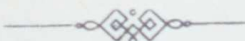


Проф. Б. В. ТРОНОВ

К ВОПРОСУ
О МЕХАНИЗМЕ НИТРОВАНИЯ
И ДРУГИХ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ
В БЕНЗОЛЬНОМ ЯДРЕ



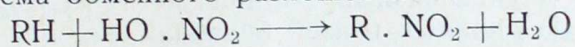
ТОМСК

1930

К вопросу о механизме нитрования и других реакций замещения в бензольном ядре.

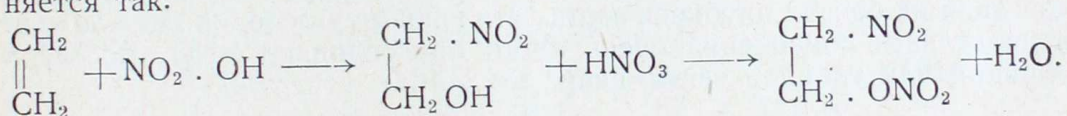
Громадное техническое значение реакции нитрования органических соединений, особенно соединений бензольного ряда, вызвало появление большого числа работ, касающихся различных сторон этого процесса. Многие авторы путем экспериментальных исследований и теоретических соображений, в последнее время часто основанных на электронной теории, пытаются дать то или иное объяснение механизма нитрования, но надо сказать, что ни одно из предложенных объяснений еще не сделалось общепринятым.

Простая схема обменного разложения:

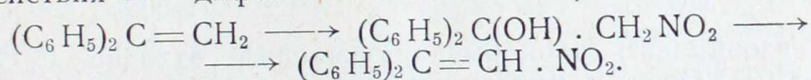


уже давно заменена более сложными схемами, согласно которым первой стадией процесса замещения является образование продукта присоединения. Эта мысль в общей форме была высказана еще Кекуле. В настоящее время некоторые исследователи думают, что молекула азотной кислоты, распавшись на NO_2 и HO , присоединяется к нитруемому веществу, другие считают более вероятным присоединение в другом порядке: в молекуле углеводорода или другого органического вещества разрывается связь между C и H , а затем радикал и водород присоединяются к азотной кислоте.

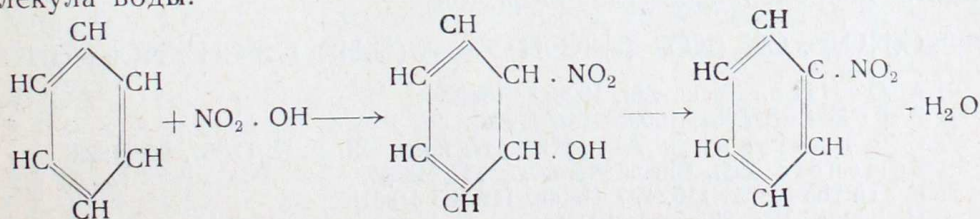
Первое предположение в последние годы особенно выдвигается Г. Виландом¹⁾. При действии HNO_3 на этилен, был выделен азотно-кислый эфир β -нитроэтилового спирта, образование которого объясняется так:



На такой же механизм реакции указывает исследование продуктов взаимодействия α -дифенилэтилена с HNO_3 ²⁾



По аналогии с этим для бензола и других ароматических соединений также принимают что в первую очередь азотная кислота присоединяется к двойной связи бензольного кольца, а потом отщепляется молекула воды:

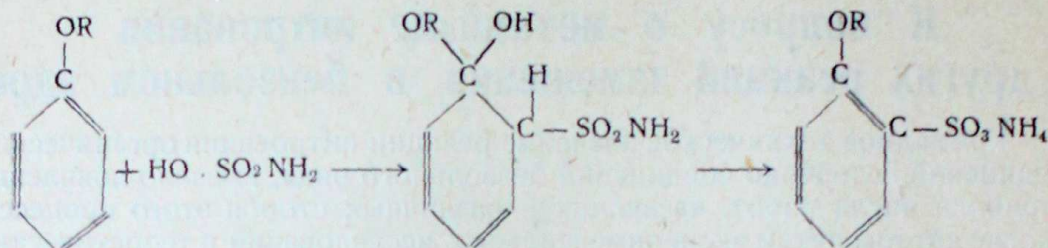


¹⁾ H. Wieland, E. Sakellarios. Ber. **53**, 20 [1920].

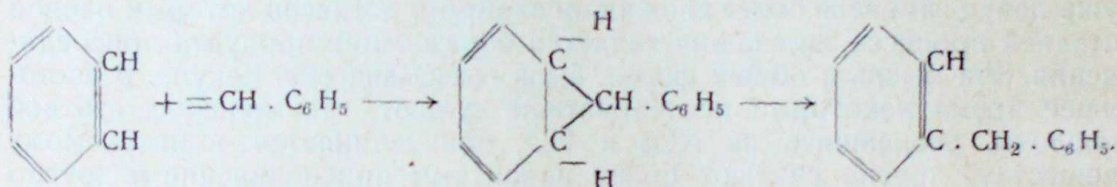
H. Wieland, F. Rahn. Ber. **54**, 1770 [1921].

²⁾ R. Anschütz, A. Gilbert. Ber. **54**, 1857 [1921]; **57**, 1697 [1924].

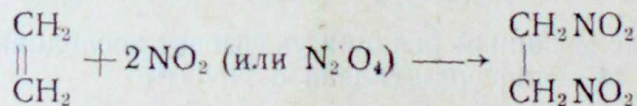
Так же пишут и другие аналогичные нитрованию процессы, напр., сульфирование бензольных соединений. Так для действия аминосульфоновой кислоты на простые эфиры фенолов¹⁾ мы встречаем уравнение:



Иногда допускают даже образование трехчленных колец. Например, бензилирование ядра ароматических углеводородов при нагревании с бензиловым эфиром бензолсульфоновой кислоты Фöldи²⁾ объясняет тем, что сначала сложный эфир распадается на свободную кислоту $C_6H_5SO_2OH$ и двухвалентный радикал $=CH \cdot C_6H_5$, который затем разрывает одну из двойных связей бензола:

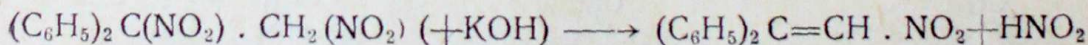


Однако такое истолкование всех перечисленных реакций нельзя считать свободным от недостатков. Прежде всего образующиеся здесь промежуточные продукты содержат циклогексадиеновую систему связей и последующее, часто почти количественное превращение в одном направлении (в условиях нитрования бензола—в нитробензол) довольно мало вероятно³⁾. Это ожидание вполне подтверждается результатами действия на бензол двуокиси азота. Этиленовые углеводороды и другие непредельные соединения очень легко присоединяют $2NO_2$ по месту двойной или тройной связи, напр., этилен⁴⁾:



Так же, изоамилен⁵⁾ галоидные производные этилена. C_2Cl_4 ⁶⁾ дает $CCl_2NO_2 \cdot CCl_2NO_2$ и т. д. Диаллил дает тетранитрюр⁷⁾. При сопряженных системах двойных связей (1,4—дифенил бутадиен—1,3) констатировано присоединение к крайним звеньям⁸⁾ (1,4).

Продукты присоединения могут отщеплять HNO_2 , образуя нитродериваты непредельных углеводородов⁹⁾:



¹⁾ A. Quilico. Chem. Zbl. 1928. I, 1649.

²⁾ Z. Földi. Ber. 61, 1609—1616 [1928].

³⁾ С. С. Наметкин и А. С. Забродина. Ж. Р. Х. О. 57, 92 [1925].

⁴⁾ Semenov. Zeit. Chem. Pharm. 7, 137 [1864].

⁵⁾ F. Güthrie. A. 116, 247 [1860], 119, 83 [1861].

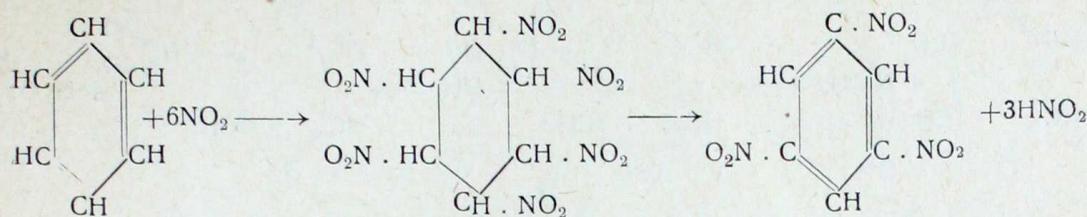
⁶⁾ H. Biltz. Ber. 35, 1528 [1902].

⁷⁾ L. Henry. Ber. 2, 279 [1869].

⁸⁾ H. Wieland, H. Stenzl. Ber. 40, 4828 [1907].

⁹⁾ H. Wieland, F. Rahn. Ber. 54, 1770 [1921].

Бензол с двуокисью азота на холоду не реагирует, а при нагревании в запаянной трубке до 80° дает лишь немного нитробензола, главным же образом переходит сразу в 1, 3, 5 тринитробензол¹⁾.

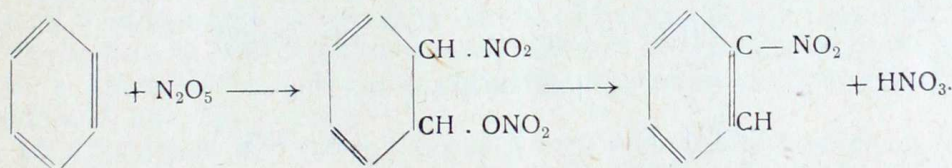


Таким образом, как и можно было предполагать, после разрыва одной двойной связи молекула становится непрочной и быстро присоединяет еще 4 NO_2 . Очень вероятно, что то же самое было бы и с азотной кислотой, если бы она, действительно, присоединялась к двойной связи кольца. Между тем с HNO_3 при невысокой температуре получается главным образом моонитробензол.

Это заставляет искать другого объяснения реакции.

Уже давно была высказана мысль, что при нитровании прежде всего из двух молекул HNO_3 образуется ангидрид, который уже и производит нитрующее действие. К этому выводу пришли Гиршбах и Кесслер²⁾ на основании измерений скорости нитрования бензола азотной кислотой в нитробензольном растворе. Скорость оказалась пропорциональной квадрату концентрации кислоты, т. е. реакция по отношению к кислоте бимолекулярна.

Самопроизвольную дегидратацию HNO_3 с образованием жадно поглощающего воду N_2O_5 трудно допустить, но в последние годы эта схема опять выдвигается Шааршмидтом³⁾ для реакции со смесью HNO_3 и H_2SO_4 . Он считает, что серная кислота отнимает у азотной воду, а ангидрид присоединяется к бензольному ядру:



Отдельные опыты с азотным ангидридом⁴⁾ показали, что чистый N_2O_5 является очень сильным нитрующим средством, которое уже при 0° почти моментально превращает C_6H_6 в $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, а нитробензол переводит в динитробензол. Но дальнейшее нитрование до тринитробензола не наступает даже при 76° . В этой теории сохранен, следовательно, главный недостаток первоначального представления о присоединении NO_2 и OH .

Мною⁵⁾ в 1923—24 г. г., а также С. С. Наметкиным и А. С. Забродиной⁶⁾ в 1925 году была дана схема, согласно которой первой

¹⁾ H. Wieland. Ber. **54**, 1776 (1921).

²⁾ J. Gierschbach, A. Kessler. Zeit. Phys. Chem. II, 676 [1898].
A. Kessler. Zeit. Phys. Chem. II, 691 [1898]

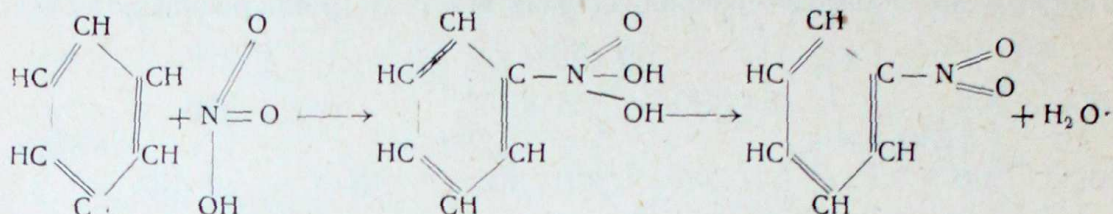
³⁾ Schaarschmidt. Zeit. angew. Chem. **39**, 1457 [1926].

⁴⁾ L. B. Haines, H. Adkins. I. Am. chem. Soc. **47**, 1419-26 [1925].

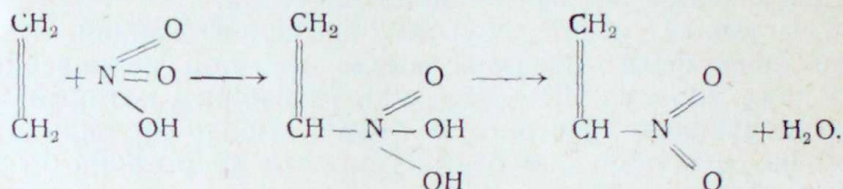
⁵⁾ Б. В. Троров. „Изв. Томск. Техн. Ин-та“ 45, № 3, стр. 1—8 [1924]; „Труды 4-го Менд. Съезда“, стр. 157. См. также: Я. И. Михайленко „Соединения углерода“, ч. I, изд. 2-е, стр. 109 [1923].

⁶⁾ Ж. Р. Х. О. **57**, 87-96 [1925].

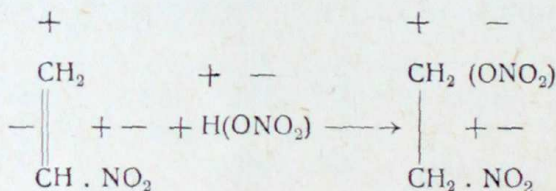
стадией процесса нитрования является присоединение углеводорода к азотной кислоте:



Это толкование реакции применимо и к ароматическим и к жирным углеводородам и другим соединениям. Оно несколько не противоречит и результатам опытов с этиленовыми и др. непредельными углеводородами. Не исключена возможность, что, напр., этилен с азотной кислотой сначала дает не нитроэтиловый алкоголь, а просто нитруется, хотя бы так:



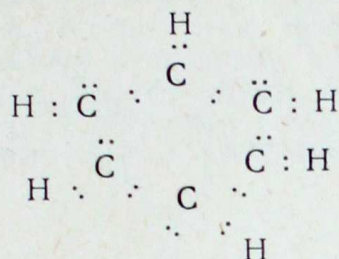
а потом уже может присоединиться молекула HNO_3 с образованием $\text{CH}_2\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{ONO}_2$. Здесь, правда, приходится допустить присоединение водорода к менее гидрогенизированному звену, а кислотного остатка к группе CH_2 , но это легко объясняется теорией чередующейся наведенной полярности:



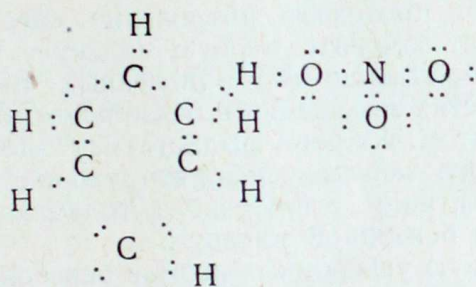
В общем последняя схема (с присоединением нитруемого вещества к азотной кислоте, а не наоборот), насколько видно, лучше отвечает фактам. Но она, как и первая, не может объяснить того, что азотную кислоту при нитровании нельзя заменить сложными эфирами. Метилнитрат даже хранится и продается часто в бензольном растворе. Этилнитрат и изоамилнитрат стояли у меня около трех лет в запаянных пробирках с ксилолом, псевдокумолем и анизолом, но даже эти легко нитруемые соединения не вступили в реакцию. А между тем, как распад по месту связи OH с азотом, так и присоединение нитруемой молекулы к HNO_3 с разрывом двойной связи азота с кислородом, должны были бы идти примерно одинаково легко для свободной кислоты и ее эфиров.

Раз этого нет, то приходится думать, что в процессе нитрования какое то участие принимает водородный атом азотной кислоты. Он может при бензоле прицепиться только к одному из углеродов кольца. Такое присоединение — комплексное и конечно непрочное — представляется вполне возможным, если принять

теорию Lowry о полярности двойных связей. В применении к старой формуле Кекуле эта теория дает такое распределение электронов в бензоле.

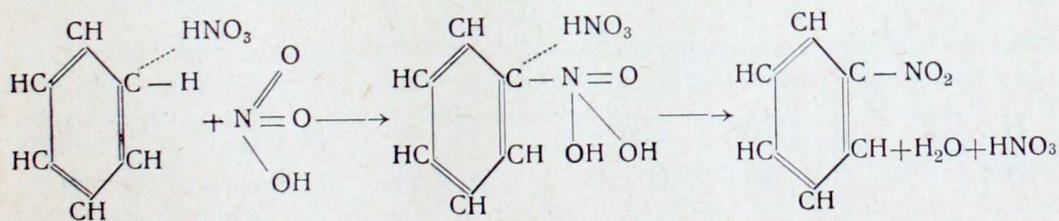


Ядра трех углеродных атомов окружены каждое только шестью валентными (внешними) электронами, у остальных трех имеется по 8 электронов, причем два образуют свободную электронную пару, не имеющую по другую сторону положительного заряда. К одной из таких пар электронов, вероятнее всего, и притягивается ядро водорода азотной кислоты:



Написанная формула как будто ничего еще не дает для решения вопроса о механизме нитрования. Но если учесть результаты наблюдений Гиршбаха и Кесслера, которые говорят за участие в реакции не одной, а двух молекул азотной кислоты, то можно считать вероятным следующий ход процесса:

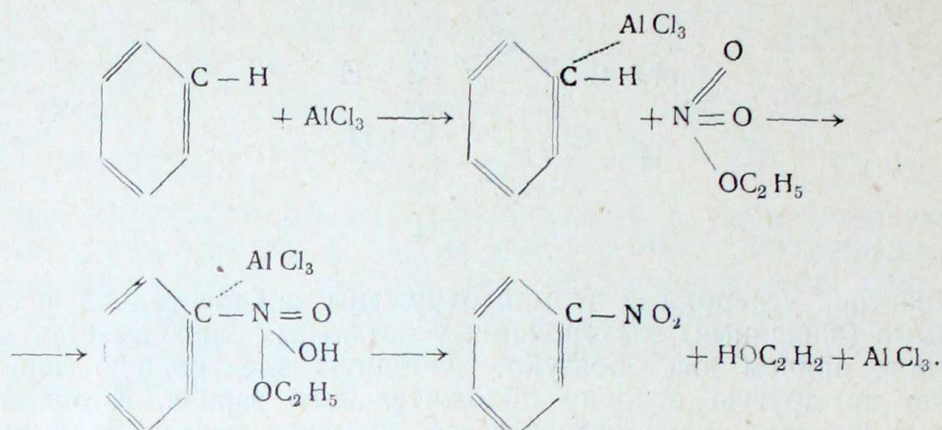
Притянувшаяся к углеродному атому бензольного кольца молекула HNO_3 делает более подвижным стоявший при этом углероде водород. Последний отрывается и присоединяется к кислороду второй молекулы кислоты с разрывом двойной связи между N и O:



Важное подтверждение этого толкования механизма реакции можно найти в том, что этилнитрат энергично нитрует бензол и толуол в присутствии хлористого алюминия¹⁾. У AlCl_3 атом Al способен к комплексообразованию и естественно может играть роль водорода первой

¹⁾ E. Boedtker. Bl. [4] 3, 726 [1908]; Chem. Zbl. 1908. II, 403.

молекулы HNO_3 . Вторая молекула реагирует двойной связью, которая имеется и сохраняет свою активность и в сложных эфирах. Схема нитрования бензола будет здесь такова:

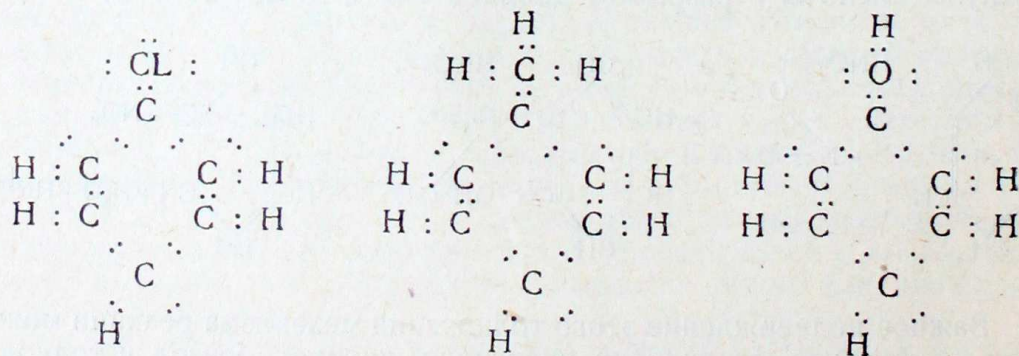


Так же, возможно, протекает нитрование смесью HNO_3 с H_2SO_4 . Серная кислота может заменять первую молекулу HNO_3 или AlCl_3 .

Не входя в обсуждение многочисленных теорий, касающихся вопроса о правильностях замещения в бензольном кольце, рассмотрим, к чему приведет в этом вопросе выдвигаемая здесь схема реакции нитрования. Для этого используем опять теорию Lowry и напишем электронные формулы, напр., хлорбензола, толуола, фенола, нитробензола, бензонитрила и бензойной кислоты.

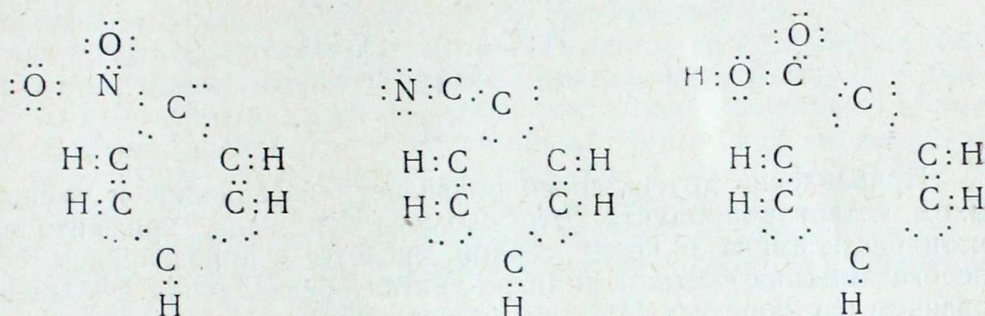
Если при одном из углеродных атомов бензольного кольца стоит Cl, то окружающие его ядро 8 электронов могут помешать углероду иметь лишнюю пару электронов двойной связи. Этот углерод, а также (в силу чередующейся наведенной полярности) оба углеродных атома в мета-положениях будут иметь только по 6 валентных электронов, а около ядер орто и пара-углеродов должны располагаться три свободных электронных пары, т. е. всего будет по 8 электронов. В толуоле ядро C-атома боковой цепи окружено опять восемью электронами и нужно ожидать такого же размещения электронов в кольце.

То же имеет у фенола.



Ясно, что у всех этих соединений комплексная связь с водородом азотной кислоты возможна только в орто и пара-положениях, а следовательно и нитроваться должны орто и пара-звенья.

В $C_6H_5 \cdot NO_2$, $C_6H_5 \cdot CN$, $C_6H_5 \cdot COOH$ непосредственно к углероду бензольн. ядра примыкает атом N или C, соединенный двойной или тройной связью с атомом (или атомами) более электроотрицательного элемента. Свободные пары электронов этих связей здесь забирает O (при NO_2 и $COOH$) или N (при CN), а N в NO_2 или C в CN и $COOH$ остается с неполным числом электронов—6 (или 4). Ближайший углерод бензольного кольца должен по возможности восполнить этот недостаток и притягивает к себе пару электронов в кольце. В общем получаем следующие электронные построения:



Комплексное присоединение водорода азотной кислоты, алюминия и др. должно происходить к мета-углеродным атомам; и сюда же направляется нитро-группа.

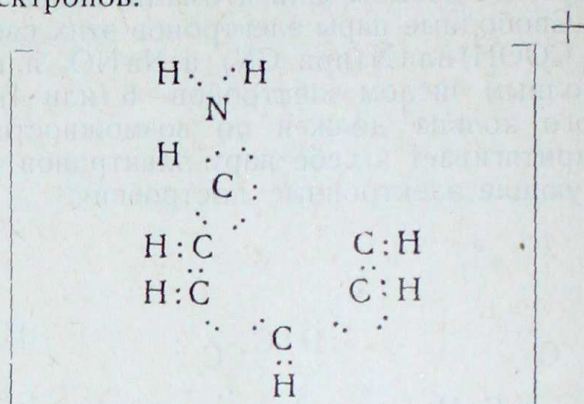
Если взять более полные ряды заместителей, ориентирующих в орто-пара или в мета-положение¹⁾:

о—р : Cl, Br, J, OH, OR, SR, NH_2 , $N(CH_3)_2$, $NH \cdot CO \cdot CH_3$, $NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, C_6H_5 , $NH \cdot CO \cdot NH_2$, $NH \cdot NO_2$, $-N=N-$, $-N-N-$, CH_3 , CH_2R , C_6H_5 ,
 CH_2Cl , $CH_2 \cdot CN$, $CH_2 \cdot OR$, $CH_2 \cdot COOH$, $CH_2 \cdot CH_2COOH$, $CH_2 \cdot CHOH \cdot COOH$,
 $CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$, $CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, $O \cdot PO(OH)_2$;
 м : SO_2 , SO_3H , NO_2 , $NH_3 \cdot O \cdot SO_3H$, $NH_3 \cdot O \cdot NO_2$, CN , CCl_3 ,
 CF_3 , CHO , $COOH$, COR , $CO \cdot CH_2Br$, $CH_2 \cdot NO_2$, $CH(NH_2) \cdot COOH$,
 $CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$,

то почти без исключений при мета-ориентирующих группах у атома, непосредственно примыкающего к бензольному кольцу, ядро окружено неполным числом электронов. Уклоняются SO_2 , SO_3H , CCl_3 , CF_3 , NH_2 , NO_2 , $CH(CH_2) \cdot COOH$, $NH_3 \cdot O \cdot NO_2$ и т. п. В первых четырех заместителях может иметь значение то, что сера и углерод связаны большей частью с тремя (только в SO_2 с двумя) атомами очень электроотрицательных элементов, ядра которых, повидимому, сильно оттягивают к себе электроны и делают мало насыщенными соседние атомные ядра. $CH_2 \cdot NO_2$ может функционировать в таутомерной форме $CH=NOOH$. При солях аминов экспериментально доказано, что в мета-положение

¹⁾ J. Houben. „Die Methoden der organ. Chemie“ IV, 107 [1924].

ориентирует ионизированная группа NH_3 . Избыточный положительный заряд этой группы, конечно, должен привлечь к соседнему углероду свободную пару электронов.



Прибавление других солей подавляет диссоциацию и уменьшает выход метанитропродукта. Это наблюдалось, напр., при нитровании диэтилбензиламина в среде серной кислоты с прибавлением сернокислого аммония¹⁾. Выход *m*-нитро-диэтил—бензиламина в концентрированном растворе был 44%, при разбавлении вдвое поднялся до 52%, а в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ упал до 34%.

Нитрование 1-бензилпиперидина²⁾ дало 72% мета-соединения, с NH_4NO_3 —56%, а с легче растворимым $\text{NH}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_3$ даже 16%.

Очень характерные цифры мы находим в работах Ингольда с сотрудниками. Нитрование в одинаковых условиях ряда солей ароматических аминов, отличающихся друг от друга по степени диссоциации и по расстоянию азотного атома от бензольного кольца, дало следующие количества метанитро-derivатов³⁾:

	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HX}$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{X}$
$n=1$	49% <i>m</i> — замещ.	88%
$n=2$	12%	19%
$n=3$	3%	5%

при нитровании соединений N, P, As, Sb получались такие результаты:⁴⁾

Нитруемые вещества	Выход		
	<i>m</i>	— соедин.	
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{X}$	100%		$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{X}$ 88%
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{P}(\text{CH}_3)_3\text{X}$	100%		$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{P}(\text{CH}_3)_3\text{X}$ 10,1%
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{As}(\text{CH}_3)_3\text{X}$	98,2%		$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{As}(\text{CH}_3)_3\text{X}$ 3,4%
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{X}$	86,3%		

¹⁾ B. Flürscheim, E. L. Holmes. J. ch. S. Lond. 1926, 1562—70.

²⁾ A. Pollard, R. Robinson. J. ch. S. Lond. 1927, 2770—80.

³⁾ Ch. K. Ingold, J. S. Wilson. J. ch. S. Lond. 1927, 810—13.

⁴⁾ Ch. K. Ingold, F. R. Shaw, J. S. Wilson. J. ch. S. Lond. 1928, 1280-6.

Везде факторы, увеличивающие степень электролитической диссоциации соли, повышают одновременно и выход мета-нитросоединения.

Так же влияет и приближение заряда аммониевого (и т. п.) иона к бензольному кольцу. Конечно, возможны случаи, когда различные влияния противодействуют друг другу [сравнение $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3X$ и $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3X$].

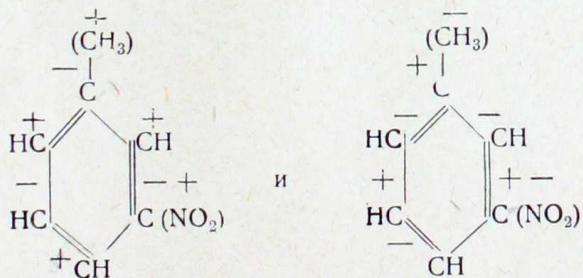
Диазониевая группа, имея благодаря сильной диссоциации диазониевых солей положительный заряд и кроме того тройную связь между азотными атомами, должна особенно энергично направлять NO_2 (и др) в мета-положение. И действительно, есть указание¹⁾, что $-N(X) \equiv N$ превосходит в этом отношении все другие заместители.

Орто-пара-ориентирующие атомы и группы во всех соединениях, для которых можно написать вполне определенную формулу, примыкают к бензольному ядру полным октетом электронов. Иногда здесь бывают двойные и даже тройные связи, как в молекулах $C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_6H_5$, $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot COOH^2)$, $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot COO H^2)$ (при нитровании дает только 6% мета-замещен., а $C_6H_5 \cdot C \equiv N$ —81%), но всегда между одинаковыми атомами, так что и возможно и такое расположение, при котором лишние электроны будут у ближайшего к бензольному кольцу атома.

Вполне естественно, что орто-пара-замещению очень способствует свободный отрицательный заряд, который должен отталкивать электроны от ближайших к себе атомов. Опыты с нитрованием соединений, содержащих группу $CH_2 \cdot SO_2R^3)$ показали, что действительно, наибольший выход пара и орто-продуктов (и наименьший-мета) получается при $R=OH$. Уже замена гидроксильного водорода метилом повышает колич. образующегося метанитродеривата с 13,7% до 32,4%

Приведенные выше ряды заместителей имеют лишь приблизительное значение. Почти всегда нитрование и другие реакции приводят к смеси всех трех изомеров: орто, мета и пара и только преобладает один из типов замещения. В некоторых случаях главное направление процесса зависит и от того реагента, которым мы действуем на то или иное бензольное соединение. Так $C_6H_5 \cdot CHCl_2$ и $C_6H_5 \cdot CCl_3$ при нитровании дают главн. обр. мета-продукт, при хлорировании пара.

Все это вполне может быть объяснено тем, что определяемое заместителем то или иное расположение электронов в молекуле является также только преобладающим в каждом отдельном случае. Есть указания даже на существование электронных изомеров. Так для мета-нитротолуола констатированы две формы, которым приписывают строение⁴⁾ (выражено схематически):



¹⁾ H. A. Schoutissen. R. T. ch. P. B. **40**, 763—74; Chem. Zbl. 1928. I, 804.

²⁾ J. W. Baker, K. E. Cooper, Ch. K. Jngold. Chem. Zbl. 1928. I, 2603.

³⁾ Ch. K. Jngold, E. H. Jngold, F. R. Shaw. J. ch. S. Lond. 1927, 813—32

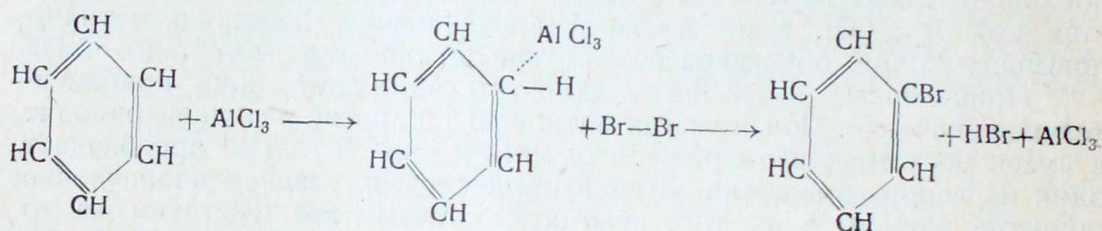
⁴⁾ R. H. Clarke, R. N. Crozier. Chem. Zbl. 1926. II, 20.

В первом заряды размещены по нитрогруппе (т. е. принято во внимание, как в ней должны быть расположены электроны, а потом построение доведено до CH_3 по принципу чередования $+$ и $-$), во второй по метилу. Так как NO_2 более сильно ориентирующий заместитель, то естественно, что первый изомер должен быть устойчивее.

У других соединений возможна такая же изомерия, но изомеры, повидимому, почти всегда очень легко превращаются друг в друга. Относительным содержанием этих изомеров и скоростью взаимодействия каждого из них со взятым реагентом определяется конечный результат того или иного процесса.

О скорости нитрования различных соединений я здесь ничего не говорю. Эта скорость при каком-нибудь имеющемся в бензольном ядре заместителе должна также зависеть от электронной структуры молекулы и, следовательно, может быть определенным образом связана и с диригирующим действием заместителя. Но очевидно, зависимость слишком сложна. Даже довольно общее на первый взгляд правило, что орто-пара ориентирующие группы ускоряют нитрование а, мета-ориентирующие замедляют, далеко не всегда оправдывается¹⁾. Хорошо применимо оно только для некоторых сильно ориентирующих групп: OH , NH_2 , NO_2 , CN и нек. др.

Развитые в этой работе соображения могут быть применены и к объяснению других процессов замещения в бензольном ряду. Сульфирование протекает, по всей вероятности, совершенно аналогично нитрованию. Хорошо объясняется ускорение действия галоидов в присутствии AlCl_3 :



и т. д.

¹⁾ Как показывают, напр., результаты измерений скорости нитрования бензола и его гомологов и дериватов в нитробензольной среде (Б. В. Тронов и Г. Я. Бер).