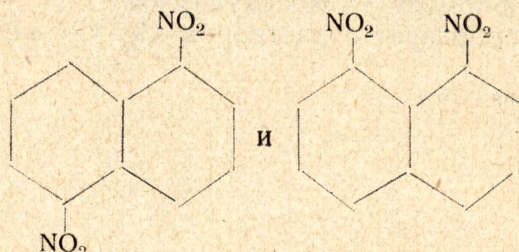


К практике получения α и β динитронафталинов.

Прямое нитрование нафталина приводит к нитрозамещенным 1,5 и 1,8 т. е.



Первый из них, называемый также α -динитронафталином, служит исходным материалом для синтеза нафтазарина, а второй изомер β -динитронафталин — для приготовления черных красителей для хлопка, имеющих характер сернистых и кубовых одновременно; кроме того оба динитропродукта при восстановлении дают соответствующие нафталендиаминны, которые, между прочим, имеют применение в меховом крашении, а изомер 1,5 способен диазотироваться, причем получающийся диазопроduct при сочетании с аминами и фенолами дает красители субстантивного характера. *) Оба динитронафталина получаются всегда с значительным преобладанием β -изомера, а именно в отношениях α : β от 9:13 до 6:17.

Во многих случаях желательно преобладание какого либо одного продукта напр. α -изомера, как более интересного и ценного, а потому представляет интерес выяснение условий нитрования нафталина, от которых зависят относительные количества обоих изомеров в получающейся смеси нитропродуктов.

При получении динитронафталинов исходят или из мононитронафталина или непосредственно из углеводорода, при чем в последнем случае реакция нитрования ведется, обыкновенно, по ступеням, с таким расчетом, что сначала образуется мононитропродукт, который без его выделения из реакционной смеси, превращается далее в динитропроизводное. Для этого нитрование ведут сначала в течение известного времени на холоду и заканчивают его на водяной бане.

Что касается расчета нитрующей смеси, то относящиеся сюда рецепты довольно разнообразны. Так, по способу Бейльштейна и Курбатова, едва ли не впервые предложенному в 1880 г. **), на 100 ч. нафталина берут 300 к. с. сырой азотной кислоты и оставляют на холоду в течение 24 часов, после чего прибавляют 160 к. с. купоросного масла и смесь в продолжение дня нагревают на водяной бане. Считая сырую азотную кислоту с содержанием 65,3% HNO_3 (уд. в. 1,4), а купоросное масло (уд. в. 1,84), с 97% моногидрата и выражая эти количества, в виде безводных кислот и воды отдельно,

*) Ворожцов Н. Н. „Ступени в синтезе красителей“, а также его статья: „Перспективы синтеза субстантивных азокрасителей“. Известия И. В. П. Н. № 4.

**) Ж. Р. Ф. Х. О. Т. В., с 142., а также А., 208, S. 219.

что позволяет удобно сравнивать данные различных рецептов, имеем для настоящего случая в круглых цифрах:

На 100 ч. нафталина:
 HNO_3 : 283 части
 H_2SO_4 : 285 „
 H_2O : 160 „

Работая по этому способу, мы получали очень низкие выходы динитронафталинов в среднем около 20% теор., кроме того в сыром нитропродукте находится всегда моонитронафталин (около 7% теор.), значительное количество окисленных продуктов и смол и, наконец, тринитронафталин, что обнаруживалось при экстрагировании нитропродукта (после удаления моонитронафталина и смол) хлороформом, в котором изомер 1,3,5 хорошо растворим в противоположность — α и β — динитронафталинам. Последнее обстоятельство обуславливается, по всей вероятности, слишком высоким содержанием в нитрующей смеси азотной кислоты; количество H_2SO_4 , наоборот, не велико по отношению к HNO_3 и недостаточно для переведения части HNO_3 в ангидридную форму, что обуславливает только нигрующий эффект, — отсюда образование смол и окисленных веществ. — Таким образом способ Бейльштейна и Курбатова, который повсюду приводится в специальной литературе, справочниках и энциклопедиях*), едва ли может быть применен для технического добывания динитронафталинов. Необходимо отметить, что в работе упомянутых авторов ничего не говорится о выходе продуктов.

Много опытов получения динитронафталинов сделано Gassman'ом **). В его опытах количества кислот, вводимых в нитрующую смесь отвечает следующим соотношениям:

	I.	II.	III.	IV.	
HNO_3 :	102	125	125	125	} на 100 частей нафталина.
H_2SO_4 :	218	351	351	380	
H_2O :	70	86	86	75	

Для всех случаев, кроме третьяго, реакция начиналась на холоду и заканчивалась нагреванием на водяной бане в продолжение 12 час.

Нитрование для рецепта III, сначала велось при обыкновенной температуре с одной HNO_3 , затем, после прибавления H_2SO_4 , два часа на водяной бане.

Выходы динитронафталинов указаны следующие:

	I.	II.	III.	IV.	
α :	36,2	27,0	21,1	28,8	} % теории.
β :	52,7	67,0	52,4	67,9	

Мы производили нитрование нафталина в аналогичных условиях самой работы нитрующей смесью состава:

HNO_3 : 125 ч.
 H_2SO_4 : 297 ч.
 H_2O : 77 ч. } на 100 ч. нафталина.

При этом получали α : 32,6%, β : 62,7%.

В сыром нитропродукте находился моонитронафталин — 5% и незначительное количество смол — 0,5%, тринитронафталина не было обнаружено. Эти результаты и данные Gassman'a, оставляя в стороне для последних случаев III, резко отличающийся от остальных по условиям обработки и выходу нитропродуктов, — сопоставляем в следующей таблице:

*) Beilstein, Handb. d. Organ. Chemie; Schnets, Die Chemie d. Steinkohlentheers, T. T. Ullmann, Encyklopedie. d. Technische Chemie.

***) Ber. 29. S. 1243, 1522.

На 100 гр. нафталина	HNO ₃ H ₂ SO ₄ H ₂ O	102 218 70	125 297 77	125 351 86	125 380 75
Выход α динитро нафт.	} % теор.	36.2	32.6	27.0	23.8
Выход β динитро нафт.		52.7	62.7	67.0	67.9
$\alpha + \beta$		88.9	89.4	94.1	91.7
$\alpha : \beta$		0.624	0.519	0.397	0.351
Количество мононитро нафт. в сыром продукте %.		—	5.1	—	2
Окисленн. вещ. и смолы.		—	0.55	—	0

Таким образом во всех этих случаях выходы динитронафталинов получаются достаточно высокими; следовательно, количество HNO₃ в нитрующей смеси достаточно брать с избытком не более 25% теории. С увеличением количества H₂SO₄ нитрование идет более полно (отсутствует мононитропродукт) и вместе с тем уменьшается отношение $\alpha : \beta$ т. е. в смеси нитропродуктов преобладает β — изомер.

Для достижения, возможно, больших выходов α — динитронафталина, серной кислоты, по возможности, должно быть меньше, но при этом приходится считаться с тем обстоятельством, что в реакционной смеси нитропродуктов остается не донитрованным мононитронафталин, который прежде разделения изомеров должен быть удален из сырого продукта при помощи сероуглерода или, в крайнем случае, бензола.

В дальнейшем мы сделали опыт получения динитронафталина, взяв в качестве водоотнимающего средства вместо серной кислоты полисульфат натрия т. е. кислую сернонатровую соль состава: NaH₃(SO₄)₂.

Обезвоживающая способность этой соли весьма значительна; она может быть применена в некоторых случаях для сульфирования ароматических соединений. *) С другой стороны соль эта плавится при температуре около ста градусов и, следовательно, в условиях нитрования нафталина на динитропродукт т. е. при нагревании на кипящей водяной бане допускает возможность образования жидкой гомогенной среды. Опыт производился следующим образом. На 1 моль нафталина было взято 2 моля HNO₃ плюс 10% избытка, в виде 65% кислоты (уд. в 1,4) и 1 моль NaH₃(SO₄)₂. Смесь HNO₃ и NaH₃(SO₄)₂ нагревалась до 100° и сюда малыми порциями при хорошем перемешивании прибавлялся нафталин. Нитрование производилось в продолжение 6-ти часов на кипящей водяной бане. Дальнейшая обработка сырого продукта и разделение изомеров производилось по предыдущему. Было найдено, что продукт нитрования в этом случае содержал:

Мононитронафталина	27,1%
1,8 динитронафталина	27,1%
1,5 "	45,88%

Таким образом оказывается, что в присутствии полисульфата нитрование, вообще говоря, протекает и при том своеобразно: на ряду с значительно большим количеством мононитропродукта получается относительно гораздо больше α — изомера по сравнению с тем, что мы имеем при работе с серной кислотой.

*) Об этом см. Г. П. № 113784, а затем мою статью: „О сульфировании ароматических углеводородов полисульфатом“. — Журнал химической промышленности Т. П. № 12, (1926 г).