массы мелких желтых игл, дают охладить-

ся до комнатной температуры. Продукт отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимают и промывают двумя порциями по 25 мл холодной ледяной уксусной кислоты, содержащей 50 мг ацетата калия. Затем промывают еще несколько раз водой и сушат на воздухе. Получают 6 г (79%) продукта с т. пл. 155-156 °С. Для очистки 2-нитрофлуорен можно перекристаллизовать из 20 мл ледяной уксусной кислоты; т. пл. 157 °С.

4(5)-Нитроимидазол



Реактивы

имидазол	15 г
азотная кислота (d 1.42)	30 мл
серная кислота (d 1.84)	25 мл
этанол	

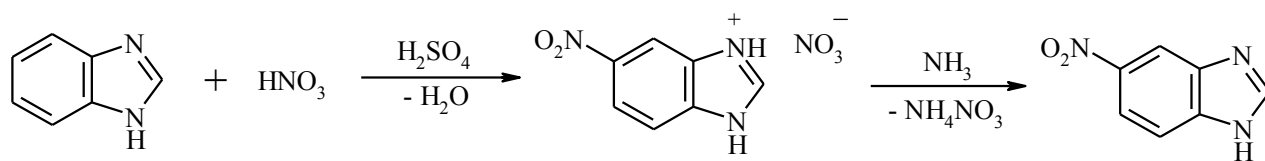
Посуда и приборы

круглодонная трехгорлая колба на 100 мл
механическая мешалка
капельная воронка
колба Бунзена
воронка Бюхнера

В трехгорлую колбу на 100 мл, снабженную мешалкой и термометром, помещают 30 мл (42.6 г, 0.487 моль) 72%-ной HNO_3 и при 0-5 °С медленно порциями при перемешивании добавляют 15 г (0.22 моль) имидазола. Затем из капельной воронки постепенно приливают 25 мл (46 г, 0.45 моль) концентрированной H_2SO_4 . Смесь нагревают при перемешивании в течение 2 ч при 100 °С, охлаждают и выливают в ледяную воду. Осадок отфильтровывают, промывают водой до тех пор, пока промывные воды не станут нейтральными, и перекристаллизовывают из этанола. Выход 16.2 г (65%).

4(5)-Нитроимидазол – кристаллическое вещество со слабым желтоватым оттенком, т. пл. 307-308 °С.

5(6)-Нитробензимидазол



Реактивы

бензимидазол	5.9 г
серная кислота (d 1.84)	26 мл
азотная кислота (d 1.4)	4 мл
азотная кислота, 35%	16 мл
водный раствор аммиака	
этанол	

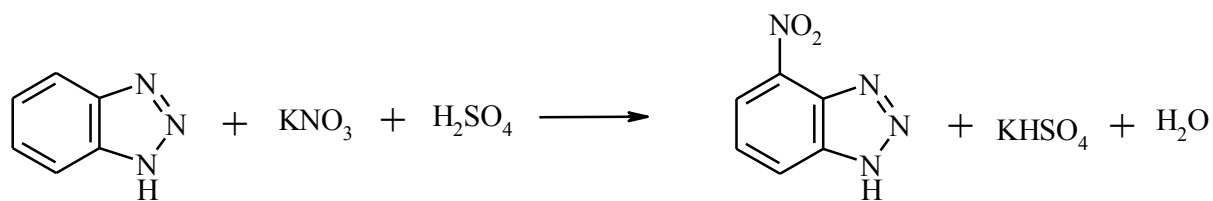
Посуда и приборы

химический стакан на 100 мл
механическая мешалка
термометр
капельная воронка
коническая колба на 250 мл
воронка Бюхнера
колба Бунзена
обратный холодильник
круглодонная колба на 100 мл

В химическом стакане на 100 мл, снабженном мешалкой, термометром и капельной воронкой, осторожно при перемешивании растворяют в 20 мл концентрированной H_2SO_4 5.9 г (0.05 моль) бензимидазола. К полученному раствору при температуре не выше 25-30 °С приливают по каплям нитрующую смесь, состоящую из 4 мл (5.6 г, 0.0578 моль) 65%-ной азотной кислоты и 6 мл (11 г, 0.108 моль) концентрированной серной кислоты. Через 15-20 мин после окончания прибавления реакцию массу осторожно выливают в холодную воду (100 мл) и к полученному раствору добавляют 16 мл 35%-ной азотной кислоты. Выпавший при этом осадок нитрата 5(6)-нитробензимидазолия после охлаждения отфильтровывают, тщательно отжимают на фильтре, промывают 2-3 раза небольшим количеством ледяной воды и высушивают при 100 °С. При осторожной обработке суспензии этой соли в воде раствором аммиака выделяется свободное основание 5(6)-нитробензимидазола, представляющее собой кристаллы со слабым желтоватым оттенком. Продукт можно очистить перекристаллизацией из этанола.

Выход 7-7.4 г (86-90%); т. пл. 205-206 °С.

4-Нитробензотриазол



Реактивы

бензотриазол
серная кислота (d 1.84)
нитрат калия

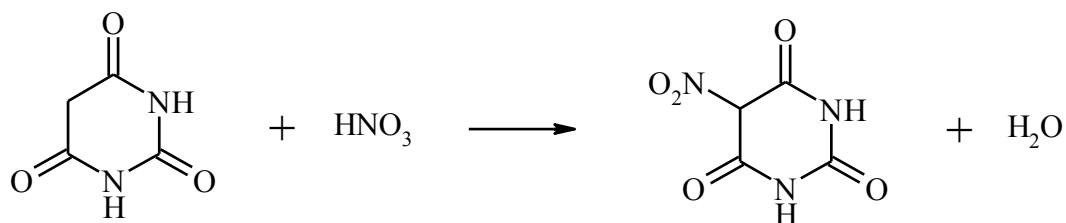
2 г
70 мл
3.44 г

Посуда и приборы

трехгорлая круглодонная колба на 100 мл
механическая мешалка
термометр
охлаждающая баня (лед с солью)
колба Бунзена
воронка Бюхнера

В трехгорлой круглодонной колбе на 100 мл, снабженной механической мешалкой и термометром, на 100 мл растворяют 2 г (16.8 ммоль) бензотриазола в 70 мл (129 г, 1.26 моль) концентрированной серной кислоты. Раствор охлаждают до 0 °С и при перемешивании небольшими порциями добавляют 3.44 г (34 ммоль) нитрата калия в течение 30 мин. Далее смесь перемешивают при 60 °С в течение 3 ч, охлаждают и медленно выливают на лед. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральных вод и сушат на воздухе. Получают 2.39 г (87%) 4-нитробензотриазола в виде желтого порошка, т. пл. 218 °С (с разл.).

5-Нитробарбитуровая кислота



Реактивы

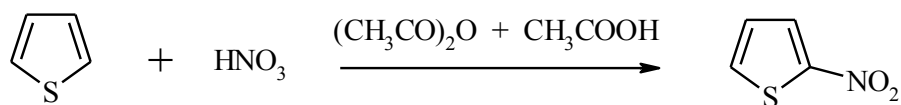
барбитуровая кислота 10 г
азотная кислота (d 1.52) 14.3 мл

Посуда и приборы

круглодонная трехгорлая колба на 100 мл
механическая мешалка
термометр
охлаждающая баня
колба Бунзена
воронка Бюхнера
круглодонная колба на 150 мл

В круглодонную трехгорлую колбу на 100 мл, снабженную механической мешалкой и термометром, помещают 14.3 мл (21.7 г, 0.345 моль) дымящей азотной кислоты и при перемешивании порциями прибавляют 10 г (0.061 моль) барбитуровой кислоты при температуре ниже 40 °С (охлаждающая баня). После окончания прибавления барбитуровой кислоты смесь перемешивают еще 1 ч, затем при перемешивании добавляют 43 мл ледяной воды и раствор охлаждают до 10 °С. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре холодной водой и сушат при 60-80 °С. Для очистки нитробарбитуровую кислоту растворяют при кипении в 90 мл воды, проводят горячее фильтрование. Из фильтрата при охлаждении в течение ночи выделяются кристаллы, которые отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат при 110-115 °С в течение 3-4 ч. Выход 9-9.4 г (85-90%), т. пл. 176 °С (с разл.).

2-Нитротиофен



Реактивы

тиофен
азотная кислота (d 1.51)
уксусная кислота
петролейный эфир (30-40 °С)

84 г
53 мл
600 мл

Посуда и приборы

трехгорлая круглодонная колба на 2 л
механическая мешалка
термометр
водяная баня
капельная воронка
колба Бунзена
воронка Бюхнера
круглодонная колба на 1 л
обратный холодильник

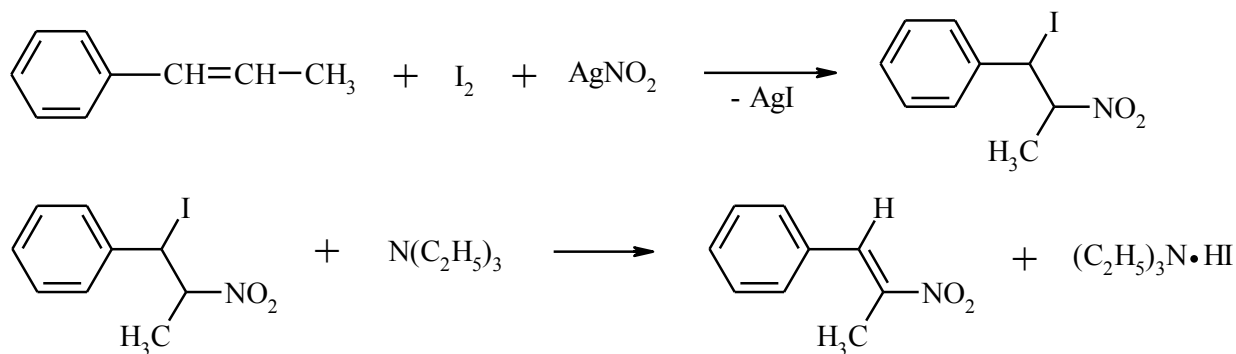
Приготавливают два раствора: 84 г (1 моль) тиофена растворяют в 340 мл уксусного ангидрида и 53 мл (80 г, 1.2 моль) дымящей азотной кислоты (d 1.51) растворяют в 600 мл ледяной уксусной кислоты. Каждый раствор разделяют на две равные части. Половину раствора азотной кислоты помещают в 2-литровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную термометром, механической мешалкой и капельной воронкой, и охлаждают до 10 °С. Затем при

несильном перемешивании по каплям прибавляют половину раствора тиофена с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси была ниже 20 °С. Особенно быстро повышается температура при прибавлении первой части тиофенового раствора. После того как прибавлена первая порция тиофена, температуру реакционной смеси понижают до 10 °С, в колбу быстро вливают оставшуюся часть раствора азотной кислоты и продолжают постепенное прибавление тиофена. Во время нитрования раствор должен быть светло-бурого цвета. Появление розового или темно-красного окрашивания указывает на то, что имеет место окисление. Продукт оставляют стоять при комнатной температуре в течение 2 ч, после чего его обрабатывают равным количеством (по массе) измельченного льда при энергичном перемешивании. 2-Нитротиофен выделяется в виде светло-желтых кристаллов. При стоянии в холодильнике в течение 24 ч выпадает дополнительное количество кристаллов. Продукт отфильтровывают как можно быстрее на воронке Бюхнера, тщательно промывают ледяной водой, отжимают и сушат в темноте в эксикаторе.

Продукт можно очистить перекристаллизацией из петролейного эфира (т. кип. 30-40 °С) или перегнать с водяным паром. Выход около 90 г (70%).

2-Нитротиофен – бесцветные кристаллы, чувствительные к свету, т. пл. 44-45 °С.

(2-Нитро-1-пропенил)бензол



Реактивы

β-метилстирол
иод
нитрит серебра
пиридин
триэтиламин
диэтиловый эфир
дихлорметан
водный раствор NaHSO_3 , 5%
соляная кислота, 5%
насыщ. водный раствор
 NaHCO_3
гексан
силикагель

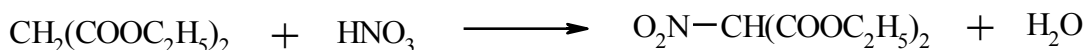
Посуда и приборы

0.236 г
1.016 г
0.616 г
0.632 г
1.5 мл
круглодонная колба на 100 мл
магнитная мешалка
фильтр Шотта
делительная воронка
хроматографическая колонка
роторный испаритель

В круглодонной колбе на 100 мл смешивают в атмосфере азота 1.016 г (4 ммоль) I_2 , 0.616 г (4 ммоль) AgNO_2 , 20 мл безводного диэтилового эфира и смесь перемешивают на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 45 мин. Затем прибавляют раствор 0.236 г (2 ммоль) β-метилстирола и 0.632 г (8 ммоль) пиридина в диэтиловом эфире и полученную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 3.5 ч. Выпавший желтый осадок отфильтровывают, к фильтрату прибавляют 0.5 мл триэтиламина и растворитель отгоняют досуха. Далее остаток обрабатывают раствором 1 мл триэтиламина в 1 мл CH_2Cl_2 в течение 1 ч при комнатной температуре. Полученный раствор упаривают досуха, остаток растворяют в CH_2Cl_2 , промывают 5%-ным водным раствором NaHSO_3 , 5%-ным водным раствором HCl , насыщенным водным раствором NaHCO_3 и водой, сушат над безводным Na_2SO_4 и растворитель отгоняют под уменьшенным давлением. Остаток, представляющий собой темно-коричневую жидкость, хроматографируют на силикагеле, элюент – 8%-ный раствор диэтилового эфира в гексане.

Выход 0.249 г (76%).

Нитромалоновый эфир



Реактивы

малоновый эфир	20 г
азотная кислота (d 1.5)	46 мл
толуол	
водный раствор мочевины, 5%	
водный раствор соды, 10%	
соляная кислота (d 1.19)	
безводный сульфат магния	
дихлорметан	

Посуда и приборы

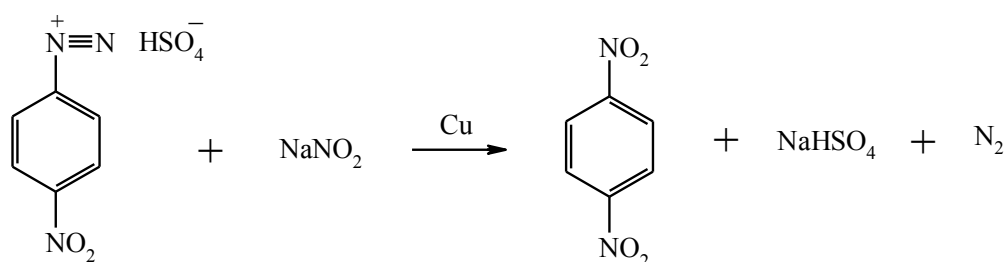
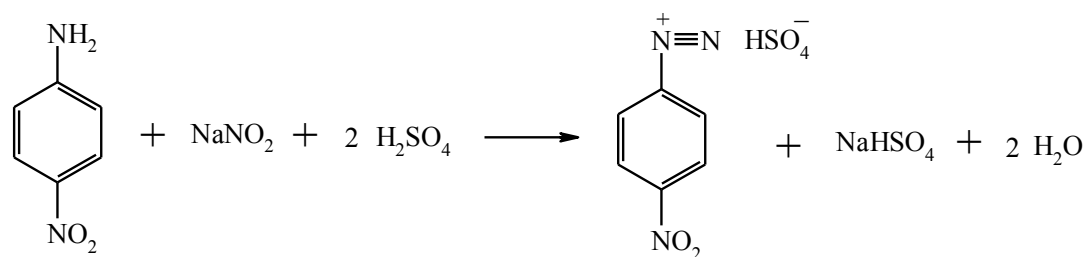
круглодонная трехгорлая колба
на 100 мл
механическая мешалка
термометр
охлаждающая баня
капельная воронка
делительная воронка
установка для перегонки при атмосферном давлении и в вакууме

Малоновый эфир (20 г, 0.125 моль) помещают в трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную капельной воронкой, мешалкой, термометром и трубкой для отвода газа, которая защищена осушительной трубкой. Содержимое колбы охлаждают до 12 °С и затем прибавляют в течение 1 ч 46 мл (69 г, 1.095 моль) дымящей азотной кислоты со скоростью, достаточной для того, чтобы поддерживать температуру от 15 до 20 °С. После этого смесь перемешивают еще 3.5 ч при 15 °С. Затем раствор выливают в 250 мл смеси льда и воды, после чего полученный эфир экстрагируют толуолом, порциями по 50 мл.

Объединенные толуольные экстракты дважды промывают водой, а затем 5%-ным водным раствором мочевины порциями по 50 мл до отрицательной пробы промывной жидкости по иодкрахмальной бумажке на содержание оксидов азота. Толуольный раствор промывают несколько раз 10%-ным водным раствором соды до тех пор, пока проба, взятая из экстракта, не будет больше содержать нитроэфира. Содовые экстракты соединяют и промывают один раз 50 мл толуола. После этого водный раствор подкисляют концентрированной соляной кислотой, при этом для охлаждения периодически добавляют лед.

Чтобы выделить нитроэфир, смесь экстрагируют тремя порциями по 50 мл дихлорметана. Экстракт промывают двумя порциями воды по 50 мл, а затем 5%-ным водным раствором мочевины, причем вновь проверяют по иодкрахмальной бумаге, чтобы полностью отсутствовали оксиды азота. Дихлорметановый раствор сушат безводным сульфатом магния и растворитель отгоняют на водяной бане. В остатке получают около 23 г (90%) нитромалонового эфира. Для очистки эфир можно перегнать в вакууме, т. кип. 81-83 °С (при 0.3 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4274.

1,4-Динитробензол



Реактивы

<i>p</i> -нитроанилин	3.5 г
нитрит натрия	11.5 г
медь (порошок)	7 г
серная кислота (<i>d</i> 1.84)	6 мл
азотная кислота, 65%	

Посуда и приборы

стакан на 500 мл
 механическая мешалка
 термометр
 водяная баня
 капельная воронка
 установка для перегонки с водяным паром
 колба Бунзена
 воронка Бюхнера

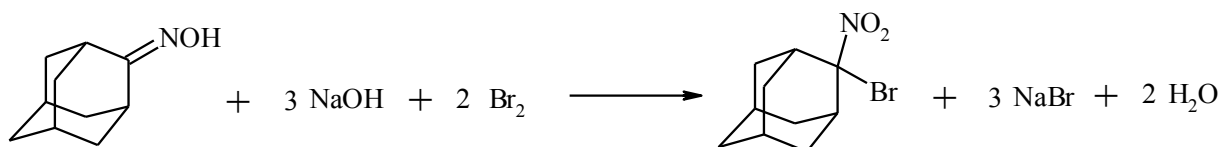
В стакане емкостью 500 мл растворяют 11.5 г (0.167 моль) NaNO₂ в 30 мл воды. Добавляют 7 г порошкообразной меди. При перемешивании нагревают смесь на водяной бане до 60 °С. Затем к

смеси небольшими порциями прибавляют теплый прозрачный раствор 3.5 г (0.0254 моль) 4-нитроанилина в 30 мл воды, подкисленной 6 мл (11 г, 0.113 моль) концентрированной серной кислоты. При добавлении новой порции раствора 4-нитроанилина реакционная смесь вспенивается. Поэтому прибавление ведут постепенно при перемешивании в течение 2.5-3 ч, поддерживая температуру реакционной смеси 60-70 °С. После прибавления всего 4-нитроанилина, не прекращая перемешивания, раствор охлаждают до комнатной температуры. Подкисляют азотной кислотой до начала выделения газов и перегоняют с водяным паром. Дистиллят охлаждают, выпавший 1.4-динитробензол отфильтровывают.

Выход 2.5 г (59%).

1,4-Динитробензол – светло-желтое кристаллическое вещество, плохо растворимое в воде и хорошо растворимое в бензоле, хлороформе, спирте и в уксусной кислоте; т. пл. 174 °С, т. кип. 299 °С (760 мм рт. ст.).

2-Бром-2-нитроадамантан



Реактивы

гидроксид натрия	40 г
бром	20 мл
оксим адамантанона	25 г
гексан	

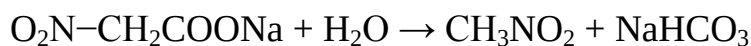
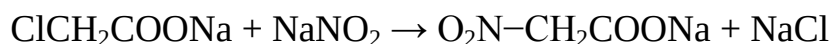
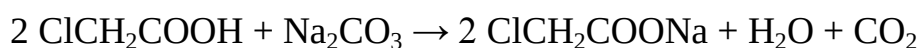
Посуда и приборы

трехгорлая круглодонная колба на 500 мл
механическая мешалка
термометр
ледяная баня
капельная воронка
колба Бунзена
воронка Бюхнера
установка для простой перегонки

В трехгорлую круглодонную колбу на 0.5 л, снабженную механической мешалкой, холодильником, термометром и капельной воронкой, помещают раствор 40 г (1 моль) NaOH в 200 мл воды и за-

тем при перемешивании из капельной воронки при 10 °С по каплям прибавляют 20 мл (62 г, 0.388 моль) брома. К полученному раствору присыпают небольшими порциями 25 г (0.152 моль) оксима адамантанона. Реакционную массу перемешивают 5 ч при комнатной температуре и оставляют на ночь. Осадок отфильтровывают, сушат на воздухе, а затем растворяют в 50 мл гексана при нагревании. Выделившийся осадок оксима отфильтровывают, а фильтрат упаривают на водяной бане. Выход 2-бром-2-нитроадамантана 20 г (50%), т. пл. 181-184 °С.

Нитрометан



Реактивы

моноклоруксусная кислота	37.8 г
карбонат натрия	21.2 г
нитрит натрия	28 г
хлорид натрия	
хлорид кальция безводный	

Посуда и приборы

коническая колба на 250 мл
круглодонная трехгорлая колба на 250 мл
капельная воронка
термометр
холодильник Либиха
делительная воронка
колба Вюрца на 25 мл

В конической колбе на 250 мл растворяют 37.8 г (0.4 моль) моноклоруксусной кислоты в 80 мл холодной воды. Постепенно при перемешивании прибавляют 21.2 г (0.2 моль) безводного тонко растертого карбоната натрия до слабощелочной реакции по фенолфталеину. Затем приливают раствор 28 г (0.406 моль) нитрита натрия в 50 мл воды.

Примерно 1/3 часть полученной смеси переливают в трехгорлую колбу емкостью 250 мл. Колбу соединяют с капельной воронкой, нисходящим водяным холодильником и термометром, который должен быть погружен в реакционную смесь. Колбу медленно нагревают до начала выделения CO₂. Температура реакционной смеси

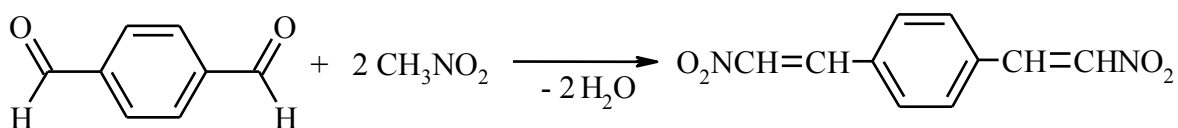
в этот момент достигает 80-89 °С. При этой температуре происходит образование нитрометана, который отгоняется с водой и собирается в приемнике в виде тяжелого масла. Постепенно прибавляют из капельной воронки оставшийся раствор с такой скоростью, чтобы реакция не протекала слишком бурно. Если температура смеси начнет понижаться, то ее вновь подогревают до 85 С. Когда реакция в основном закончится, реакционную смесь осторожно нагревают, доводя температуру до 110 °С.

Полученный дистиллят переливают в делительную воронку и отделяют нитрометан (нижний слой) в сухую коническую колбу. Водный (верхний) слой насыщают хлоридом натрия (из расчета примерно 10 г хлорида натрия на 30 мл раствора) и вновь перегоняют (можно перегонять из того же прибора).

При повторной перегонке получают дополнительное количество нитрометана. Слой нитрометана присоединяют к ранее полученному продукту. Нитрометан сушат хлоридом кальция и перегоняют из колбы Вюрца, собирая фракцию, кипящую при 98-102 °С. Выход 9 г (37%).

Нитрометан – бесцветная жидкость, растворяется в этиловом спирте и диэтиловом эфире; в 100 г воды растворяется 10 г нитрометана; т. пл. -28.6 °С; т. кип. 101.18 °С; d_4^{20} 1.1381; n_D^{20} 1.3819.

1,4-Бис(2-нитроэтенил)бензол



Реактивы

терефталевый альдегид	10.7 г
метанол	60 мл
нитрометан	10 г
гидроксид натрия	12.8 г
соляная кислота (4 М)	160 мл
этанол	
ацетон	

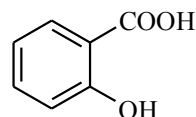
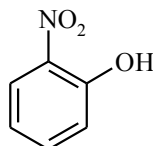
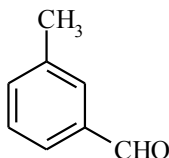
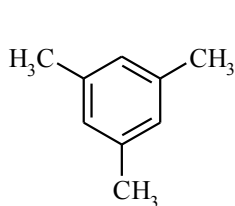
Посуда и приборы

круглодонная трехгорлая колба на 500 мл
механическая мешалка
термометр
ледяная баня с солью
круглодонная колба на 250 мл
обратный холодильник
колба Бунзена
воронка Бюхнера

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и термометром, загружают 10.7 г (0.08 моль) терефталевого альдегида, 60 мл метанола и 8.8 мл (10 г, 0.164 моль) нитрометана и после охлаждения до -5°C при энергичном перемешивании в течение 10-15 с прибавляют холодный раствор 12.8 г (0.32 моль) гидроксида натрия в 20 мл воды; температура реакционной массы поднимается до $40-45^{\circ}\text{C}$. Густую белоснежную суспензию охлаждают до 5°C и выдерживают при этой температуре в течение 10 мин, затем добавляют 120 мл ледяной воды. Через несколько минут образуется почти бесцветный раствор, который при перемешивании и охлаждении выливают в 160 мл 4 М соляной кислоты. Выделившийся осадок динитродифенила отфильтровывают, промывают водой, отжимают, растворяют в минимальном количестве кипящего ацетона, добавляют горячий этанол до получения помутневшего раствора и оставляют его для кристаллизации. На другой день получают 9 г крупных золотистых игл с т. пл. $231-232^{\circ}\text{C}$ (с разл.) После частичной отгонки растворителя из маточного раствора выделяют дополнительно 2.8 г продукта с т. пл. $229-231^{\circ}\text{C}$ (с разл.). Общий выход 11.8 г (67%).

14. ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

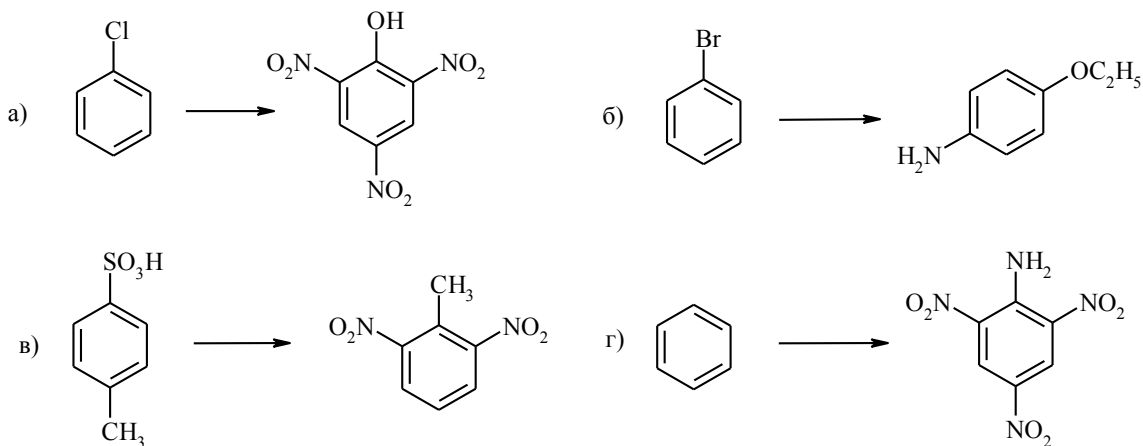
1. Приведите структурные формулы всех изомерных нитросоединений ароматического ряда состава $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$. Назовите их.
2. Как будет протекать нитрование в ядро следующих соединений?



3. Напишите схемы нитрования пропилбензола разбавленным раствором HNO_3 при нагревании (по Коновалову) и нитрующей смесью. Рассмотрите механизмы реакций.

4. Почему при нитровании *p*-крезола образуется 4-метил-2-нитрофенол?

5. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения?



6. Определите строение соединения $C_7H_6O_2NCl$, превращающегося при нагревании со щелочью в соединение $C_7H_7O_3N$, при окислении которого получается кислота состава $C_7H_5NO_4$. При галогенировании исходного продукта получается один изомер.

7. При помощи каких реакций можно различить фенилнитрометан и 2-нитротолуол? Предложите химический метод разделения этих соединений.

8. Из бензола получите следующие соединения: а) 2-, 3-, 4-нитротолуолы; б) 1-нитро-2,5-дихлорбензол; в) 5-амино-2-нитрофенол; г) 2-бром-4-нитроанилин.

9. Из бензола получите все изомерные динитробензолы.

10. Из бензола и толуола получите все изомерные моонитробензофеноны.

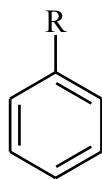
11. Установлено, что при нитровании бензола, толуола, бромбензола, нитробензола и нафталина, в молекулах которых атомы водорода заменены на дейтерий или тритий, отношение скоростей k_H/k_T (или D), как правило, очень близко к 1 и обычно не превышает 3. Какие выводы можно сделать о стадии, определяющей скорость реакции на основании приведенных данных?

12. Объясните, почему скорость нитрования концентрированной азотной кислотой резко падает при добавлении солей азотной кислоты (например NaNO_3) и увеличивается при добавлении концентрированной серной кислоты.

13. Какие побочные реакции наблюдаются при нитровании ароматических соединений азотной кислотой?

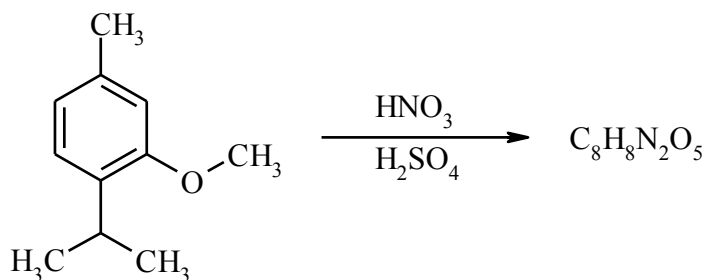
14. Какие факторы будут сказываться на соотношении *орто*- и *пара*-изомеров, получающихся при нитровании галогенбензолов?

15. Как изменяется скорость нитрования в следующем ряду:

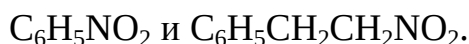


Какова преимущественная ориентация при нитровании этих соединений?

16. Предложите структурную формулу продукта, образующегося в следующей реакции:

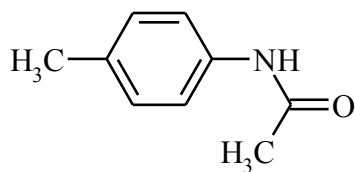


17. Сравните химические свойства следующих нитросоединений:

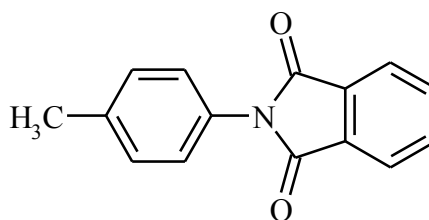


18. Какой способ производства 3-нитробензолсульфокислоты предпочтительнее: нитрование бензолсульфокислоты или сульфирование нитробензола?

19. Как должна меняться преимущественная ориентация при нитровании соединений I и II:



I



II

Как должно сказываться введение заместителей во фталимидное ядро на направление процесса?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Травень В.Ф. Органическая химия: Учебник для вузов: В 2-х т. М.: Академкнига, 2004.
2. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. В 4-х ч. М.: Изд-во БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004.
3. Петров А.А., Бальян Х.В., Троценко А.Т. Органическая химия: Учебник для вузов. СПб: Иван Федоров, 2002. 624 с.
4. Шабаров Ю.С. Органическая химия: 3-е изд., испр. М.: Химия, 2000.
5. Терней А. Современная органическая химия: В 2-х т. М.: Мир, 1981.
6. Органикум: Практикум по органической химии: В 2-х т. / Пер. с нем. М.: Мир, 1979.
7. Титце Л.Ф., Айхер Т. Препаративная органическая химия / Пер. с нем. М.: Мир, 1999. 704 с.
8. Марч Д. Органическая химия: В 4-х т. / Пер. с англ. М.: Мир, 1987. Т. 4. 470 с.
9. Препаративная органическая химия: Пер. с польского. М.: ГХИ, 1959.
10. Юрьев Ю.К. Практические работы по органической химии. Вып. III. М.: Изд-во МГУ, 1961. 252 с.
11. Топчиев А.В. Нитрование углеводородов и других органических соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 488 с.
12. Топчиев А.В. Избранные труды. Нитрование. М.: Наука, 1965. 410 с.
13. Фойер Г. Химия нитро- и нитрозогрупп. В 2-х т. М.: Мир, 1973.
14. Новиков С.С., Швехгеймер Г.А., Севостьянова В.В., Шляпочников В.А. Химия алифатических и алициклических нитросоединений. М.: Химия, 1974. 416 с.
15. Органические реакции. Сб. 12. / Пер. с англ. М.: Мир, 1965. 550 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1

Характеристические полосы поглощения нитросоединений в инфракрасной области спектра

Соединение	Частота, см ⁻¹	Интенсив- ность [*]	Отнесение
Нитроалканы	920-830	п. и.	
Первичные и вторичные нитросоединения	1565-1545	с.	$\nu_{as} NO_2$
	1385-1360	с.	$\nu_s NO_2$
	1380	ср.	деф. CH_2 в $-CH_2-NO_2$
Третичные нитросоединения	1545-1530	с.	$\nu_{as} NO_2$
	1360-1340	с.	$\nu_s NO_2$
α, β -Непредельные нитросоединения	1530-1510	с.	$\nu_{as} NO_2$
	1360-1335	с.	$\nu_s NO_2$
α -Галогеннитросоединения	1580-1570	с.	$\nu_{as} NO_2$
	1355-1340	с.	$\nu_s NO_2$
α, α -Дигалогеннитросоединения	1600-1575	с.	$\nu_{as} NO_2$
	1340-1325	с.	$\nu_s NO_2$
Ароматические нитросоединения	1550-1510	с.	$\nu_{as} NO_2$
	1365-1335	с.	$\nu_s NO_2$
	860-840	с.	
	~750	с.	

^{*} с. – сильная, ср. – средняя, п.и. – переменная интенсивность.

Плотность и концентрация водного раствора азотной кислоты при 20 °С

Плотность (ρ), г/см ³	Содержание		Плотность (ρ), г/см ³	Содержание	
	массовые % (ω)	моль/л		массовые % (ω)	моль/л
1.000	0.3296	0.0523	1.185	30.74	5.780
1.005	1.255	0.2001	1.190	31.47	5.943
1.010	2.164	0.3468	1.195	32.21	6.110
1.015	3.073	0.4950	1.200	32.94	6.273
1.020	3.982	0.6445	1.205	33.68	6.440
1.025	4.883	0.7943	1.210	34.41	6.607
1.030	5.784	0.9454	1.215	35.16	6.778
1.035	6.661	1.094	1.220	35.93	6.956
1.040	7.530	1.243	1.225	36.70	7.135
1.045	8.398	1.393	1.230	35.48	7.315
1.050	9.259	1.543	1.235	38.25	7.497
1.055	10.12	1.694	1.240	39.02	7.679
1.060	10.97	1.845	1.245	39.80	7.861
1.065	11.81	1.997	1.250	40.58	8.049
1.070	12.65	2.148	1.255	41.36	8.237
1.075	13.48	2.301	1.260	42.14	8.426
1.080	14.31	2.453	1.265	42.92	8.616
1.085	15.13	2.605	1.270	43.70	8.808
1.090	15.95	2.759	1.275	44.48	9.001
1.095	16.76	3.913	1.280	45.27	9.195
1.100	17.58	3.068	1.285	46.06	9.394
1.105	18.39	3.224	1.290	46.85	9.590
1.110	19.19	3.381	1.295	47.63	9.789
1.115	20.00	3.539	1.300	48.42	9.990
1.120	20.79	3.696	1.305	49.21	10.19
1.125	21.59	3.854	1.310	50.00	10.39
1.130	22.38	4.012	1.315	50.85	10.61
1.135	23.16	4.171	1.320	51.71	10.83
1.140	23.94	4.330	1.325	52.56	11.05
1.145	24.71	4.489	1.330	53.41	11.27
1.150	25.48	4.649	1.335	54.27	11.49
1.155	26.24	4.810	1.340	55.13	11.72
1.160	27.00	4.970	1.345	56.04	11.96
1.165	27.76	5.132	1.350	56.95	12.20
1.170	28.51	5.293	1.355	57.87	12.44
1.175	29.25	5.455	1.360	58.78	12.68
1.180	30.00	5.618	1.365	59.69	12.93

Плотность (ρ), г/см ³	Содержание		Плотность (ρ), г/см ³	Содержание	
	массовые % (ω)	моль/л		массовые % (ω)	моль/л
1.370	60.67	13.19	1.470	85.50	19.95
1.375	61.69	13.46	1.475	87.29	20.43
1.380	62.70	13.73	1.480	89.07	20.92
1.385	63.72	14.01	1.485	91.13	21.48
1.390	64.74	14.29	1.490	93.49	22.11
1.395	65.84	14.57	1.495	95.46	22.65
1.400	66.97	14.88	1.500	96.73	23.02
1.405	68.10	15.18	1.501	96.98	23.10
1.410	69.23	15.49	1.502	97.23	23.18
1.415	70.34	15.81	1.503	97.49	23.25
1.420	71.63	16.14	1.504	97.74	23.33
1.425	72.86	16.47	1.505	97.99	23.40
1.430	74.09	16.81	1.506	98.25	23.48
1.435	75.35	17.16	1.507	98.50	23.56
1.440	76.71	17.53	1.508	98.76	23.63
1.445	78.07	17.90	1.509	99.01	23.71
1.450	79.43	18.28	1.510	99.26	23.79
1.455	80.88	18.68	1.511	99.52	23.86
1.460	82.39	19.09	1.512	99.77	23.94
1.465	83.91	19.51	1.513	100	24.01

Плотность и концентрация водного раствора серной кислоты при 20 °С

Плотность (ρ), г/см ³	Содержание		Плотность (ρ), г/см ³	Содержание	
	массовые % (ω)	г/л		массовые % (ω)	г/л
1.005	1	10.05	1.415	52	735.8
1.012	2	20.24	1.435	54	774.9
1.025	4	41.00	1.456	56	815.2
1.038	6	62.31	1.477	58	856.7
1.052	8	84.18	1.498	60	898.8
1.066	10	106.6	1.520	62	942.4
1.080	12	129.6	1.542	64	986.9
1.095	14	153.3	1.565	66	1033
1.109	16	177.5	1.587	68	1079
1.124	18	202.3	1.611	70	1127
1.139	20	227.9	1.634	72	1176
1.155	22	254.1	1.657	74	1226
1.170	24	280.9	1.681	76	1278
1.186	26	308.4	1.704	78	1329
1.202	28	336.6	1.727	80	1382
1.219	30	365.6	1.749	82	1434
1.235	32	395.2	1.769	84	1486
1.252	34	425.5	1.787	86	1537
1.268	36	456.6	1.802	88	1586
1.286	38	488.5	1.814	90	1633
1.303	40	521.1	1.824	92	1678
1.321	42	554.6	1.8312	94	1721
1.338	44	588.9	1.8355	96	1762
1.357	46	624.2	1.8365	98	1799
1.376	48	660.5	1.8305	100	1831
1.395	50	697.5			

Если необходимо приготовить V_3 мл кислоты с концентрацией ω_3 и плотностью ρ_3 из более концентрированного раствора кислоты с концентрацией ω_2 и плотностью ρ_2 и менее концентрированного раствора кислоты с концентрацией ω_1 и плотностью ρ_1 , то необходимо взять следующие объемы кислот:

$$V_1 = V_3 \cdot (\rho_3 / \rho_1) \cdot [(\omega_2 - \omega_3) / (\omega_2 - \omega_1)]; \quad V_2 = V_3 \cdot (\rho_3 / \rho_2) \cdot [(\omega_3 - \omega_1) / (\omega_2 - \omega_1)].$$

Если концентрированная кислота разбавляется чистой водой ($\omega_1=0$, $\rho_1=1$), то формулы упрощаются:

$$V_{\text{воды}} = V_3 \cdot \rho_3 \cdot [(\omega_2 - \omega_3) / \omega_2]; \quad V_2 = V_3 \cdot (\rho_3 / \rho_2) \cdot (\omega_3 / \omega_2).$$

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
1. Агенты нитрования	4
2. Нитрование алканов, циклоалканов и алкиларенов в боковую цепь	13
3. Нитрование непредельных углеводородов и их производных.....	17
4. Нитрование ароматических соединений	20
4.1. Условия проведения реакции нитрования	21
4.2. Механизм реакции	23
4.3. Влияние заместителей в ароматическом ядре на протекание реакции нитрования	27
4.4. Нитрование производных бензола и аренов с изолированными бензольными ядрами	32
4.5. Нитрование аренов с конденсированными бензольными ядрами.....	36
4.6. Нитрование фенолов и их эфиров.....	38
4.7. Нитрование ароматических аминов	42
4.8. Нитрование галогенаренов	46
4.9. Нитрование карбонильных соединений ароматического ряда (альдегидов, кетонов, карбоновых кислот).....	47
4.10. <i>Киодай</i> -нитрование	49
5. Нитрование гетероциклических соединений ароматической природы	53
5.1. Нитрование пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом и их бензаналогов.....	53
5.2. Нитрование пиридина и хинолина.....	55
6. Нитрование карбанионов	57
7. Косвенные методы нитрования	61
7.1. Нуклеофильное замещение галогена на нитрогруппу.....	61
7.2. <i>Inco</i> -замещение.....	63
7.3. Синтез нитросоединений из солей диазония.....	66
7.4. Окисление азотсодержащих соединений	66
8. N-нитрование	69
9. O-нитрование	72
10. Идентификация нитросоединений	75
11. Применение нитросоединений	76
12. Техника безопасности при проведении процессов нитрования.....	78
13. Экспериментальная часть.....	79
14. Вопросы и упражнения для самоконтроля.....	117
Библиографический список.....	120
Приложение.....	121

Учебное издание

*ОСЯНИН Виталий Александрович
КЛИМОЧКИН Юрий Николаевич*

Нитрование

Редактор Е. С. З а х а р о в а
Технический редактор В. Ф. Е л и с е е в а
Компьютерная верстка Е. Э. П а р с а д а н я н

Подп. в печать __.__.__.
Формат 60х84 1/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. п.л. 7,44. Усл. кр.-отт. 7,44. Уч.-изд. л. 7,21.
Тираж __ экз. Рег. №278.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Самарский государственный технический университет»
443100 г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, главный корпус