6П7.5
Л63
УДК 547:66.0.002.62

Рецензенты: кафедра технологии органических красителей и фототропных соединений ЛТИ им. Ленсовета, проф., д-р хим. наук В. М. Дзиомко

УДК 547:66.0.002.62

Лисицын В. Н. Химия и технология промежуточных продуктов: Учебник для вузов. — М.: Химия, 1987. 368 с.

Описаны основные методы синтеза и технологии соединений ароматического ряда, используемых для синтеза органических красителей, а также в других отраслях народного хозяйства. Приведены сведения о сырье, используемом в производстве промежуточных продуктов, а также о реакциях замещения в ароматических соединениях. Особое внимание уделено механизмам протекающих реакций, связи между строением органических соединений и их реакционной способностью. Освещены вопросы охраны труда в производстве промежуточных продуктов и охраны окружающей среды.

Для студентов химико-технологических специальностей вузов, изучающих технологию органических красителей и промежуточных продуктов.

Табл. 16. Ил. 29. Библиогр. список: 19 назв.

Учебник

Всеволод Николаевич Лисицын
ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Редактор *М. Н. Пастушенко*
Художественный редактор *К. К. Федоров*
Технический редактор *С. Ю. Титова*
Корректор *М. В. Черниховская*

ИБ №1474

Сдано в наб. 17.07.86. Подп. в печ. 02.10.86. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 2. Гарн. литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 23,0. Усл. кр.-отт. 23,0. Уч.-изд. л. 26,40. Тираж 3300 экз. Заказ № 406. Цена 1 р. 20 к. Изд. № 2460.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия», 107076, Москва, Стромынка, 21/2.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 113105, Москва, Нагатинская ул. д. 1.

Л $\frac{2803030000-079}{050(01)-87}$ 79—87

© Издательство «Химия», 1987 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 6

Введение 7

Глава 1. Исходные вещества для производства промежуточных продуктов 11

1.1. Выделение ароматических углеводородов из продуктов переработки каменного угля 12

1.2. Выделение ароматических углеводородов из продуктов переработки нефти 19

1.3. Меры предосторожности при работе с ароматическими углеводородами 22

Глава 2. Реакции, используемые для получения промежуточных продуктов 24

2.1. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду . . 25

2.1.1. Кинетика и механизм 25

2.1.2. Ориентация при ароматическом электрофильном замещении и ее закономерности 28

2.2. Реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ряду . . 52

2.3. Реакции радикального замещения в ароматическом ряду . . . 59

2.4. Количественная оценка влияния заместителей 61

Глава 3. Сульфирование 67

3.1. Кинетика и механизм реакции сульфирования 72

3.2. Технология процесса сульфирования 78

3.3. Сульфирование важнейших ароматических соединений 80

3.4. Контроль процесса сульфирования и анализ сульфокислот . . . 100

3.5. Меры предосторожности при проведении процессов сульфирования

Глава 4. Нитрование и нитрозирование 103

4.1. Нитрование 103

4.1.1. Нитрование нитрующей смесью 105

4.1.2. Нитрование разбавленной азотной кислотой 110

4.1.3. Нитрование в присутствии ртути 112

4.1.4. Технология процесса нитрования 114

4.1.5. Нитрование важнейших ароматических соединений 117

4.1.6. Контроль процесса нитрования и анализ нитросоединений 134

4.2. Нитрозирование 134

4.2.1. Нитрозирование гидроксисоединений 135

4.2.2. Нитрозирование вторичных и третичных аминов 136

4.3. Меры предосторожности при проведении процессов нитрования и нитрозирования 138

Глава 5. Галогенирование 140

5.1. Хлорирование 140

5.1.1. Хлорирование бензола 144

5.1.2. Хлорирование толуола 151

5.1.3. Хлорирование замещенных бензола 152

5.1.4. Хлорирование нафталина и его замещенных 155

5.1.5. Хлорирование антрахинона и его замещенных 156

5.1.6. Изомеризация хлорзамещенных 158

5.2. Бромирование 159

5.3. Фторирование 162

5.4. Контроль процесса галогенирования и анализ галогензамещенных 162

5.5. Меры предосторожности при проведении процессов галогенирования 163

Глава 6. Восстановление ароматических нитросоединений . . . 165
6.1. Восстановление железом в среде электролита 166
6.2. Восстановление металлами в кислой среде 173
6.3. Восстановление солями сернистой кислоты 174
6.4. Восстановление металлами в щелочной среде 175
6.5. Восстановление растворами сульфидов в щелочной среде . . 183
6.6. Каталитическое восстановление водородом 186
6.7. Контроль процесса восстановления и анализ аминосоединений 190
6.8. Меры предосторожности при проведении процессов восстановления 191

Глава 7. Замещение сульфогруппы гидроксильной группой и другими заместителями 193

7.1. Замещение сульфогруппы гидроксильной группой методом щелочного плавления 193
7.1.1. Кинетика и механизм реакции 193
7.1.2. Технология щелочного плавления 196
7.1.3. Промышленное использование реакции щелочного плавления 200
7.1.4. Контроль процесса щелочного плавления и методы определения гидроксисоединений 206
7.2. Замещение сульфогруппы другими заместителями 207
7.2.1. Замещение сульфогруппы аминогруппой 207
7.2.2. Замещение сульфогруппы атомом хлора 208
7.2.3. Замещение сульфогруппы атомом водорода 209
7.3. Меры предосторожности при проведении процессов замещения сульфогруппы 211

Глава 8. Замещение атома галогена другими заместителями . . . 212

8.1. Замещение атома галогена азотсодержащими группами . . . 214
8.2. Замещение атома хлора кислородсодержащими группами . . . 223
8.3. Замещение атома галогена серусодержащими группами . . . 235
8.4. Замещение атома хлора атомом фтора 238
8.5. Контроль процессов замещения атома галогена 240
8.6. Меры предосторожности при проведении процессов замещения атома галогена 240

Глава 9. Взаимные превращения амино- и гидроксисоединений . . 241

9.1. Превращение ароматических аминосоединений в гидроксисоединения 242
9.1.1. Кислотный гидролиз аминосоединений 242
9.1.2. Гидролиз аминосоединений действием гидросульфитов . . 244
9.2. Превращение ароматических гидроксисоединений в аминосоединения 245
9.3. Контроль за ходом взаимных превращений амино- и гидроксисоединений 250
9.4. Меры предосторожности в процессах взаимных превращений амино- и гидроксисоединений 251

Глава 10. Диазотирование и превращения диазосоединений . . . 251

10.1. Кинетика и механизм реакции диазотирования 254
10.2. Превращения диазосоединений 256
10.3. Стойкие формы диазосоединений 263
10.4. Контроль в процессе диазотирования и анализ диазосоединений 264
10.5. Меры предосторожности при работе с диазосоединениями . . 265

Глава 11. Аминирование 265

11.1. Аминирование аминов 266
11.2. Аминирование гидроксисоединений 268
11.3. Аминирование в присутствии солей сернистой кислоты . . . 269
11.4. Аминирование в ряду антрахинона 270
11.5. Меры предосторожности при проведении процессов аминирования 272

Глава 12. Алкилирование 272

12.1. *N*-Алкилирование ароматических аминов 273
12.1.1. Контроль при проведении процессов *N*-алкилирования . . 278
12.1.2. Разделение смеси *N*-алкиламинов 279
12.2. *O*-Алкилирование ароматических гидроксисоединений . . . 280
12.3. *S*-Алкилирование ароматических тиолов 283
12.4. Меры предосторожности при алкилировании амино- и гидроксисоединений 284

Глава 13. Ацилирование 284

13.1. *N*-Ацилирование ароматических аминов 285
13.2. *O*-Ацилирование ароматических гидроксисоединений 295
13.3. Меры предосторожности при проведении процессов ацилирования 296

Глава 14. Окисление 297

14.1. Реакции окисления с сохранением углеродного скелета молекулы 299
14.1.1. Получение альдегидов и карбоновых кислот 299
14.1.2. Получение гидроксисоединений 302
14.1.3. Получение хинонов и кетонов 304
14.2. Реакции окисления с изменением углеродного скелета молекулы 306
14.2.1. Получение карбоновых кислот 306
14.2.2. Получение гидроксисоединений 308
14.2.3. Гетерогенно-каталитическое окисление в паровой фазе . . . 312
14.3. Меры предосторожности при проведении процессов окисления 322

Глава 15. Восстановление соединений с группами, не содержащими азота 323

15.1. Восстановление карбонильных соединений 323
15.2. Восстановление сульфонилхлоридов и дисульфидов 327
15.3. Восстановление (гидрирование) ароматических углеводородов и их замещенных 328

Глава 16. Реакции конденсации 330

16.1. Реакции конденсации, не приводящие к образованию новых циклов 331
16.2. Реакции конденсации с образованием новых циклов 346

Глава 17. Охрана окружающей среды, очистка сточных вод и отходящих газов производства промежуточных продуктов 353

Заключение 364

Рекомендуемая литература 365

Предметный указатель 366

ПРЕДИСЛОВИЕ

Давно назрела необходимость создания учебника для студентов химико-технологических вузов, специализирующихся в области химической технологии органических красителей и промежуточных продуктов. В течение многих десятков лет основным пособием, на котором воспитывались инженеры, исследователи анилинокрасочной промышленности, служила классическая монография Н. Н. Ворожцова «Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей», последнее издание которой вышло более 30 лет назад. Вышедшая недавно книга Л. С. Эфроса и М. В. Горелика «Химия и технология промежуточных продуктов», в которой обобщен большой фактический материал, изложенный на современном уровне, предназначена для инженерно-технических и научных работников, не соответствует программе курса «Химия и технология промежуточных продуктов» для соответствующей специальности вузов и не может быть использована в качестве учебника.

Предлагаемая книга написана в полном соответствии с программой курса, утвержденной Министерством высшего и среднего специального образования СССР, на основе курса лекций по химии и технологии промежуточных продуктов, читаемых в Московском ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени химико-технологическом институте имени Д. И. Менделеева.

В основу ее построения положены основные химические реакции и процессы, используемые в технологии тонкого органического синтеза. Такое традиционное рассмотрение материала представляется целесообразным и методически оправданным, так как в последующем курсе «Основы проектирования и синтеза технологических схем» используется тот же принцип изложения.

В учебнике использованы систематические названия органических и неорганических соединений в соответствии с правилами международной номенклатуры органических и неорганических соединений. Вместе с тем приведены укоренившиеся старые и некоторые тривиальные названия.

Автор приносит искреннюю благодарность проф. В. М. Дзиомко, проф. Г. И. Колдобскому и доц. В. В. Шабурову за ценные замечания, которые были учтены при подготовке рукописи к изданию. Автор глубоко благодарен проф. Б. И. Степанову, чья поддержка и помощь способствовали появлению учебника.

В процессе написания книги могли быть допущены некоторые просчеты как методического плана, так и в отборе фактического материала. Автор заранее выражает признательность за критические замечания, полезные рекомендации и советы по содержанию учебника.

ВВЕДЕНИЕ

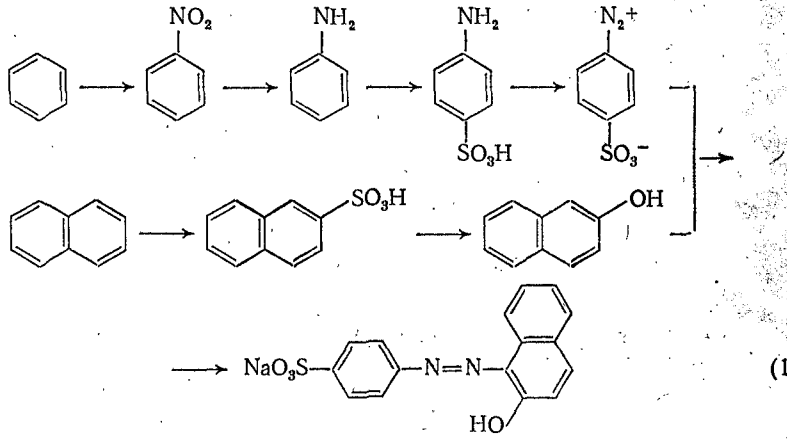
Курс «Химия и технология промежуточных продуктов» является одним из основных курсов специальности «Химическая технология органических красителей и промежуточных продуктов».

Производство органических красителей — это относительно малотоннажное производство. Общее мировое производство красителей в 1980 г. оценивалось в 770—860 тыс. т. В СССР в 1981 г. было выработано 82 тыс. т красителей. Хотя объем производства красителей относительно невелик, их ассортимент, т. е. число марок, достаточно большой.

Практически все органические красители являются соединениями ароматического ряда или производными гетероциклических соединений. Несмотря на многообразие красителей все они производятся из небольшого числа исходных веществ (бензол, толуол, ксилолы, нафталин, антрацен, карбазол и др.), которые подвергают различным химическим превращениям, в результате чего образуются более сложные органические соединения, которые затем превращают в органические красители.

Органические вещества, которые получают в результате химических превращений исходных веществ и в дальнейшем превращают в красители, называют промежуточными продуктами. Промежуточные продукты — это готовые товарные продукты, которые могут быть использованы как для синтеза красителей, так и для других целей.

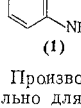
Ассортимент промежуточных продуктов шире ассортимента органических красителей. Для иллюстрации можно привести схему получения красителя Кислотный оранжевый (схема 1). Исходными веществами являются бензол и нафталин. Соединения, находящиеся в этой схеме между исходными веществами



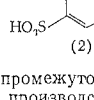
(1)

и красителем, являются промежуточными продуктами. Из схемы видно, что для синтеза этого красителя используется шесть промежуточных продуктов.

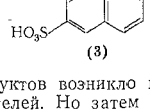
Промежуточные продукты — это, как правило, различные замещенные ароматические углеводороды, например нитробензол, хлорбензол, анилин, фенол, *о*-анизидин (1), сульфаниловая кислота (2), β-нафтол, 6-амино-4-гидроксинафталин-2-сульфокислота (3).



(1)



(2)



(3)

Производство промежуточных продуктов возникло первоначально для нужд производства красителей. Но затем по мере развития науки и техники промежуточные продукты стали применять в различных отраслях народного хозяйства. В настоящее время их используют в производстве фармацевтических препаратов, витаминов, полимерных материалов, химикатов для сельского хозяйства, кинофотоматериалов, вспомогательных веществ для производства резины и т. д. Это привело к тому, что для производства красителей некоторые промежуточные продукты используются лишь в незначительных количествах. Например, анилин, первоначально полностью используемый в производстве синтетических красителей, теперь идет главным образом для получения полимерных материалов, вспомогательных веществ для резиновой промышленности. В последние годы только 9—12% всего потребляемого анилина используется в производстве синтетических красителей. Так, в 1980 г. в США 55% всего выпускаемого анилина использовано для производства изоцианатов, 20% — в резиновой промышленности, 10% — для производства химикатов для сельского хозяйства и лишь 9% — для производства красителей и промежуточных продуктов. Аналогичная картина наблюдается и в случае других промежуточных продуктов. Например, в Японии в 1979 г. только 5% производимого фталевого ангидрида было использовано для производства красителей, в то время как 65% — для изготовления пластификаторов и 27,5% — для получения различных смол.

Возникновение анилинокрасочной промышленности. С давних пор для крашения тканей применяли естественные красящие вещества животного и растительного происхождения. Недостатком естественных красителей является их дороговизна, ограниченное число цветов и оттенков; кроме того, почти все они приготавливались из растений или живых существ жаркого климатического пояса. Так, например, синий краситель Индиго добывали из стеблей и листьев некоторых растений путем гидролиза содержащегося в них глюкозида индикана, алый краситель Кармин добывали из высушенных тел самок кошенили — насекомых, обитающих в Мексике, Алжире и других странах. Источ-

ником Тирийского («пурпурного») пурпура — красновато-фиолетового красителя — служили некоторые средиземноморские моллюски.

К середине XIX в. вследствие быстрого роста текстильной промышленности резко повысился спрос на красители, потребовалось расширение их ассортимента, снижение стоимости, упрощение и ускорение процессов крашения. Все это способствовало появлению интереса к получению синтетических красителей.

Основы современной анилинокрасочной промышленности были заложены Н. Н. Зининым, который в 1842 г. в Казанском университете открыл способ получения из ароматических нитросоединений чрезвычайно реакционноспособных ароматических аминов — важнейшей группы промежуточных продуктов, применяющихся в настоящее время как в синтезе органических красителей, так и в производстве ряда других химических продуктов. Н. Н. Зинин впервые синтезировал анилин, *м*-фенилендиамин, α-нафтиламин, 4,4′-диаминобифенил (бензидин). В настоящее время практически нет ни одного класса органических красителей, для производства которых не применялись бы ароматические амины.

В 1856 г. в Дерптском (ныне Тартусском) университете Я. Натансон, нагревая в запаянной трубке технический анилин с дихлорэтаном, получил ярко-красное вещество, которое впоследствии было названо Фуксином. В том же году В. Перкин при окислении анилина бихроматом калия выделил краситель красновато-фиолетового цвета, который был назван «Мовеином». Если Я. Натансон не придал значения своему наблюдению, то В. Перкин уже через год, в 1857 г., организовал производство этого красителя. Этим было положено начало новой отрасли химического производства — анилинокрасочной промышленности. В 1859 г. Э. Верген во Франции организовал производство красителя Фуксин, впервые синтезированного Я. Натансоном. В 1858 г. немецкий химик П. Грисс открыл реакцию диазотирования ароматических аминов. Это явилось основой для создания нового обширного класса органических красителей — азокрасителей.

Все эти открытия совершались чисто эмпирическим путем. Научной основы для целенаправленной работы по синтезу красителей с определенными заданными свойствами не существовало. Создание А. М. Бутлеровым в 1861 г. теории химического строения явилось теоретическим фундаментом для развития органической химии вообще, и химии красителей в частности.

Первоначально производство красителей развивалось в странах Западной Европы, преимущественно в Англии и Франции. Так, в 1862 г. на Всемирной выставке в Лондоне за производство «смоляных красителей» (так тогда называли органические красители) было выдано 13 наград, и все они были получены англичанами и французами. В 60-е годы XIX столетия производство красителей начало развиваться и в Германии, которая сумела в короткий срок опередить все прочие страны в производстве красителей. К началу первой мировой войны в Германии выпускалось около 90% всего мирового производства красителей. В 1913 г. из общего мирового производства красителей 150,3 тыс. т в Германии было произведено 127 тыс. т, в филиалах немецких фирм — еще 13 тыс. т. Такой быстрый рост производства красителей в Германии был обусловлен быстрым развитием капитализма, отсутствием возможности получения естественных красителей из колоний, развитием химических исследований.

После первой мировой войны анилинокрасочная промышленность стала развиваться и в других странах. Если в 1913 г. красители производились только в пяти странах, то в 1937 г. — уже в 18 странах, а общее производство красителей составило 235 тыс. т. Естественно, развитие производства красителей требовало и развитие производства многочисленных промежуточных продуктов.

Хотя Н. Н. Зинин заложил основы анилинокрасочной промышленности, а А. М. Бутлеров создал теорию химического строения, что имело большое значение для развития анилинокрасочной промышленности, отсталость царской России не позволила ей развивать производство органических красителей. Перед первой мировой войной в России было несколько небольших заводов, принадлежавших немецким фирмам. В 1914 г. в царской России производи-

лось около 8 тыс. т красителей, причем наиболее простых и дешевых (сернистых, азокрасителей) и с использованием импортного сырья. В результате первой мировой войны, а затем гражданской войны имевшаяся анилинокрасочная промышленность пришла в упадок. В 1920 г. было произведено всего 96 т красителей.

Создание самостоятельной анилинокрасочной промышленности началось после Великой Октябрьской социалистической революции. К 1924—1925 гг. были достигнуты довоенные масштабы производства. При этом было уделено внимание развитию производства не только красителей, но и промежуточных продуктов. В 1932 г. был прекращен импорт промежуточных продуктов в нашу страну, а к 1940 г. производство красителей достигло 34,3 тыс. т. Были организованы производства таких ценных и сложных красителей, как Индиго, Ализарин, некоторых марок кубовых красителей, азотолов и др. Производство всех красителей было осуществлено на отечественных промежуточных продуктах.

Во время Великой Отечественной войны наша анилинокрасочная промышленность была практически полностью разрушена, было потеряно более 80% довоенных мощностей, ряд заводов был переведен на выпуск военной продукции. Но уже в ходе Великой Отечественной войны были организованы новые заводы по выпуску промежуточных продуктов и красителей и начато восстановление разрушенной анилинокрасочной промышленности. В 1945 г. было выпущено 15,14 тыс. т красителей. Восстановление и развитие нашей анилинокрасочной промышленности продолжалось и в послевоенный период. Быстро был достигнут и значительно превзойден довоенный уровень и уже в 1950 г. было произведено 46,5 тыс. т (320 марок) красителей, а к 1982 г. производство красителей превысило выпуск 1940 г. более чем в 2,5 раза. При этом наряду с ростом производства постоянно изменялась структура ассортимента красителей (кубовых, дисперсных, активных, катионных, кислотных антрахиноновых, прямых светопрочных, полициклических пигментов и оптических отбеливателей). К 1982 г. ассортимент красителей увеличился в 2,9 раза по сравнению с 1940 г.

За последнее время также произошли крупные качественные и количественные изменения в развитии производства промежуточных продуктов: созданы новые методы синтеза, новые технологические схемы производства промежуточных продуктов. Многие производства переведены на непрерывные методы, широкое распространение получили каталитические процессы. Большое внимание уделяется вопросам автоматического контроля технологического процесса, автоматизации отдельных стадий и процессов, механизации трудоемких процессов и улучшению условий труда.

Вместе с тем темпы роста и масштабы производства многих видов химической продукции не в полной мере соответствуют потребностям народного хозяйства; так, недостаточно быстро развивается производство малотоннажной химической продукции.

Учитывая важную роль малотоннажных химических продуктов для ускорения научно-технического прогресса во многих

отраслях народного хозяйства и повышения качества продукции, принятое Центральным Комитетом КПСС и Советом Министров СССР Постановление «О Комплексной программе химизации народного хозяйства СССР на период до 2000 года» и решения XXVII съезда КПСС требуют резко увеличить выпуск и расширить ассортимент малотоннажной химической продукции, прежде всего продукции тонкого органического синтеза. Установлены задания по обеспечению в 2000 г. выпуска около 114 тыс. т синтетических красителей за счет преимущественного развития производства их прогрессивных групп, увеличения в 2—2,3 раза производства химических добавок для полимерных материалов.

Поэтому перед советской анилинокрасочной промышленностью в двенадцатой пятилетке стоят новые большие задачи в области совершенствования и развития производства красителей и промежуточных продуктов. Это вытекает из объективной потребности в новой технической реконструкции всего народного хозяйства страны на основе ускорения научно-технического прогресса, технического перевооружения. Непрерывный рост потребностей в качественных красителях, в химических добавках к полимерным материалам и т. д. требуют в свою очередь совершенствования старых и создания новых производств промежуточных продуктов.

Одновременно должен решаться и исключительно важный вопрос — вопрос охраны окружающей среды (исключение вредных выбросов в атмосферу и водоемы, создание малоотходных и безотходных производств).

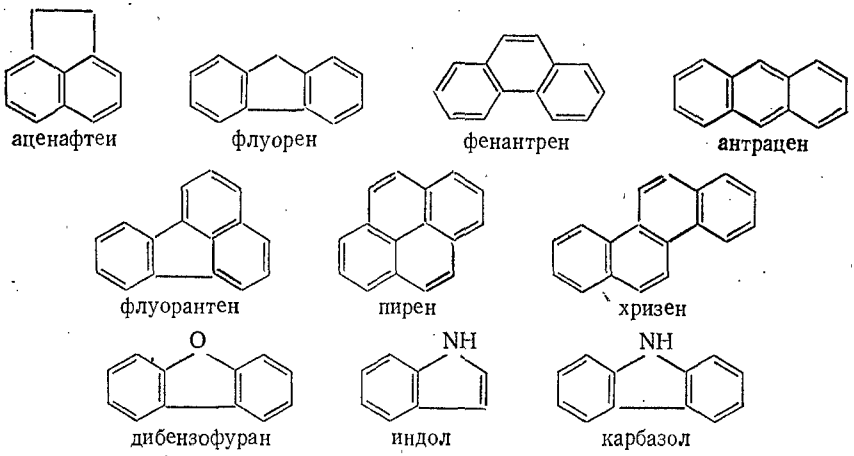
ГЛАВА 1

ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

В качестве исходных веществ для производства промежуточных продуктов используют моноциклические ароматические углеводороды, например бензол, толуол, *о*-, *м*- и *п*-ксилолы, псевдокумол (1,2,4-триметилбензол), мезитилен (1,3,5-триметилбензол), бифенил, полициклические углеводороды — нафталин и его метилзамещенные, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, хризен, гетероциклические соединения — дибензофуран (дифениленоксид), индол, карбазол; а также гидроксисоединения — фенол и его гомологи.

Источником исходных ароматических углеводородов являются продукты коксования каменного угля (коксовый газ и каменноугольная смола) и продукты переработки нефти; первые поставляются коксохимической промышленностью, вторые — нефтеперерабатывающей промышленностью. При коксовании

1 т каменного угля и последующей переработке продуктов коксования получается до 200 кг продуктов, используемых в органическом синтезе. Следует отметить, что хотя абсолютное количество углеводородов, получаемых из продуктов переработ-



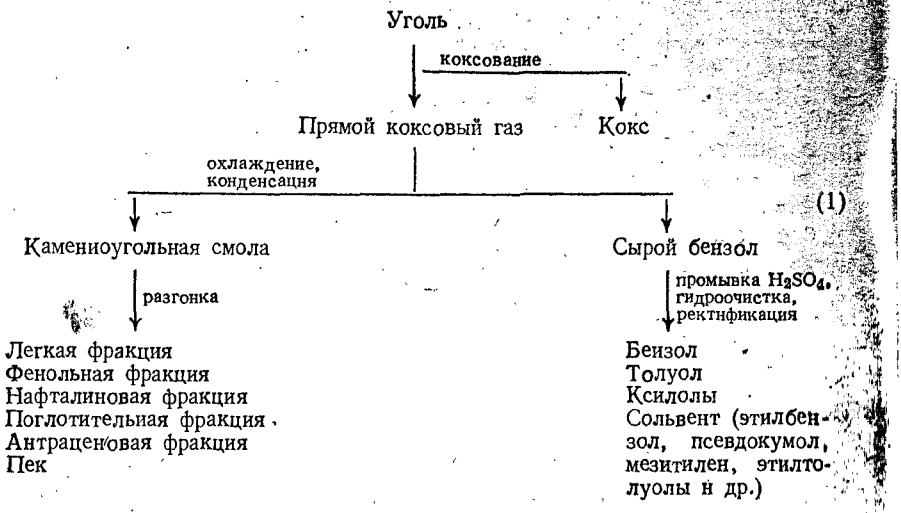
ки каменного угля из года в год растет, тем не менее их доля в общем балансе углеводородного сырья снижается. Так, если коксохимическая промышленность США в 1956 г. давала 62% общего количества бензола, то в 1965 г. — только 14%, а в 1977 г. — 9%.

1.1. ВЫДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ КАМЕННОГО УГЛЯ

В результате процесса коксования каменного угля в коксовых камерах остается кокс, а в выделяющихся летучих продуктах (прямой коксовый газ) содержатся пары каменноугольной смолы (80—130 г/м^3), низкокипящие ароматические углеводороды (30—40 г/м^3), пары воды, сероводород, аммиак и др. Обычно из 1 т сухой шихты (при 0°С и 0,1 МПа) образуется 340—350 м^3 коксового газа (схема 1).

При охлаждении прямого коксового газа выделяется каменноугольная смола, а при дальнейшем прохождении газа через скрубберы, орошаемые поглотительным маслом, улавливаются и низкокипящие ароматические углеводороды. После удаления и регенерации поглотительного масла в остатке получают «сырой бензол». Это прозрачная легкоподвижная жидкость, основная масса которой выкипает до 180 °С. Выход сырого бензола составляет 0,8—1,1% в расчете на сухую шихту. В нем содержатся низкокипящие ароматические углеводороды (87—92%) — бензол (65—75%), толуол (12—15%), ксилолы (3,8—4,5%), этилбензол, триметилбензолы (1,4—3,1%); непредельные соединения (стирол, циклопентадиен, кумарон, инден и

др. (6,1—8,4%); соединения, содержащие серу (сероуглерод, сероводород, тиофен и др.) (0,8—3,6%).



Переработка сырого бензола. Сырой бензол подвергают переработке с целью выделения из него бензола, толуола, ксилолов и сольвента (сольвент-нафты) (см. схему 1). Переработка сырого бензола осложнена присутствием в нем непредельных соединений и соединений, содержащих серу, температуры кипения которых близки к температурам кипения основных веществ. Поэтому переработка сырого бензола состоит из двух основных процессов: 1) очистки ароматических углеводородов от примесей непредельных и содержащих серу соединений и 2) разделения смеси очищенных ароматических соединений ректификацией.

Основным методом очистки является промывка концентрированной серной кислотой с последующей нейтрализацией раствором щелочи. При этом в результате процессов полимеризации, сополимеризации, конденсации и сульфирования образуются так называемая кислая смолка, продукты, растворимые в воде и серной кислоте и легко отделяемые от углеводородов, и вещества, частично растворимые в углеводородах ряда бензола и выделяющиеся при последующей ректификации в виде кубовых остатков.

С целью сокращения потерь очистке подвергают не весь сырой бензол, а выделяемые из него в результате предварительной ректификации более или менее узкие фракции ароматических углеводородов: так называемые фракции БТК (бензол — толуол — ксилол) и БТКС (бензол — толуол — ксилол — сольвент).

Широкое распространение получил также метод каталитической гидроочистки, который заключается в обработке сырого

бензола и его фракций водородом или коксовым газом. При этом ароматические углеводороды освобождаются от примесей непредельных соединений, соединений, содержащих серу, азот и кислород, из которых в результате гидрирования и гидрогенолиза, образуются насыщенные углеводороды, сероводород, аммиак, вода. Каталитическая гидроочистка протекает при 300—500 °С и давлении водорода 2—2,5 МПа. При дальнейшей ректификации сырого бензола получают бензол, толуол, ксилолы, сольвент.

Переработка каменноугольной смолы. Каменноугольная смола представляет собой сложную смесь органических соединений, в основном ароматических, и является важным источником сырья для химической промышленности. Выход каменноугольной смолы (2,8—3,5%) и ее состав зависят от состава шихты и условий коксования. В каменноугольной смоле содержится около 10 тыс. различных соединений, из которых выделено и идентифицировано только около 480 соединений (55% от общей массы смолы). Содержание основных компонентов каменноугольной смолы, определенное хроматографическими и спектральными методами, приведено ниже (в %):

Нафталин	10,0	Хризен	2,0
Фенантрен	5,0	Антрацен	1,8
Флуорантен	3,3	Карбазол	1,5
Пирен	2,1	2-Метилнафталин	1,5
Аценафтен	2,0	Дибензофуран	1,0
Флуорен	2,0	Инден	1,0

Эти соединения составляют $^1/_3$ всей массы смолы. Кроме них в каменноугольной смоле обнаружены: акридин, 1-метилнафталин, фенол, *о-*, *м-* и *п*-крезолы, бензол, толуол, бифенил, *м*-ксилол, 2,4- и 3,5-ксиленолы, 2-фенилнафталин, хинолин, 7,8-бензохинолин, изохинолин, хинальдин, дибензотиофен, тионафтен, фенантридин, индол, пиридин, 2-, 3- и 4-метилпиридины, 2,4- и 2,6-диметилпиридины. На долю этой группы соединений приходится 6,6% массы всей смолы. К числу неидентифицированных веществ, находящихся в каменноугольной смоле и составляющих около 45% массы смолы, относятся в основном высокомолекулярные углеводороды и гетероциклические соединения.

Переработка каменноугольной смолы состоит в разделении ее ректификацией на отдельные фракции с последующей кристаллизацией, экстракцией и повторной ректификацией полученных фракций (см. схему 1).

Ректификацию каменноугольной смолы осуществляют таким образом, чтобы получить фракции, в которых было бы сосредоточено максимально возможное количество подлежащего выделению вещества. В результате ректификации обычно собирают

следующие фракции: 1) легкую (0,6% от массы смолы) с т. кип. 80—160 °С, подобную по составу сырому бензолу; 2) фенольную (2,5% от массы смолы) с т. кип. 165—210 °С, содержащую 18% нафталина, 38% фенолов, около 6% пиридиновых оснований, более 30% гомологов бензола; 3) нафталиновую (10% от массы смолы) с т. кип. 210—230 °С, содержащую 80—85% нафталина, 6% фенольных соединений и около 4% пиридиновых оснований; 4) поглотительную (9,5% от массы смолы) с т. кип. 230—290 °С, содержащую 8% нафталина, 5% фенольных соединений, 4,5% пиридиновых оснований, а также аценафтен, флуорен, индол, дибензофуран, бифенил, 1- и 2-метилнафталины и др.; 5) антраценовую (25,4% от массы смолы) с т. кип. 290—410 °С, содержащую фенантрен, антрацен, карбазол, пирен и др.; остаток (пек) составляет около 52% от массы смолы.

После ректификации из полученных фракций (кроме фенольной) удаляют примеси фенольных соединений и пиридиновых оснований последовательной обработкой фракций водным раствором щелочи и кислотой или отдувкой с водяным паром. После этого выделяют содержащиеся во фракциях исходные вещества.

Легкую фракцию перерабатывают совместно с сырым бензолом.

Для выделения фенола и его гомологов из фенольной фракции ее обрабатывают водным раствором NaOH. Образующиеся при этом феноксиды ArONa очищают от нейтральных углеводородов и оснований экстракцией растворителями и отдувкой с водяным паром и разлагают действием диоксида углерода и серной кислоты; выделенные фенолы обезвоживают и ректифицируют. При этом получают фенол (12,4—17,3%), *о*-крезол (8,5—12,8%), смесь *м*- (9,9—13,5%) и *п*-крезолов (6,0—8,6%), ксиленолы (16,6—18,6%), высшие фенолы (35,4—40,0%).

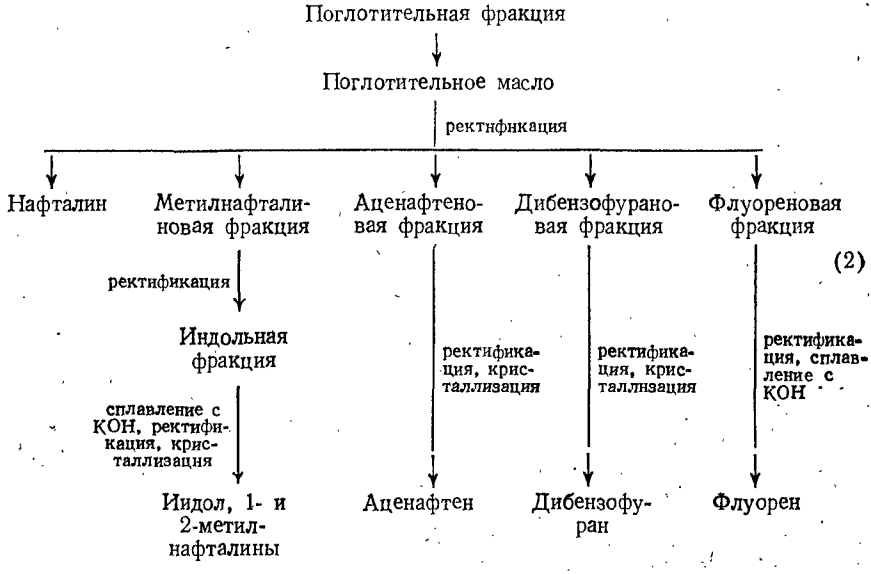
Из нафталиновой фракции выделяют нафталин кристаллизацией с последующим механическим отделением кристаллов нафталина от жидкости или дистилляцией (или ректификацией) фракции. На коксохимических заводах СССР около 90% технического нафталина выделяют путем кристаллизации с последующим горячим прессованием. Кристаллизацию осуществляют в барабанных кристаллизаторах — горизонтальных цилиндрических барабанах, снабженных горизонтальной мешалкой с лопастями; охлаждение кристаллизаторов осуществляют водой. Выкристаллизовавшийся нафталин отфильтровывают и прессуют на прессах с давлением 36—45 МПа. Таким образом получают прессованный нафталин с содержанием 98—98,5% основного вещества. При дальнейшей обработке концентрированной серной кислотой, промывке и последующей ректификации получают очищенный кристаллический нафталин. До 10% отечественного нафталина получают

дистилляцией нафталиновой фракции, из которой предварительно удаляют фенольные соединения и пиридиновые основания.

В нашей стране основную массу нафталина (до 60%) выпускают в очищенном виде, тогда как в других странах в таком виде выпускают лишь от 5% (Англия) до 14% (США) нафталина.

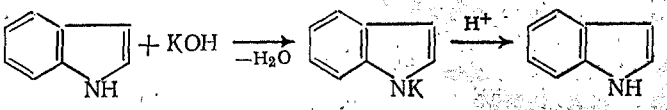
Очищенный нафталин используют в производстве нафтола-2 (β-нафтола), различных гидроксинафталинсульфокислот (нафтолсульфокислот), аминогидроксинафталинсульфокислот (аминонафтолсульфокислот), аминонафталинсульфокислот (нафтиламинсульфокислот). В производстве фталевого ангидрида преимущественно применяют технические сорта нафталина, хотя частично используют и очищенный нафталин.

Поглотительную фракцию после отделения от нее фенольных соединений и пиридиновых оснований используют как поглотительное масло для извлечения сырого бензола из коксового газа, а также для выделения содержащихся в ней ценных веществ. Из поглотительной фракции могут быть получены индол, 1- и 2-метилнафталины, содержание которых во фракции составляет соответственно 2, 5,5 и >8%, аценафтен, дибензофуран, флуорен (схема 2).



Поглотительное масло ректификацией разделяют на несколько фракций: нафталиновую, метилнафталиновую, аценафтеновую, дибензофурановую и флуореновую. Ректификацией метилнафталиновой фракции получают так называемую индольную фракцию (т. кип. 230—245 °С), из которой сплавлением с гидроксидом калия при 230—240 °С, растворением образовавшегося

N-индолкалия в воде и последующим подкислением выделяют индол (схема 3), а ректификацией и кристаллизацией — 2-метилнафталин и 1-метилнафталин.



(3)

Из аценафтеновой фракции (т. кип. 260—290 °С) путем ректификации и последующей кристаллизации отделяют сырой аценафтен и обрабатывают его на центрифуге водяным паром. Получаемый технический продукт содержит 98—99% аценафтена. Перекристаллизацией из этанола можно получить аценафтен, практически не содержащий примесей.

Ректификацией дибензофурановой фракции (т. кип. 278—288 °С) получают фракцию с т. кип. 284—288 °С, из которой кристаллизацией выделяют дибензофуран. После перекристаллизации из этанола можно получить чистый препарат.

Из флуореновой фракции (т. кип. 290—310 °С) после повторной ректификации и сплавления с КОН выделяют технический флуорен. Для получения чистого продукта технический флуорен подвергают дополнительной очистке серной кислотой, перегонке и перекристаллизации из бензина и спирта.

Антраценовая фракция содержит 21% фенантрена, 6% антрацена, 5,6% карбазола и 5,4% пирена. При охлаждении фракции в кристаллизаторах и отделении образующихся кристаллов от масла на центрифуге или вакуум-фильтрах получают сырой антрацен, который содержит обычно 25—35% антрацена, 20—25% карбазола и до 30% фенантрена. Очисткой сырого антрацена получают продукт с содержанием антрацена не менее 93%.

Известно большое число способов разделения сырого антрацена либо с целью комплексного использования его компонентов (антрацен, карбазол, фенантрен), либо для получения только антрацена. Можно выделить три группы методов получения чистого антрацена: 1) обработка сырого антрацена селективными растворителями; 2) разделение сырого антрацена на компоненты с помощью химических реакций; 3) выделение компонентов ректификацией сырого антрацена.

Первая группа методов основана на разной растворимости антрацена, фенантрена и карбазола в некоторых органических растворителях. При использовании так называемого пиридинового метода обычно сырой антрацен сначала обрабатывают растворителями (ксилол, сольвент, дихлорэтан, каменноугольные масла) для отделения основного количества фенантрена и других легкорастворимых компонентов. Из оставшейся смеси антрацена с карбазолом извлекают карбазол. С этой целью повторно перегнанную смесь, содержащую 43—45% антрацена и 15—17% карбазола, дважды перекристаллизовывают из смеси

пиридиновых оснований с толуолом (1 : 1). При применении ацетонового метода сырой антрацен обрабатывают ацетоном при 30 °С. При этом фенантрен, карбазол и каменноугольные масла легко растворяются в ацетоне; растворимость антрацена в этих условиях значительно ниже. Получаемый очищенный антрацен содержит 93—95% основного вещества.

К этой же группе можно отнести методы разделения сырого антрацена перекристаллизацией из смеси пиридиновых оснований с толуолом или обогащением исходного сырого продукта ступенчатой промывкой и кристаллизацией из ацетона.

Вторая группа методов основана на различии в поведении антрацена, фенантрена и карбазола при сплавлении со щелочами, при сульфировании или гидрировании, а также на способности антрацена образовывать аддукт с малеиновым ангидридом. Наибольшее распространение получили методы сплавления с КОН с последующим гидролизом образующейся калиевой соли карбазола.

Методы третьей группы основаны на использовании процесса ректификации. Перед ректификацией из сырого антрацена экстрагируют фенантрен (разделить антрацен и фенантрен ректификацией практически невозможно), а затем оставшуюся смесь антрацена и карбазола ректифицируют при атмосферном давлении или в вакууме и получают продукт, содержащий 95% антрацена. К этой же группе методов можно отнести и разделение сырого антрацена или двух его компонентов с помощью азеотропной ректификации. В качестве азеотропных агентов предложены диэтиленгликоль, образующий азеотропную смесь с антраценом, пиридиновые основания и др. В методе азеотропной ректификации сырой антрацен предварительно перекристаллизовывают из сырого бензола при 70 °С для отделения от масел и фенантрена. Из полученного таким путем продукта, содержащего 55—60% антрацена, при азеотропной ректификации с диэтиленгликолем выделяют 93%-ный антрацен.

Некоторые из этих методов нашли применение в промышленности.

Наиболее целесообразно и экономично вести переработку антраценовой фракции с одновременным выделением не только антрацена, но и карбазола и фенантрена.

При ректификации антраценовой фракции можно получить фракцию с т. кип. 375—385 °С, содержащую 50—65% флуорантена. После двух- или трехкратной перекристаллизации этой фракции из смеси сольвента и этанола или других растворителей (30%-ный водный раствор пиридина, бензин и др.) получают чистый флуорантен.

Из пековых дистиллятов или из отгонов пековой смолы получают пирен. Обычно технический пирен с содержанием основного вещества до 80% может быть получен выделением узкой фракции с т. кип. 385—410 °С при ректификации пековых

дистиллятов и последующей двух- или трехкратной перекристаллизацией этой фракции из смеси сольвента со спиртом или бензином.

Сложность выделения исходных веществ из продуктов переработки каменного угля приводит к значительному повышению стоимости исходных веществ и продуктов, получаемых на их основе. Относительная стоимость этих продуктов приведена ниже (по отношению к стоимости углерода, содержащегося в каменном угле):

Каменный уголь	1	Фенолы	90
Кокс	1,5	Фталевый ангидрид	100
Каменноугольные масла	4	Красители	500
Бензол	15	Фармацевтические препараты	750
Нафталин	20	Химические волокна	1500

1.2. ВЫДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Во второй половине XX века потребность в ароматическом сырье резко возросла; ароматические углеводороды стали выделять из продуктов переработки нефти. Известно, что в нефтях содержатся парафиновые, нафтеновые и ароматические углеводороды (наряду с кислород-, азот- и серусодержащими соединениями). Однако содержание ароматических углеводородов крайне низкое. Так, во фракции с т. кип. 28—200 °С содержание ароматических углеводородов составляет 3—22%, а во фракции с т. кип. 200—300 °С их содержание равно 12—28%. Таким образом, ресурсы ароматических углеводородов, содержащихся в нефтях, невелики.

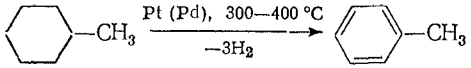
Большее, все увеличивающееся значение имеет получение ароматических углеводородов путем превращения в них других углеводородов, содержащихся в нефтях в больших количествах.

Русский химик-технолог А. А. Летний (1848—1883), исследуя высокотемпературные превращения нефти, в 1877 г. впервые выделил из нефти ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы и др.). Это открытие нашло затем практическое применение. По методу Летнего под его руководством был спроектирован и построен первый в мире завод по производству ароматических углеводородов из нефти.

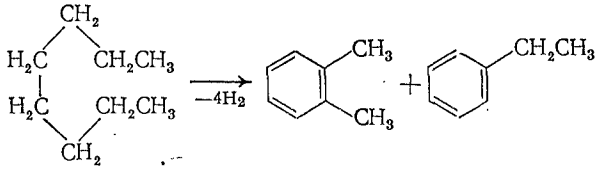
Ароматические углеводороды образуются в процессе высокотемпературного крекинга в пирогенных установках (трубчатая печь и реакционная камера) при 650—750 °С и давлении, близком к атмосферному. Сырьем служат нефтепродукты и низкосортные тяжелые остатки нефтепереработки. При крекинге образуются газообразные продукты (до 50% от массы сырья), содержащие до 30% этилена, водород, предельные углеводороды, а также жидкие продукты — смола (40—60%, а

в некоторых случаях 80—90% от массы сырья), содержащая бензол, толуол, ксилолы, нафталин и др., и небольшое количество кокса. Ректификацией смолы выделяли легкую фракцию, при перегонке которой получали бензол, толуол, ксилолы и сольвент. Недостатком этого способа являлся сравнительно малый выход ароматических углеводородов.

Более высокие выходы ароматических углеводородов могут быть получены при использовании каталитических процессов, протекающих при более низкой температуре. В основе этих процессов лежит найденная академиком Н. Д. Зелинским способность шестичленных нафтеновых углеводородов (например, метилциклогексана) дегидрироваться при пропускании над катализатором (платина, палладий) при 300—400 °С с образованием замещенных бензола (уравнение 4). В нефтях содержатся и парафиновые углеводороды. В 1935—1936 гг. академик Б. Л. Молдавский с сотрудниками и почти одновременно Б. А. Казанский и А. Ф. Платэ установили возможность гладкого превращения парафинов нефти в ароматические углеводороды. При попытке получения *н*-октена-1 из *н*-октана были выделены *о*-ксилол и этилбензол (уравнение 5). Дегидрированием нафтенов и дегидрированием с одновременной циклизацией парафинов можно получать ароматические углеводороды с более высоким выходом, чем при крекинге или пиролизе. Эти реакции используются в промышленных процессах гидроформинга (риформинга) и платформинга.



(4)



(5)

Наибольшее количество ароматических углеводородов в настоящее время получают методом каталитического риформинга. Промышленный процесс протекает при 470—550 °С. В этих условиях все углеводороды, присутствующие в исходном сырье, претерпевают те или иные превращения. Ароматические углеводороды образуются в основном в результате дегидрирования шестичленных циклоалканов и дегидроизомеризации пятичленных алкилциклоалканов. В меньшей степени ароматические углеводороды образуются вследствие дегидроциклизации парафиновых углеводородов. Одновременно протекают и другие реакции. Выход и состав продуктов риформинга зависит от природы используемого катализатора, состава исходного сырья, а также параметров процесса. Сырьем служат бензиновые фракции прямой перегонки нефти. Для получения бензола используют фракцию с т. кип. 62—85 °С, для получения толуола —

Таблица 1.1. Углеводородный состав исходной смеси и катализата (при использовании алюмоплатинового катализатора)

Углеводороды	Содержание углеводородов, %	
	в сырье	в катализате
Парафиновые	62,2	34,4
Циклопарафиновые	29,0	3,2
Ароматические	8,7	61,6
Непредельные	0,1	0,5

фракцию с т. кип. 85—105 °С, для получения ксилолов — фракцию с т. кип. 105—140 °С или 120—140 °С. При использовании широкой фракции (например, с т. кип. 62—140 °С) получают смесь ароматических углеводородов.

Первоначально процесс риформинга проводили на алюмосиликатном катализаторе, который в основном способствовал дегидрированию. Выход ароматических углеводородов был низким (25—30%). Затем перешли к использованию платиновых катализаторов на алюмооксидных носителях (платформинг). Это привело к увеличению доли реакции дегидроциклизации парафиновых углеводородов и повышению выхода ароматических углеводородов до 35—40%. Состав катализата, образующегося при каталитическом риформинге на алюмоплатиновых катализаторах, сильно отличается от состава исходной смеси (табл. 1.1).

Полного превращения всех углеводородов в ароматические не происходит, поэтому после риформинга необходимо выделить ароматические углеводороды. Для этой цели применяют жидкостную экстракцию. Освоенные промышленностью процессы экстракции различаются природой применяемых растворителей. Наибольшее применение получили гликоли, сульфолан (тетрагидротиофендиоксид), диметилсульфоксид (ДМСО), N-метилпирролидон (в смеси с этиленгликолем и водой). Первоначально в больших количествах использовали диэтиленгликоль, который в последнее время заменяется триэтиленгликолем и тетраэтиленгликолем.

Совершенствование методов переработки нефти и выделения ароматических углеводородов привело к тому, что основное количество ароматических углеводородов производится из нефти. Так, в США в 1977 г. 99% выпускаемого ксилола, 97% толуола, 91% бензола и 42% нафталина производили из нефтяного сырья.

Сравнивая роль коксохимической и нефтеперерабатывающей промышленности в обеспечении анилинокрасочной промышленности сырьем, следует отметить, что доля ароматических углеводородов, выпускаемых коксохимической промышленностью, снижается. Современные комплексные методы переработки нефтяного сырья (коксование нефтяных остатков,

Таблица 1.2. Структура сырьевой базы промышленности органического синтеза (в %)

Исходное сырье	1960 г.	1965 г.	1970 г.	1975 г.
Продукты переработки нефти и газа	25,0	48,6	67,0	74,7
нефтехимическое сырье	18,0	28,9	36,0	42,5
природный газ	7,0	19,7	31,0	32,2
Продукты переработки каменного угля	50,0	35,6	26,0	20,2
Карбид кальция	9,6	4,2	3,8	3,1
Продукты лесохимической промышленности	2,0	0,9	0,5	0,3
Пищевые продукты	13,4	10,7	2,7	1,7

получение смазочных материалов, каталитический крекинг и риформинг с получением высокооктанового моторного топлива, использование сопутствующих углеводородных газов) дают более дешевые ароматические углеводороды. Все это приводит к изменению структуры сырьевой базы промышленности органического синтеза (табл. 1.2).

Исходя из задач, поставленных перед нефтеперерабатывающей промышленностью в новой двенадцатой пятилетке, можно ожидать, что в ближайшее время доля нефтяного сырья в структуре сырьевой базы промышленности органического синтеза существенно не изменится.

1.3. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

Простейшие ароматические углеводороды (бензол и его гомологи) — легколетучие, горючие вещества. Насыщение их парами воздуха, особенно в закрытых помещениях, в цистернах, мерниках, аппаратах и т. п., легко может привести к образованию взрывоопасной смеси газов. Например, наличие в «пустой» стандартной железной бочке вместимостью 250 л 11 г оставшегося бензола достаточно для образования взрывоопасной смеси. Следует иметь в виду, что плотности паров таких ароматических углеводородов, как бензол, толуол, хлорбензол, выше плотности воздуха. Так, плотности относительно воздуха для паров бензола, толуола и хлорбензола составляют соответственно 2,7, 3,2 и 3,9. Вследствие этого их пары в случае утечки заполняют нижние участки производственных помещений, где могут создаваться пожароопасные концентрации.

Жидкие углеводороды (бензол, толуол, ксилолы и др.) с целью устранения опасности пожара и взрыва должны пере-

мещаться из аппарата в аппарат с помощью насосов или давлением инертных газов (азот, диоксид углерода), но не воздуха. При работе в помещениях, где возможно образование газовых смесей, используют омедненные инструменты (гаечные ключи и др.), при случайном падении которых не образуется искра.

Ароматические углеводороды, передаваемые по металлическим трубопроводам, как и все жидкие органические вещества, приобретают статический электрический заряд. Поэтому все емкости, где хранятся ароматические углеводороды, трубопроводы, по которым они передаются, должны быть заземлены. Электроосвещение, электроприводы и другое электрооборудование в помещениях, где работают с ароматическими углеводородами, должны быть выполнены во взрывобезопасном исполнении.

Ароматические углеводороды токсичны, особенно токсичен бензол. Предельно допустимая концентрация (ПДК) паров бензола в воздухе рабочих помещений составляет 5 мг/м^3. Толуол и ксилолы — несколько менее токсичны, для них ПДК равно 50 мг/м^3. Вдыхание паров бензола может привести к обморочному состоянию, а длительное пребывание в атмосфере, содержащей пары бензола, — к смертельному исходу. Это следует помнить при аварийных ситуациях, например при спуске в неочищенный аппарат, в котором находился бензол. Постоянное воздействие даже небольших количеств паров бензола вызывает расстройство нервной системы, изменение состава крови. Хроническое отравление ароматическими углеводородами характеризуется поражением нервной и сосудистой систем, а также печени, нарушением нормальной функции кроветворных органов, поражением костного мозга.

Ароматические углеводороды оказывают раздражающее действие на кожу. При попадании их на тело следует тщательно вымыть смоченный ими участок тела или принять слегка теплый душ (но ни в коем случае не горячий). Одежду, облитую бензолом или его гомологами, необходимо немедленно снять и сдать в стирку.

При работе с техническим антраценом и другими полициклическими ароматическими углеводородами надо остерегаться соприкосновения кожи рук, лица, тела с пылью этих веществ. Кроме кожных заболеваний возможны и поражения внутренних органов. Среди полициклических углеводородов, которые содержатся в высших фракциях каменноугольной смолы, имеются канцерогенные вещества, например 1,2-бензопирен.

Таким образом, при работе с ароматическими углеводородами необходимо строгое соблюдение всех правил, инструкций по охране труда и технике безопасности, грамотное ведение технологического процесса, обеспечение герметичности оборудования и коммуникаций, устройство вентиляции. Для предупреждения профессиональных отравлений и заболеваний производ-

ственные помещения необходимо содержать в хорошем санитарно-гигиеническом состоянии и соблюдать правила личной гигиены.

ГЛАВА 2

РЕАКЦИИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Для превращения исходных веществ, выделяемых из продуктов переработки каменного угля или нефти, в промежуточные продукты используют следующие химические реакции: 1) реакции замещения (замещение атома водорода в ароматическом углеводороде на другие группы) — сульфирование, нитрование, нитрозирование, галогенирование (уравнения 1, 2); 2) реакции превращения уже имеющегося заместителя или замещения его другим заместителем — восстановление нитро- или нитрозогруппы до аминогруппы (уравнение 3), замена сульфогруппы гидроксигруппой (уравнение 5), обмен атома галогена (Cl, Br) на гидрокси- или аминогруппу (или группы OR, NHR) (уравнение 4), замена гидроксигруппы аминогруппой или аминогруппы гидроксигруппой (уравнение 6), диазотирование ароматических аминов и последующее превращение диазосоединений (уравнение 7), араминирование аминов и гидроксисоединений (уравнение 8), алкилирование и ацилирование амино- и гидроксисоединений (уравнения 9—12), восстановление групп, не содержащих атома азота; 3) реакции окисления с разрушением или без разрушения углеродного скелета молекулы (уравнения 13—15); 4) реакции конденсации и перегруппировки, приводящие к усложнению углеродного скелета или к образованию гетероциклов.

$$ArHal \longleftarrow ArH \longrightarrow ArSO_3H \quad (1) \qquad ArNO \longleftarrow ArH \longrightarrow ArNO_2 \quad (2)$$

$$ArNO_2 \longrightarrow ArNH_2 \longleftarrow ArNO \quad (3)$$

$$ArOH \longleftarrow ArCl \longrightarrow ArNH_2 \quad (4)$$

$$ArSO_3H \longrightarrow ArOH \quad (5) \qquad ArNH_2 \rightleftharpoons ArOH \quad (6)$$

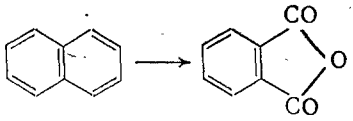
$$ArNH_2 \longrightarrow ArN_2^+ X^- \longrightarrow ArY \quad (7)$$

$$ArNH_2 \longrightarrow ArNHAr' \longleftarrow ArOH \quad (8)$$

$$ArNH_2 \longrightarrow ArNHAlk \longrightarrow ArN(Alk)_2 \quad (9)$$

$$ArOH \longrightarrow ArOAlk \quad (10) \qquad ArOH \longrightarrow ArOAc \quad (11)$$

$$ArNH_2 \longrightarrow ArNHAc \quad (12)$$



(13)

$$ArI \longrightarrow ArOH \quad (14) \qquad ArCH_3 \longrightarrow ArCOOH \quad (15)$$

В ароматическом ряду возможны реакции замещения трех типов: реакции электрофильного замещения (S_E), реакции нуклеофильного замещения (S_N) и реакции радикального замещения (S_R).

2.1. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ

2.1.1. Кинетика и механизм

Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду — основной метод превращения ароматических углеводородов (бензола, нафталина и др.) в их замещенные (уравнение 16). В качестве электрофильного реагента может выступать как положительно заряженная частица X^+, так и нейтральная молекула с пониженной электронной плотностью на атоме, который образует ковалентную связь с атомом углерода ароматического кольца, например молекула SO_3.

$$Ar{-}H + X^+ \longrightarrow Ar{-}X + H^+ \qquad (16)$$

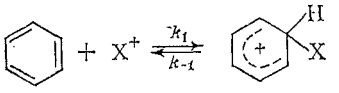
$$Ar{-}H + X^+ \rightleftharpoons \underset{(1)}{X{\leftarrow}ArH} \rightleftharpoons \underset{(2)}{X{-}\overset{+}{A}r{-}H} \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons \underset{(3)}{X{-}Ar{\rightarrow}\overset{+}{H}} \longrightarrow Ar{-}X + H^+ \qquad (17)$$

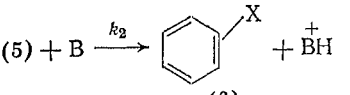
В соответствии со сложившимися представлениями реакции электрофильного замещения в ароматических соединениях протекают с промежуточным образованием двух типов частиц, получивших название π-комплексов (1) и σ-комплексов (2) (уравнение 17). В реакциях электрофильного ароматического замещения сначала происходит взаимодействие электрофильного реагента с делокализованными π-орбиталями ароматического соединения с образованием π-комплекса (1). В π-комплексах электрофил, выступая как акцептор π-электронов, удерживается за счет донорно-акцепторного взаимодействия с субстратом. Образование π-комплексов рассматривается как быстрая равновесная стадия, не оказывающая влияния на общую скорость реакции. На второй стадии реакции π-комплекс переходит в σ-комплекс (2). Как правило, стадия образования σ-комплекса является стадией, определяющей скорость реакции в целом.

Реакции ароматического электрофильного замещения, обычно являются реакциями второго порядка, т. е. имеют первый порядок по ароматическому субстрату и первый порядок по электрофильному реагенту. Электрофильное замещение в ароматических соединениях можно рассматривать как двухступен-

чатую реакцию присоединения — отщепления (уравнения 18, 19).



(4) (5) (18)

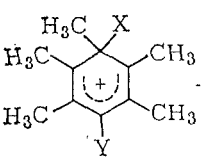


(6) (19)

где k_1, k_{-1}, k_2 — константы скорости; B — основание или растворитель.

Выступающий в роли промежуточного продукта катион карбения (карбокатион) (5) называют σ-комплексом, арениевым или бензениевым (аренониевым или бензолониевым) ионом. При этом речь идет о настоящем промежуточном соединении, а не о переходном состоянии, на что указывает энергетический профиль реакций ароматического электрофильного замещения (рис. 1).

Представления об определяющей роли σ-комплексов в электрофильном ароматическом замещении способствовали поиску возможностей прямого наблюдения подобных частиц. В этом направлении за последние 20—30 лет достигнуты серьезные успехи. Так, с помощью спектроскопии ЯМР удалось зафиксировать образование и изучить превращения ряда ионов [например, (7)], которые моделируют σ-комплексы различных электрофильных реакций.



(7) X= CH_3, NO_2, Cl;
Y= CH_3 или OH

Устойчивость таких катионов карбения определяется тем, что атом водорода у атома углерода ароматического кольца, имеющего sp^3-гибридизацию, замещен на группу CH_3, а отрыв метильного катиона должен происходить значительно труднее, чем отрыв протона.

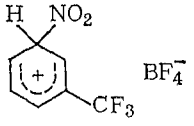
Промежуточный продукт — σ-комплекс [см. рис. 1, (2)] в ряде случаев был зафиксирован с помощью спектральных методов и выделен. Например, при взаимодействии трифторметилбензола с нитронийфторидом и трифторидом бора при низких температурах образуется окра-



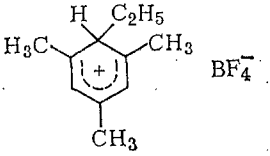
Рис. 1. Возможные энергетические профили в реакции ароматического электрофильного замещения:

1 — скорость реакции определяется образованием σ-комплексов; *2* — скорость реакции определяется отрывом протона от σ-комплекса

шенный кристаллический комплекс состава 1 : 1 : 1 (8), который стабилен до —50 °С, а при более высокой температуре разлагается с образованием *м*-нитротрифторметилбензола, трифторида бора и фтороводородной кислоты с количественным выходом. При нитровании трифторметилбензола в обычных условиях образуется *м*-нитротрифторметилбензол. Аналогичные комплексы были выделены при использовании других электрофильных реагентов. Например, при взаимодействии мезитилена, трифторида бора и этилфторида образуется оранжевый продукт с т. пл. —15 °С, которому приписана структура (9). Такие комплексы являются, вероятно, промежуточными продуктами в реакциях алкилирования по Фриделю — Крафтсу, а также при нитровании.



(8)



(9)

Промежуточный продукт — σ-комплекс, образующийся в реакции ароматического электрофильного замещения, обладает довольно большой энергией и, следовательно, его концентрация мала. Это означает, что k_{-1} и k_2 (см. уравнения 18, 19) велики, поэтому к такому процессу может быть применен принцип стационарности (уравнение 20). Скорость образования промежуточного продукта $^{+}$ArHX (5) и скорость его расходования определяются соответственно уравнениями (21) и (22). Решая уравнения (20)—(22), можно определить стационарную концентрацию промежуточного продукта (уравнение 23) и затем скорость образования продукта реакции (6) (уравнение 24).

$$\frac{d[\overset{+}{\text{A}}\text{rHX}]}{dt} + \frac{-d[\overset{+}{\text{A}}\text{rHX}]}{dt} = 0 \qquad (20)$$

$$\frac{d[\overset{+}{\text{A}}\text{rHX}]}{dt} = k_1[\text{ArH}][\text{X}^+] \qquad (21)$$

$$\frac{-d[\overset{+}{\text{A}}\text{rHX}]}{dt} = k_{-1}[\overset{+}{\text{A}}\text{rHX}] + k_2[\overset{+}{\text{A}}\text{rHX}][\text{B}] \qquad (22)$$

$$[\overset{+}{\text{A}}\text{rHX}] = \frac{k_1[\text{ArH}][\text{X}^+]}{k_{-1} + k_2[\text{B}]} \qquad (23)$$

$$v = \frac{d[\text{ArX}]}{dt} = k_2[\overset{+}{\text{A}}\text{rHX}][\text{B}] = \frac{k_1 k_2[\text{ArH}][\text{X}^+][\text{B}]}{k_{-1} + k_2[\text{B}]} \qquad (24)$$

где [ArH], [X+], [B], [Ar+HX] и [ArX] — концентрации соответственно ароматического субстрата, электрофильного реагента, основания, промежуточного продукта (5) и продукта реакции (6).

Анализ уравнения (24) показывает возможность двух предельных случаев.

а) при $k_2[B] \gg k_1$ и $k_2[B] \gg k_{-1}$ в знаменателе уравнения можно пренебречь величиной k_{-1}. Тогда уравнение (24) примет вид (25). В этом случае скорость реакции определяется первой стадией — присоединением электрофильного реагента, не зависит от концентрации основания; реакция имеет суммарный второй порядок; кинетический изотопный эффект отсутствует. Это обычный случай ароматического электрофильного замещения (см. рис. 1, кривая *1*).

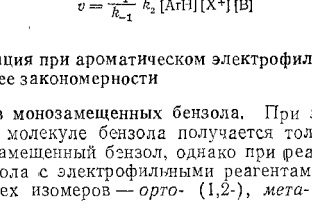
$$v = k_1 [ArH][X^+] \qquad (25)$$

б) При $k_{-1} \gg k_1$ и $k_{-1} > k_2[B]$ в знаменателе уравнения (24) можно пренебречь слагаемым $k_2[B]$. В этом случае получается уравнение (26), которое означает, что если основание B не используется в большом избытке, реакция имеет третий порядок. При этом стадия отрыва протона также определяет общую скорость реакции и должен иметь место кинетический изотопный эффект. Этот случай соответствует кривой *2* энергетического профиля реакции (см. рис. 1).

$$v = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 [ArH][X^+][B] \qquad (26)$$

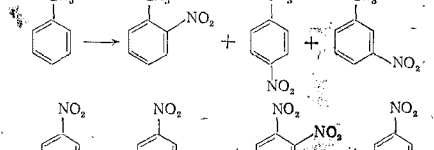
2.1.2. Ориентация при ароматическом электрофильном замещении и ее закономерности

Ориентация в монозамещенных бензола. При электрофильном замещении в молекуле бензола получается только один продукт — монозамещенный бензол, однако при реакции монозамещенного бензола с электрофильными реагентами возможно образование трех изомеров — *орто-* (1,2-), *мета-* (1,3-) и *пара-* (1,4-):

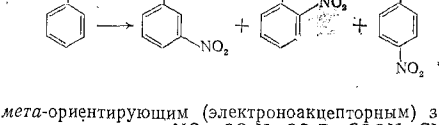


При получении ди-, а тем более тризамещенных бензола необходимо знать закономерности, которые определяют место вступления нового заместителя и соотношение получаемых изомеров. Установлено, что второй заместитель вступает в положение, определяемое в основном природой имеющегося в бензольном кольце заместителя, а не природой вводимой группы. Имеются два типа заместителей: 1) *орто-* и *пара*-ориентирующие (электронодонорные) и 2) *мета*-ориентирующие (электроноакцепторные).

К *орто-* и *пара*-ориентирующим (электронодонорным) заместителям относятся амино- и гидроксигруппы и их замещенные (NH_2, NHAc, NHAlk, $NAlk_2$, NHAr, OH, OAlk, OAc), алкильные и арильные группы (CH_3, C_2H_5, C_6H_5 и др.), а также атомы галогенов (F, Cl, Br, I). При наличии в бензольном кольце этих заместителей при действии электрофильного реагента в основном образуются *орто-* и *пара*-изомеры, *мета*-изомер образуется в небольшом количестве. Например, при нитровании толуола нитрующей смесью обычно образуется 56% *о*-нитротолуола, 40% *п*-нитротолуола и около 4% *м*-нитротолуола (уравнение 27).



(27)



(28)

К *мета*-ориентирующим (электроноакцепторным) заместителям относятся группы: NO_2, SO_3H, SO_2R, COOH, CHO, COR, CN, CCl_3, $CHCl_2$, CF_3, $+NH_3$, $+NH_2Alk$, $+NHAlk_2$. В присутствии этих заместителей в основном образуются *мета*-изомеры, *орто-* и *пара*-изомеры образуются в незначительных количествах. Так, при нитровании нитробензола получающаяся смесь динитробензолов содержит 90% *м*-динитробензола, 9% *о*-динитробензола и 1% *п*-динитробензола (уравнение 28).

При ароматическом электрофильном замещении очень важно знать влияние имеющегося заместителя как на общую скорость замещения, так и на скорость замещения в различные положения бензольного кольца, что определяет соотношение образующихся изомеров.

При электрофильном замещении монозамещенного бензола параллельные реакции образования *орто-*, *мета-* и *пара*-изомеров протекают с различными скоростями. При наличии двух свободных *орто*-положений, двух *мета-* и одного *пара*-положения соотношение образующихся изомеров может быть представлено как $o : м : n = 2k_o : 2k_м : k_n$. Если бы скорости замещения в *орто-*, *мета-* и *пара*-положения были бы одинаковы, т. е. $k_o = k_м = k_n$, то соотношение образующихся изомеров ($o : м : n$) составило бы 2 : 2 : 1, т. е. получалось бы по 40% *орто-* и *мета*-замещенных бензола и 20% *пара*-изомера. Практически наблюдаются совершенно иные соотношения изомеров: смесь *ор-*

то- и *пара*-изомеров (с примесью *мета*-изомера) или *мета*-изомер (с примесью *орто-* и *пара*-изомеров). Это указывает на различие в скоростях замещения в *орто-*, *мета-* и *пара*-положения монозамещенного бензола, т. е. на различие в скоростях образования отдельных дизамещенных бензолов.

Влияние того или иного заместителя в бензольном кольце в первую очередь сказывается на общей скорости электрофильного замещения, определяемой относительной скоростью замещения — отношением скоростей замещения в монозамещенном и незамещенном бензоле в одних и тех же условиях (уравнение 29). Для определения относительной скорости используют кинетический метод: сравнивают константы скорости электрофильного замещения бензола и его монозамещенного в одних и тех же условиях.

$$k_{\text{отн}} = k_{\text{ArX}}/k_{\text{ArH}} \qquad (29)$$

Однако более простым и надежным является метод конкурирующих реакций. Этот метод заключается в том, что сравниваемые вещества, например бензол и толуол, в одном и том же гомогенном растворе реагируют с общим реагентом, например азотной кислотой. После окончания реакции определяют количества образовавшихся продуктов, в данном случае нитробензола и смеси нитротолуолов. Соотношение образовавшихся продуктов реакции определяет соотношение скоростей их образования. Если принять константу нитрования бензола равной 1, то относительная скорость нитрования толуола равна 24,5. Аналогично были определены относительные скорости нитрования других замещенных бензолов: этилбензоата ($3{,}7 \cdot 10^{-3}$), хлорбензола ($3{,}3 \cdot 10^{-2}$), нитробензола ($6 \cdot 10^{-3}$).

Произведения относительных скоростей замещения на величины, характеризующие соотношения образующихся изомеров, выражают относительные скорости замещения в *орто-*, *мета-* и *пара*-положения монозамещенного бензола; их называют факторами парциальных скоростей (o_f, m_f и n_f). Они показывают, с какой скоростью происходит замещение в том или ином положении монозамещенного бензола по сравнению со скоростью монозамещения бензола при действии того же реагента. Для удобства скорость монозамещения бензола принимают равной 6 (по числу имеющихся атомов водорода, способных к замещению). Тогда скорость, равная 1, будет соответствовать скорости замещения в одно из шести возможных положений в молекуле бензола. Если фактор парциальной скорости, относящийся к конкретному положению в ядре монозамещенного бензола, больше единицы, следовательно, данное положение активировано, если он меньше единицы — дезактивировано.

С учетом вышесказанного относительную скорость замещения можно представить в виде уравнения (30).

$$k_{\text{отн}} = (2o_f + 2m_f + n_f)/6 \qquad (30)$$

Таблица 2.1. Относительные скорости нитрования, содержание образующихся изомеров (в %) и факторы парциальных скоростей

Исходное вещество	$k_{отн}$	C_o	$C_м$	$C_п$	o_f	$м_f$	$п_f$
Толуол	24,5	57,0	3,4	39,6	42	2,2	58
Хлорбензол	0,033	30,0	0,9	69,1	0,029	0,0009	0,137
Этилбензоат	0,0037	28,3	68,4	3,3	0,0026	0,0079	0,0009

Экспериментально найденные количества образующихся изомеров (C_o, $C_м$ и $C_п$) связаны с факторами парциальных скоростей (уравнения 31—33).

$$C_o = [2o_f/(2o_f + 2м_f + п_f)]\cdot 100 \quad (31)$$

$$C_м = [2м_f/(2o_f + 2м_f + п_f)]\cdot 100 \quad (32)$$

$$C_п = [п_f/(2o_f + 2м_f + п_f)]\cdot 100 \quad (33)$$

Учитывая, что $2o_f + 2м_f + п_f = 6k_{отн}$ (см. уравнение 30), и зная содержание образующихся изомеров (в %), можно определить факторы парциальных скоростей (уравнения 34—36).

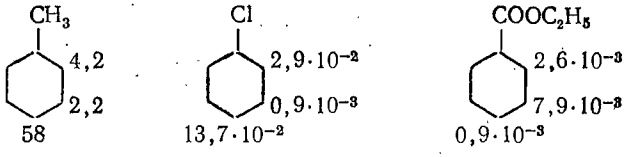
$$o_f = 3C_o k_{отн}/100 \quad (34) \qquad м_f = 3C_м k_{отн}/100 \quad (35)$$

$$п_f = 6C_п k_{отн}/100 \quad (36)$$

Факторы парциальных скоростей очень удобны для сравнения реакционной способности различных соединений и влияния различных заместителей в бензольном кольце на распределение изомеров в той или иной реакции электрофильного замещения. Факторы парциальных скоростей связаны с константами скорости и поэтому дают более четкое представление о реакционной способности соединений, чем выходы продуктов реакции. Полученные экспериментально значения относительных скоростей нитрования, содержание образующихся изомеров, а также рассчитанные факторы парциальных скоростей* для реакции нитрования толуола, этилбензоата и хлорбензола приведены в табл. 2.1.

Из приведенных в табл. 2.1 данных видно, что наличие в молекуле толуола метильной группы приводит к увеличению скорости нитрования по сравнению со скоростью нитрования бензола ($k_{отн} \gg 1$). При этом замещение происходит в основном в *орто-* и *пара*-положения к метильной группе. В случае этилбензоата скорость нитрования значительно меньше. Но так как

* Иногда факторы парциальных скоростей приводят в виде молекулярных диаграмм, например:



значение m_f несколько больше, чем o_f и n_f, то следует ожидать замещения в *мета*-положение. Введение атома хлора в молекулу бензола приводит к уменьшению скорости нитрования ($k_{отн}<1$); с наименьшей скоростью замещение идет в *мета*-положение.

Таким образом, метильная группа, являясь электронодонорным заместителем, активирует все положения в бензольном кольце, причем особенно сильно *орто*- и *пара*-положения. Электроноакцепторная группа $COOC_2H_5$ дезактивирует все положения в бензольном кольце, причем особенно сильная дезактивация проявляется в *орто*- и *пара*-положениях, результатом чего является *мета*-ориентация вступающего заместителя. Атом хлора занимает несколько особое положение. Дезактивируя бензольное кольцо в целом, атом хлора является *орто*- и *пара*-ориентирующим заместителем, так как дезактивация этих положений проявляется в меньшей степени.

Различное влияние заместителей на последующее введение заместителя имеет важное практическое значение. Значительное уменьшение скорости введения второй нитро- или сульфогруппы (примерно на 6 и 3 порядка соответственно) приводит к возможности получения мононитрозамещенных и моносульфокислот практически без примеси соответствующих дизамещенных. Однако относительно небольшое снижение скорости введения второго атома хлора (примерно в 8—10 раз) не позволяет получить хлорбензол без примеси дихлорбензола.

Таким образом, наблюдаемые закономерности при электрофильном замещении в бензоле и его замещенных обусловлены различием в скоростях замещения в соответствующие положения бензольного кольца, в энергиях активаций этих реакций. Это объясняется рядом факторов, важнейшими из которых являются: распределение электронной плотности в молекуле, относительная стабильность образующегося в ходе реакции переходного состояния, пространственное влияние как заместителя в бензольном кольце, так и вступающего заместителя, а также активность электрофильного реагента.

Распределение электронной плотности в молекулах замещенных бензола в статическом состоянии (до начала реакции) и в ходе реакции имеет большое значение и влияет на направление и скорость реакции. В то время как в молекуле бензола электронная плотность распределена равномерно по всей молекуле, введение какого-либо заместителя приводит к перераспределению электронной плотности в результате индуктивного эффекта (*I*-эффекта) и мезомерного эффекта (эффекта сопряжения; *M*-эффекта).

Индуктивный эффект проявляется вследствие перераспределения электронной плотности σ-связи между атомами, связанными ковалентной связью, из-за их различной электроотрицательности. На атоме, в сторону которого происходит смещение электронов, появляется избыточная электронная плотность

(δ—). На атоме, от которого произошло смещение электронов, происходит понижение электронной плотности и образование частичного положительного заряда (δ+). Смещение электронов, приводящее к поляризации связи, распространяется вдоль цепи связанных атомов по механизму электростатической индукции. Например, введение в молекулу пропана вместо атома водорода электроотрицательного атома хлора приводит к смещению σ-электронов, образующих связь углерод — хлор, в сторону атома хлора, и эта связь оказывается поляризованной. Направление смещения электронов (направление индуктивного эффекта) показывают прямыми стрелками:

$$\underset{3\quad 2\quad 1}{CH_3—CH_2—CH_3} \qquad \overset{\delta_3+\quad \delta_2+\quad \delta_1+\quad \delta-}{C\rightarrow C\rightarrow C\rightarrow Cl} \quad \underset{3\quad 2\quad 1}{}$$

Смещение электронов от атома С-1 к атому хлора вызывает смещение электронов по всей углеродной цепи. Однако по мере удаления от атома С-1 смещение электронов, а следовательно, и степень поляризации связей углерод — углерод уменьшается, т. е. $\delta_3+ < \delta_2+ < \delta_1+$. С увеличением длины цепи углеродных атомов индуктивный эффект, вызываемый атомом хлора, затухает. Это четко проявляется в значениях pK_a (в воде, 25 °С) для ряда хлоралкановых кислот; так, значения pK_a для 4-хлормасляной кислоты близко к значению pK_a для уксусной кислоты:

HCH_2COOH	4,76	$ClCH_2CH_2COOH$	4,08
$ClCH_2COOH$	2,86	$ClCH_2CH_2CH_2COOH$	4,52

Индуктивный эффект может быть положительным (+I-эффект) или отрицательным (—I-эффект). Индуктивное влияние атома (или группы атомов) обычно принято определять в сравнении с влиянием атома водорода. При этом в качестве стандарта выбирают углеводороды, в которых дипольный момент связи С—Н условно приравнивается к нулю. Замена атома водорода каким-либо заместителем ведет к поляризации связи, к возникновению дипольного момента связи углерод — заместитель. В зависимости от электроотрицательности заместителя, связанного с атомом углерода, электронная плотность сдвинута или к заместителю, или к атому углерода. Знак индуктивного эффекта принято определять по заряду, который приобретает заместитель:

$\overset{\delta-}{X}\leftarrow\overset{\delta+}{C}R_3$	$H—CR_3$	$\overset{\delta+}{Y}\rightarrow\overset{\delta-}{C}R_3$
—I-эффект	$I = 0$	+I-эффект

Индуктивный эффект возрастает с ростом заряда заместителя и быстро убывает по мере удаления от заместителя. По-

ложительно заряженные группы, например $^{+}NR_3$, обладают сильным $-I$-эффектом, а отрицательно заряженные группы, например O^-, — сильным $+I$-эффектом.

Индуктивный эффект тем сильнее, чем больше электроотрицательность соответствующего атома заместителя (т. е. чем правее в периоде и выше в группе Периодической системы элементов Д. И. Менделеева находится этот элемент): $CR_3 < NR_2 < OR < F$, $I < Br < Cl < F$, $^{+}SeR_2 < {}^{+}SR_2 < {}^{+}OR_2$, $^{+}AsR_3 < {}^{+}PR_3 < {}^{+}NR_3$.

Для заместителей, содержащих один и тот же основной атом, индуктивный эффект возрастает по мере увеличения электроотрицательности заместителя: $OR < {}^{+}OR_2$, $NR_2 < NO_2 < {}^{+}NR_3 < {}^{+}NR_2$.

Алкильные группы проявляют $+I$-эффект за счет небольшой полярности связи C—H; при этом $+I$-эффект увеличивается в ряду: $CH_3 < CH_2CH_3 < CH(CH_3)_2 < C(CH_3)_3$.

Ненасыщенные и ароматические заместители вызывают $-I$-эффект, который увеличивается с ростом степени ненасыщенности заместителя: $CR{=}CR_2 < CR{=}CR{-}CH{=}CH_2 < C_6H_5 < C{\equiv}CR < CR{=}NR < C{\equiv}N < SO_2R < NO_2$. Это связано с увеличением электроотрицательности элементов при изменении степени их гибридизации, в частности с возрастанием доли *s*-характера орбиталей в sp^2- и *sp*-гибридизованных состояниях атома углерода.

Из наиболее часто встречающихся заместителей $+I$-эффект проявляют группы CH_3, C_2H_5, $CH(CH_3)_2$, $C(CH_3)_3$, O^-, а $-I$-эффект — OR, $^{+}OR_2$, $=O$, NR_2, $^{+}NR_3$, $=NR$, F, Cl, Br, I, C_6H_5.

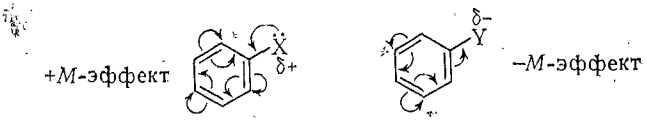
Мезомерный эффект (эффект сопряжения) также является результатом перераспределения электронов в молекуле, имеющей сопряженную систему двойных связей и атомы с неподеленными парами электронов. Так, в системе (**10**) за счет перекрывания π—π- и p—π-электронных орбиталей простые связи N—C и C—C приобретают некоторую двоесвязанность, а в связях C=C и C=O имеющаяся двоесвязанность соответственно уменьшается. Одновременно с изменением распределения электронов происходит поляризация молекулы. В отличие от индуктивного эффекта мезомерный эффект передается по цепи сопряжения без затухания. Эффект сопряжения изображают изогнутой стрелкой, показывающей смещение электронной плотности.



(10)

В зависимости от направления смещения электронной плотности мезомерные эффекты могут быть положительными ($+M$-эффект) или отрицательными ($-M$-эффект). Мезомерный

эффект считается положительным, если заместитель приобретает положительный заряд; если заместитель приобретает отрицательный заряд, мезомерный эффект будет отрицательным. Положительные мезомерные эффекты проявляют атомы и группы, обладающие свободной парой электронов. Мезомерный эффект, как и индуктивный, зависит от электроотрицательности заместителя и числа свободных электронов у него. Так, анионы являются особенно сильными донорами электронов и проявляют $+M$-эффект, а катионы — сильными акцепторами электронов и обладают $-M$-эффектом. Способность заместителя отдавать электроны на создание частичной двоесвязанности обратно пропорциональна его электроотрицательности.

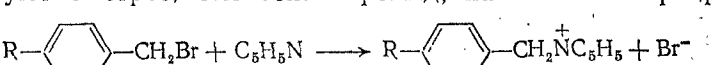


$+M$-Эффект уменьшается при увеличении электроотрицательности атома, несущего неподеленную пару электронов вследствие снижения его тенденции отдавать эту пару электронов, например: $\diagdown\!\!\overset{\cdot\cdot}{\underset{}{C}}- > \diagdown\!\!\overset{\cdot\cdot}{\underset{}{N}}- > -\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{O}}- > :\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{F}}-$, а также при увеличении объема такого атома, например: $F > Cl > Br > I$.

Изменение $+M$-эффекта в ряду галогенов объясняют тем, что $2p$-валентные орбитали атома фтора более склонны к перекрыванию с $2p$-орбиталями атома углерода, чем $3p$-орбитали атома хлора, $4p$-орбитали атома брома и $5p$-орбитали атома иода.

Отрицательный мезомерный эффект ($-M$-эффект) проявляют такие группы, как CO, NO_2, SO_2 и т. п., которые могут расширить или перегруппировать свою октетную электронную оболочку. Это возможно для тех атомов и групп, которые содержат кратные связи и у которых формально один π-электрон может из связанного состояния перейти в свободное p-состояние. $-M$-Эффект возрастает с увеличением электроотрицательности атома — акцептора; если этот атом несет заряд, то $-M$-эффект достигает максимального значения, например: $\diagdown\!\!C{=}\overset{+}{O}{-}H \gg \diagdown\!\!C{=}O$; $\diagdown\!\!C{=}\overset{+}{N}\!\!\diagup \gg \diagdown\!\!C{=}N-$.

Эффект, подобный $+M$-эффекту, был обнаружен при изучении кинетики взаимодействия *п*-алкилбензилбромидов с пиридином (уравнение 37). Оказалось, что алкилбензилбромиды реагируют быстрее, чем бензилбромид; наиболее быстро реак-

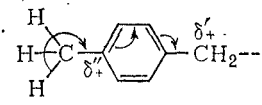


(37)

$R = CH_3$, C_2H_5, *изо*-C_3H_7, *трет*-C_4H_9

ция протекает в случае R=CH_3, наиболее медленно — при R= =*трет*-C_4H_9.

Проявляемый алкильными заместителями эффект, названный гиперконъюгацией или сверхсопряжением, уменьшался в ряду: $CH_3 > C_2H_5 > изо\text{-}C_3H_7 > трет\text{-}C_4H_9$, обратном уменьшению $+I$-эффекта для указанных заместителей. Наблюдаемое явление было объяснено смещением σ-электронов связи С—Н под влиянием положительного заряда, образующегося в переходном состоянии на α-атоме углерода [формула (**11**)].



(**11**)

Изменение скорости реакции при переходе от группы CH_3 к группе *трет*-C_4H_9 связывают также с различием в энергиях сольватации образующихся в ходе реакции положительных зарядов на атоме углерода в *пара*-положении бензольного кольца. При наличии в *пара*-положении менее объемистой метильной группы этот атом углерода более доступен для взаимодействия с растворителем, чем в случае *трет*-бутильной группы, которая создает стерические препятствия и затрудняет сольватацию. Это означает, что чем менее объемистая алкильная группа находится у *пара*-атома углерода, тем больше делокализация положительного заряда и тем выше скорость реакции.

Рассматривая индуктивный и мезомерный эффекты, можно представить картину распределения электронной плотности в важнейших замещенных бензола, а следовательно, оценить влияние заместителей на закономерности электрофильного ароматического замещения.

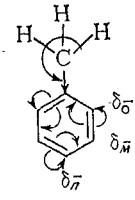
При наличии заместителя, содержащего гетероатом, например аминогруппы, необходимо рассматривать действие двух эффектов — индуктивного и мезомерного. Группа NH_2 обладает $-I$-эффектом, в результате чего электронная плотность в ароматическом кольце понижается и все атомы углерода приобретают частичные положительные заряды. Однако наличие свободной пары электронов у атома азота приводит к проявлению аминогруппой $+M$-эффекта (*р,π*-сопряжения). Индуктивный и мезомерный эффекты направлены в противоположные стороны, но мезомерный эффект превышает индуктивный эффект. Это приводит к возникновению у атомов углерода в *орто*- и *пара*-положениях бензольного кольца частичных отрицательных зарядов, а у *мета*-атома углерода сохранится незначительный частичный положительный заряд [см. формулу (**12**)]. Аналогичное распределение электронной плотности наблюдается в случае замещенных бензола, у которых заместителями являются алкил-, диалкил- и ацилзамещенные аминогруппы, гидрокси-, алкокси-, ацилоксигруппы и др.

В молекуле толуола (13) метильная группа проявляет $+I$-эффект. Вследствие этого электронная плотность ароматического кольца повышена, и все атомы углерода бензольного кольца приобретают частичные отрицательные заряды. Учитывая эффект сверхсопряжения, а также сопряжение π-электронов бензольного кольца, можно прийти к выводу, что электронная плотность у *орто-* и *пара*-атомов углерода несколько повысится, в то время как у *мета*-атома углерода понизится: $\delta_o^- > \delta_м^- < \delta_п^-$.



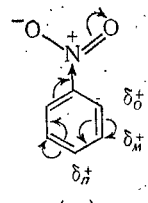
(12)

$-I < +M$



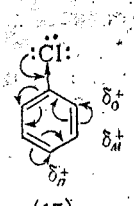
(13)

$+I$



(14)

$-I$ и $-M$



(15)

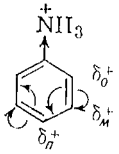
$-I > +M$

При рассмотрении распределения электронной плотности, например, в молекуле нитробензола (14) также необходимо учитывать действие индуктивного и мезомерного эффектов. Так как нитрогруппа обладает $-I$-эффектом, то все атомы углерода бензольного кольца будут нести частичные положительные заряды. Проявление нитрогруппой $-M$-эффекта приводит к некоторому уменьшению положительного заряда у *мета*-атома углерода и увеличению положительного заряда у *орто-* и *пара*-атомов углерода: $\delta_o+ > \delta_м+ < \delta_п+$. Аналогичное смещение электронной плотности и распределение зарядов наблюдается в молекулах бензальдегида, бензойной кислоты, бензолсульфокислоты и др.

Несколько по-иному происходит смещение электронной плотности в молекуле хлорбензола (15). Вследствие большой электроотрицательности атом хлора обладает большим $-I$-эффектом. Это приводит к появлению частичных положительных зарядов у всех атомов углерода бензольного кольца. Однако вследствие проявления $+M$-эффекта, который уступает по величине индуктивному эффекту, в *орто-* и *пара*-положениях эти заряды будут меньше, чем в *мета*-положении: $\delta_o+ < \delta_м+ > > \delta_п+$.

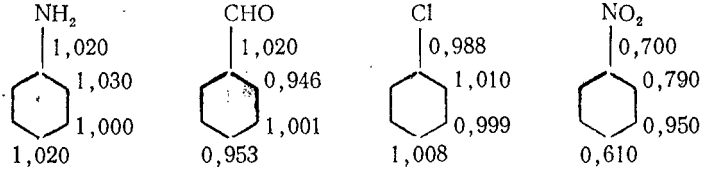
Следует отметить, что солеобразование первичных ароматических аминов (превращение группы NH_2 в группу $^+NH_3$) приводит к совершенно иному распределению электронной плотности в бензольном кольце, чем в случае анилина. В катионе фениламмония (16) отсутствие мезомерного эффекта (у атома азота нет свободной пары электронов) приводит к проявлению только $-I$-эффекта, и все атомы углерода бензольного кольца будут нести частичные положительные заряды, причем в *орто-*

и *пара*-положениях положительные заряды будут больше, чем в *мета*-положении: $\delta_o+ > \delta_м+ < \delta_п+$.



(16) $-I$-эффект

Качественное рассмотрение распределения электронной плотности в замещенных бензола с использованием индуктивного и мезомерного эффектов позволяют получить картину, которая подтверждается квантовохимическими расчетами распределения π-электронной плотности и индексов реакционной способности. Так, распределение π-электронной плотности, рассчитанное для некоторых замещенных бензола, представлено на молекулярных диаграммах и показывает хорошее согласие с данными, полученными на основании рассмотрения *I*- и *M*-эффектов:

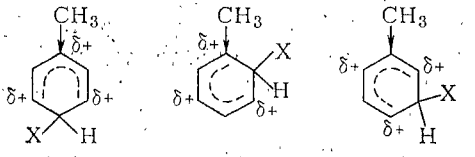


Таким образом, на основе рассмотрения электронного влияния имеющегося заместителя в ароматическом кольце можно качественно оценить реакционную способность ароматического соединения в целом и относительную реакционную способность отдельных атомов углерода ароматического кольца, а также распределение образующихся изомеров при электрофильном замещении.

На распределение изомеров при ароматическом электрофильном замещении влияет устойчивость образующегося переходного состояния. Мезомерный и индуктивный эффекты заместителя влияют на энергию переходного состояния, причем поскольку структура переходного состояния близка к структуре карбокатиона, влияние заместителя будет бо́льшим, чем в основном состоянии.

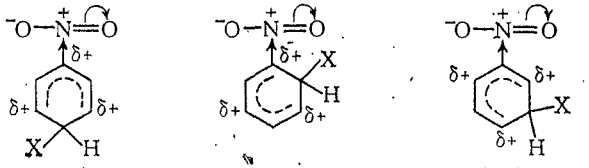
При электрофильном замещении в молекуле толуола возможно образование трех переходных состояний (17)—(19) в результате трех конкурирующих реакций: в *орто*-, *мета*- и *пара*-положения к метильной группе. В результате присоединения электрофильного агента X+ в бензольном кольце образуется положительный заряд, который делокализуется по всей сопряженной системе. Это должно привести к понижению энергии переходного состояния, а следовательно, к его большей устойчивости. Делокализация заряда происходит за счет легкопо-

движных π-электронов и вызывает появление частичных положительных зарядов в *орто-* и *пара*-положениях к реакционному центру. Эти атомы углерода взаимодействуют с электронодонорной метильной группой; это взаимодействие тем сильнее, чем ближе заместитель, т. е. метильная группа, находится к частичному положительному заряду. Таким образом, метильная группа за счет своего положительного индуктивного эффекта (+*I*-эффекта) будет принимать участие в делокализации положительного заряда, внесенного электрофильным реагентом. При рассмотрении структур (**17**)—(**19**) видно, что в случае реакций электрофильного замещения в *орто-* и *пара*-положения к метильной группе переходные состояния должны обладать меньшей энергией, а следовательно, большей устойчивостью, чем при реакции в *мета*-положение (при этом наиболее устойчиво переходное состояние *пара*-строения). Это означает, что замещение должно в основном проходить в *орто-* и *пара*-положения.



(17) (18) (19)

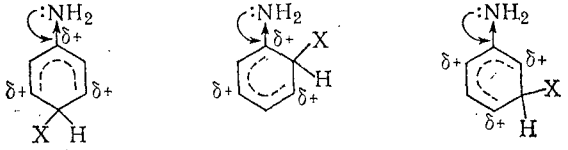
Аналогично можно рассмотреть устойчивость переходных состояний в реакциях различных замещенных бензола. Например, электроноакцепторная нитрогруппа в молекуле нитробензола проявляет —*I*- и —*M*-эффекты, что приводит к дестабилизации образующихся переходных состояний (**20**)—(**22**). Дестабилизация происходит наиболее сильно, если частичные положительные заряды возникают в непосредственной близости к нитрогруппе, т. е. в переходных состояниях *орто-* и *пара*-строения (**20**) и (**21**). Поэтому несмотря на общее понижение электронной плотности в бензольном кольце, вызванное влиянием нитрогруппы, образование переходного состояния (**22**) происходит легче, с меньшей энергией активации, т. е. предпочтительным будет электрофильное замещение в *мета*-положение.



(20) (21) (22)

Присутствие в молекуле ароматического соединения таких заместителей, как амино- и гидроксигруппы и их замещенные,

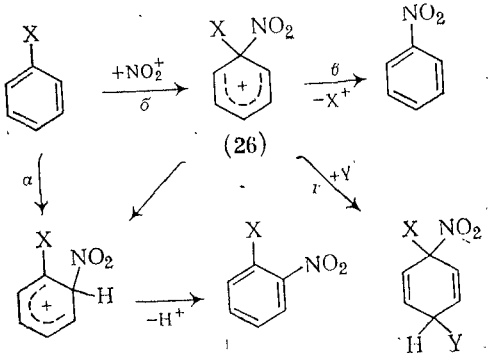
обладающих $-I$- и $+M$-эффектами, приводит к тому, что индуктивный эффект заместителя будет дестабилизировать переходное состояние, а мезомерный эффект — стабилизировать. Такое противоположное действие $-I$- и $+M$-эффектов приводит к большей устойчивости *орто*- и *пара*-переходных состояний, например (23) и (24), и к предпочтительному замещению в молекуле, например, анилина в *орто*- и *пара*-положения.



(23) (24) (25)

Таким образом, заместители в бензольном кольце влияют и на динамический процесс замещения, вызывая различную устойчивость переходных состояний.

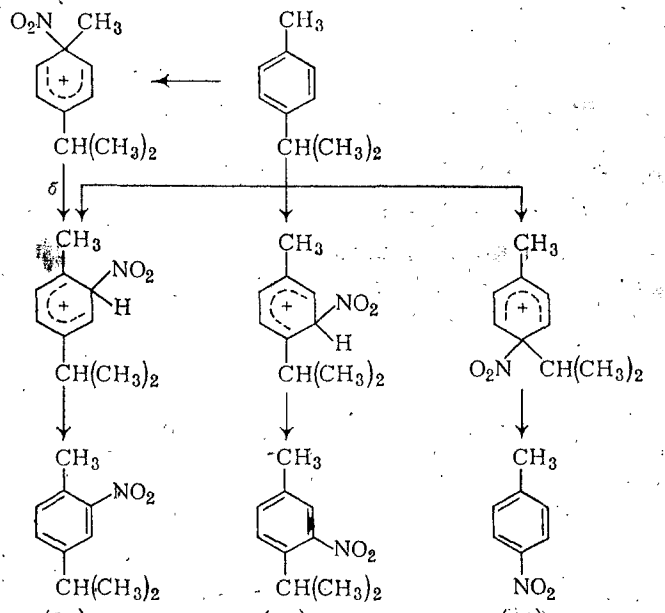
При рассмотрении соотношения *орто*- и *пара*-ориентирующего влияния заместителей необходимо отметить, что образование *орто*-изомеров может происходить не только путем присоединения электрофильного агента, например катиона нитрония, в *орто*-положение к имеющемуся заместителю в молекуле ароматического соединения (путь *а*), но и в результате атаки по замещенному атому углерода (путь *б*) с последующей перегруппировкой σ-комплекса (схема 38). Такая атака (замещение) получила название *ипсо*-атаки (*ипсо*-замещения). Образующийся в результате *ипсо*-атаки σ-комплекс (26) может потерять заместитель X (путь *в*) или прореагировать с нуклеофилом Y^- с образованием продукта присоединения (путь *г*).



(38)

В качестве примера такого превращения можно рассмотреть нитрование цимола (4-изопропилтолуола) тетрафторборатом нитрония в сульфолане при 25 °С (схема 39). При этом образуются 2-нитро- и 3-нитроцимолы (27) и (28), а также *п*-нитротолуол (29) с выходами соответственно 85,2, 5,3 и 9,5%.

Полагают, что по крайней мере половина всего количества 2-нитроцимола (27) образуется в результате первоначального присоединения катиона нитрония $+NO_2$ в положение 1, а не в положение 2, т. е. по пути *б*.



(39)

(27) (28) (29)

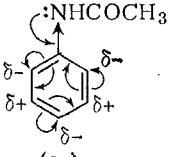
Заместители в ароматическом кольце кроме электронного влияния могут оказывать существенное пространственное влияние на электрофильное замещение. Оно может сказываться как на общей реакционной способности соединения, так и на предпочтительном вступлении заместителя в определенное положение ядра. Это хорошо видно на примере реакции нитрования алкилбензолов азотной кислотой в уксусном ангидриде при 0 °С (табл. 2.2). Наличие в бензольном ядре заместителя приводит к пространственному экранированию *орто*-положения, которое тем сильнее, чем больше объем заместителя: $CH_3 < C_2H_5 <$ *изо*-$C_3H_7 <$ *трет*-C_4H_9. Это приводит, во-первых, к уменьшению относительной скорости нитрования, а во-вторых, к резкому уменьшению количества образующегося *орто*-изомера и увеличению количества *пара*-изомера. Для различных алкилбензолов соотношения *мета*- и *пара*-изомеров (*м*/*п*) примерно одинаковы (отличия очень невелики), тогда как отношения *о*/*п* и *о*/*м* сильно различаются. Наблюдаемые различия в соотношениях изомеров обусловлены преимущественным избирательным подавлением замещения в *орто*-положении в связи с увеличением объема алкильной группы.

Пространственные препятствия в молекулах ароматических соединений могут влиять на мезомерный эффект заместителя.

Таблица 2.2. Влияние алкильного заместителя R в бензольном кольце на относительную скорость нитрования, содержание образующихся изомерных алкилнитробензолов (в %) и их соотношения

R	$k_{отн}$	C_o	$C_м$	$C_п$	о/п	о/м	м/п
CH_3	27,2	61,4	1,6	37,0	1,66	38,3	0,043
C_2H_5	22,8	45,9	3,3	50,8	0,90	13,9	0,063
$CH(CH_3)_2$	17,7	28,0	4,5	67,5	0,41	6,2	0,066
$C(CH_3)_3$	15,1	10,0	6,8	83,2	0,12	1,4	0,081

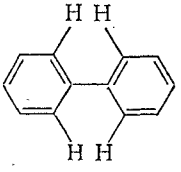
Так, например, в молекуле ацетанилида (**30**) наблюдаются $-I$- и $+M$-эффекты. Введение двух метильных групп в *орто*-положения к ацетиламиногруппе приводит к тому, что в молекуле 2,6-диметилацетанилида (**31**) невозможно расположение ацетиламиногруппы и бензольного кольца в одной плоскости — эта группа повернута относительно плоскости бензольного ядра. Это приводит к нарушению сопряжения ацетиламиногруппы с π-электронами бензольного кольца, и действие $+M$-эффекта резко уменьшается, вследствие чего существенно понижается и реакционная способность соединения.



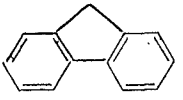
(30)



(31)



(32)



(33)

	(32)	(33)
$k_{отн}$	422	113 000
o_f	338	39 000
n_f	600	300 000

Аналогичная картина наблюдается в молекуле бифенила (**32**). Фенильная группа, обладающая $-I$- и $+M$-эффектами, ориентирует преимущественно в *орто*- и *пара*-положения. Из-за пространственных препятствий, создаваемых четырьмя атомами водорода в *орто*-положениях, фенильные кольца повернуты относительно друг друга на 20—30°, что сильно ослабляет мезомерный эффект. Если фенильные ядра закрепить в одной плоскости, введя в *орто*-положения группу CH_2, как в молекуле флуорена (**33**), то восстанавливается единая π-электронная сопряженная система молекулы и возрастает $+M$-эффект. Это приводит к резкому увеличению реакционной способности молекулы флуорена по сравнению с молекулой бифенила, а так-

же к увеличению реакционной способности *орто-* и *пара*-положений. Эти изменения четко проявляются при сравнении относительных скоростей и парциальных факторов скоростей хлорирования молекул бифенила и флуорена хлором в ледяной уксусной кислоте при 25 °С.

При реакциях ароматического электрофильного замещения проявляется пространственное влияние не только заместителя, находящегося в бензольном кольце, но и вступающей группы. Это хорошо видно на примере некоторых реакций электрофильного замещения (хлорирование, нитрование, бромирование, сульфирование) толуола, хлорбензола, бромбензола, фенола (табл. 2.3). Из приведенных в табл. 2.3 данных видно, что независимо от природы присутствующего в бензольном кольце заместителя относительное содержание *пара*-изомера возрастает, а относительное содержание *орто*-изомера уменьшается в следующем ряду вводимых заместителей: Cl, NO_2, Br, SO_3H. Этот ряд определяется увеличением объема входящего заместителя и создаваемых им стерических препятствий в рассмотренных реакциях и не соответствует ряду электроотрицательности заместителей.

На общую реакционную способность соединения, а также на соотношение образующихся изомеров при ароматическом электрофильном замещении влияет активность электрофильного реагента. Чем менее активен электрофильный реагент, тем большую роль играет электронодонорная способность ароматического соединения. Если же электрофильный реагент имеет сильный и четко локализованный дефицит электронов, то электронодонорность ароматического соединения не так важна.

Так, при бромировании толуола молекулярным бромом в уксусной кислоте $k_{отн}=606$; в то же время при использовании гипобромита в хлорной кислоте, когда образуется более активный реагент — бром-катион, различие в скоростях замещения толуола и бензола значительно меньше и $k_{отн}=36$. Аналогичная картина наблюдается при хлорировании толуола молекулярным хлором и гипохлоритом: $k_{отн}$ равно соответственно 344 и 60. Изменение активности реагента влияет и на соотношение

Таблица 2.3. Влияние входящего заместителя X *на содержание (в %) образующихся орто- и пара-замещенных толуола* (I), *хлорбензола* (II), *бромбензола* (III) *и фенола* (IV)

X	I		II		III		IV	
	C_o	C_n	C_o	C_n	C_o	C_n	C_o	C_n
Cl	59,8	30,7	39,0	55,0	45,1	52,5	49,8	50,2
NO_2	56,0	40,9	30,1	69,9	37,6	62,4	40,0	60,0
Br	39,6	60,3	11,2	87,2	13,1	85,1	9,8	90,2
SO_3H	31,9	62,0	0	100,0	0	100,0	—	—

Таблица 2.4. Электрофильное замещение в толуоле

Реакция	Реагенты	$k_{отн}$	C_o, %	$C_м$, %	$C_п$, %	S_f
Бромирование	Br_2, 85%-ная CH_3COOH	606	33,1	0,3	66,6	2,664
	HBrO, $HClO_4$, 50%-ный диоксан	36	70,4	2,3	27,3	1,373
Хлорирование	Cl_2, CH_3COOH	344	59,8	0,5	39,7	2,219
	HClO, $HClO_4$, H_2O	60	74,9	2,2	22,9	1,311
Сульфирование	83%-ная H_2SO_4	66	32,0	2,9	65,1	1,715
Нитрование	HNO_3, CH_3NO_2	21	59,0	3,9	37,2	1,297

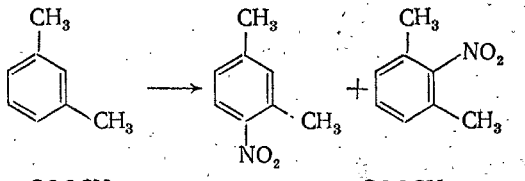
образующихся изомеров. Чем выше реакционная способность реагента, тем ниже его селективность (S_f) (табл. 2.4), так как в этом случае меньше проявляется влияние реакционной способности отдельных атомов углерода бензольного кольца. Если в реакции участвует сильный электрофильный реагент, то следует ожидать образования некоторого количества *мета*-изомера при преобладающей *орто-пара*-ориентации имеющегося заместителя. Так, при бромировании толуола получается смесь *орто-* и *пара*-бромтолуолов, не содержащая *мета*-изомер. В то же время при нитровании толуола образуется около 4% *м*-нитротолуола. Таким образом, активность реагента определяет его селективность. Мерой селективности электрофильного реагента является фактор селективности S_f — логарифм отношения парциальных факторов скорости (или количеств образовавшихся изомеров) для *пара-* и *мета*-положений (уравнение 40).

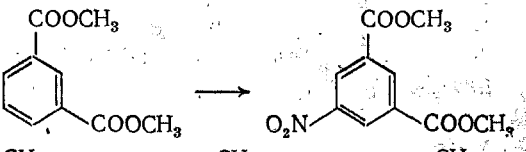
$$S_f = \lg (n_f/m_f) = \lg (2C_n/C_м) \qquad (40)$$

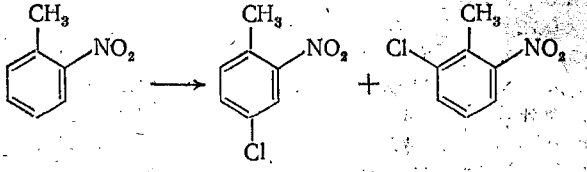
Ориентация в дизамещенных бензолах. При электрофильном замещении дизамещенных бензолов имеющиеся в молекуле заместители могут проявлять как совпадающую, так и несовпадающую ориентацию. Совпадающая ориентация заместителей может наблюдаться при наличии двух *орто-* и *пара*-ориентирующих заместителей (например, CH_3) или двух *мета*-ориентирующих заместителей (например, $COOCH_3$) в *мета*-положении друг относительно друга (уравнения 41, 42), при наличии *орто-* и *пара*-ориентирующего (например, CH_3 или Cl) и *мета*-ориентирующего (например, NO_2) заместителей в *орто-* или *пара*-положениях друг к другу (уравнения 43, 44). В этих случаях оба заместителя ориентируют вновь вступающий заместитель в одни и те же положения.

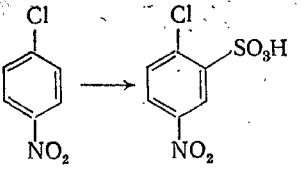
Несовпадающая ориентация заместителей проявляется при наличии двух *орто-* и *пара*-ориентирующих заместителей (X) или двух *мета*-ориентирующих заместителей в *орто-* или *пара*-положениях (уравнения 45, 46), а также *орто-* и *пара*-ориенти-

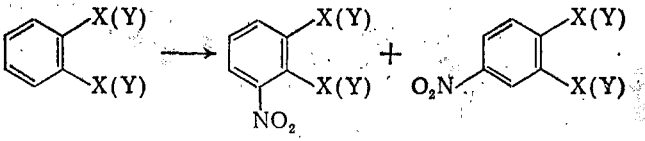
рующего и *мета*-ориентирующего заместителей в *мета*-положении (уравнение 47) друг относительно друга.


(41)

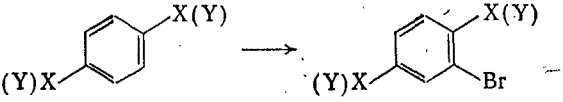

(42)

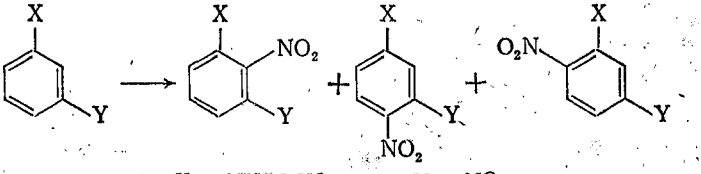

(43)


(44)


(45)

X = Cl, Y = COOH


(46)

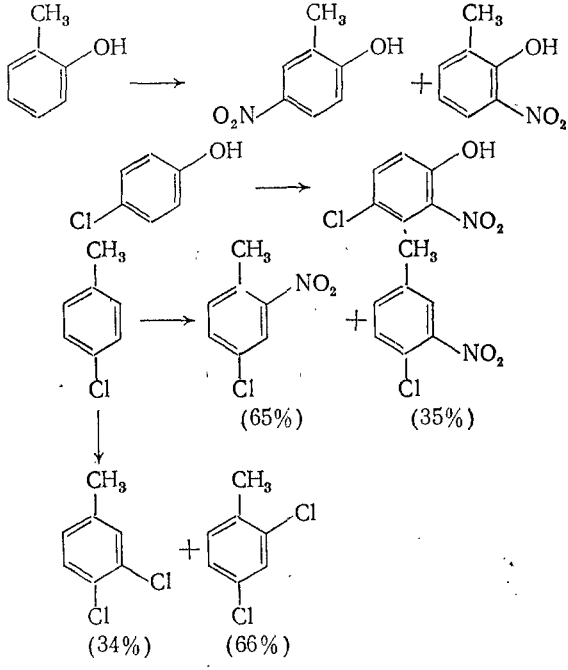

(47)

X = $NHCOCH_3$, Y = NO_2

При рассмотрении совпадающей и несовпадающей ориентации в случае присутствия *орто*- и *пара*-ориентирующих и *мета*-ориентирующих заместителей следует учитывать, что последние более слабо влияют на направление электрофильного замещения. Поэтому в этих случаях проявляется предпочтительное влияние *орто*- и *пара*-ориентирующих (электронодонорных) за-

местителей. Если в молекуле находятся два различных *орто-* и *пара*-ориентирующих или два различных *мета*-ориентирующих заместителя, то соотношение образующихся изомеров зависит от активирующей способности заместителей.

Еще в начале XX века Голлеман расположил заместители по силе их активирующего действия в следующие ряды: $OH > NH_2 > Cl > I > Br > CH_3$ (для *орто-* и *пара*-ориентирующих) и $COOH > SO_3H > NO_2$ (для *мета*-ориентирующих). Однако в дальнейшем на основе экспериментальных данных для *орто-* и *пара*-ориентирующих заместителей был предложен несколько иной ряд: $OH, NH_2 \gg Cl, CH_3$. Так, при замещении в гидрокси- или аминозамещенных толуола и хлорбензола образуются изомеры, соответствующие ориентирующему действию NH_2- или OH-групп. Например, при нитровании *о*-крезола образуются 4- и 6-нитрозамещенные, а при нитровании 4-хлорфенола — только 2-нитро-4-хлорфенол (уравнения 48, 49). При нитровании и хлорировании *п*-хлортолуола образуются изомеры, соответствующие ориентирующему влиянию обоих заместителей. При этом влияние метильной группы проявляется в большей степени, на что указывает больший выход 2-нитро-4-хлортолуола и 2,4-дихлортолуола (уравнение 50).



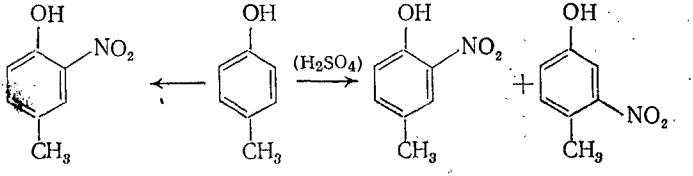
(48)

(49)

(50)

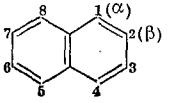
Следует учитывать, что характер заместителя может зависеть от кислотности среды. Так, аминогруппа, являющаяся *орто-* и *пара*-ориентирующим заместителем, при проведении реакции в кислой среде, например в концентрированной серной кис-

лоте, переходит в *мета*-ориентирующую аммониевую группу $+NH_3$. Аналогичное изменение в активирующей способности отмечено и для гидроксизамещенных. При нитровании *п*-крезола в отсутствие серной кислоты образуется только 2-нитрозамещенное, а в среде серной кислоты продуктами реакции являются 2- и 3-нитрозамещенные в соотношении 1 : 0,8 (схема 51). Влияние кислой среды при замещении в гидроксисоединениях связывают с образованием оксониевой группы $+OH_2$, что изменяет характер активирующего действия.



(51)

Ориентация в нафталине и его замещенных. В химии и технологии промежуточных продуктов большое значение имеют различные замещенные нафталина. В отличие от бензола при введении в молекулу нафталина (33а) одного заместителя можно получить два монозамещенных нафталина — 1- и 2-замещенные.



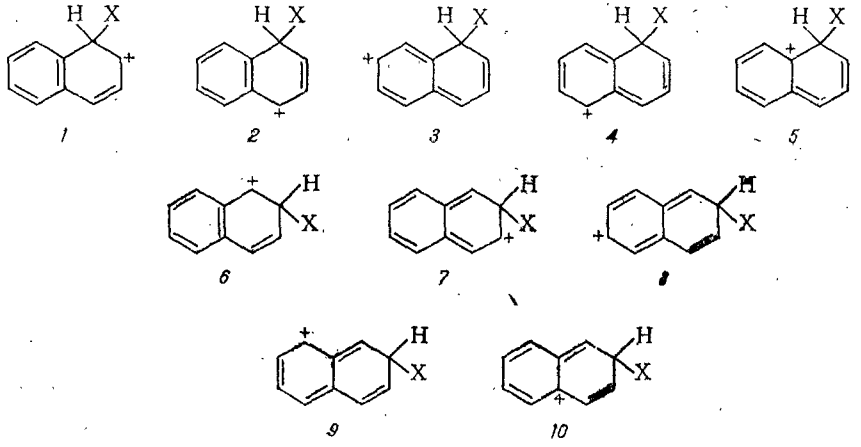
(33а)

Замещение в молекуле нафталина протекает с большей скоростью, чем в бензоле: положение 1 (α-положение) нафталина более активно, чем положение 2 (β-положение); на это указывают и парциальные факторы скорости нитрования, которые равны соответственно 470 и 50. Повышенная реакционная способность нафталина объясняется тем, что возможность делокализации положительного заряда в переходном состоянии, возникающем при замещении в нафталине, значительно выше, чем в бензоле.

При замещении как в положение 1, так и в положение 2 возможно образование пяти резонансных структур переходных состояний (*1—10*). Для каждой структуры положительный заряд значительно делокализован, в большей степени, чем в переходном состоянии при замещении в молекуле бензола; это ведет к увеличению стабильности переходного состояния и уменьшению энергии активации.

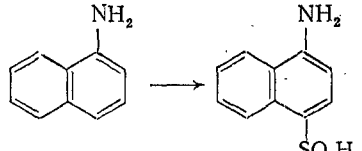
Из всех приведенных структур только структуры *1*, *2*, *6* являются бензоидными и имеют более низкую энергию, чем структуры, в которых бензоидная структура нарушена. Наличие для α-замещенного нафталина двух бензоидных структур (*1* и *2*), а для β-замещенного только одной бензоидной структуры (*6*) позволяет сделать вывод, что образование 1-замещен-

ных нафталинов происходит с более высокой скоростью. Однако при этом кроме α-замещенного образуется также небольшое количество (5—15%) β-замещенного.

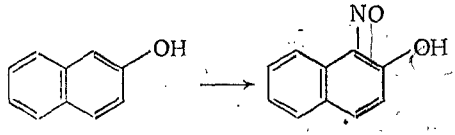


Для дизамещенных нафталинов при одинаковых заместителях теоретически возможно образование 10 изомеров, а если заместители разные, то число возможных изомеров достигает 14.

Если в молекуле нафталина имеется электронодонорный заместитель, который активирует молекулу, то замещение происходит в то же самое кольцо, в *орто-* или *пара*-положение. Если заместитель находится в положение 1, то новый заместитель вступает преимущественно в положение 4; если заместитель находится в положении 2, то замещение происходит в положение 1, а не в положение 3. Так, при сульфировании α-нафтиламина образуется 4-аминонафталин-1-сульфокислота (1-нафтиламин-4-сульфокислота), а при нитрозировании β-нафтола — 2-гидрокси-1-нитрозонафталин (1-нитрозонафтол-2) (уравнения 52, 53).



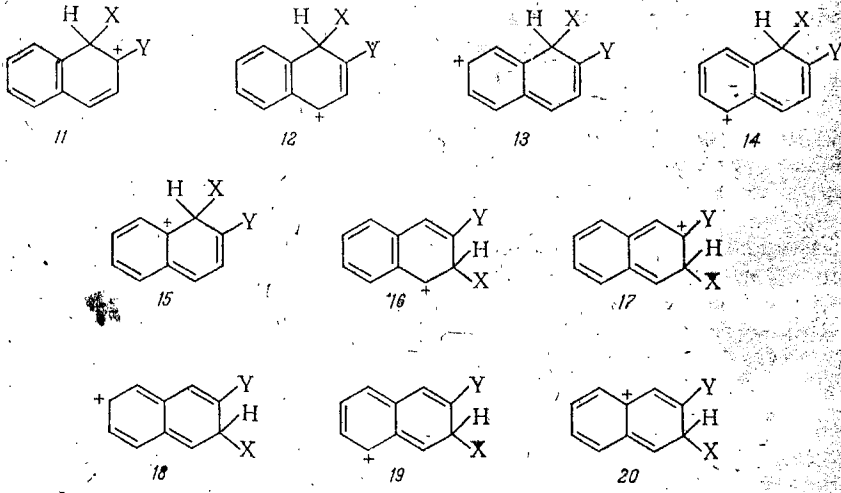
(52)



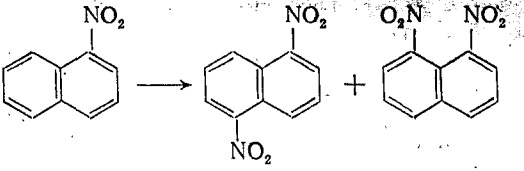
(53)

Причина этого в том, что переходные состояния с заместителями в положениях 1, 2 (*11—15*) более стабильны, чем с заместителями в положениях 2, 3 (*16—20*). Среди структур переходного состояния с заместителями в положениях 1, 2, бен-

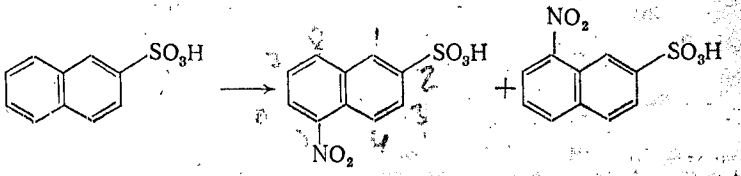
зоидное строение сохраняют две структуры (11 и 12), а для 2,3-дизамещенных — только одна (*16*).



Присутствие в молекуле нафталина электроноакцепторного заместителя дезактивирует кольцо, и новый заместитель вступает в другое кольцо, преимущественно в α-положение. Например, при нитровании 1-нитронафталина образуется смесь 1,5- и 1,8-динитронафталинов (уравнение 54). При нитровании нафталин-2-сульфокислоты нитрогруппа также вступает в другое кольцо, образуя смесь 5-нитронафталин-2- и 8-нитронафталин-2-сульфокислот (уравнение 55).



(54)



(55)

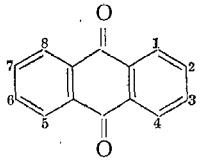
Таким образом, *орто-* и *пара*-ориентирующие заместители направляют новый заместитель в хиногенные положения* того же кольца; если все хиногенные положения этого кольца заняты, замещение идет в другое кольцо, предпочтительно также в хиногенные положения (правило Весели и Якеша). При нали-

* Хиногенными положениями называют положения, соответствующие возможному образованию нафтохинонов: 1,2-, 1,4-, 1,5-, 1,7-, 2,6- и 2,3-положения.

чии в молекуле нафталина *мета*-ориентирующих заместителей новый заместитель вступает преимущественно в нехиногенные положения другого кольца.

Однако из-за повышенной реакционной способности α-положений возможны некоторые отклонения в ориентации от указанных закономерностей, например при нитровании нафталин-2-сульфокислоты (см. уравнение 55). При сульфировании нафталина невозможно образование ди- и полисульфокислот, у которых сульфогруппы расположены в *орто*-, *пара*- или *пери*-положениях* друг к другу.

Ориентация в антрахиноне и его замещенных. Обычно рассматривают наиболее распространенный изомер антрахинона — 9,10-антрахинон (34), хотя известны и другие изомерные антрахиноны.



(34)

Молекула антрахинона представляет собой два ароматических бензольных кольца, соединенных двумя группами CO. По данным рентгеноструктурного анализа молекула антрахинона плоская, а связи в обоих бензольных кольцах выравнены. Наличие двух электроноакцепторных карбонильных групп снижает реакционную способность крайних (бензольных) колец к реакциям электрофильного замещения, способствует обособленности бензольных ядер и проявлению ими практически независимой реакционной способности.

Как и в молекуле нафталина, в молекуле антрахинона имеются четыре α-положения (1, 4, 5, 8) и четыре β-положения (2, 3, 6, 7), поэтому в ряду антрахинона возможно образование двух монозамещенных — α- и β-.

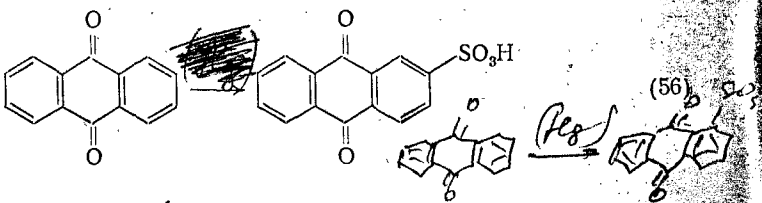
Из-за жесткости структуры в молекуле антрахинона невозможен поворот ароматического кольца относительно карбонильной группы. Это приводит к проявлению пространственного влияния карбонильной группы на замещение в соседние с ними α-положения молекулы.

При введении заместителя в одно из бензольных колец антрахинона реакционная способность второго кольца заметно не уменьшается, поэтому получение монозамещенных антрахинона затруднительно и всегда сопровождается образованием дизамещенных.

При сульфировании антрахинона в отсутствие катализатора сульфогруппа вступает в β-положение (уравнение 56). Замещение в α-положение затруднено, по-видимому, из-за боль-

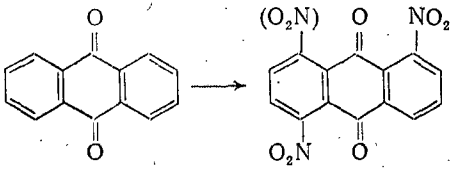
* Приставкой *пери* обозначают 1,8-положения в молекуле нафталина.

шого объема атакующей частицы и возникающих стерических затруднений. В α-положение сульфирование происходит только в присутствии катализатора (солей ртути).

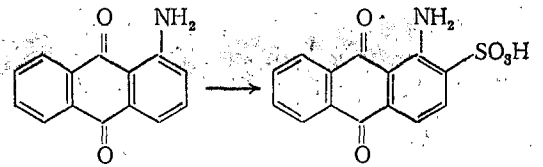


(56)

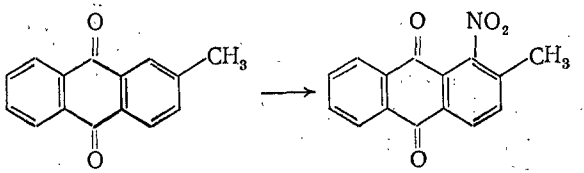
Так как при электрофильном замещении в молекуле антрахинона легко образуются дизамещенные, то для получения, например, антрахинонмоносульфокислоты сульфирование ведут до израсходования примерно 50% исходного антрахинона. При введении двух сульфогрупп (в присутствии катализатора) или двух нитрогрупп образуется смесь 1,5- и 1,8-дизамещенных. При сульфировании антрахинона в отсутствие катализатора получается смесь антрахинон-2,6- и -2,7-дисульфокислот.



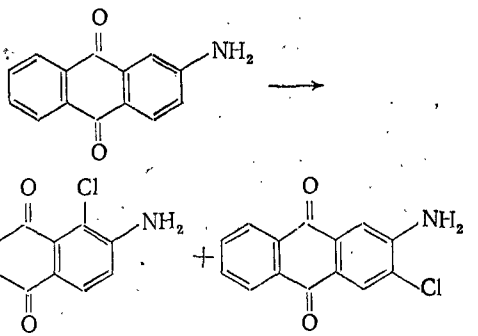
(57)



(58)



(59)



(60)

Нитрование антрахинона в отличие от сульфирования протекает в α-положение (уравнение 57). Возможно, что при этом происходит координация атакующей частицы с карбонильной группой и дополнительная стабилизация переходного состояния. Хлорирование антрахинона также происходит в α-положения, с преимущественным образованием 1,4,5,8-тетрахлорантрахинона. Остановить замещение на стадии моно- или дихлорантрахинона не удается. Это связано с тем, что введение одного атома хлора в α-положение увеличивает скорость дальнейшего хлорирования.

Если в одном из бензольных колец молекулы антрахинона имеется электронодонорный заместитель, активирующий данное кольцо, то новый заместитель вступает в *орто-* или *пара*-положение того же кольца (уравнения 58, 59). При наличии электронодонорной группы в β-положении, в отличие от замещения в ряду нафталина, заместитель вступает не только в положение 1, но и в положение 3 (уравнение 60).

2.2. РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ

При нуклеофильном замещении у ароматического атома углерода образуется ковалентная связь с нуклеофильным реагентом Y:, а замещаемая группа X уходит вместе с парой электронов (уравнение 61). Замещаемой частицей обычно является атом галогена или какая-либо другая группа, способная образовывать достаточно стабильный анион.

$$Ar{-}X + Y: \longrightarrow Ar{-}Y + X: \qquad (61)$$

Сравнительно легко нуклеофильное замещение происходит в тех ароматических соединениях, у которых в *орто-* или *пара*-положениях по отношению к реакционному центру имеется электроноакцепторный заместитель. Присутствие последнего облегчает образование связи нуклеофила с атомом углерода ароматического кольца и стабилизирует образующееся переходное состояние. Реакции такого типа называют реакциями активированного ароматического нуклеофильного замещения S_NAr.

В качестве электроноакцепторной группы, активирующей нуклеофильное ароматическое замещение, чаще всего выступает нитрогруппа, в меньшей степени активирующим действием обладают группы SO_3H, COOH, CN и другие.

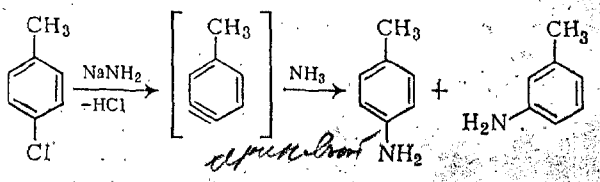
Известен ряд механизмов, по которым происходят реакции нуклеофильного ароматического замещения.

По механизму S_N1 протекает разложение солей диазония в водных растворах (схема 62). При этом стадией, определяющей скорость реакции, является образование реакционноспособного фенил-катиона и молекулы азота. Стабильность образующегося фенил-катиона очень мала из-за невозможности делокализации положительного заряда по ароматическому коль-

цу, так как свободная орбиталь фенил-катиона (sp^2-гибридная орбиталь) ортогональна к π-системе ароматического кольца и не может взаимодействовать с ней.

$$C_6H_5N_2^+ \xrightarrow[-N_2]{} [C_6H_5^+] \xrightarrow[-H^+]{H_2O} C_6H_5OH \qquad (62)$$

В случае ароматических соединений, реакционный центр которых не активирован электроноакцепторными заместителями, нуклеофильное замещение протекает через промежуточное образование дегидроаренов (аринов). Образующиеся арины обладают высокой реакционной способностью и легко присоединяют нуклеофилы. При этом нуклеофил с равной вероятностью вступает в любое из двух положений, связанных тройной связью (см., например, уравнение 63).



(63)

Подавляющее число реакций ароматического нуклеофильного замещения протекает как реакция S_NAr, по механизму присоединения — отщепления. На первой стадии нуклеофильный реагент присоединяется к ароматическому соединению с образованием σ-комплекса; на второй стадии происходит распад σ-комплекса с образованием продукта реакции и выделением замещаемой группы или атома в виде аниона (схема 64).

$$ArX + Y^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} {}^-Ar\begin{matrix}X\\Y\end{matrix} \xrightarrow{k_2} ArY + X^- \qquad (64)$$

Следует отметить, что образующийся σ-комплекс обладает большой энергией и присутствует в незначительной стационарной концентрации, которую можно определить по уравнению (65), применив принцип стационарности.

$$[\overline{ArXY}] = k_1 [ArX][Y^-]/(k_{-1} + k_2) \qquad (65)$$

где [ArX], [Y⁻], [$\overline{ArXY}$] — концентрации ароматического субстрата, нуклеофильного реагента, σ-комплекса соответственно; k_1, k_{-1}, k_2 — константы скорости соответствующих стадий реакции (см. уравнение 64).

Используя выражение для стационарной концентрации σ-комплекса, скорость реакции ароматического нуклеофильного замещения можно представить в виде уравнения (66).

$$v = k_1 k_2 [ArX][Y^-]/(k_{-1} + k_2) \qquad (66)$$

Анализ этого кинетического уравнения позволяет выделить два случая.

1) Если $k_2 \gg k_{-1}$, можно пренебречь первым слагаемым в знаменателе и уравнение (66) примет вид (67). Полученное уравнение — уравнение реакции второго порядка; скорость нуклеофильного замещения будет определяться первой стадией — стадией присоединения нуклеофила Y^- к ароматическому субстрату, протекающей с константой скорости k_1.

$$v = k_1 [ArX][Y^-] \qquad (67)$$

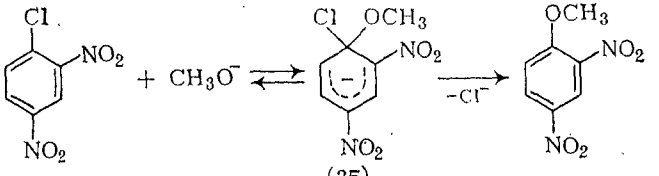
2) Если $k_2 \ll k_{-1}$, то пренебрегая в знаменателе уравнения (66) вторым слагаемым, получим уравнение (68). В этом случае также имеется уравнение второго порядка, но поскольку в него входит константа k_2, определенную роль играет и вторая стадия реакции — удаление замещаемой группы или атома. Действительно, в ряде случаев было показано, что природа вытесняемого заместителя X влияет на скорость реакции, т. е. имеет место «эффект заместителя». Это возможно только тогда, когда стадия, на которой происходит разрыв связи C—X влияет на скорость реакции.

$$v = Kk_2 [ArX][Y^-] \qquad (68)$$

где K — константа равновесия, равная k_1/k_{-1}.

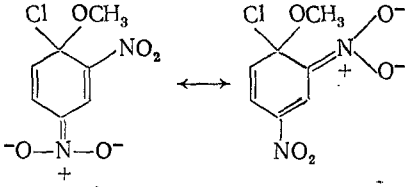
Механизм «присоединения — отщепления», широко принятый для реакций ароматического нуклеофильного замещения, экспериментально подтверждается образованием промежуточных комплексов — продуктов присоединения нуклеофильного агента, так называемых комплексов Майзенхаймера, проявлением основного катализа, эффекта заместителя в молекуле субстрата, природы реагента.

В соответствии с рассмотренным механизмом взаимодействие 1,3-динитро-4-хлорбензола с метоксид-анионом протекает с промежуточным образованием σ-комплекса (35), строение которого может быть представлено в виде структур (35а) и (35б).



(69)

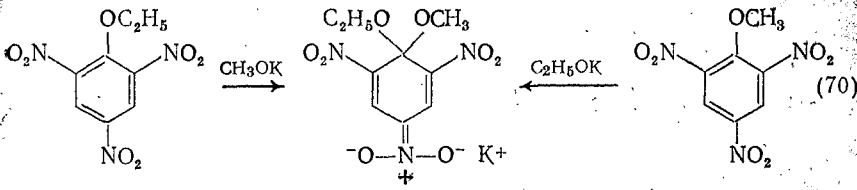
(35)



(35а) (35б)

Подобные структуры были предложены Майзенхаймером, который обнаружил, что при взаимодействии 2,4,6-тринитроани-

зола с этоксидом калия или 2,4,6-тринитрофенетола с метоксидом калия образуется одно и то же промежуточное соединение (схема 70), которое достаточно устойчиво и может быть выделено.

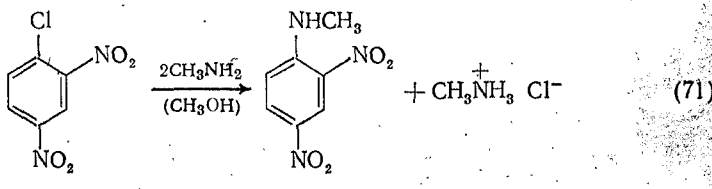


(70)

Соединения Майзенхаймера содержат две алкоксигруппы, связанные с кольцом ковалентными связями. Это подтверждается спектральными методами: в спектре ПМР четко проявляются сигналы протонов метильной и этильной групп. Существование комплексов Майзенхаймера указывает на двухстадийный механизм ароматического нуклеофильного замещения.

Однако наиболее весомым аргументом в пользу механизма присоединения — отщепления является тот факт, что при взаимодействии активированных ароматических соединений с первичными и вторичными аминами наблюдается общий основный катализ.

Впервые каталитическое действие аминов было отмечено при изучении взаимодействия 1,3-динитро-4-хлорбензола с метиламином в метиловом спирте (уравнение 71). Было найдено, что реакция ускоряется при добавлении в реакционную массу триэтиламина — соединения, не реагирующего с субстратом. При дальнейшем изучении было показано, что каталитическое действие способны проявлять не только третичные амины, но и сами реагенты — первичные и вторичные амины.



(71)

Изменяя начальную концентрацию основания (амина) $[B]_0$ и сохраняя постоянной начальную концентрацию ароматического субстрата $[ArX]_0$, получили линейную зависимость константы скорости реакции второго порядка от концентрации амина $[B]_0$ (уравнение 72).

$$k_2 = k_1 + k_3[B]_0 \qquad (72)$$

где k_2 — константа скорости реакции второго порядка, определяемая экспериментально; k_1 — константа скорости некаталитической реакции; k_3 — константа скорости реакции, катализируемой амином.

Отношение k_3/k_1 характеризует каталитический эффект основания.

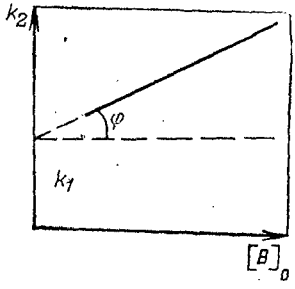
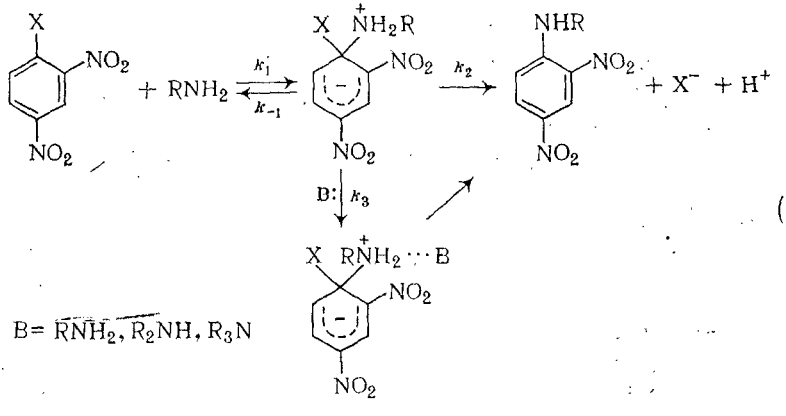


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции ароматического нуклеофильного замещения от начальной концентрации амина

Уравнение (72) может быть представлено в виде графика (рис. 2.). Экстраполяцией прямой к значению $[B]_0=0$ могут быть определены k_1, как отрезок на оси ординат, и k_3, как тангенс угла наклона (φ) прямой к оси абсцисс.

В качестве основания, оказывающего каталитическое влияние, кроме первичных, вторичных и третичных аминов может выступать ацетат-анион.

Учитывая возможность катализа основаниями при ароматическом нуклеофильном замещении, общую схему реакции можно представить в несколько измененном виде (схема 73).



(73)

Применяя принцип стационарности, можно найти стационарную концентрацию промежуточного σ-комплекса $^-ArX^+NH_2R$ (уравнение 74).

$$[\overline{Ar}X\overset{+}{N}H_2R] = \frac{k_1[ArX][B]}{k_{-1}+k_2+k_3[B]} \qquad (74)$$

где [ArX], [B], $[\overline{Ar}X\overset{+}{N}H_2R]$ — соответственно концентрация ароматического субстрата, нуклеофильного реагента — основания, промежуточного σ-комплекса; k_1, k_{-1}, k_2, k_3 — константы скорости отдельных стадий реакции (см. схему 73).

Отсюда скорость ароматического нуклеофильного замещения при наличии основного катализа будет определяться выражением (75).

$$v = \frac{k_1k_2[ArX][B]+k_1k_3[ArX][B]^2}{k_{-1}+k_2+k_3[B]} \qquad (75)$$

При анализе уравнения (75) можно отметить следующее.

1) Если $k_2+k_3[B] \approx k_{-1}$, то скорость реакции будет нелинейно зависеть от концентрации основания [B].

2) Если $k_3[B] \ll k_{-1}+k_2$, то в знаменателе уравнения (75) можно пренебречь величиной $k_3[B]$. В этом случае скорость реакции можно выразить уравнением (76).

$$v = \frac{k_1 k_2 [ArX][B]}{k_{-1}+k_2} + \frac{k_1 k_3 [ArX][B]^2}{k_{-1}+k_2} = K[ArX][B] + K'[ArX][B]^2 \quad (76)$$

где $K = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}+k_2}$; $K' = \frac{k_1 k_3}{k_{-1}+k_2}$.

Наличие в уравнении слагаемого третьего порядка означает, что стадией, определяющей скорость реакции, является распад промежуточного комплекса. Наблюдаемые значения константы скорости будут линейно зависеть от концентрации основания B. При этом отрезок ординаты на графике, аналогичном графику, приведенному на рис. 2, определит значение константы K, а тангенс угла наклона прямой — значение K'.

Приведенная кинетическая зависимость проявляется в случае, когда значения [B] и k_3 малы. Это обычно реализуется при наличии в ароматическом субстрате трудноотщепляемых заместителей. Эта же зависимость может проявляться, когда $k_{-1} \gg k_3[B]$, т. е. в реакциях со слабыми нуклеофильными реагентами.

При рассмотрении механизмов реакций ароматического нуклеофильного замещения определенную роль отводят комплексам с переносом заряда, образование которых предполагается на начальной стадии. В результате одноэлектронного переноса от нуклеофильного реагента к субстрату происходит образование анион-радикала. Протекание реакции нуклеофильного ароматического замещения через промежуточное образование анион-радикалов, предшествующее образованию σ-комплексов, может быть представлено уравнением (77).

$$ArX + Y^- \rightleftharpoons ArX^{-\cdot} + Y\cdot \longrightarrow \overline{Y}ArX \longrightarrow ArY + X^- \quad (77)$$

Возможность образования анион-радикалов, предшествующих σ-комплексам, подтверждают квантово-химические расчеты. Превращение анион-радикала в продукт реакции может протекать различными путями. Взаимодействие анион-радикала со свободным радикалом (см. уравнение 77) приводит к σ-комплексу. Образование σ-комплекса из анион-радикала возможно также через дианион-радикал (уравнение 78). Кроме того, анион-радикал, минуя стадию σ-комплекса, может превращаться в свободный радикал, а затем в конечный продукт (уравнение 79).

$$ArX^{-\cdot} + Y^- \longrightarrow YArX^{2-} \xrightarrow[-e]{} \overline{Y}ArX \quad (78)$$

$$ArX^{-\cdot} \xrightarrow[-X^-]{} Ar\cdot \xrightarrow[-e]{+Y^-} ArY \quad (79)$$

Таким образом, реакции нуклеофильного ароматического замещения могут протекать по различным механизмам с участием нескольких промежуточных частиц. Осуществление того или иного механизма зависит от условий реакций, природы реагирующих веществ, растворителей.

В реакциях нуклеофильного замещения широко используют межфазный катализ. Применение методов межфазного катализа позволяет осуществить или значительно ускорить реакции нуклеофильного замещения в гетерогенной среде (несмешивающиеся жидкие фазы, жидкость — газ, жидкость — твердая фаза). При этом резко снижаются температура проведения и продолжительность реакции, заметно повышаются выходы продуктов и селективность.

Каталитические межфазные реакции могут осуществляться как в системе жидкость — жидкость, так и в системе твердая фаза — жидкость. Одна из фаз (жидкая, обычно водная, или твердая) включает основание и нуклеофильный реагент. Вторая фаза, как правило, является раствором субстрата в каком-либо органическом растворителе. Так как фаза, в которой находится основание и нуклеофильный реагент, не растворяется в фазе, содержащей субстрат, в отсутствие катализаторов межфазного переноса реакция не идет.

При добавлении межфазного катализатора $Q^+ X^-$, растворяющегося в обеих фазах, происходит обмен аниона катализатора с анионом Nu^- в водной фазе (уравнение 80), после чего образовавшийся $Q^+ Nu^-$ переходит из водной фазы в органическую (уравнение 81). Нуклеофильный реагент, перешедший в органическую фазу, реагирует с находящимся в ней субстратом RX. При нуклеофильном замещении катион катализатора Q^+ образует ионную пару с уходящей группой X^-. Общая схема процесса представлена на схеме (82).

$$Q^+ X^- + M^+ Nu^- \rightleftarrows Q^+ Nu^- + M^+ X^- \text{ (водная фаза)} \qquad (80)$$

$$Q^+ Nu^- \text{ (водная фаза)} \rightleftarrows Q^+ Nu^- \text{ (органическая фаза)} \qquad (81)$$

$$\begin{array}{l} Q^+ Nu^- + RX \longrightarrow RNu + Q^+ X^- \text{ (органическая фаза)} \\ \qquad\qquad\qquad\

метан, тетрахлорметан и др. Водной фазой служат водные растворы солей или щелочей, чаще 50%-ные растворы щелочей, реже более разбавленные, до 5—10%-ных. Обычно реакции проводят при интенсивном перемешивании реакционной смеси при 40—60 °С. Иногда температуру реакции понижают до комнатной и даже ниже (0—5 °С).

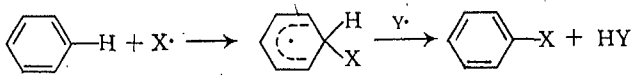
Таким методом взаимодействием 1,3-динитро-4-хлорбензола с фторидом калия в ацетонитриле в присутствии 18-краун-6 с количественным выходом получен 1,3-динитро-4-фторбензол. Аналогично, в системе толуол — вода — тетрабутиламмонийхлорид 1,3-динитро-4-хлорбензол взаимодействует с тиоцианатом натрия, количественно образуя 1,3-динитро-4-тиоцианатобензол.

С помощью межфазного катализа возможно замещение атома галогена в ароматическом ряду атомом другого галогена, тиоцианато- и цианогруппами. Так, при взаимодействии 2-хлорацетанилида с NaCN в водном растворе в присутствии бензилтриметиламмонийхлорида атом хлора замещается цианогруппой с образованием 2-ацетамидобензонитрила. Межфазный катализ нашел применение и при проведении ряда других реакций (*О*-алкилирование фенолов, получение сложных эфиров, *N*-алкилирование ароматических аминов и т. д.).

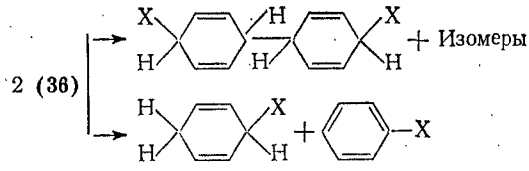
2.3. РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ

Успехи в области химии и технологии соединений ароматического ряда связаны в первую очередь с изучением и использованием реакций электрофильного и нуклеофильного замещения. Введение же заместителей в молекулы ароматических соединений с помощью радикальных реакций стало осуществляться сравнительно недавно. В последние 20—25 лет достигнуты существенные успехи по введению в ароматическое кольцо таких важных заместителей, как амино- и гидроксигруппы.

Радикальное замещение в ароматическом ряду обычно протекает в две стадии. На первой стадии радикал присоединяется к молекуле ароматического соединения с образованием радикального σ-комплекса (**36**). На второй стадии этот комплекс



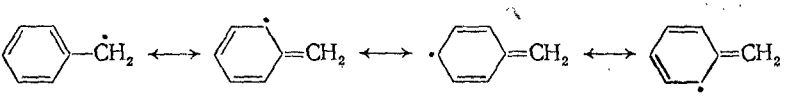
(36) (83)



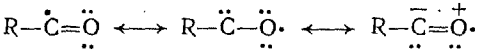
(84)

взаимодействует с таким же или другим радикалом, образуя продукт замещения (схема 83). Одновременно протекают взаимодействие двух радикалов (36) с образованием продуктов димеризации, а также реакция замещенного циклогексадиена и замещенного ароматического соединения (схема 84).

Соотношение продуктов такой реакции будет зависеть как от характера ароматического соединения, так и от природы радикала X·. Следует отметить, что энергия переходного состояния или образующегося радикала существенно понижается, если свободный электрон может включиться в сопряжение с π-электронами системы. Поэтому бензильный (37), ацильный (38) и другие радикалы образуются сравнительно легко и достаточно устойчивы.



(37)



(38)

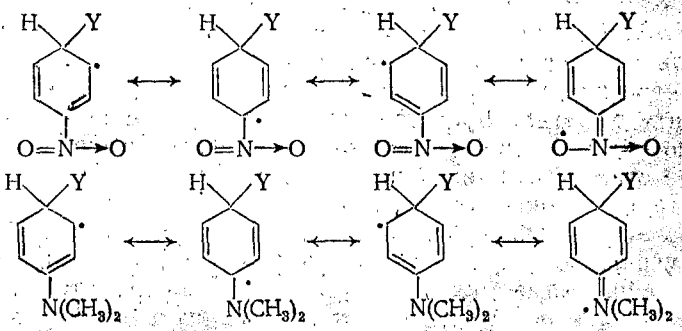
Данные о распределении образующихся изомеров, относительных константах скорости, парциальных факторах скорости для гомолитического фенилирования замещенных бензолов, а также и нафталина (табл. 2.5) показывают, что все заместители независимо от их полярности оказывают слабое активирующее действие; $k_{отн}$ несколько больше 1. При этом для различных замещенных бензолов количества получающихся изомеров, скорости реакции, факторы парциальных скоростей примерно одинаковы. Замещение предпочтительно направляется в *орто*- и *пара*-положения. При этом фактор парциальной скорости для атаки в *орто*-положение (o_f) во всех случаях выше фактора парциальной скорости для атаки в *пара*-положение (n_f). Значение m_f близко к 1,0. С большей скоростью идет реакция с нафталином, причем преобладает замещение в положение 1.

Таблица 2.5. Гомолитическое фенилирование некоторых ароматических соединений

Исходное соединение	$k^*_{отн}$	C_o, %	$C_м$, %	$C_п$, %	o_f	m_f	n_f
Нафталин	9,9	79(α)	21 (β)	—	11,7(α)	3,1(β)	—
Нитробензол	2,94	62	10	28	5,5	0,86	4,0
Метилбензоат	1,78	58	17	25	3,1	0,93	2,7
Толуол	1,23	67	19	14	2,5	0,71	1,0
Хлорбензол	1,06	50	32	18	1,6	1,0	1,2

* $k(C_6H_6)=1$.

Скорость протекания радикальной реакции в ароматических соединениях и ориентация вступающего заместителя в основном определяются легкостью образования и стабильностью промежуточного σ-комплекса, имеющего радикальный характер. Чем более делокализован неспаренный электрон в этом комплексе, тем более стабилен комплекс и тем меньше энергии необходимо для его образования. В делокализации неспаренного электрона могут участвовать находящиеся в *орто*- или *пара*-положениях к месту радикальной атаки заместители, как электронодонорные (например, диметиламиногруппа), так и электроноакцепторные (например, нитрогруппа), повышая тем самым стабильность образующегося комплекса и облегчая его образование. Поэтому наличие заместителя, независимо от его типа, облегчает радикальные реакции, идущие в *пара*- и *орто*-положения.



2.4. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

Для количественной оценки влияния электронных эффектов заместителей в ароматическом соединении на реакционную способность используют метод корреляционного анализа. В основу этого метода положено представление о том, что заместитель в ароматическом кольце характеризуется определенной и постоянной мерой своего влияния на состояние электронной плотности в реакционном центре молекулы. Эта мера влияния заместителя (константа заместителя σ) не зависит от условий проведения реакции. Влияние заместителей на реакционную способность ароматических соединений определяется уравнением Гаммета (85).

$$\lg (k/k_0) = \rho\sigma \quad \text{или} \quad \lg (K/K_0) = \rho\sigma \qquad (85)$$

где k_0 и K_0 — константа скорости и константа равновесия реакции исходного соединения, не содержащего заместителя; k и K — константа скорости и константа равновесия той же реакции соединения, содержащего заместитель в *мета*- или *пара*-положении; ρ — константа реакции; σ — константа заместителя.

Уравнение Гаммета часто изображают графически (рис. 3), откладывая по оси ординат экспериментально найденные зна-

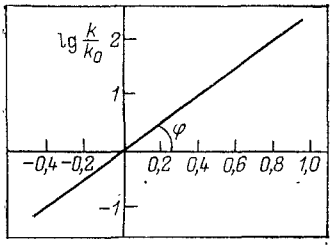


Рис. 3. Зависимость изменения скорости реакции щелочного гидролиза этилбензоатов от σ-константы заместителя

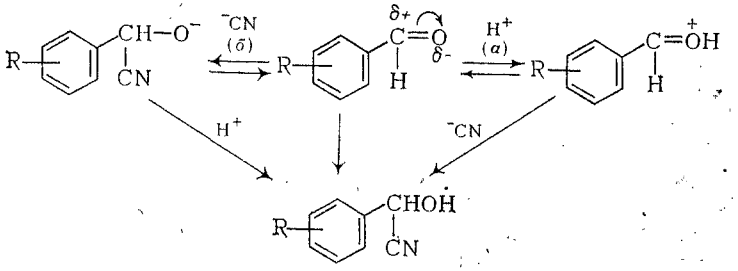
чения $\lg k/k_0$, а по оси абсцисс — константы σ соответствующих заместителей. В этом случае тангенс угла наклона (φ) прямой к оси абсцисс соответствует константе реакции ρ.

Уравнение Гаммета используется для ароматических соединений с заместителями в *мета-* и *пара*-положениях по отношению к реакционному центру (применяются соответственно константы $\sigma_м$ и $\sigma_п$). Электронное влияние, вызываемое *мета-* и *пара*-заместителями, в отличие от заместителей в *орто*-положении не осложняется стерическими препятствиями.

Реакционная константа ρ характеризует относительную чувствительность данного реакционного превращения (или данного равновесия) к структурным изменениям в молекуле. Эта константа характеризует степень ионности реакции, степень полярности переходного состояния энергетически наиболее трудной стадии реакции. Она может иметь положительный или отрицательный знак, что можно определить путем изучения кинетики соответствующей реакции. Если скорость какой-либо реакции увеличивается при введении в бензольное кольцо электронодонорных заместителей, которые имеют отрицательные значения констант σ и увеличивают электронную плотность на реакционном центре, то знак ρ отрицательный, т. е. реакция является электрофильной (по отношению к субстрату). И наоборот, если введение электронодонорных заместителей приводит к уменьшению скорости реакции, а введение электроноакцепторных заместителей, имеющих положительные значения констант σ, — к ее увеличению, то константа ρ имеет положительный знак. Такие реакции являются нуклеофильными реакциями. Например, для нитрования ароматических соединений в ацетоне при 25 °С $\rho = -7{,}292$, а для взаимодействия бромзамещенного ароматического соединения в бензоле с пиперидином при 99 °С $\rho = +4{,}918$. В первом случае имеем электрофильную реакцию, во втором — нуклеофильную.

Определение знака константы ρ может быть особенно полезным при исследовании механизма многостадийных реакций, когда необходимо выяснить, какая из элементарных стадий определяет общую скорость реакции. Например, взаимодействие бензальдегида и его замещенных с циановодородной кислотой в этаноле может быть представлено как двухстадийный процесс (схема 86), на первой стадии которого происходит протонирование атома кислорода карбонильной группы (*а*) или нуклеофильное присоединение цианид-иона по карбонильной группе (*б*). В обоих случаях лимитирующей стадией, определяющей скорость всего процесса, может быть только первая ста-

дия, так как на второй стадии протекает ионная реакция с высокой скоростью.



(86)

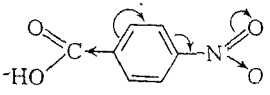
Очевидно, что если данная реакция бензальдегида и его замещенных протекает по пути (*а*), то электронодонорные заместители R, повышающие основность карбонильной группы, должны способствовать более быстрому протеканию процесса. Следовательно, константа ρ будет меньше нуля, т. е. отрицательной. Наоборот, протекание реакции по пути (*б*) означало бы, что скорость реакции повышается при введении в молекулу бензальдегида электроноакцепторных заместителей. В этом случае ρ должна иметь положительный знак. При изучении взаимодействия 13 различных замещенных бензальдегидов с HCN в этаноле при 20 °С было определено значение константы ρ, равное +2,329. Это однозначно указывало, что вышеприведенное взаимодействие протекает по пути (*б*).

Из анализа константы реакции ρ, как характеристики переходного состояния, вытекает важный вывод, что при одинаковых условиях реакции, протекающие через аналогичные переходные состояния, должны обладать близкими значениями констант ρ. Константа заместителя σ отражает в количественной форме характер и степень влияния данного заместителя на восприимчивость реакционного центра к действию различных реагентов. σ-Константы заместителей были рассчитаны первоначально для исходной реакционной серии по константам ионизации замещенных бензойных кислот в воде при 25 °С, принимая, что ρ = 1.

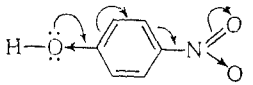
По полученным значениям σ затем были определены константы ρ для других реакций.

Хотя в уравнении Гаммета константа заместителя σ принята как постоянная для различных реакций, тем не менее в ряде случаев σ-константы Гаммета плохо коррелируют с константами скорости или константами равновесия. Это наблюдается тогда, когда заместитель в *пара*-положении к реакционному центру способен к прямому полярному сопряжению, т. е. в соединениях с электроноакцепторным заместителем в *пара*-положении к электронодонорному реакционному центру, или наоборот, при наличии электронодонорного заместителя в *пара*-положении к электроноакцепторному реакционному центру. Такое

сопряжение имеет место при ионизации *п*-нитробензойной кислоты (**39**) и *п*-нитрофенола (**40**).



(39)



(40)

В *п*-нитробензойной кислоте реакционный центр (карбоксильная группа) и заместитель (нитрогруппа) являются электроноакцепторными заместителями. Электроны связи Н—О карбоксильной группы практически изолированы от π-электронов ароматического кольца. Поэтому влияние нитрогруппы передается за счет эффекта сопряжения ее с π-электронами бензольного кольца и —*I*-эффекта. При ионизации *п*-нитрофенола (реакционный центр — электронодонорная группа ОН) в дополнение к уже отмеченным эффектам нитрогруппы проявляется эффект прямого полярного сопряжения с *р*-электронами гидроксигруппы. Это приводит к тому, что отрицательный заряд, индуцируемый нитрогруппой на *пара*-атоме углерода, соседнем с реакционным центром, в *п*-нитрофеноле будет выше, чем в случае *п*-нитробензойной кислоты.

Следовательно, абсолютное значение σ-константы для NO_2-группы в *пара*-положении, рассчитанной по константам ионизации замещенных фенола, будет больше ($\sigma=1{,}27$), чем при расчете по данным ионизации замещенных бензойной кислоты ($\sigma=0{,}77$). Константы, рассчитанные по ионизации замещенных фенола, первоначально обозначали σ^*, а затем стали обозначать σ^-. Такие константы называют нуклеофильными константами заместителей, так как их используют для корреляции реакций ароматического нуклеофильного замещения.

Для учета сопряжения электронодонорных заместителей с электроноакцепторным реакционным центром была введена константа σ^+ — электрофильная константа заместителя. Используя константы σ^+, можно коррелировать скорости ряда электрофильных реакций. Электрофильные константы σ^+ имеют меньшие положительные и бо́льшие отрицательные значения, чем σ_n. Константы σ^+ используют только при наличии в *пара*-положении электронодонорных заместителей. Для электроноакцепторных заместителей в *пара*-положении и всех заместителей в *мета*-положении сохраняются обычные σ-константы Гаммета. Если значение σ положительно, следовательно, заместитель увеличивает положительный заряд на реакционном центре. К таким заместителям относятся заместители, обладающие —*I*- и —*M*-эффектами. Если значение константы σ отрицательно, то заместитель увеличивает отрицательный заряд на реакционном центре; это заместители, обладающие +*I*- и +*M*-эффектами.

С использованием константы σ^+ уравнение Гаммета для замещения в *пара*- и *мета*-положения можно записать в виде

Таблица 2.6. Зависимость содержания м-хлортолуола в смеси изомеров от активности реагента

Реагент	ρ	$C_м$, %
Cl^+	—6,0	5,0
$Cl_2(CH_3COOH)$	—9,5	0,6
$Cl_2(CH_3NO_2)$	—13,0	0,09

уравнений (86а) и (87). Введя в эти уравнения факторы парциальных скоростей, получим уравнения (88) и (89), а после вычитания уравнения (89) из уравнения (88) получим уравнение (90).

$$\lg (k_n/k_0) = \rho\sigma_n^+ \quad (86а) \qquad \lg (k_м/k_0) = \rho\sigma_м^+ \quad (87)$$

где $k_n/k_0 = n_f$; $k_м/k_0 = м_f$.

$$\lg n_f = \rho\sigma_n^+ \quad (88) \qquad \lg м_f = \rho\sigma_м^+ \quad (89)$$

$$\lg n_f - \lg м_f = \rho (\sigma_n^+ - \sigma_м^+) \quad \text{или} \quad \lg (n_f/м_f) = \rho (\sigma_n^+ - \sigma_м^+) \quad (90)$$

где $\sigma_n^+ - \sigma_м^+ = \text{const}$.

Из уравнения (90) следует, что соотношение образующихся изомеров зависит от активности электрофильного реагента. Так, для увеличения выхода *мета*-изомера при хлорировании толуола следует применять такие реагенты, при использовании которых константа ρ имеет наиболее высокое значение (табл. 2.6).

Заместитель, присоединенный к бензольному кольцу, влияет на распределение электронной плотности в кольце. Можно считать, что электронное влияние заместителя, выражаемое в виде констант заместителей $\sigma_м$ и σ_n, может быть количественно представлено как сумма независимых вкладов индуктивного и мезомерного эффектов.

Мезомерный эффект заместителя (*М*-эффект) включает взаимодействие между π-орбиталями бензольного кольца и находящимися в той же плоскости орбиталями заместителя. Такое взаимодействие проявляется в *орто-* и *пара*-положениях к заместителю. Принимая, что индуктивный эффект передается в *мета-* и *пара*-положения примерно одинаково, можно считать, что $\sigma_м$ приблизительно соответствует индуктивному эффекту (σ_I), а разность ($\sigma_n - \sigma_м$) — мезомерному эффекту (σ_R) данного заместителя. Поскольку $\sigma_м = \sigma_I$, а $\sigma_n - \sigma_м = \sigma_n - \sigma_I = \sigma_R$, то $\sigma_n = \sigma_I + \sigma_R$. Таким образом, константа заместителя σ_n содержит вклад двух эффектов — индуктивного и мезомерного.

Модифицируя уравнение Гаммета, Тафт получил уравнение (91). В качестве стандартного вещества он выбрал уксусную кислоту. Согласно Гаммету, константа σ для атома водорода $\sigma_H = 0$, тогда как по Тафту нулю равна константа σ^* метильной группы, а $\sigma_H^* = 0{,}49$,

$$\lg (k/k_0) = \rho\sigma^* + E_s \quad (91)$$

где σ^* — константа заместителя Тафта, не идентичная σ-константе Гаммета; E_s — параметр, определяющий стерический эффект; k и k_0 см. уравнение (85).

С помощью констант σ^* можно определить константу σ_I; $\sigma_I = 0{,}16\,\sigma^*$.

Используя уравнение Гаммета, можно оценить влияние того или иного заместителя и реакционную способность любого соединения, которое входит в определенную реакционную серию с известным значением константы ρ. Например, для оценки влияния нитро- или метоксигруппы на скорость щелочного гидролиза этиловых эфиров *n*-нитро- и *n*-метоксибензойных кислот (уравнение 92) и на скорость гидролиза *n*-нитро- и *n*-метоксибензилхлоридов (уравнение 93) из соответствующих таблиц находим значения констант заместителей: для нитрогруппы $\sigma_n = +0{,}78$, для метоксигруппы $\sigma_n = -0{,}27$. Константы ρ для указанных реакций будут соответственно +2,5 и —2,2. По уравнению Гаммета можно найти значения k/k_0. Для реакции щелочного гидролиза замещенных этилбензоатов $k/k_0 = 0{,}21$ (если $X = OCH_3$) и 89 (если $X = NO_2$). Для реакции гидролиза замещенных бензилхлоридов эти значения соответственно равны 4,0 и 0,02. Из этих данных видно, что введение в *пара*-положение метоксигруппы приведет к уменьшению скорости гидролиза эфирной группировки примерно в 5 раз. Введение же в *пара*-положение нитрогруппы резко увеличивает скорость гидролиза ($k/k_0 = 89$). В то же время при гидролизе *пара*-замещенного бензилхлорида рассмотренные заместители оказывают обратное влияние. Введение метоксигруппы увеличивает скорость гидролиза в 4 раза ($k/k_0 = 4{,}0$), а присутствие нитрогруппы приводит к резкому замедлению реакции ($k/k_0 = 0{,}02$).

$$X{-}C_6H_4COOC_2H_5 + {}^-OH \longrightarrow X{-}C_6H_4COO^- + C_2H_5OH \qquad (92)$$

$$X{-}C_6H_4CH_2Cl + H_2O \longrightarrow X{-}C_6H_4CH_2OH + HCl \qquad (93)$$

$$X = NO_2 \text{ или } CH_3O$$

С помощью уравнения Гаммета можно определять константы скорости реакций, которые практически невозможно получать экспериментальным путем. Так, известно, что взаимодействие хлорбензола с метанолом в щелочной среде, даже при критической температуре метанола, протекает настолько медленно, что непосредственно измерить скорость реакции невозможно. В то же время аналогичные кинетические данные получены при изучении взаимодействия с метанолом *пара*-замещенных хлорбензолов, содержащих электроноакцепторные заместители. Построив зависимость в координатах $\lg k$—σ_n и экстраполируя прямую к $\sigma_n = 0$ (для H), можно получить значение $\lg k_0$, а следовательно, и значение константы скорости реакции хлорбензола с метанолом.

ГЛАВА 3

СУЛЬФИРОВАНИЕ

Сульфирование — одна из важнейших реакций электрофильного замещения в ароматических соединениях. В результате этой реакции атом водорода ароматического соединения замещается сульфогруппой SO_3H и образуются ароматические сульфокислоты $ArSO_3H$.

Сульфирование проводят для сообщения органическим соединениям (в частности, органическим красителям) растворимости в воде, кислотных свойств, а также с целью последующего замещения сульфогруппы гидроксигруппой или, реже, аминогруппой и атомом хлора (преимущественно в ряду замещенных антрахинона).

Сульфирующие агенты. Для проведения сульфирования используют следующие реагенты: 1) серную кислоту в виде купоросного масла (с концентрацией 92—93%), моногидрата (с концентрацией 98—100%), олеума (20—25%-ного или 60—65%-ного с содержанием свободного триоксида серы соответственно 20—25 или 60—65%); 2) хлорсульфоновую кислоту $ClSO_3H$; 3) триоксид серы SO_3; 4) вещества, содержащие связанный SO_3 и способные его выделять (например, пиридиносульфотриоксид $C_5H_5N^+-SO_3^-$); 5) соли сернистой кислоты в присутствии окислителей.

Наиболее часто для сульфирования используют серную кислоту. В отличие от других реакций электрофильного замещения эта реакция является обратимой, т. е. возможен гидролиз образовавшейся сульфокислоты до исходного соединения (уравнение 1), так как в реакционной массе находится вода, выделяющаяся в реакции и вносимая с реагентом. Такой процесс может протекать при использовании купоросного масла и моногидрата. При использовании олеума (уравнение 2) концентрация серной кислоты в реакционной массе в конце реакции не может быть ниже 100%, и гидролиз невозможен.

$$ArH + H_2SO_4 \rightleftharpoons ArSO_3H + H_2O \qquad (1)$$

$$ArH + SO_3 \longrightarrow ArSO_3H \qquad (2)$$

При сульфировании в ароматическое ядро обычно вводят одну или две сульфогруппы, т. е. получают соответственно моно- и дисульфокислоты, иногда получают и трисульфокислоты, особенно в ряду нафталина.

Введение в молекулу ароматического соединения электроноакцепторной группы SO_3H, обладающей $-I$- и M-эффектами, затрудняет дальнейшее сульфирование. Константы скорости введения первой и второй сульфогрупп отличаются друг от друга примерно на 3 порядка, $k_1/k_2 = 10^3$, т. е. скорость реакции

уменьшается в ряду: $ArH > ArSO_3H > Ar(SO_3H)_2$. Поэтому в зависимости от условий сульфирования можно получать сульфокислоты с определенным числом сульфогрупп. Условия процесса сульфирования выбирают таким образом, чтобы получить максимальный выход целевого продукта и минимальное количество побочных продуктов. С этой целью используют серную кислоту различной концентрации, изменяют температуру и продолжительность реакции, а также применяют катализаторы.

Влияние концентрации серной кислоты. В соответствии с уравнением (1) скорость реакции должна линейно зависеть от концентрации серной кислоты. Однако при изучении кинетики сульфирования было показано, что в ряде случаев незначительное изменение концентрации серной кислоты приводит к резкому изменению скорости сульфирования. Так, например, при уменьшении концентрации серной кислоты от 100 до 99,5% скорость реакции меняется на несколько порядков.

При разбавлении серной кислоты водой, выделяющейся в процессе реакции, скорость сульфирования может уменьшиться настолько, что реакция практически останавливается. Концентрацию серной кислоты (выраженную в процентах SO_3), при которой сульфирование практически уже не идет, называют π сульфирования. Она зависит от природы исходного соединения, числа вводимых сульфогрупп и температуры сульфирования.

Зная значение π сульфирования для различных углеводородов, можно выбрать необходимый сульфирующий агент и рассчитать его количество. Чем легче сульфируется соединение, тем ниже значение π сульфирования. С повышением температуры π сульфирования уменьшается. Так, например, для моносульфирования бензола при 55—60 °С π сульфирования равно 66,4; для моносульфирования нафталина при 55—60 °С $\pi \approx 56$, а при 160 °С оно составляет 52, для дисульфирования нафталина при 80—90 °С $\pi = 80{,}8$, для сульфирования нитробензола $\pi \approx 82$. В тех случаях, когда π сульфирования равно концентрации SO_3 в моногидрате (81,6%) и даже выше, для сульфирования необходимо использовать олеум (например, при сульфировании антрахинона). Серную кислоту с концентрацией π, остающуюся после сульфирования, называют отработанной серной кислотой.

Количество серной кислоты, необходимой для сульфирования 1 кмоль ароматического соединения, рассчитывают из уравнения баланса по SO_3:

$$Xa/100 = 80 + (X - 80)\,\pi/100$$

$$X = 80\,(100 - \pi)/(a - \pi)$$

где X — количество серной кислоты, в кг; a — концентрация исходной серной кислоты, в % (считая на SO_3); $Xa/100$ — количество SO_3, необходимого для сульфирования, в кг; X—80 — количество отработанной кислоты, в кг (80— молекулярная масса SO_3).

Таблица 3.1. Сульфирование бензола

Реагент	Концентрация кислоты по SO_3, %	Количество исходной кислоты, кг	Количество отработанной кислоты, кг
Купоросное масло	76,0	280,0	200,0
Моногидрат	81,6	176,8	96,8
Олеум, 20%-ный	85,0	144,7	64,7

Из полученного выражения видно, что чем больше значение a, т. е. чем выше концентрация исходной серной кислоты, тем меньше X, т. е. тем меньше необходимое количество кислоты. Если разность $(a-\pi)$ невелика, то количества используемой, а следовательно, и отработанной кислоты будут значительными.

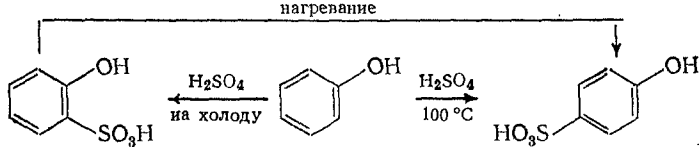
Используя приведенное выше выражение, можно рассчитать необходимые количества купоросного масла, моногидрата и олеума и количество образующейся отработанной серной кислоты при сульфировании бензола ($\pi=66$) (табл. 3.1). Из приведенных в табл. 3.1 данных видно, что при сульфировании 1 кмоль бензола моногидратом необходимо около 2 кмоль серной кислоты.

На практике часто используют менее концентрированную серную кислоту, чтобы исключить побочные реакции, протекающие при применении очень концентрированной серной кислоты, — 1) образование полисульфокислот, 2) сульфонов $ArSO_2Ar$, 3) окислительные процессы. Иногда при выборе концентрации исходной серной кислоты следует учитывать место вхождения сульфогруппы в молекулу ароматического соединения. Так, при сульфировании нафталина установлено, что для введения сульфогруппы в положение 1 необходима более концентрированная кислота, чем при введении сульфогруппы в положение 2. Чем выше концентрация серной кислоты, тем ниже скорость гидролиза сульфогруппы, которому подвержена в первую очередь сульфогруппа в положении 1.

Влияние температуры. Как известно, повышение температуры реакции приводит к увеличению скорости реакции вообще и скорости сульфирования в частности. При проведении сульфирования при более высокой температуре необходим меньший избыток серной кислоты, так как при этом уменьшается значение π сульфирования. Однако в каждом случае существует допустимый предел температуры, при превышении которого возможны нежелательные побочные реакции — вступление большего числа сульфогрупп, образование сульфонов, окисление молекулы органического вещества. Следует иметь в виду, что серная кислота, триоксид серы и особенно олеум являются сильными окислителями. Окислению способствует присутствие некоторых катализаторов (соединения ртути, селена, мышьяка и др.). Известно, что при действии серной кислоты при высокой тем-

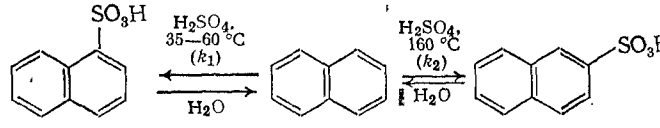
пературе (200—250 °С) в присутствии сульфата ртути нафталин окисляется до фталевого ангидрида. При сульфировании нитрозамещенных гомологов бензола (например, нитротолуолов) возможно протекание внутримолекулярной реакции окисления — восстановления (с образованием аминокарбоновой кислоты), которая при высокой температуре может происходить со скоростью взрыва. Процессы окисления возможны при сульфировании *п*-нитрохлорбензола, а также нитронафталина.

Практически сульфирование в зависимости от природы исходного соединения и числа вводимых сульфогрупп проводят при температурах —20— +200 °С (чаще при 60—110 °С). В зависимости от температуры сульфирования сульфогруппа может вступать в различные положения ароматического соединения. Так, при сульфировании фенола на холоду преимущественно образуется 2-гидроксибензолсульфокислота (*о*-фенолсульфокислота), а при повышенной температуре — *п*-фенолсульфокислота. При нагревании полученной *о*-фенолсульфокислоты образуется *п*-фенолсульфокислота (схема 3).



(3)

Особенно ярко влияние температуры проявляется при сульфировании нафталина. При сульфировании моногидратом при низкой температуре (35—60 °С) в качестве основного продукта образуется нафталин-1-сульфокислота (около 85%) и небольшое количество (до 15%) нафталин-2-сульфокислоты; при высокой температуре (160 °С) преимущественно образуется нафталин-2-сульфокислота (около 85%) (схема 4). Если получить сначала нафталин-1-сульфокислоту, сульфируя нафталин при низкой температуре, а затем реакционную массу нагреть до 160 °С, то количество нафталин-1-сульфокислоты уменьшается, а количество нафталин-2-сульфокислоты увеличивается, так как нафталин-1-сульфокислота легче гидролизуется.



(4)

Продолжительное нагревание сульфомассы, содержащей в основном нафталин-1-сульфокислоту, и при более низкой температуре также приводит к образованию значительного количества 2-изомера. Это объясняется обратимостью реакции сульфирования, а также тем, что одновременно протекают две параллельные реакции.

При низких температурах скорость сульфирования нафталина в положение 1 в несколько раз выше, чем в положение 2.

При этом соотношение изомерных нафталинсульфокислот (при отсутствии обратной реакции) определяется соотношением констант скоростей реакций образования 1- и 2-изомеров (уравнение 5).

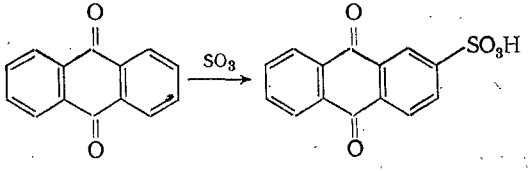
$$\frac{[1\text{-}C_{10}H_7SO_3H]}{[2\text{-}C_{10}H_7SO_3H]} = \frac{k_1}{k_2} \qquad (5)$$

При 160 °С также протекают две параллельные реакции: образование нафталин-1- и -2-сульфокислот (см. схему 4). При этом устанавливается равновесие, и соотношение образующихся изомеров определяется соотношением констант равновесий соответствующих реакций (уравнение 6).

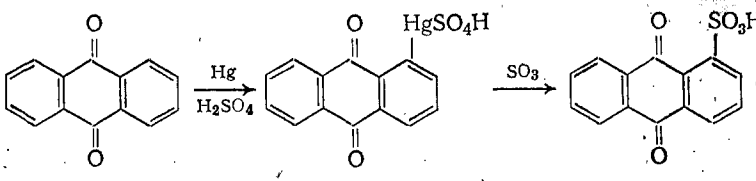
$$\frac{[1\text{-}C_{10}H_7SO_3H]}{[2\text{-}C_{10}H_7SO_3H]} = \frac{K_1}{K_2} \qquad (6)$$

Так как из-за большей склонности нафталин-1-сульфокислоты к гидролизу по сравнению с нафталин-2-сульфокислотой K_1 в 5—6 раз меньше K_2, в реакционной смеси преобладает нафталин-2-сульфокислота.

Влияние катализатора. Каталитическое действие ртути при сульфировании антрахинона было открыто М. А. Ильинским в 1891 г. При действии на антрахинон олеума в отсутствие ртути сульфогруппа вступает в положение 2 с образованием антрахинон-2-сульфокислоты (схема 7). В присутствии небольших количеств соединений ртути сульфогруппа вступает в положение 1. В присутствии ртути образуется промежуточное ртутьорганическое соединение, которое под действием SO_3, содержащегося в олеуме, превращается в α-сульфокислоту (схема 8). Для малых концентраций ртути скорость образования нафталин-1-сульфокислоты пропорциональна концентрации ртути.



(7)



(8)

Этот механизм действия ртути был подтвержден в работах В. В. Козлова и Н. С. Докунихина. В сульфомассе были обнаружены моно- и диртутьзамещенные антрахинона и было показано, что при действии олеума они превращаются соответственно в антрахинон-1-сульфокислоту и антрахинон-1,5- и 1,8-дисульфокислоты.

Каталитическое влияние ртути наблюдается при сульфировании замещенных бензола, содержащих электроноакцепторные заместители (нитро-, сульфо-, карбоксигруппы). При сульфировании таких соединений увеличивается степень сульфирования в *орто-* и *пара*-положения и уменьшается степень сульфирования в *мета*-положение. Аналогично в присутствии ртути увеличивается степень сульфирования в положение 3 симметричных 1,2-дизамещенных бензола (например, *о*-ксилола, *о*-дихлорбензола, *о*-дибромбензола, фталевой кислоты).

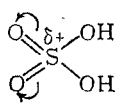
Сравнительно недавно работами Н. С. Докунихина было показано, что при сульфировании антрахинона соли таллия(III) также способствуют вступлению сульфогруппы в α-положение.

Иногда сульфирование ведут с добавлением сульфата натрия. Это уменьшает окислительное действие олеума и серной кислоты, а также подавляет образование сульфонов. Одновременно вследствие образования гидросульфата натрия скорость сульфирования уменьшается, так как увеличение концентрации гидросульфат-иона приводит к уменьшению концентрации сульфирующего агента (см. след. раздел).

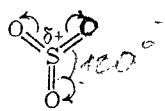
3.1. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ СУЛЬФИРОВАНИЯ

Для обсуждения механизма реакции сульфирования необходимо рассмотреть химическую природу серной кислоты и триоксида серы и выявить те возможные частицы, которые принимают непосредственное участие в сульфировании.

Серная кислота H_2SO_4 — сильная двухосновная кислота. В отсутствие воды при комнатной температуре молекулы серной кислоты в сильной степени ассоциированы и связаны водородными связями, образуя длинные цепи, которые разрушаются при повышении температуры. Строение мономерной молекулы серной кислоты лучше всего представить формулой (1). Молекула триоксида серы SO_3 (2) обладает плоским симметричным строением; три атома кислорода образуют равносторонний треугольник, в центре которого расположен атом серы. Углы между связями S—O равны 120±2°. Вследствие различия в электроотрицательности атомов серы и кислорода электронная плотность смещена в сторону атома кислорода, однако поскольку молекула симметрична, дипольный момент SO_3 равен нулю.



(1)



(2)

Безводная 100%-ная серная кислота обладает незначительной электропроводностью и слабо диссоциирована (уравнения 9—13). На основании данных спектров комбинационного рас-

сеивания доказано присутствие в 100%-ной серной кислоте гидросульфат-иона HSO_4^- и установлено, что диссоциировано только 0,2—0,3% серной кислоты. Основное же количество серной кислоты находится в недиссоциированном состоянии.

$$2H_2SO_4 \rightleftarrows SO_3 + H_3O^+ + HSO_4^- \quad (9)$$

$$2H_2SO_4 \rightleftarrows H_3SO_4^+ + HSO_4^- \quad (10)$$

$$3H_2SO_4 \rightleftarrows H_2S_2O_7 + H_3O^+ + HSO_4^- \quad (11)$$

$$3H_2SO_4 \rightleftarrows HSO_3^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^- \quad (12)$$

$$4H_2SO_4 \rightleftarrows S_2O_6 + 2H_3O^+ + 2HSO_4^- \quad (13)$$

Олеум, получаемый при добавлении к 100%-ной серной кислоте SO_3, содержит дисерную кислоту $H_2S_2O_7$ (уравнение 14). Образование этой кислоты при концентрации SO_3 около 45% доказано наличием максимума на кривых зависимости температуры плавления, вязкости и электропроводности олеума от концентрации, а также подтверждено наличием в КР-спектре линий, отличных от линий, которые характерны для молекул серной кислоты и триоксида серы.

$$H_2SO_4 + SO_3 \rightleftarrows H_2S_2O_7 \quad (14)$$

При добавлении к моногидрату SO_3, а также воды электропроводность увеличивается вследствие образования ионов (уравнения 15, 16). Добавление к моногидрату воды приводит к снижению температуры плавления (около 12 °С на 1 молекулу воды), что соответствует образованию двух частиц на каждую добавленную молекулу воды по уравнению (16), которое практически полностью сдвинуто вправо.

$$2H_2SO_4 + SO_3 \rightleftarrows H_3SO_4^+ + HS_2O_7^- \quad (15)$$

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HSO_4^- \quad (16)$$

При добавлении к моногидрату воды усиливается интенсивность линий в КР-спектре, соответствующих иону HSO_4^-. В 90%-ной серной кислоте это уже интенсивные линии.

Таким образом, добавление воды к серной кислоте увеличивает концентрацию гидроксоний- и гидросульфат-ионов. В свою очередь увеличение концентрации гидросульфат-иона приведет к сдвигу влево равновесий (9—13), вследствие чего будут уменьшаться концентрации SO_3, $H_3SO_4^+$, $H_2S_2O_7$, HSO_3^+ и S_2O_6.

Необходимо отметить, что реакция сульфирования может осложняться протонированием ароматических соединений (уравнение 17). Известно, что 0,1 *М* растворы *п*-нитротолуола, нитробензола, бензолсульфокислоты в 100%-ной серной кислоте ионизированы соответственно на 73, 41 и 28%. Разбавление моногидрата водой, увеличивающее концентрацию иона HSO_4^-, способствует уменьшению протонирования ароматического соединения, сдвигу равновесия (17) влево.

$$ArH + H_2SO_4 \rightleftarrows ArH_2^+ + HSO_4^- \quad (17)$$

Таким образом, в зависимости от соотношения H_2SO_4, SO_3 и H_2O в реагенте образуется смесь различных частиц. Кроме того, при растворении в серной кислоте сульфируемое соединение может превращаться в ArH_2^+.

Рассматривая все частицы, образующиеся из H_2SO_4, а также учитывая электрофильный характер реакции сульфирования, можно сделать вывод, что активными частицами являются SO_3, H_2SO_4, HSO_3^+, $H_3SO_4^+$, $H_2S_2O_7$. С участием этих частиц при сульфировании протекает ряд реакций (уравнения 1, 2, 18—20). Вклад каждой реакции определяется концентрацией соответствующей активной частицы, что в свою очередь зависит от соотношения воды и триоксида серы в серной кислоте.

$$ArH + HSO_3^+ \longrightarrow ArSO_3H + H^+ \quad (18)$$

$$ArH + H_3SO_4^+ \longrightarrow ArSO_3H + H_3O^+ \quad (19)$$

$$ArH + H_2S_2O_7 \longrightarrow ArSO_3H + H_2SO_4 \quad (20)$$

Скорость реакции сульфирования зависит от содержания воды в сульфирующем реагенте (уравнение 21), причем значение n зависит от природы активной частицы ($n=1$—3).

$$\frac{d[ArSO_3H]}{dt} = k\frac{[ArH]}{[H_2O]^n} \quad (21)$$

Если активной частицей является $H_3SO_4^+$ (см. уравнение 19), то $n=1$ и скорость реакции обратно пропорциональна первой степени концентрации воды; концентрацию активной частицы (см. уравнение 10) можно определить по уравнению (22).

$$[H_3SO_4^+] = k[H_2SO_4]^2/[HSO_4^-] \quad (22)$$

При малых изменениях концентрации серной кислоты можно принять, что $[H_2SO_4]$ является постоянной величиной и представить величину $k[H_2SO_4]^2$ как k_1. Так как равновесие (16) практически сдвинуто вправо, то можно принять, что концентрация иона $H_3SO_4^+$ равна концентрации воды; отсюда

$$[H_3SO_4^+] \approx k_1/[H_2O]$$

Рассуждая аналогично, из уравнения (9) получим уравнение (22а).

$$[SO_3] \approx k_2/[H_2O]^2 \quad (22а)$$

При изучении кинетики сульфирования *п*-нитротолуола, бензола и его гомологов серной кислотой различной концентрации было найдено, что скорость реакции обратно пропорциональна примерно квадрату концентрации воды. Отсюда был сделан вывод, что наиболее вероятным сульфирующим агентом является частица SO_3. Однако данные последних лет по сульфированию хлорбензола и проверка ранее полученных кинетических данных показывают, что при изменении концентрации серной кислоты в определенных пределах в реакции сульфирования, вероятно, принимают участие две частицы, представляющие собой

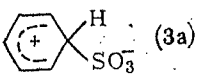
различным образом сольватированные молекулы SO_3. В более концентрированной H_2SO_4 такой частицей является дисерная кислота $H_2S_2O_7$ ($SO_3 \cdot H_2SO_4$), в менее концентрированной серной кислоте (например, 85%-ной и менее) — $H_3SO_4^+$ ($SO_3 \cdot H_3O^+$). Так, при сульфировании бензола 79%-ной серной кислотой принимают участие обе частицы. Присутствие двух активных частиц объясняет изменение соотношения скоростей образования изомеров и тем самым изменение соотношения продуктов реакции при изменении концентрации серной кислоты. Частица $H_3SO_4^+$ является менее активным сульфирующим агентом, она более селективна, и различие в скоростях образования изомеров с участием катиона $H_3SO_4^+$ больше, чем различия при сульфировании с участием $H_2S_2O_7$.

Механизм сульфирования, как реакции электрофильного замещения, в общем виде может быть представлен схемой (23).

$$ArH + X \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \underset{(3)}{X{-}ArH} \xrightarrow{+B^-} ArX^- + BH \longrightarrow ArXH + B^- \qquad (23)$$

где X — одна из сульфирующих частиц; B^- — основание.

Первоначально в результате взаимодействия ароматического соединения с сульфирующей частицей ($X = SO_3$, $H_3SO_4^+$, $H_2S_2O_7$) образуется σ-комплекс (3). Например, при сульфировании бензола образуется σ-комплекс (3а). Затем под действием основания B^-, например HSO_4^-, происходит отрыв протона и образование сульфокислоты (ArXH).


(3а)

Обычно концентрация образующегося σ-комплекса очень мала, поэтому может быть применен принцип стационарности и определена стационарная концентрация σ-комплекса [σ] (уравнения 24—27).

$$\frac{+d[\sigma]}{dt} + \frac{-d[\sigma]}{dt} = 0 \qquad (24)$$

$$\frac{+d[\sigma]}{dt} = k_1[ArH][X] \qquad (25)$$

$$\frac{-d[\sigma]}{dt} = k_{-1}[\sigma] + k_2[\sigma] \qquad (26)$$

$$[\sigma] = k_1[ArH][X]/(k_{-1} + k_2) \qquad (27)$$

Скорость образования продукта реакции — сульфокислоты (см. схему 23) будет определяться выражением (28).

$$\frac{d[ArX^-]}{dt} = k_2[\sigma] = \frac{k_1 k_2 [ArH][X]}{k_{-1} + k_2} \qquad (28)$$

где $\frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} = k_{общ}$.

Если $k_2 \gg k_{-1}$, то $k_{общ} = k_1$. Это означает, что образование σ-комплекса является стадией, определяющей скорость всей реакции. На этой стадии связь атома углерода ароматического кольца и атома водорода остается практически незатронутой. Атом водорода отщепляется на другой стадии, которая не определяет скорость реакции в целом. В соответствии с этим при сульфировании бензола и толуола триоксидом серы не наблюдается первичного изотопного эффекта, т. е. соединения, меченные дейтерием или тритием, реагируют с той же скоростью, что и немеченые соединения: $k_т/k_н = 1$.

Если $k_{-1} \gg k_2$, то, пренебрегая значением k_2 в знаменателе уравнения (28), получим уравнение (29).

$$\frac{d_i[ArX^-]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [ArH][X]}{k_{-1}} \qquad (29)$$

где $k_1 k_2 / k_{-1} = k_{общ}$.

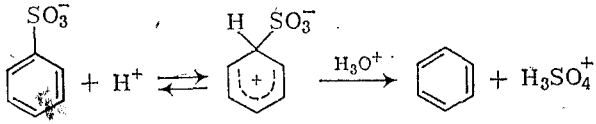
В этом случае для ароматического соединения, меченного дейтерием или тритием, реакция будет протекать с меньшей скоростью, т. е. должен наблюдаться кинетический изотопный эффект: $k_т/k_н < 1$. Так, для сульфирования бромбензола олеумом $k_т/k_н = 0{,}55 \pm 0{,}09$ (при 0 °С). Наличие незначительного кинетического изотопного эффекта указывает, что наиболее медленной стадией является стадия, на которой отщепляется протон. Биполярность, нейтральность образовавшегося σ-комплекса затрудняет удаление протона. Кроме того, σ-комплекс можно рассматривать как сопряженную кислоту основания, которое имеет строение конечного продукта. Скорость отщепления протона (k_2) может меняться в зависимости от кислотности среды и протоноакцепторной способности основания, а следовательно, может меняться и соотношение k_1/k_2. Поэтому при изменении концентрации сульфирующего агента, температуры реакции скорость всего процесса может определяться и первой стадией (k_1).

При сульфировании галогенбензолов серной кислотой с концентрацией менее 96% скорость всей реакции определяет k_1. В более концентрированной серной кислоте скорость сульфирования будет определяться k_2 вследствие уменьшения концентрации иона HSO_4^-, которое происходит при увеличении концентрации серной кислоты. Энергия активации для реакций сульфирования довольно низка (27—31 кДж/моль).

На практике сульфирование олеумом или серной кислотой часто идет в гетерофазной системе; при этом собственно сульфирование протекает в фазе сульфирующего агента. Поэтому на скорость сульфирования влияют растворимость ароматических углеводородов в серной кислоте или олеуме, а также скорость диффузии и поверхность контакта фаз. Последние два фактора очень существенны при сульфировании олеумом, когда собственно химическая реакция протекает быстро. При сульфи-

ровании серной кислотой химическая реакция, как правило, является медленной и определяет скорость всего процесса.

Как было указано ранее, реакция сульфирования обратима; обратная реакция — это гидролиз сульфогруппы. При изучении кинетики гидролиза сульфогруппы было показано, что в реакции участвует анион сульфокислоты. Гидролиз начинается с протонирования атома углерода, связанного с сульфогруппой (схема 30). Далее сульфогруппа отщепляется в виде частицы $H_3SO_4^+$.



(30)

При сульфировании образуются также сульфоны и их сульфокислоты, количество которых увеличивается при проведении сульфирования в жестких условиях (высокая температура, высокая концентрация SO_3 и др.). Образование сульфонов происходит за счет электрофильной реакции катиона $ArSO_2^+$ с ароматическим соединением (уравнения 31, 32).

$$ArSO_3H + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons ArSO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^- \quad (31)$$

$$ArSO_2^+ + ArH \longrightarrow ArSO_2Ar + H^+ \quad (32)$$

Эффективным способом подавления образования сульфонов является добавление в реакционную массу сульфата натрия. Это приводит к увеличению содержания в серной кислоте гидросульфат-иона, что в свою очередь уменьшает содержание SO_3 (см. уравнение 9) и скорость сульфирования.

Скорость образования сульфонов определяется концентрацией катиона $ArSO_2^+$. При этом концентрация $ArSO_2^+$, как следует из уравнения (31), будет пропорциональна квадрату концентрации гидросульфат-иона, а концентрация SO_3 [см. равновесие (9)] — пропорциональна концентрации гидросульфат-иона. Таким образом, увеличение концентрации иона HSO_4^- при добавлении сульфата натрия приведет к смещению равновесия (31) влево, т. е. к уменьшению концентрации $ArSO_2^+$ и снижению относительной скорости образования сульфона.

При сульфировании триоксидом серы (см. уравнение 2) образование катиона $ArSO_2^+$ может быть обусловлено взаимодействием SO_3 с образовавшейся сульфокислотой (уравнение 33).

$$ArSO_3H + SO_3 \rightleftharpoons ArSO_2^+ + HSO_4^- \quad (33)$$

Для уменьшения образования сульфонов при сульфировании триоксидом серы в SO_2 (растворитель) предложено добавлять карбоновые кислоты или фосфорную кислоту, которые, взаимодействуя с SO_3, образуют ион HSO_4^-, подавляющий образование катиона $ArSO_2^+$.

3.2. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЦЕССА СУЛЬФИРОВАНИЯ

На практике сульфирование проводят в металлических (чаще в чугунных, иногда в стальных) аппаратах — сульфураторах. Для нагревания или охлаждения реакционной массы сульфураторы снабжены рубашками. Если реакционная масса имеет малую вязкость (например, при сульфировании жидких веществ — бензола, толуола), то сульфуратор снабжается пропеллерной мешалкой; для вязких реакционных масс используют якорные мешалки.

Порядок прибавления компонентов реакционной смеси зависит от природы исходного ароматического соединения и условий его сульфирования. При сульфировании при повышенной температуре серную кислоту добавляют к жидкому (расплавленному) исходному соединению. Если твердые вещества вводятся в реакционную массу в нерасплавленном виде (например, нафталин при сульфировании при 60 °С), то они должны быть хорошо измельчены. Количество серной кислоты, необходимой для сульфирования, рассчитывается, как указано ранее, с учетом концентрации отработанной кислоты.

Полисульфокислоты чаще всего получают ступенчатым сульфированием; сульфирующий агент прибавляют в несколько приемов, меняя его концентрацию и температуру сульфирования, т. е. создают наиболее благоприятные условия для протекания второго и третьего сульфирования. После прибавления всего количества сульфирующего агента реакционную массу перемешивают при определенной температуре.

Контроль за ходом сульфирования осуществляют отбором проб из реакционной массы и определением их растворимости в воде или в растворе карбоната натрия. Введение даже одной сульфогруппы приводит к растворимости пробы. Иногда определяют количество свободной серной кислоты в реакционной массе.

Для выделения образовавшейся сульфокислоты из реакционной массы существуют различные методы. Выбор метода зависит от свойств продукта сульфирования. Иногда свободные сульфокислоты (например, нафталин-1,5-дисульфокислота) могут быть выделены разбавлением реакционной массы холодной водой или выливанием ее на лед. Однако большей частью сульфокислоты выделяют в виде их солей, преимущественно натриевых (иногда калиевых) (уравнение 34). Соли сульфокислот, как правило, хорошо растворимы в воде, но выделяются в осадок при добавлении избытка соли того металла, который образует соль сульфокислоты (высаливание). Высаливанию подвергают как сульфомассы, разбавленные водой, так и растворы солей сульфокислот, полученные при нейтрализации сульфомассы. Для высаливания можно использовать хлорид или сульфат натрия. Хлорид натрия наиболее дешев, однако при его взаимодействии с сульфокислотой выделяется хлороводород

(уравнение 35), вызывающий коррозию аппаратуры, поэтому применение NaCl не очень желательно. Этого не наблюдается при использовании Na_2SO_4, однако он более дорог.

$$ArSO_3H + H_2SO_4 + Na_2SO_4 \longrightarrow ArSO_3Na + NaHSO_4 + H_2O + SO_2 \quad (34)$$

$$ArSO_3H + NaCl \longrightarrow ArSO_3Na + HCl \quad (35)$$

Часто для выделения сульфокислот в виде солей сульфомассу нейтрализуют, добавляя карбонат натрия, карбонат кальция, гидроксид или сульфит натрия (уравнение 36). Нейтрализация сульфитом натрия особенно удобна и выгодна в тех производствах, где получаемые соли сульфокислот затем используют в процессах щелочного плавления, например при получении фенола (через бензолсульфокислоту) и β-нафтола. В этом случае применяют сульфит натрия, который получается на стадии щелочного плавления (уравнение 37). Образующийся при выделении сульфокислоты диоксид серы используется для выделения соответствующего гидроксисоединения (уравнение 38).

$$2ArSO_3H + Na_2SO_3 \longrightarrow 2ArSO_3Na + SO_2 + H_2O \quad (36)$$

$$ArSO_3Na + 2NaOH \longrightarrow ArONa + Na_2SO_3 + H_2O \quad (37)$$

$$2ArONa + SO_2 + H_2O \longrightarrow ArOH + Na_2SO_3 \quad (38)$$

Нейтрализацию предварительно разбавленной сульфомассы водой можно осуществлять карбонатом натрия (содой). Но этот способ экономически менее выгоден и поэтому используется значительно реже. В тех случаях, когда сульфокислоты в заметных количествах не удается выделить высаливанием (например, полисульфокислоты, особенно нитрополисульфокислоты), применяют карбонат кальция (мел) или гидроксид кальция (известь). Кальциевые соли большинства сульфокислот легко растворимы, а отработанная серная кислота при этом превращается в сульфат кальция (гипс), который выпадает в осадок (уравнение 39). Карбонат кальция используют для нейтрализации чаще, чем гидроксид кальция, так как он более дешев; кроме того, при этом сульфат кальция образуется в более легко фильтрующейся форме. Нейтрализацию мелом обычно ведут при 60—65 °С. После отделения сульфата кальция фильтрацией раствор кальциевых солей сульфокислот можно упарить досуха и получить соответствующие соли. Однако чаще раствор кальциевых солей сульфокислот обрабатывают карбонатом натрия (уравнение 40), отфильтровывают выпавший карбонат кальция, полученный раствор натриевых солей сульфокислот упаривают.

$$2ArSO_3H + H_2SO_4 + 2CaCO_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (ArSO_3)_2Ca + CaSO_4 + 2H_2O + 2CO_2 \quad (39)$$

$$(ArSO_3)_2Ca + Na_2CO_3 \longrightarrow 2ArSO_3Na + CaCO_3 \quad (40)$$

Иногда до добавления карбоната кальция (или гидроксида кальция) в реакционную массу вводят сульфат натрия или

сульфит натрия в несколько меньшем количестве, чем требуется для образования натриевой соли всей сульфокислоты. Затем добавляют карбонат кальция (или гидроксид кальция) и фильтруют. Фильтрат, содержащий главным образом натриевые соли сульфокислот и небольшое количество кальциевых солей, обрабатывают карбонатом натрия. При этом кальциевые соли переходят в натриевые, а образовавшийся карбонат кальция отфильтровывают. Раствор натриевых солей сульфокислот может быть затем упарен.

Применение сульфокислот. Ароматические сульфокислоты широко используются в промышленности. Из сульфокислот могут быть получены гидрокси-, галоген- и аминозамещенные ароматические углеводороды (путем замещения сульфогруппы гидроксигруппой, атомом хлора или аминогруппой), сульфонамиды или *N*-замещенные сульфонамиды. Наличие сульфогруппы в ароматических соединениях, которые используются для синтеза красителей, придает им растворимость в воде или в растворе карбоната натрия.

Некоторые продукты сульфирования являются поверхностно-активными веществами (ПАВ) и используются в процессе крашения. Широкое применение находят смачиватель НБ (продукт взаимодействия нафталина, бутанола и серной кислоты) и диспергатор НФ (продукт взаимодействия нафталина с формальдегидом и серной кислотой). Ароматические сульфонамиды применяются в медицине, а также для синтеза красителей.

3.3. СУЛЬФИРОВАНИЕ ВАЖНЕЙШИХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Сульфирование ароматических аминов. При сульфировании первичных ароматических аминов используют эквимольные количества серной кислоты. Образующуюся первоначально при взаимодействии ароматического амина с серной кислотой соль методом запекания (180—190 °С) переводят в аминосульфокислоту, главным образом *n*-аминоаренсульфокислоту (уравнение 41).

$$ArNH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow \overset{+}{A}rNH_3\ HSO_4^- \xrightarrow[-H_2O]{180\,^\circ C} H_2NArSO_3H \qquad (41)$$

Вторую стадию процесса (запекание сульфата амина) раньше проводили при нагревании в специальных печах (иногда в вакууме) или во вращающихся барабанах с помещенными в них металлическими предметами для измельчения, а также в туннельных печах. В настоящее время используют метод запекания с применением высококипящего растворителя — смеси полихлорбензолов (т. кип. $>170\,^\circ C$) (рис. 4).

В аппарат *4* загружают из мерников *1*, *2* соответственно полихлорбензолы и анилин. К раствору анилина в смеси полихлорбензолов постепенно приливают из мерника *3* купоросное

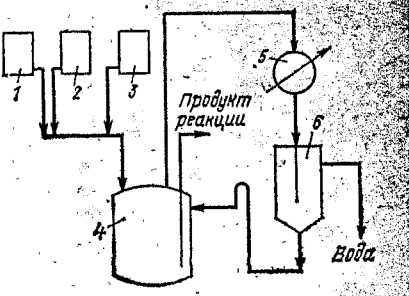
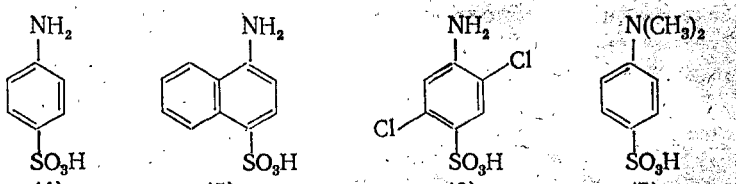


Рис. 4. Схема сульфирования анилина:
1, 2, 3 — мерники для полихлорбензолов, анилина и серной кислоты; *4* — сульфуратор; *5* — холодильник-конденсатор; *6* — отстойник-сепаратор

масло и смесь нагревают до кипения. Первоначально при нагревании примерно до 130 °С начинает отгоняться азеотропная смесь полихлорбензолов и воды, внесенной с серной кислотой и образовавшейся при перегруппировке сульфата амина. Пары воды и полихлорбензолов поступают в холодильник-конденсатор *5* для охлаждения и конденсации. Затем в сепараторе-отстойнике *6* вода отделяется, а полихлорбензолы вновь поступают в реактор. Процесс ведут при 180 °С, при кипении полихлорбензолов, которые непрерывно возвращаются в сульфуратор. После окончания сульфирования полихлорбензолы отгоняют, реакционную массу в том же аппарате обрабатывают раствором NaOH и отгоняют с водяным паром остатки полихлорбензолов и анилина. Так получают раствор натриевой соли 4-аминобензолсульфокислоты (сульфаниловой кислоты), который упаривают до кристаллизации продукта. При подкислении этого раствора можно выделить свободную сульфаниловую кислоту (4). Аналогично получают 4-аминонафталин-1-сульфокислоту (нафтионовую кислоту) (5), 4-амино-2,5-дихлорбензол-1-сульфокислоту (6), 4-диметиламинобензол-1-сульфокислоту (7).



Осуществляется и непрерывное получение сульфаниловой кислоты. В этом случае анилин и серная кислота непрерывно поступают в два последовательно расположенных реактора.

При сульфировании ароматических аминов действием 75%-ной H_2SO_4 при 185 °С происходит окисление аминов кислородом воздуха с последующим образованием бензидина (обладает канцерогенной активностью) или его замещенных.

Сульфирование бензола. Сульфирование бензола было разработано в основном для производства фенола. Полученную из бензола бензолсульфокислоту действием NaOH и последующим подкислением превращали в фенол. Однако в связи с развитием производства фенола из изопропилбензола через гидропероксид этот метод потерял свое значение. В 1970 г. за рубежом только 4,2% общего количества синтетического фенола

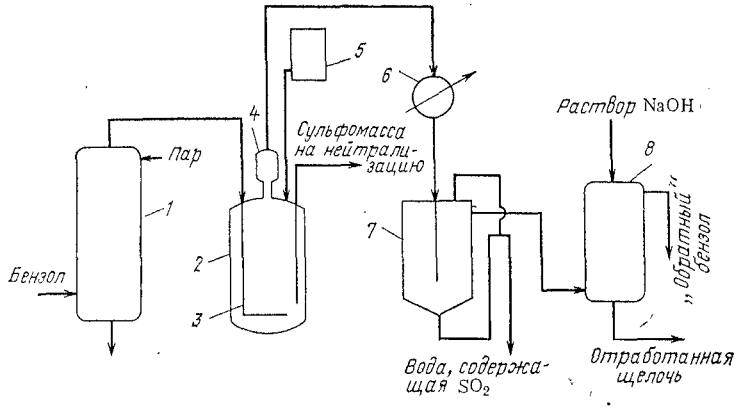


Рис. 5. Схема сульфирования бензола «в парах»:
1 — испаритель; *2* — сульфуратор; *3* — кольцевой барботер; *4* — брызгоуловитель; *5* — мерник для серной кислоты; *6* — холодильник-конденсатор; *7* — отстойник-сепаратор; *8* — колонна для нейтрализации

было произведено через бензолсульфокислоту. Однако фенол из бензолсульфокислоты все еще получают. Кроме того, бензолсульфокислота применяется и для производства других промежуточных продуктов.

Как было указано ранее, при сульфировании используют большой избыток серной кислоты. Для уменьшения расхода серной кислоты при сульфировании бензола процесс ведут при высокой температуре с одновременным удалением образующейся в реакции воды. Этот метод, получивший название «метод сульфирования в парах» (рис. 5), был разработан и внедрен в производство в 1928—1931 гг. Р. К. Эйхманом.

Бензол подают в испаритель *1*, представляющий собой «трубу в трубе». По внутренней трубе подается бензол, по наружной — пар для нагрева. В испарителе бензол нагревается, испаряется и перегревается до 150—160 °С (давление при этом 0,15—0,18 МПа). Пары бензола, взятого в большом избытке (6—8-кратном), в сульфураторе *2* барботируют с помощью кольцевого барботера *3* через слой предварительно загруженного из мерника *5* купоросного масла. Сульфуратор обогревают через рубашку паром до 150 °С. Избыток бензола уносит из аппарата воду (как образовавшуюся при сульфировании, так и внесенную с купоросным маслом), поэтому концентрация серной кислоты не снижается до значения π сульфирования. Теоретически можно использовать эквимольное количество серной кислоты, однако этому препятствует образование сульфонов. Чтобы их количество не превышало 1%, сульфирование прекращают при содержании в реакционной массе 4—5% непрореагировавшей серной кислоты. Избыток бензола с парами воды через брызгоуловитель *4* поступает в холодильник-конденсатор *6* и отстойник *7*, где при 30—35 °С отделяется вода. Бензол после нейтрализации в колонне *8* возвращается на сульфирование.

По окончании сульфирования оставшийся бензол удаляют из реакционной массы отдувкой воздухом, после чего сульфомасса, содержащая бензолсульфокислоту (88,5—91,5%), бензол-1,3-дисульфокислоту (0,4—0,6%), H_2SO_4 (3,0—3,5%), дифенилсульфон (1,0%) и бензол (0,2%), поступает на нейтрализацию. Нейтрализация проводится суспензией сульфита натрия в воде непрерывным способом в стальном футерованном кислотоупорной плиткой аппарате, после чего реакционная масса поступает в колонну для удаления выделяющегося диоксида серы (который используют для выделения фенола). После нейтрализации и удаления диоксида серы получается водный раствор, содержащий бензолсульфонат натрия (~50%), сульфат натрия (~4%), сульфоны (0,7%) и бензол-1,3-дисульфонат натрия (0,5%). Этот раствор может быть направлен для щелочного плавления и получения фенола. Если необходимо, упариванием этого раствора можно получить сухой бензолсульфонат натрия.

При сульфировании бензола «в парах» расход серной кислоты снижается в 1,8—1,9 раза по сравнению с жидкофазным сульфированием. Недостатком сульфирования «в парах» является замедление сульфирования вследствие уменьшения содержания серной кислоты в реакционной массе.

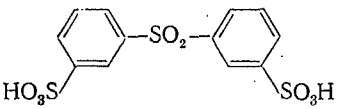
Известны и другие методы сульфирования бензола. Один из непрерывных методов состоит в том, что жидкий бензол пропускают через серную кислоту (противотоком). Образующаяся бензолсульфокислота растворима в бензоле и вымывается затем из бензольного слоя водой.

Описано сульфирование бензола до бензолсульфокислоты слабым олеумом при 190—250 °С и давлении 1—3 МПа; образование сульфонов может быть подавлено добавлением бензолсульфоната натрия. В качестве сульфирующего агента для получения бензолсульфокислоты используют также 100%-ный триоксид серы.

Жидкофазное сульфирование бензола осуществляют действием двукратного количества моногидрата в периодически действующих сульфураторах при температуре ~60 °С в начале процесса и до 105 °С в конце процесса. Реакционную массу после разбавления водой частично нейтрализуют сульфитом натрия, а затем карбонатом кальция. Раствор бензолсульфоната натрия после фильтрации упаривают досуха. Известно и двухступенчатое сульфирование бензола. Первоначально при 25—28 °С бензол сульфируют 10—12%-ным олеумом, а затем серной кислотой, остающейся в сульфомассе, сульфируют пары бензола.

Практическое значение имеет сульфирование бензола с образованием бензол-1,3-дисульфокислоты, которую используют в основном для получения 1,3-дигидроксибензола (резорцина). Введение второй сульфогруппы в бензольное кольцо протекает значительно труднее, с меньшей скоростью, чем введение первой сульфогруппы. Процесс можно вести в одну или

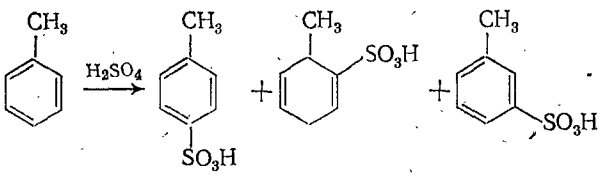
в две стадии. При одностадийном сульфировании бензола олеумом до бензол-1,3-дисульфокислоты образуется значительное количество сульфонов, поэтому обычно применяют двухстадийный процесс. Сначала при 50—80 °С бензол сульфируют моногидратом, получая моносульфокислоту. Затем сульфированием 65%-ным олеумом при 30—80 °С получают дисульфокислоту. Соли бензол-1,3-дисульфокислоты хорошо растворяются в воде, не высаливаются. Сульфомассу выливают в раствор сульфата натрия, нейтрализуют карбонатом кальция, выделившийся сульфат кальция отфильтровывают. В фильтрат загружают карбонат натрия и отделяют выпавший карбонат кальция. Раствор бензол-1,3-дисульфоната натрия упаривают досуха или до концентрации 60—70%. В качестве побочного продукта при этом образуется 3,3′-дисульфодифенилсульфон (8).



(8)

Разработан также метод одностадийного получения бензол-1,3-дисульфокислоты сульфированием бензола 65%-ным олеумом в присутствии сульфата натрия (для подавления образования сульфонов). Сульфомассу нейтрализуют карбонатом кальция.

Сульфирование толуола. Присутствие в молекуле толуола электронодонорной метильной группы, обладающей $+I$-эффектом, увеличивает электронную плотность в бензольном кольце, причем в большей степени в *орто*- и *пара*-положениях (см. разд. 2.1.2). Это приводит к более легкому сульфированию толуола (уравнение 42) по сравнению с бензолом. Так, скорость сульфирования толуола 91%-ной H_2SO_4 в 30 раз, а 79%-ной H_2SO_4 в 110 раз выше скорости сульфирования бензола в соответствующих условиях.



(42)

Изомерный состав образующихся толуолсульфокислот зависит от условий сульфирования. Так, при сульфировании толуола 82,3%-ной серной кислотой при 25 °С образуется 65,1% *п*-толуолсульфокислоты, 32% *о*-толуолсульфокислоты и 2,9% *м*-толуолсульфокислоты. При повышении концентрации сульфирующего агента до 95,3% увеличивается содержание *орто*-изомера (до 50%), а при использовании для сульфирования вместо серной кислоты SO_3 в хлороформе повышается содержание

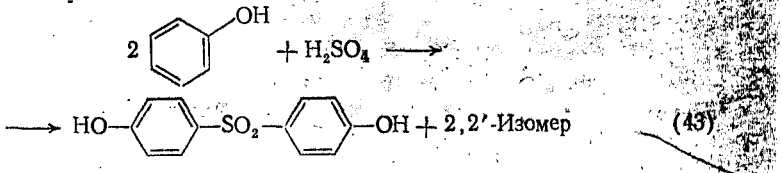
пара-изомера (до 91%). При высоких температурах соотношение образующихся толуолсульфокислот определяется термодинамическими факторами; преимущественно получается термодинамически более устойчивый *мета*-изомер. Так, при сульфировании толуола 74%-ной серной кислотой при 141 °С в образующейся равновесной смеси толуолсульфокислот содержится 59,6% *мета*-изомера, 37,2% *пара*-изомера и 3,2% *орто*-изомера. Количество *пара*-изомера увеличивается до 85%, если сульфирование вести «в парах» с одновременной отгонкой воды. Чистая *п*-толуолсульфокислота может быть получена при сульфировании толуола 98%-ной серной кислотой в присутствии гидросульфата калия.

Сульфирование толуола олеумом приводит к толуол-2,4-дисульфокислоте, которую используют для получения 4-формилбензол-1,3-дисульфокислоты (бензальдегид-2,4-дисульфокислоты) и трифенилметановых красителей.

Сульфирование фенола. Сульфирование фенола протекает легче, чем сульфирование бензола, и в более мягких условиях. Этому способствует присутствующая в молекуле фенола электронодонорная гидроксильная группа, обладающая $-I$-эффектом и сильным $+M$-эффектом. Под действием указанных эффектов в *орто*- и *пара*-положениях к гидроксигруппе повышается электронная плотность (см. разд. 2.1.2) и увеличивается скорость сульфирования.

При сульфировании фенола купоросным маслом и моногидратом образуется смесь *о*- и *п*-фенолсульфокислот. Соотношение изомеров зависит от температуры сульфирования. При 0—5 °С количество образующегося *орто*-изомера составляет 40%, при повышении температуры сульфирования до 100 °С количество *орто*-изомера уменьшается до 10% от общего количества сульфокислот.

При обработке фенола, взятого в избытке, купоросным маслом или моногидратом при температуре не выше 180 °С получают 4,4′-дигидроксидифенилсульфон (уравнение 43). В процессе реакции избыточный фенол отгоняется с выделяющейся водой и водой, внесенной с серной кислотой. После окончания реакции остаток фенола отгоняют в вакууме. 4,4′-Дигидроксидифенилсульфон используют в производстве синтетических дубителей и полимерных материалов.

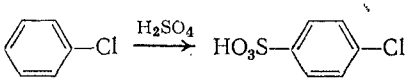


(43)

Сульфирование фенола 20%-ным олеумом приводит к 4-гидроксибензол-1,3-дисульфокислоте (фенол-2,4-дисульфокислоте),

которую раньше использовали для получения 2,4,6-тринитрофенола (пикриновой кислоты). В настоящее время этот метод получения пикриновой кислоты потерял свое значение, и объем ее производства резко сократился.

Сульфирование хлор- и нитробензолов. Введение в молекулу бензола атома хлора, обладающего сильным —*I*-эффектом и несколько меньшим +*M*-эффектом, приводит к понижению электронной плотности в бензольном кольце, причем наиболее сильно в *мета*-положении. Это приводит к тому, что сульфирование хлорбензола протекает с меньшей скоростью, чем в случае бензола. Сульфирование ведут моногидратом или олеумом при 80—100 °С. При этом образуется практически только *п*-хлорбензолсульфокислота (уравнение 44).

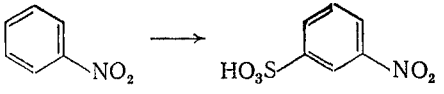


(44)

Нитробензол, а также другие нитрозамещенные (*п*-нитротолуол, *п*-нитрохлорбензол), как и следовало ожидать, сульфируются труднее, чем бензол (или соответственно толуол или хлорбензол). Наличие сильной электроноакцепторной нитрогруппы понижает электронную плотность на бензольном кольце, что уменьшает скорость электрофильного замещения. Для сульфирования нитрозамещенных используют олеум.

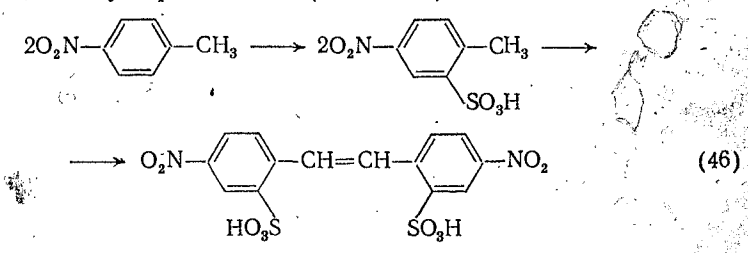
Сульфирование нитрозамещенных проводят при температурах, не превышающих 100—110 °С, при непрерывном и эффективном перемешивании. При более высоких температурах возможны процессы окисления, протекающие с выделением большого количества тепла, что может привести к взрыву. Разработанные режимы сульфирования нитробензола, *п*-нитротолуола, *п*-нитрохлорбензола предусматривают максимальное создание безопасных условий проведения процесса. Для уменьшения возможности накопления в реакционной массе непрореагировавшего и нерастворившегося в серной кислоте нитросоединения обязательным условием является загрузка нитросоединения в олеум, а не наоборот. Предусматривается возможность быстрого слива реакционной массы из сульфуратора в аварийный приемник, заполненный водой. Это необходимо, если температура в сульфураторе поднимается выше 130—150 °С.

При сульфировании нитробензола 65%-ным олеумом при 80—105 °С получают 3-нитробензолсульфокислоту (уравнение 45). Сульфомассу обрабатывают сульфатом натрия, нейтрализуют гидроксидом кальция и выделяют натриевую соль 3-нитробензолсульфокислоты. Ее применяют для получения метаниловой кислоты.



(45)

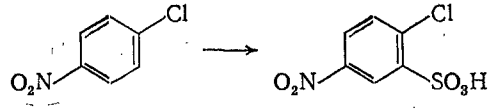
n-Нитротолуол сульфируют 25%-ным олеумом при 60 °С. После окончания реакции сульфомассу выливают в воду. При этом выделяется практически нерастворимая 4-нитротолуол-2-сульфокислота и образуется 40%-ная серная кислота. 4-Нитротолуол-2-сульфокислоту используют для получения 4,4′-динитростильбен-2,2′-дисульфокислоты (схема 46).



(46)

4-Нитротолуол-2-сульфокислота может быть получена также сульфированием 4-нитротолуола триоксидом серы. В результате этой реакции не образуется вода. Это дает возможность существенно уменьшить расход сульфирующего агента (эквимольное количество или небольшой избыток). Сульфирование осуществляют барботированием газообразного SO_3 (из баллонов или полученного при нагревании 65%-ного олеума) через раствор 4-нитротолуола в моногидрате или в слабом олеуме.

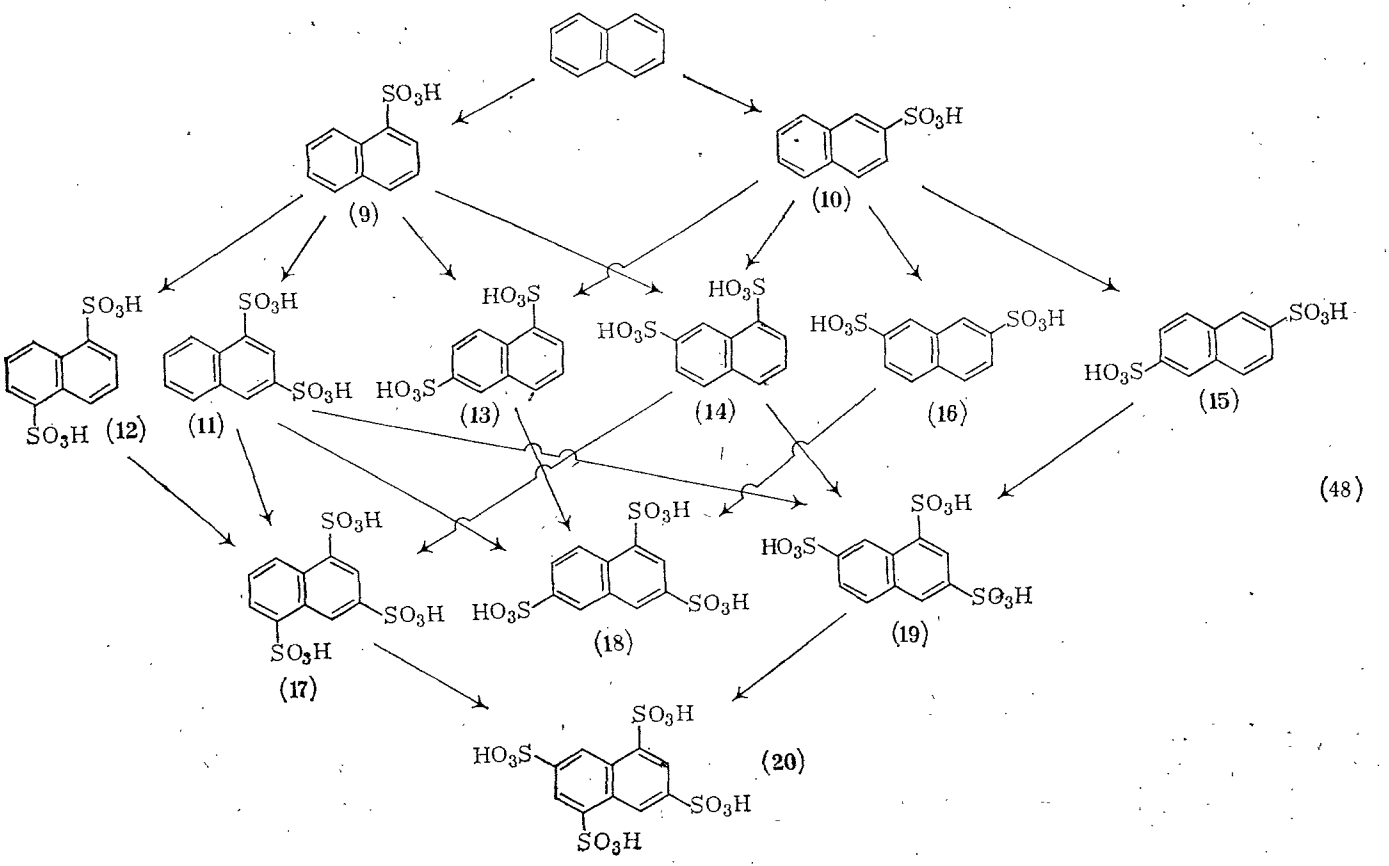
При сульфировании *n*-нитрохлорбензола образуется 5-нитро-2-хлорбензолсульфокислота (уравнение 47), которая широко применяется для получения различных замещенных дифениламина. *n*-Нитрохлорбензол растворяют при 80 °С в 20%-ном олеуме и затем сульфируют при 107—110 °С 65%-ным олеумом. По окончании реакции сульфомассу выливают в воду, охлаждают, высаливают сульфокислоту сульфатом натрия.



(47)

Сульфирование анилина и его некоторых замещенных (см. разд. 3.3) осуществляют действием эквимольных количеств серной кислоты.

Сульфирование нафталина. При сульфировании нафталина образуется как нафталин-1-сульфокислота (**9**), так и нафталин-2-сульфокислота (**10**). Как было указано ранее, для нафталина теоретически возможно существование десяти дисульфокислот. Однако при сульфировании образуются не все теоретически возможные изомеры. При сульфировании нафталина размещение сульфогрупп в молекуле подчиняется правилу Армстронга — Винна, согласно которому не образуются сульфокислоты, в которых сульфогруппы расположены в *орто-*, *пара-* и *пери*-положениях друг к другу. В соответствии с этим возможно обра-



(48)

зование шести изомерных нафталиндисульфокислот (1,3-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 2,6- и 2,7-) (11)—(16), трех нафталинтрисульфокислот (1,3,5-, 1,3,6- и 1,3,7-) (17)—(19) и 1,3,5,7-нафталинтетрасульфокислоты (20) (схема 48).

В α-положение нафталина сульфогруппа вводится обычно при сульфировании с применением более концентрированного сульфирующего реагента при более низкой температуре и меньшей продолжительности реакции, чем при введении сульфогруппы в β-положение. В этих условиях α-сульфогруппа более устойчива к гидролизу.

Нафталин-1-сульфокислоту (9) получают сульфированием нафталина моногидратом при 60 °С. При этом образуется до 15% 2-изомера. Продукт реакции может быть выделен в виде натриевой соли разбавлением сульфомассы водой, нейтрализацией гидроксидом кальция и затем карбонатом натрия. Однако в большинстве случаев нафталин-1-сульфокислоту не выделяют, а реакционную массу направляют на дальнейшее нитрование.

Сульфирование нафталина до нафталин-2-сульфокислоты имеет большое практическое значение, так как используется при получении одного из многотоннажных продуктов анилинокрасочной промышленности — 2-гидроксинафталина (нафтола-2, β-нафтола). Сульфирование ведут при 160—165 °С с использованием купоросного масла (рис. 6).

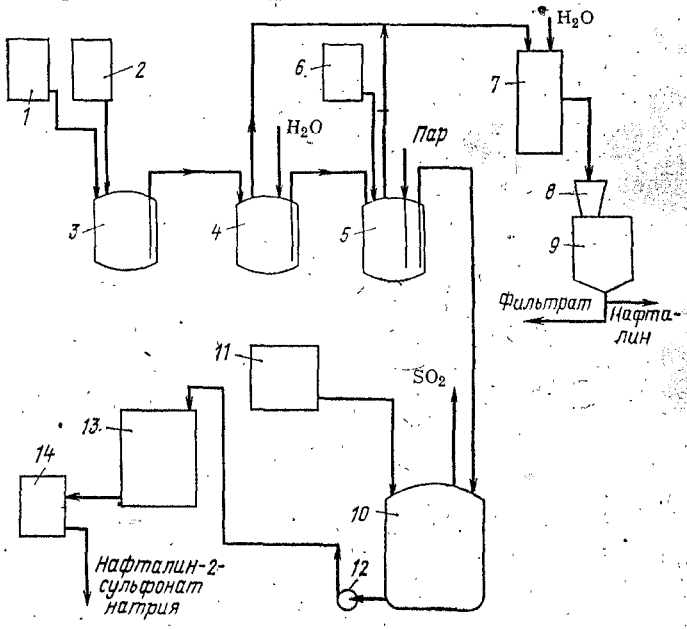


Рис. 6. Схема сульфирования нафталина:

1, 2 — мерники для серной кислоты и ~~анилина~~ нафталина; *3* — сульфуратор; *4* — аппарат для гидролиза; *5* — аппарат для удаления непрореагировавшего нафталина; *6* — мерник для сульфата натрия; *7* — конденсатор-отстойник; *8* — бункер; *9* — отстойник-плавитель; *10* — аппарат для нейтрализации; *11* — мерник для сульфита натрия; *12* — насос; *13* — кристаллизатор; *14* — фильтрующее устройство

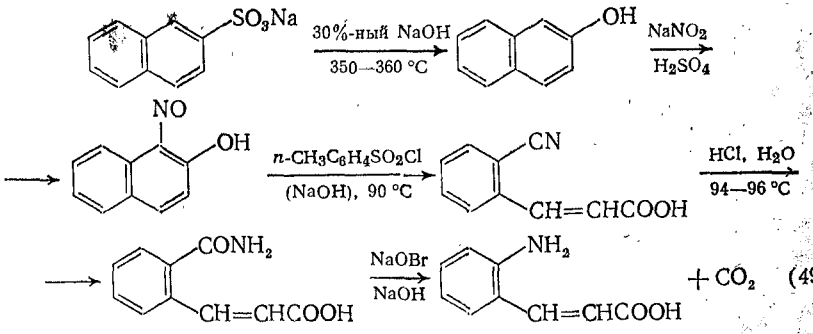
В чугунный сульфуратор *3* из обогреваемого мерника *2* загружают расплавленный нафталин, а затем из мерника *1* — 96%-ную серную кислоту и нагревают до 160—165 °С. Затем давлением воздуха реакционную массу передают в аппарат *4*, добавляют воду и перемешивают при 140—150 °С. При этом гидролизуется побочно образующаяся нафталин-1-сульфокислота (~15%). После этого сульфомасса, содержащая около 65% нафталин-2-сульфокислоты, 8,5% серной кислоты, 2% нафталин-1-сульфокислоты и около 9% нафталина (непрореагировавшего и образовавшегося в результате гидролиза 1-изомера), поступает в аппарат *5*, в который предварительно загружают из мерника *6* сульфат натрия и пропускают водяной пар. В этом аппарате заканчивается гидролиз нафталин-1-сульфокислоты, а образовавшийся нафталин отгоняется с водяным паром. Смесь паров воды и нафталина из аппаратов *4* и *5* направляется в конденсаторы-отстойники *7*, орошаемые водой, температура в которых поддерживается не выше 40 °С. Нафталин отделяется от воды и направляется через бункер *8* в отстойник-плавитель *9*, а затем в сборник обратного нафталина. Сульфомасса, освобожденная от нафталина и нафталин-1-сульфокислоты, из аппарата *5* поступает в аппарат *10*, где нейтрализуется 15%-ным раствором сульфита натрия. Раствор сульфита натрия, нагретый до 90 °С, добавляют из мерника *11*. (Выделяющийся диоксид серы используют в дальнейшем в процессе получения β-нафтола для подкисления раствора нафтолята.) По окончании нейтрализации массу передают в кристаллизатор *13*, где при 30 °С кристаллизуется нафталин-2-сульфонат натрия («бета-соль»). Выделившийся сульфонат натрия отфильтровывают на барабанном вакуум-фильтре или на центрифуге *14* и направляют на щелочное плавление (влажность соли 15—20%).

Образующаяся при сульфировании нафталин-2-сульфокислота (**10**) может без гидролиза и выделения подвергаться дальнейшим превращениям (сульфированию с образованием ди- и трисульфокислот, нитрованию).

Следует отметить, что скорость сульфирования в α- и β-положения изменяется в зависимости от концентрации серной кислоты и температуры реакции. Так, при 25 °С отношение констант скоростей сульфирования в α- и β-положения $k_1 : k_2$ меняется от 5,9 : 1 (в 75%-ной H_2SO_4) до 4,1 : 1 (в 95%-ной H_2SO_4). При повышении температуры это соотношение уменьшается. Так, при сульфировании в 95,2%-ной серной кислоте при 0,5 °С $k_1 : k_2 = 5{,}2 : 1$, а при 70 °С оно равно 3,3 : 1.

При нагревании в серной кислоте нафталин-1-сульфокислота изомеризуется в нафталин-2-сульфокислоту. Механизм этой изомеризации долгое время не был установлен. В 50-е годы нашего столетия Н. Н. Ворожцов и В. А. Коптюг, изучая изомеризацию нафталин-1-сульфокислоты с помощью меченых атомов, показали, что она протекает в основном по межмолекулярному механизму с промежуточным образованием нафталина.

Изомеризацию [1-C^{14}]нафталин-1-сульфокислоты проводили в 100%-ной серной кислоте при 160 °С и определяли положение меченого атома углерода в продукте изомеризации — нафталин-2-сульфокислоте (схема 49). С этой целью нафталин-2-сульфокислоту сплавлением со щелочью превращали в 2-гидроксинафталин, который затем нитрозировали и образовавшийся 2-гидрокси-1-нитрозонафталин превращали последовательно в *о*-цианокоричную и *о*-карбамоилкоричную кислоты. Из *о*-карбамоилкоричной кислоты удаляли диоксид углерода и определяли соотношение радиоактивностей *о*-карбамоилкоричной кислоты и выделившегося CO_2.



(49)

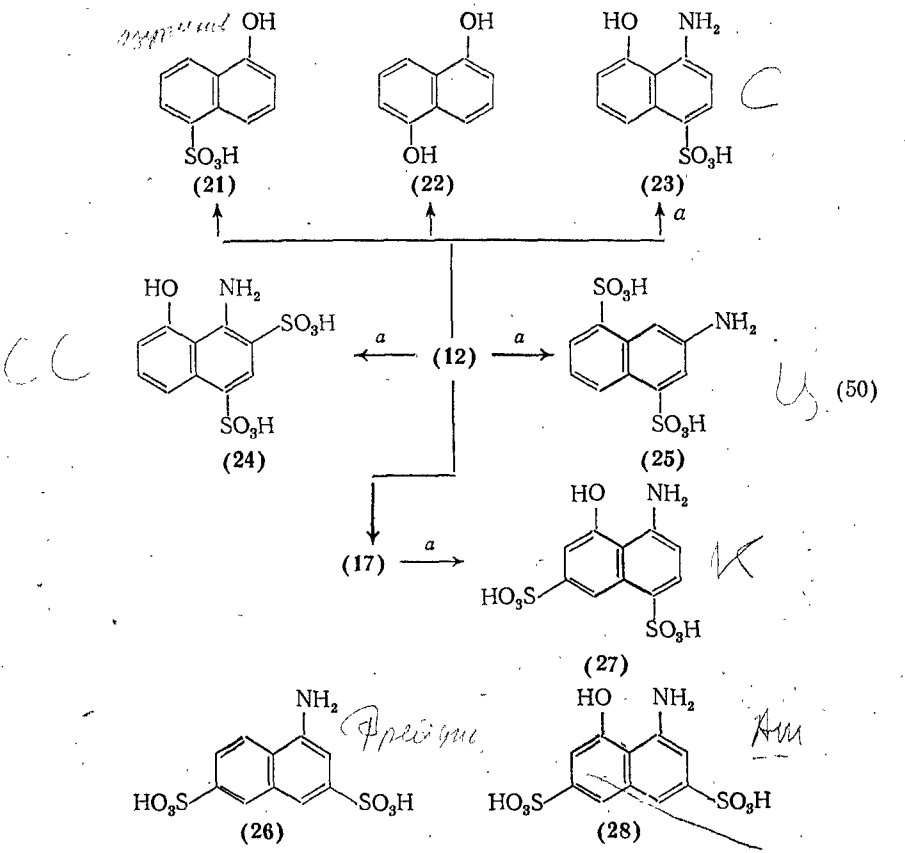
В случае протекания внутримолекулярной изомеризации нафталин-1-сульфокислоты образующаяся нафталин-2-сульфокислота содержала бы метку в положении 1, и при проведении перечисленных выше превращений все количество меченого углерода выделялось бы в виде диоксида углерода. Иными словами, соотношение радиоактивностей *о*-карбамоилкоричной кислоты и CO_2 было бы 1 : 1. Однако экспериментально найденное соотношение радиоактивностей составило 1 : 0,25. Это указывает на межмолекулярный характер изомеризации нафталин-1-сульфокислоты с промежуточным образованием нафталина, меченного в α-положении, из которого далее образуется смесь меченых нафталин-2-сульфокислот с меткой в положениях 1, 4, 5, 8. Каждая из образовавшихся меченых нафталин-2-сульфокислот затем превращалась по приведенной выше схеме. Однако радиоактивный диоксид углерода выделяла только *о*-карбамоилкоричная кислота с меткой в карбамоильной группе, образовавшаяся из нафталин-2-сульфокислоты с меткой в положении 1.

Некоторые нафталиндисульфокислоты, например 1,5- и 2,7-дисульфокислоты, могут быть получены одностадийным сульфированием нафталина. Так, при сульфировании нафталина олеумом при 35—55 °С в основном образуется нафталин-1,5-дисульфокислота (**12**) с примесью 1,6-изомера (**13**). Нафталин-1,5-дисульфокислота может быть выделена в виде свободной кислоты при охлаждении сульфомассы до 10 °С и разбавлении водой. Чаще ее выделяют в виде натриевой соли при действии

сульфата натрия; при этом примесь нафталин-1,6-дисульфокислоты остается в фильтрате.

Нафталин-1,5-дисульфокислоту используют для получения 5-гидроксинафталин-1-сульфокислоты (азуриновой кислоты) (21), 1,5-дигидроксинафталина (22). Нафталин-1,5-дисульфокислота может быть также исходным продуктом для получения 4-амино-5-гидроксинафталин-1-сульфокислоты (С-кислоты, Чикаго-С-кислоты) (23), 4-амино-5-гидроксинафталин-1,3-дисульфокислоты (СС-кислоты, Чикаго-СС-кислоты) (24), 3-аминонафталин-1,5-дисульфокислоты (амино-Ц-кислоты) (25) (схема 50).

При сульфировании нафталина моногидратом при 170—180 °С получают в основном нафталин-2,7-дисульфокислоту (16) с примесью 2,6-изомера (15). Образующиеся нафталиндисульфокислоты выделяют в виде динатриевых солей, которые затем разделяют. Первоначально при 90 °С в растворе NaCl выпадает в осадок нафталин-2,6-дисульфонат натрия. В фильтрате оста-



[a] Превращения (12) ⟶ (23), (12) ⟶ (24), (12) ⟶ (25) и (17) ⟶ (27) осуществляют в несколько стадий.

ется 2,7-изомер, откуда его и выделяют. Из нафталин-2,7-дисульфокислоты может быть получена 4-аминонафталин-2,7-дисульфокислота (кислота Фрейнда) (26).

Нафталин-1,3,5-трисульфокислоту (17) получают сульфированием нафталин-1,5-дисульфокислоты олеумом при 90 °С. Нафталин-1,3,5-трисульфокислоту без выделения направляют на нитрование, последующее восстановление и щелочное плавление для получения 4-амино-5-гидроксинафталин-1,7-дисульфокислоты (К-кислоты) (27) (см. схему 50).

Для получения нафталин-1,3,6-трисульфокислоты (18) первоначально сульфируют нафталин моногидратом при 145 °С. Образовавшуюся нафталин-2-сульфокислоту (10) при дальнейшем сульфировании олеумом сначала при 80 °С, затем при 160 °С превращают в нафталин-1,3,6-трисульфокислоту, которую не выделяют, а направляют, так же как и нафталин-1,3,5-трисульфокислоту, на дальнейшее нитрование, восстановление и щелочное плавление. В результате получают 4-амино-5-гидроксинафталин-2,7-дисульфокислоту (Аш-кислоту) (28) — важный промежуточный продукт в синтезе азокрасителей.

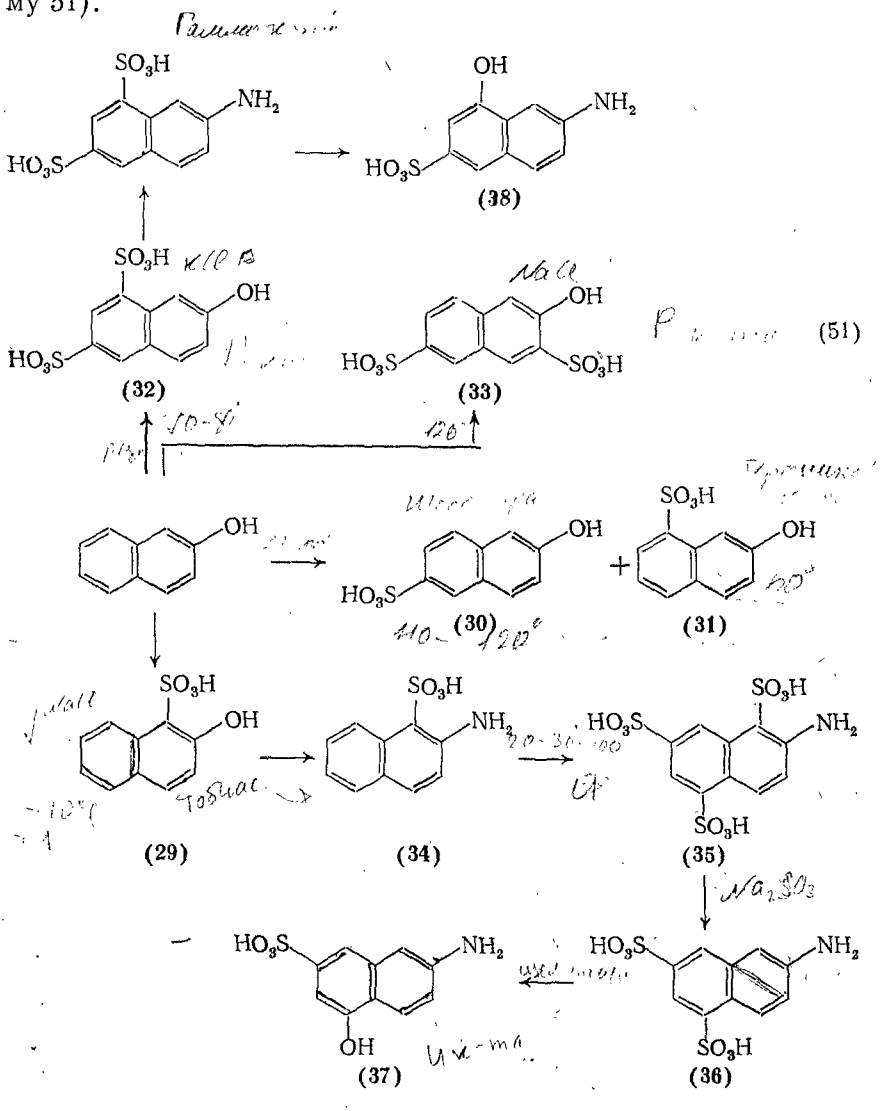
Сульфирование β-нафтола. При сульфировании β-нафтола могут быть получены как моно-, так и дисульфокислоты, широко применяемые в анилинокрасочной промышленности. Таким путем получают 2-гидроксинафталин-1-сульфокислоту (гидроксикислоту Тобиаса) (29), 6-гидроксинафталин-2-сульфокислоту (кислоту Шеффера) (30), 7-гидроксинафталин-1-сульфокислоту (кроцеиновую кислоту) (31), 7-гидроксинафталин-1,3-дисульфокислоту (Г-кислоту), (32), 3-гидроксинафталин-2,7-дисульфокислоту (Р-кислоту) (33) и др. (схема 51).

Гидроксигруппа, являясь электронодонорным заместителем, активирует электрофильное замещение в положение 1. В соответствии с этим при сульфировании β-нафтола с наибольшей скоростью образуется 2-гидроксинафталин-1-сульфокислота, однако сульфогруппа в этой кислоте чрезвычайно подвижна и очень легко гидролизуется.

Изучение сульфирования β-нафтола (влияние концентрации и избытка сульфирующего агента, температуры и продолжительности сульфирования) позволило выбрать соответствующие условия с целью получения определенного продукта.

Для получения 2-гидроксинафталин-1-сульфокислоты (29) сульфирование ведут моногидратом при пониженной температуре (—10— +1 °С). Продукт реакции выделяют в виде натриевой соли, используя для этой цели NaCl. В полученном продукте реакции должен отсутствовать исходный β-нафтол, так как при последующем аминировании с целью получения 2-аминонафталин-1-сульфокислоты (кислоты Тобиаса) (34) примесь β-нафтола будет превращаться в канцерогенный 2-аминонафталин (β-нафтиламин). Реакции получения 2-гидроксинафталин-1-сульфокислоты (29), а затем 2-аминонафталин-1-сульфокислоты (34) являются стадиями в процессе синтеза 7-амино-4-гидр-

оксинафталин-2-сульфокислоты (И-кислоты) (37) (см. схему 51).



(51)

Сульфирование 2-аминонафталин-1-сульфокислоты (34) олеумом сначала при 20—30 °С, а затем при 100 °С приводит к 6-аминонафталин-1,3,5-трисульфокислоте (35). Охлажденную до 75 °С реакционную массу передают в аппарат, в который предварительно загружен раствор сульфата натрия. При нагревании реакционной массы сульфогруппа в положении 1 гидролизуется, а при охлаждении и кристаллизации выделяется мононатриевая соль 6-аминонафталин-1,3-дисульфокислоты (36).

В процессе щелочного плавления эта соль превращается в важный промежуточный продукт — 7-амино-4-гидроксинафталин-2-сульфокислоту.

При сульфировании β-нафтола при 90—100 °С купоросным маслом или моногидратом в основном образуется 6-гидроксинафталин-2-сульфокислота (**30**) и в качестве побочного продукта — 7-гидроксинафталин-1-сульфокислота (**31**). При 60 °С основным продуктом является 7-гидроксинафталин-1-сульфокислота. Практически более важной является кислота Шеффера (**30**), поэтому для ее получения сульфирование β-нафтола ведут в несколько более жестких условиях — при повышенной температуре (110—120 °С), способствующей почти полному гидролизу кроцеиновой кислоты. Образующаяся в этих условиях в качестве побочного продукта сульфирования 3-гидроксинафталин-2,7-дисульфокислота (**33**) отделяется довольно легко.

Сульфирование β-нафтола слабым олеумом при 70—80 °С приводит к смеси 7-гидроксинафталин-1,3-дисульфокислоты (**32**) и 3-гидроксинафталин-2,7-дисульфокислоты (**33**). Для разделения этих кислот используют различную растворимость их калиевых и натриевых солей. Сульфомассу при 85 °С выливают в воду и добавляют сначала суспензию KCl в его насыщенном растворе. При охлаждении выкристаллизовывается дикалиевая соль Г-кислоты (Г-соль), которую отфильтровывают (выход 60—63% от теоретического). Затем в фильтрат добавляют NaCl и выделяют динатриевую соль Р-кислоты (Р-соль) (выход 12—14%, считая на исходный β-нафтол).

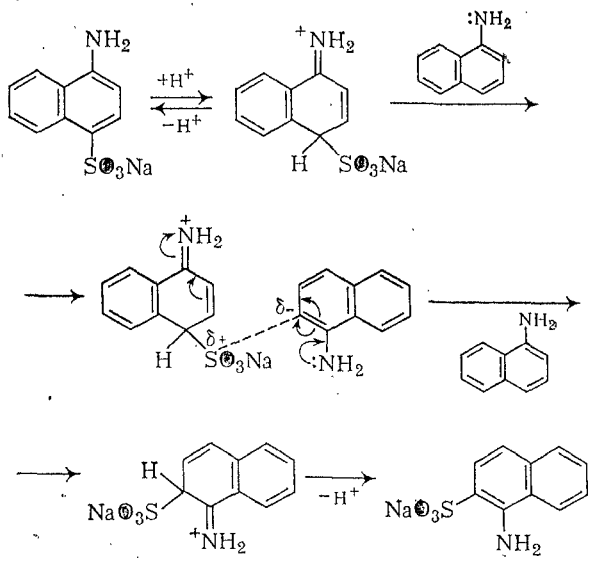
Если β-нафтол сульфировать моногидратом или 10%-ным олеумом при 120—125 °С в присутствии сульфата натрия в течение длительного времени, то практически образуется только Р-кислота (**33**). Сульфомассу разбавляют и из нее хлоридом натрия высаливают Р-соль (выход 84—85%).

Из Г-соли при последующем аминировании и щелочном плавлении получают 6-амино-4-гидроксинафталин-2-сульфокислоту (Гамма-кислоту) (**38**) (см. схему 51), используемую в синтезе красителей.

Таким образом, из β-нафтола путем сульфирования до 2-гидроксинафталин-1-сульфокислоты или 7-гидроксинафталин-1,3-дисульфокислоты и дальнейших превращений можно раздельно получать И- и Гамма-кислоты. Раньше указанные кислоты получали сульфированием канцерогенного β-нафтиламина, в ходе которого образуется смесь 7- и 6-аминонафталин-1,3-дисульфокислот, и последующим щелочным плавлением.

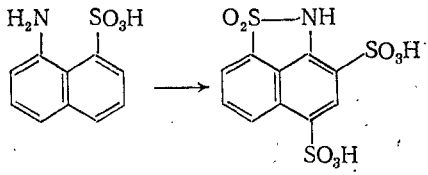
Сульфирование α-нафтиламина с образованием 4-аминонафталин-1-сульфокислоты (нафтионовой кислоты) было рассмотрено при сульфировании ароматических аминов (см. разд. 3.3). 4-Аминонафталин-1-сульфокислота при нагревании превращается в 1-аминонафталин-2-сульфокислоту. Термическая изомеризация должна протекать по другому механизму, чем изомеризация сульфокислот в среде серной кислоты (см. разд. 3.3).

Термическая изомеризация 4-аминонафталин-1-сульфокислоты была изучена с применением метода меченых атомов. Было показано, что эта перегруппировка происходит в присутствии сульфата натрия, содержащего меченую серу, $Na^{35}SO_4$. Однако в продукте изомеризации меченый атом серы не обнаружен. Это указывало на то, что в процессе изомеризации серная кислота не выделяется, и ни она, ни ее кислая соль не являются промежуточными продуктами изомеризации. На основании полученных данных был сделан вывод, что термическая изомеризация 4-аминонафталин-1-сульфокислоты протекает без обмена с внешним сульфатом по межмолекулярному механизму (схема 52).



(52)

Сульфированию подвергают и ароматические аминосульфокислоты. Так, при сульфировании олеумом 8-аминонафталин-1-сульфокислоты (аминоперикислоты) получают 1,8-нафталинсультам-5,7-дисульфокислоту, которая после щелочного плавления превращается в 4-амино-5-гидроксинафталин-1,3-дисульфокислоту (**24**) (схема 53).



(53)

Сульфирование антрахинона. Наличие в молекуле антрахинона электроноакцепторных карбонильных групп затрудняет реакции электрофильного замещения. Значение π сульфирова-

ния для антрахинона равно примерно 82. Это означает, что сульфирование необходимо осуществлять при высокой температуре с использованием олеума. Введение сульфогруппы в одно из бензольных колец практически не влияет на реакционную способность другого бензольного кольца, поэтому получить антрахинонмоносульфокислоту довольно сложно: сразу образуются дисульфокислоты. При сульфировании антрахинона обычно образуются лишь дисульфокислоты, поэтому число сульфокислот антрахинона невелико.

При сульфировании антрахинона олеумом сульфогруппы вступают только в β-положение, однако нагревание антрахинона с олеумом с добавкой незначительных количеств ртути приводит к α-сульфокислотам.

Для введения только одной сульфогруппы в молекулу антрахинона сульфирование прекращают в тот момент, когда прореагировало около 50% исходного антрахинона, и скорость образования дисульфокислот относительно невелика. После разбавления сульфомассы водой непрореагировавший антрахинон отфильтровывают и возвращают в процесс.

Для получения 1-антрахинонсульфокислоты антрахинон растворяют в 25%-ном олеуме, затем сульфируют 65%-ным олеумом в присутствии оксида ртути(II) (~0,5—2%) при 130—135 °С. Когда сульфирование прошло примерно наполовину, сульфомассу разбавляют водой, отфильтровывают не вступивший в реакцию антрахинон («обратный антрахинон»). Добавлением сульфата натрия к фильтрату и промывным водам выделяют натриевую соль антрахинон-1-сульфокислоты. Антрахинон-1-сульфокислота может быть выделена в виде калиевой соли при добавлении хлорида калия. Образующиеся побочно 1,5- и 1,8-дисульфокислоты остаются в фильтрате.

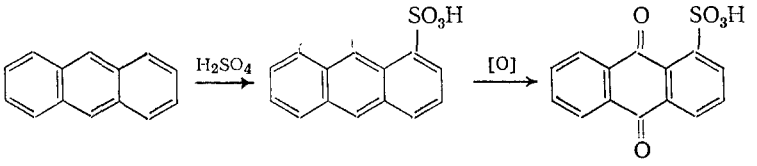
Для получения антрахинон-2-сульфокислоты антрахинон сульфируют олеумом при 120—145 °С в отсутствие солей ртути, но с добавлением NaCl. Антрахинон-2-сульфокислоту выделяют в виде натриевой соли («серебристой соли»). Раньше эту кислоту использовали для синтеза ализарина (1,2-дигидроксиантрахинона), однако в настоящее время ализарин получают из 2-хлорантрахинона.

При исчерпывающем сульфировании антрахинона 65%-ным олеумом при 120—125 °С в присутствии ртути образуется смесь антрахинон-1,5- и -1,8-дисульфокислот. При разбавлении сульфомассы серной кислотой и охлаждении до 45—50 °С выделяется свободная антрахинон-1,5-дисульфокислота, которую отфильтровывают и переводят в динатриевую соль. Из фильтрата после разбавления его водой и добавления насыщенного раствора KCl выделяют дикалиевую соль антрахинон-1,8-дисульфокислоты. Если сульфирование антрахинона проводить сначала в отсутствие ртути, а затем с добавлением бо́льших, чем обычно, количеств ртути (3—4%), при 130—200 °С можно получить 1,3,5,7- и 1,3,6,8-антрахинонтетрасульфокислоты.

Сульфогруппа в молекуле антрахинона достаточно подвижна, что позволяет получать из антрахинонсульфокислот не только соответствующие гидроксизамещенные, но и амино-, и хлорантрахиноны.

Сульфирование антрацена. При сульфировании антрахинона для введения сульфогруппы в α-положение используют ртуть и ее соединения, что приводит к загрязнению сточных вод соединениями ртути. В то же время некоторая часть солей ртути остается в продукте сульфирования и затем сохраняется в продуктах превращения антрахинонсульфокислот. Удаление солей ртути из этих соединений затруднено.

В отсутствие ртути антрахинон-1-сульфокислоту можно получать сульфированием антрацена и последующим окислением продукта сульфирования (схема 54). Известно, что в молекуле антрацена наиболее активными положениями в реакциях электрофильного замещения являются *мезо*-положения (положения 9, 10). Однако для сульфирования антрацена характерно вступление сульфогруппы в положения 1 и 2.



(54)

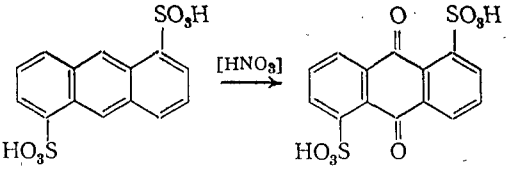
Сульфирование антрацена проводят 100%-ной серной кислотой или хлорсульфоновой кислотой в уксусной кислоте при 50 °С. При этом наряду с антрацен-1-сульфокислотой образуется антрацен-2-сульфокислота и незначительные количества дисульфокислот. Антрацен-1-сульфокислоту выделяют в виде натриевой соли или непосредственно без выделения окисляют в антрахинон-1-сульфокислоту. Для окисления антраценсульфокислот применяют азотную кислоту (70—100%-ную) при нагревании или трихлоксохлорат натрия.

Аналогично могут быть получены антрахинон-1,5- и -1,8-дисульфокислоты. Однако следует отметить, что антрацен-1,5-дисульфокислота окисляется азотной кислотой до антрахинон-1,5-дисульфокислоты, тогда как антрацен-1,8-дисульфокислота в этих условиях окисляется только до 10-гидроксиантрон-4,5-дисульфокислоты, которая только после дополнительного окисления гипохлоритом (оксахлоратом) натрия в щелочной среде превращается в антрахинон-1,8-дисульфокислоту (схемы 55, 56).

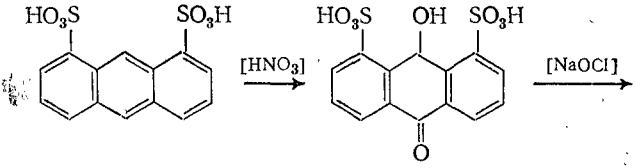
Разделение образующихся изомерных дисульфокислот возможно и на стадии антрацендисульфокислот. Так, антрацен-1,5-дисульфокислоту выделяют в виде магниевой соли и отфильтровывают. Из фильтрата окислением получают антрахинон-1,8-дисульфокислоту, которую выделяют в виде натриевой соли.

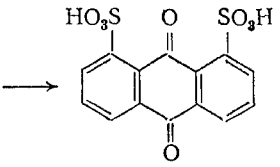
Сульфирование хлорсульфоновой кислотой. Одним из сульфирующих агентов является хлорсульфоновая кислота

$ClSO_3H$. С ее помощью можно получать сульфокислоты или их хлорангидриды (сульфонилхлориды). Если используют эквимольное количество $ClSO_3H$, то реакция останавливается на стадии образования сульфокислоты. При избытке хлорсульфо-



(55)





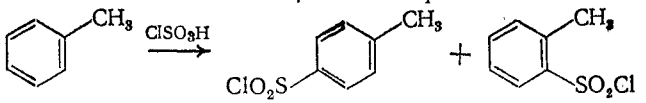
(56)

новой кислоты реакция продолжается далее и в основном получается сульфонилхлорид (уравнение 57).

$$ArH \xrightarrow[-HCl]{ClSO_3H} ArSO_3H \overset{ClSO_3H}{\rightleftharpoons} ArSO_2Cl + H_2SO_4 \qquad (57)$$

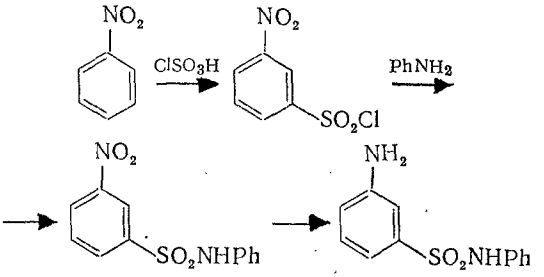
Хлорсульфоновую кислоту в основном применяют для получения сульфонилхлоридов. Для этого обычно используют избыток $ClSO_3H$ (4—5 моль $ClSO_3H$ на 1 моль ароматического соединения), так как эта реакция обратима. Реакцию ведут при температурах не выше 100 °С. Образующиеся сульфонилхлориды выделяют обычно выливанием реакционной массы на лед (или воду) с последующим отделением осадка (если продукт твердый) или маслянистого слоя (если продукт жидкий).

При взаимодействии хлорсульфоновой кислоты с толуолом в зависимости от условий реакции (температура, присутствие или отсутствие хлорида натрия) можно получать *п*- или *о*-толуолсульфонилхлориды (схема 58) в различном соотношении. Так, в присутствии NaCl при 10—25 °С образуется в основном *п*-толуолсульфонилхлорид (81,7%), и небольшое количество *орто*-изомера (3,8%); в отсутствие NaCl при 0—5 °С образуется смесь, содержащая 38% *пара*-изомера и 31,5% *орто*-изомера. *пара*-Изомер выделяют вымораживанием (кристаллизацией), а из жидкой части отгоняют *орто*-изомер.



(58)

При действии хлорсульфоновой кислоты на нитробензол образуется 3-нитробензолсульфонилхлорид, из которого затем получают 3-аминобензолсульфонанилид (схема 59).



(59)

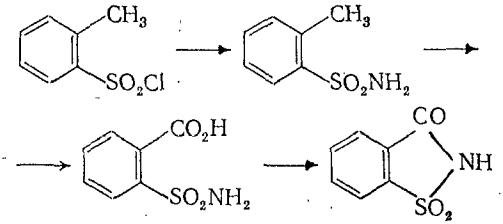
Сульфонилхлориды используют для получения сульфонамидов (уравнения 60—62) и других соединений, содержащих серу (тиофенолов, сульфиновых кислот) (уравнение 63). *о*-Толуолсульфонилхлорид используют для получения сахарина (схема 64).

$$ArSO_2Cl + 2NH_3 \longrightarrow ArSO_2NH_2 + NH_4Cl \quad (60)$$

$$ArSO_2Cl + 2RNH_2 \longrightarrow ArSO_2NHR + RNH_3Cl \quad (61)$$

$$ArSO_2Cl + 2Ar'NH_2 \longrightarrow ArSO_2NHAr' + Ar'NH_3Cl \quad (62)$$

$$ArSO_2H \longleftarrow ArSO_2Cl \longrightarrow ArSH \quad (63)$$



(64)

Ароматические сульфонилхлориды используют для получения фармацевтических препаратов (например, стрептоцида, сульфадимезина, норсульфазола и др.), а также в синтезе красителей.

3.4. КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА СУЛЬФИРОВАНИЯ И АНАЛИЗ СУЛЬФОКИСЛОТ

Контроль процесса сульфирования заключается в определении конца реакции, содержания образующихся сульфокислот и сульфонов, концентрации серной кислоты. Конец сульфирования в производстве определяют по полной растворимости сульфомассы в воде, по исчезновению специфического запаха сульфируемого соединения (нитробензола, *п*-нитротолуола, *п*-нитрохлорбензола), по концентрации свободной серной кислоты.

Общее содержание образовавшихся сульфокислот в реакционной смеси можно определить довольно просто. Для этого тит-

рованием определяют общее содержание кислот (сульфокислот и серной кислоты). Затем осадив, например, серную кислоту в виде сульфата бария, определяют ее количество. По разности между общим содержанием кислот и количеством серной кислоты можно определить содержание сульфокислот. Однако установить природу сульфокислот в смеси, соотношение образовавшихся изомеров довольно сложно, и общего метода не существует.

В ряде случаев для определения состава смесей сульфокислот используют способность ароматических сульфокислот образовывать соли с аминами (уравнение 65) и различную растворимость этих солей. Так, например, при анализе смеси нафталин-1- и -2-сульфокислот нафталин-2-сульфокислоту осаждают в виде соли с фенилгидразином. Нафталин-1-сульфокислота (после удаления нафталин-2-сульфокислоты и примеси дисульфокислот) может быть осаждена в виде соли с *м*-нитроанилином.

$$ArSO_3H + RNH_2 \longrightarrow ArSO_3^- \overset{+}{R}NH_3 \qquad (65)$$

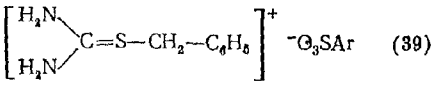
Для идентификации и количественного определения амино- и гидроксизамещенных сульфокислот используют реакции диазотирования и азосочетания.

В последнее время для качественного и количественного определения ароматических сульфокислот широкое распространение получили различные физико-химические методы. Так, для качественного и количественного определения аминосульфокислот и гидроксисульфокислот используют различные методы хроматографии (бумажная, тонкослойная). Широкое распространение получил метод бумажной хроматографии. Уже по значению R_f для того или иного соединения можно судить о числе сульфогрупп: с увеличением числа сульфогрупп R_f уменьшается. Удобным методом идентификации и количественного определения сульфокислот являются методы УФ- и ИК-спектроскопии, иногда в сочетании с хроматографическими методами. Сульфокислоты, а также побочно образующиеся при сульфировании сульфоны могут быть определены с помощью полярографии. Методом потенциометрического титрования с использованием аминов и четвертичных аммониевых солей можно определить число сульфогрупп в соединении. Для анализа сульфокислот может быть использован также и метод спектроскопии ПМР.

Ароматические сульфокислоты — это очень сильные кислоты, они могут выделять свободные кислоты из таких солей, как NaCl, Na_2SO_4 и др. Как правило, сульфокислоты не имеют температур плавления.

Для идентификации сульфокислот часто используют их соли с органическими основаниями (аминами), которые характеризуются четкими температурами плавления. Для идентификации очень удобны кристаллические соли *S*-бензилтиурония (39), ко-

торые получают взаимодействием ароматических сульфокислот с *S*-бензилтиуронийхлоридом.



(39)

Для идентификации ароматических сульфокислот могут быть использованы их производные — сульфонилхлориды и сульфонамиды.

3.5. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ПРОЦЕССОВ СУЛЬФИРОВАНИЯ

Вопросы техники безопасности, охраны труда при проведении сульфирования ароматических соединений требуют особого внимания. Многие исходные соединения, подвергаемые сульфированию (бензол, толуол, хлорбензол, нафталин и др.), являются токсичными, взрыво- и пожароопасными соединениями. Используемые агенты сульфирования (серная кислота, олеум, хлорсульфоновая кислота) при попадании на кожу вызывают сильные ожоги. Выделяющиеся в процессе сульфирования оксиды серы (SO_2 и SO_3) раздражают слизистые оболочки.

Производственные помещения должны быть оборудованы в соответствии с противопожарными нормами специальным электрооборудованием во взрывобезопасном исполнении, средствами пожаротушения и т. д. Для предотвращения соприкосновения работающих с вредными веществами необходимы полная герметизация аппаратуры, механизация и автоматизация производственных процессов. В рабочих помещениях не должно быть открытых люков, пробоотборников. Для отбора проб следует использовать специальные герметические пробоотборники. В помещениях должна быть обеспечена хорошая вентиляция. Около сульфураторов оборудуются аварийные души. Для рабочих, занятых в отделениях сульфирования, предусматривается выдача спецодежды (куртки, брюки, а не комбинезоны) из шерстяной ткани, которая в меньшей степени разрушается при попадании кислот.

Для перекачивания опасных и агрессивных жидкостей следует использовать бессальниковые насосы (погружные и др.), изготовляемые из коррозионностойких материалов, применяют бессальниковую запорную и регулирующую арматуру, а также трубопроводы с усиленными фланцевыми соединениями и надежными зажимами прокладок.

ГЛАВА 4

НИТРОВАНИЕ И НИТРОЗИРОВАНИЕ

4.1. НИТРОВАНИЕ

Нитрование — это реакция замещения одного или нескольких атомов водорода в ароматическом ядре нитрогруппами с образованием нитросоединений. Реакция нитрования наряду с реакцией сульфирования является одной из важнейших реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду. Это один из наиболее давно известных методов в практике синтеза промежуточных продуктов. Впервые в 1834 г. Митчерлих нитрованием бензола азотной кислотой получил нитробензол.

Реакция нитрования представляет большой интерес по ряду причин. Во-первых, это метод получения ароматических нитросоединений, значение которых в химии и технологии промежуточных продуктов исключительно велико. Они являются исходными продуктами для получения ароматических аминов — важнейшей группы промежуточных продуктов, используемой для синтеза практически всех классов красителей. Во-вторых, реакция нитрования сыграла определенную роль в развитии теоретической органической химии, ибо многие закономерности теории электрофильного ароматического замещения установлены на примере реакции нитрования.

Реагенты. Условия нитрования. В общем виде реакцию нитрования можно описать уравнением (1). Однако это уравнение дает представление только о результате реакции. Реакция нитрования протекает через ряд стадий. Агентом нитрования является не сама азотная кислота, а продукты ее превращения. В отличие от сульфирования реакция нитрования необратима.

$$ArH + HNO_3 \longrightarrow ArNO_2 + H_2O \qquad (1)$$

Наиболее употребительным реагентом нитрования является нитрующая смесь, которую готовят смешением азотной кислоты (60—65%-ной или 98—100%) с концентрированной серной кислотой. Часто применяют так называемый меланж, который представляет собой концентрированную азотную кислоту, содержащую 7,5—9,0% серной кислоты и до 4,5% воды. Меланж удобен для транспортировки в цистернах, по трубопроводам, так как не корродирует материалы, из которых они изготовлены. Для нитрования, как правило, используют примерно теоретическое, эквимольное количество азотной кислоты. Иногда применяют меньшее количество азотной кислоты (до 5%), в ряде случаев — избыток (1—5%). При нитровании нафталинполисульфокислот, получении полинитрозамещенных азотную кислоту берут с избытком 10—20%. Количество серной кисло-

ты для приготовления нитрующей смеси рассчитывают по концентрации так называемой отработанной кислоты, обычно равной 68—72%, что соответствует примерно составу $H_2SO_4 + 2H_2O$. Концентрация серной кислоты для приготовления нитрующей смеси выбирается в зависимости от реакционной способности нитруемого соединения и от числа вводимых нитрогрупп; обычно применяют купоросное масло, моногидрат, олеум. На заводах при приготовлении нитрующих смесей часто используют отработанную серную кислоту от предыдущих операций нитрования, укрепляя ее более концентрированной серной кислотой.

В случае реакционноспособных ароматических соединений (некоторых ациламинов, простых эфиров, пирена, ализарина и др.) нитрование ведут в отсутствие серной кислоты, используя разбавленную (30—60%-ную, даже 10%-ную) азотную кислоту. При этом используют значительный избыток азотной кислоты (50% и более). При нитровании разбавленной азотной кислотой необходимо присутствие оксидов азота. Следует иметь в виду, что разбавленная азотная кислота является сильным окислителем.

Оригинальным препаративным методом нитрования ароматических соединений, предложенным в последние годы, является нитрование стабильными солями нитрония в растворителе [эфир, сульфолан (тетраметиленсульфон)] или без него. Применение тетрафторбората нитрония $NO_2^+ BF_4^-$ в сульфодане позволило очень легко с выходами 80—95% получить нитробензол, алкилнитробензолы, моно- и дигалогеннитробензолы. Успешно нитруются также замещенные бензола, содержащие электроноакцепторные заместители, хотя реакция протекает несколько медленнее и при более высокой температуре.

При нитровании изопропил- или *трет*-бутилбензолов наблюдается заместительное нитрование с отщеплением одной из алкильных групп — *ипсо*-замещение (см. разд. 2.1.2). Например, при нитровании 1,4-диизопропилбензола одна из изопропильных групп замещается нитрогруппой.

Важным фактором является температура, при которой ведется нитрование; для каждого процесса существует максимально допустимая температура. Уже небольшое превышение рекомендуемой температуры резко усиливает окисляющее действие азотной кислоты, что обычно проявляется по выделению оксидов азота. Практически нитрование ароматических соединений ведут при температурах от 0 до 100 °С. Реакция очень экзотермична, протекает с выделением большого количества тепла. При введении одной нитрогруппы количество выделяющегося тепла составляет около 154 кДж/моль. Тепло выделяется также при разбавлении серной кислоты водой, образующейся в ходе реакции. Поэтому при проведении нитрования для поддержания необходимой температуры осуществляют интенсивный отвод тепла и медленное прибавление реагентов. Нитрование часто идет

в гетерогенной среде, поэтому очень важно постоянное и тщательное перемешивание реакционной массы.

Присутствие в исходном ароматическом соединении электроноакцепторной нитрогруппы резко снижает реакционную способность этого соединения в реакциях электрофильного замещения и уменьшает скорость введения второй нитрогруппы на 5—7 порядков. Поэтому при нитровании обычно высоки выходы мононитросоединений, а выходы динитрозамещенных невелики.

4.1.1. Нитрование нитрующей смесью

Этот метод нитрования ароматических соединений обычно применяется в промышленности.

Еще В. В. Марковников считал, что в нитрующей смеси образуется «нитросерная кислота», которая и является агентом нитрования (уравнение 2). В настоящее время можно считать установленным, что в смеси азотной и серной кислот происходит их взаимодействие. В присутствии более сильной серной кислоты азотная кислота выступает в роли основания, образуя нитрацидий-катион $H_2NO_3^+$, который легко превращается в катион нитрония NO_2^+, а выделяющаяся при этом вода взаимодействует с серной кислотой (уравнения 3—5). Суммарное взаимодействие азотной и серной кислот может быть представлено уравнением (6). Нитроний-катион NO_2^+ и является частицей, непосредственно реагирующей с ароматическим соединением. Эта схема была предложена еще в 1941 г. А. И. Титовым, работы которого явились крупным вкладом в теорию нитрования.

$$HNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow HOSO_2ONO_2 + H_2O \qquad (2)$$

$$HNO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2NO_3^+ + HSO_4^- \qquad (3)$$

$$H_2NO_3^+ \rightleftharpoons NO_2^+ + H_2O \qquad (4)$$

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^- \qquad (5)$$

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^- \qquad (6)$$

Образование нитроний-катиона убедительно доказано различными физико-химическими методами. Криоскопические измерения снижения температуры замерзания 100%-ной серной кислоты при добавлении азотной кислоты показали, что при этом на каждую молекулу азотной кислоты образуются четыре заряженные частицы. Это подтверждает наличие равновесия (6).

В спектре комбинационного рассеивания смеси азотной и серной кислот найдены линии при 1400 и 1050 $см^{-1}$, которые не характерны для азотной кислоты. Изучение этих спектров привело к выводу, что полоса поглощения при 1400 $см^{-1}$ характерна для нитроний-катиона NO_2^+, а при 1050 $см^{-1}$ — для гидросульфат-иона HSO_4^-. Наличие в спектре только одной линии указывало на образование линейной симметричной молекулы

O=N⁺=O. Существование нитроний-катиона подтверждено получением и выделением его солей $NO_2^+ X^-$ с определенными температурами плавления — тетраоксохлората (перхлората) ($X=ClO_4$), тетрафторбората ($X=BF_4$), дисульфата ($X=HS_2O_7$) и др.

Согласно данным КР-спектров азотная кислота в разбавленных растворах безводных кислот (хлорной, серной) полностью превращается в нитроний-катион. Судя по интенсивности линий поглощения при 1400 $см^{-1}$ в КР-спектре, степень превращения азотной кислоты зависит от содержания азотной кислоты в смеси с безводной серной кислотой:

Содержание HNO_3, %	Степень превращения, %	Содержание HNO_3, %	Степень превращения, %
5—10	100	60	16,7
20	62,5	100	1,0

Содержание в 100%-ной азотной кислоте около 1,0% нитроний-катиона (по данным криоскопии, кондуктометрии и спектроскопии) может быть объяснено ионизацией азотной кислоты (уравнение 7). Возможно также присутствие нитрацидий-катиона $H_2NO_3^+$ (уравнение 8). Однако концентрация этого катиона не может сильно отличаться от концентрации NO_2^+, так как концентрации катиона нитрония NO_2^+ и нитрат-иона NO_3^- примерно одинаковы; так, по данным КР-спектров они составляют соответственно 0,34 и 0,37 моль/л (при —15 °С). При добавлении к азотной кислоте воды ионизация усиливается (уравнение 9). При содержании воды 5—8%, т. е. в 92—95%-ной азотной кислоте, концентрация нитроний-катиона практически равна нулю, спектральными методами он не обнаруживается.

$$2HNO_3 \rightleftarrows NO_2^+ + NO_3^- + H_2O \quad (7)$$

$$2HNO_3 \rightleftarrows H_2NO_3^+ + NO_3^- \quad (8)$$

$$HNO_3 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + NO_3^- \quad (9)$$

Добавление воды к смеси азотной и серной кислот приводит к уменьшению концентрации нитроний-катиона, что определяется по уменьшению интенсивности линий при 1400 $см^{-1}$ в КР-спектре с увеличением количества добавляемой воды. Это указывает на обратимость реакции взаимодействия азотной и серной кислот (см. уравнение 6). Добавление воды приводит к увеличению концентрации гидросульфат-иона (уравнение 10), что способствует сдвигу равновесия (6) влево и приводит к уменьшению концентрации NO_2^+.

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HSO_4^- \quad (10)$$

Таким образом, в зависимости от соотношения азотной, серной кислот и воды меняется концентрация образующегося нитроний-катиона NO_2^+.

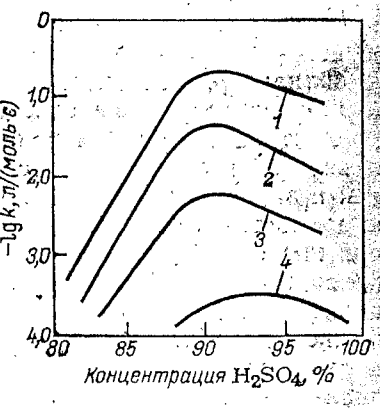


Рис. 7. Зависимость константы скорости нитрования от концентрации серной кислоты:

1 — *о*-нитрохлорбензол; *2* — хинолин; *3* — *п*-нитрохлорбензол; *4* — 2,4-динитротолуол

Реакция нитрования ароматических соединений нитрующей смесью необратима и скорость ее зависит от температуры. При изучении нитрования ряда ароматических соединений было установлено, что реакция нитрования является бимолекулярной и имеет второй порядок, а также что скорость реакции зависит от концентрации серной кислоты. При разбавлении 100%-ной серной кислоты скорость нитрования заметно возрастает, достигая максимального значения при концентрации 90—95%. При дальнейшем уменьшении концентрации серной кислоты, как и следовало ожидать в соответствии с уравнениями (10) и (6), скорость нитрования уменьшается (рис. 7).

Увеличение скорости нитрования с уменьшением концентрации серной кислоты объясняют изменением степени ионизации нитруемого ароматического соединения в серной кислоте (уравнение 11).

$$ArH + H_2SO_4 \rightleftharpoons ArH_2^+ + HSO_4^- \qquad (11)$$

Многие ароматические соединения обладают достаточной основностью и способны протонироваться в концентрированной серной кислоте. При увеличении концентрации серной кислоты до 100% концентрация непротонированной формы ароматического субстрата уменьшается вследствие увеличения концентрации протонированной формы, которая в реакции электрофильного замещения менее реакционноспособна. При этом скорость нитрования будет уменьшаться в соответствии с уравнением (12). В этом уравнении первое слагаемое определяет скорость нитрования непротонированного ароматического соединения; оно значительно больше, чем второе слагаемое, характеризующее скорость нитрования протонированной формы ArH_2^+.

$$\frac{d[ArNO_2]}{dt} = k_1[ArH][NO_2^+] + k_2[ArH_2^+][NO_2^+] \qquad (12)$$

Добавление воды к безводной смеси азотной и серной кислот вызывает повышение концентрации непротонированной формы ароматического соединения, а следовательно, и увеличение скорости нитрования. При дальнейшем снижении концентрации серной кислоты, т. е. увеличении концентрации воды, в соответствии с равновесием (10) будет увеличиваться концентрация гидросульфат-иона HSO_4^-. Это приведет в свою очередь

к уменьшению концентрации нитроний-катиона NO^+_2 (см. уравнение 6), а следовательно, к уменьшению скорости нитрования.

Однако ряд наблюдаемых фактов не может быть объяснен описанным выше способом. В последнее время влияние концентрации серной кислоты на скорость нитрования было объяснено в соответствии с общей теорией влияния растворителей и зависимостью скорости реакции от диэлектрической проницаемости среды. Последняя максимальна для 100%-ной серной кислоты и уменьшается при добавлении воды. Так как при присоединении нитроний-катиона к ароматическому соединению происходит делокализация положительного заряда, то с уменьшением диэлектрической проницаемости скорость нитрования должна увеличиваться. При этом влияние диэлектрической проницаемости на скорость реакции до определенного предела оказывает более значительный эффект, чем снижение концентрации нитроний-катиона при разбавлении серной кислоты водой.

Наблюдаемое изменение скорости нитрования от концентрации серной кислоты объясняют также изменением коэффициентов активности ароматических соединений в концентрированных растворах кислот. Согласно теории переходного состояния и с учетом коэффициентов активности, скорость нитрования может быть описана уравнением (13).

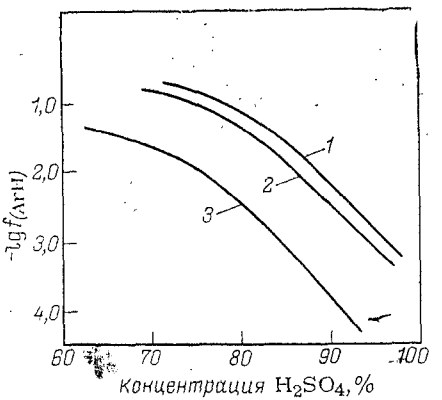
$$\frac{d[ArNO_2]}{dt} = k[ArH][NO_2^+]\frac{f(NO_2^+)\,f(ArH)}{f^{\neq}} \qquad (13)$$

где $f^{\neq}$ — коэффициент активности переходного состояния, $f(NO_2^+)$ и $f(ArH)$ — коэффициенты активности катиона нитрония и нитруемого ароматического соединения соответственно.

Исследование растворимости ароматических соединений, определение коэффициентов активности некоторых из них, изучение нитрования этих соединений в достаточно широком диапазоне концентраций серной кислоты показало, что коэффициенты активности нитросоединений при растворении в более разбавленной серной кислоте, когда не наблюдается протонирования, увеличиваются (рис. 8). Это объясняют образованием водородных связей между ароматическим соединением и растворителем.

Если скорости нитрования скорректировать с учетом уменьшения коэффициентов активности в более концентрированной кислоте, то приведенные константы скорости $k/f(ArH)$ в интервале концентрации серной кислоты от 90 до 100% изменяются незначительно (рис. 9).

Таким образом, показано, что природа растворителя (среда) также влияет на скорость нитрования. В производстве нитрование проводят, как правило, в гетерогенных условиях, т. е. при наличии двух слоев — органического и кислотного. Скорость гомогенного нитрования зависит от природы нитруемого органического соединения, температуры и состава нитрующей смеси



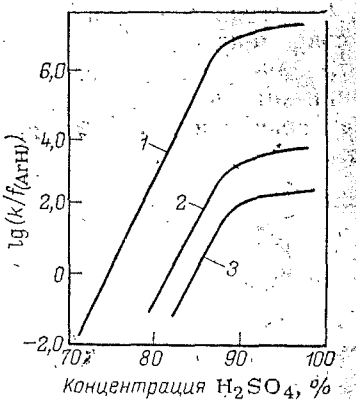


Рис. 8. Зависимость коэффициента активности f(ArH) от концентрации серной кислоты (при 25 °С):
1 — *о*-нитрохлорбензол; *2* — *п*-нитрохлорбензол; *3* — *п*-нитротолуол

Рис. 9. Зависимость приведенной константы скорости нитрования от концентрации серной кислоты (при 25 °С):
1 — *п*-нитротолуол; *2* — *о*-нитрохлорбензол; *3* — *п*-нитрохлорбензол

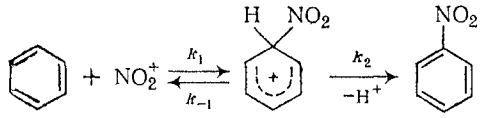
(соотношение азотной, серной кислот, воды), а скорость гетерогенного нитрования зависит, кроме того, от состава органического и кислотного слоев, их относительного объема и площади поверхности раздела этих слоев.

В гетерогенной двухфазной системе реагирующие компоненты распределены между обеими фазами, и концентрация этих компонентов в каждой из фаз определяет скорость протекания в них реакции. Реакция начинается при подходе реагирующих веществ к поверхности раздела фаз и частично протекает там, поэтому в гетерогенных условиях большое значение для протекания реакции будет иметь скорость диффузии.

Установлено, что для большинства ароматических соединений реакция нитрования практически протекает только в кислотном слое; в органическом слое скорость реакции крайне мала. Таким образом, скорость нитрования определяется составом кислотного слоя, температурой процесса и интенсивностью перемешивания. Интенсивное перемешивание способствует увеличению содержания нитруемого соединения в кислотном слое, а следовательно, увеличению скорости реакции.

В условиях гетерогенной двухфазной системы скорость реакции (при постоянной концентрации азотной кислоты) обратно пропорциональна концентрации серной кислоты. Отсутствие максимума скорости при нитровании в этих условиях объясняется постоянной концентрацией нитруемого соединения в кислотном слое вследствие перехода его из органического слоя и относительно меньшими потерями его в результате протонирования серной кислотой.

Согласно результатам исследований кинетики нитрования и современным представлениям о природе нитрующих смесей, нитрование ароматических соединений проходит с участием нитроний-катиона NO_2^+ (схема 14), обладающего значительной электрофильностью и являющегося координационно ненасыщенным.



(14)

Первоначально нитроний-катион NO_2^+, взаимодействуя с молекулой ароматического соединения, образует σ-комплекс. Образовавшийся σ-комплекс отдает свой протон, который связывается основанием.

Для установления соотношения скоростей первой и второй стадий реакции был изучен кинетический изотопный эффект. Если бы скорость всей реакции определялась второй стадией, на которой происходит разрыв связи углерод — водород, то замена атома водорода на его изотоп (дейтерий, тритий) должна была бы привести к уменьшению скорости нитрования. Но экспериментальные данные показывают отсутствие кинетического изотопного эффекта. Это означает, что первая стадия протекает медленно и определяет скорость всей реакции нитрования, вторая стадия (отрыв протона) протекает быстро и не влияет на общую скорость реакции.

4.1.2. Нитрование разбавленной азотной кислотой

Для получения нитрозамещенных некоторых реакционноспособных ароматических соединений (гидрокси-, диметокси-, аминозамещенные и др.) применяют нитрование разбавленной азотной кислотой (30—60%-ной, а иногда даже 10%-ной). При разбавлении азотной кислоты концентрация нитроний-катиона быстро падает. Методом КР-спектроскопии нитроний-катион не был обнаружен уже в 94—95%-ной азотной кислоте. Методом кислородного изотопного обмена доказано присутствие нитроний-катиона в азотной кислоте с концентрацией до 75%. В более разбавленной азотной кислоте нитроний-катион не удалось обнаружить. Азотная кислота с концентрацией ниже 75% обладает нитрующим действием только в присутствии оксидов азота, которые образуются в результате восстановления азотной кислоты нитруемым соединением или при добавлении солей азотистой кислоты. Это указывает на то, что нитрование разбавленной азотной кислотой протекает по другому механизму, с участием других активных частиц, чем при нитровании нитрующей смесью.

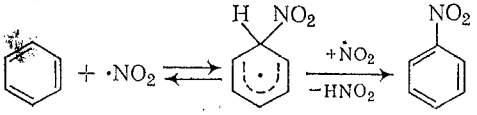
При взаимодействии азотной и азотистой кислот образуется тетраоксид азота, существующий в различных формах (урав-

нения 15, 16). В неполярной среде и при низких температурах более устойчива димерная форма. При повышении температуры и разбавлении водой димерная форма распадается на мономерный диоксид азота, т. е. равновесие (16) сдвигается влево.

$$HNO_3 + HNO_2 \rightleftarrows N_2O_4 + H_2O \qquad (15)$$

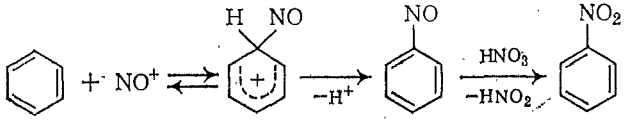
$$2 \cdot NO_2 \rightleftarrows N_2O_4 \rightleftarrows O{=}N{-}ONO_2 \rightleftarrows NO^+ + NO_3^- \qquad (16)$$

По мнению А. И. Титова, при нитровании разбавленной азотной кислотой основным реагентом нитрования является мономерный диоксид азота $\cdot NO_2$ (уравнение 17), имеющий на один электрон больше, чем нитроний-катион.

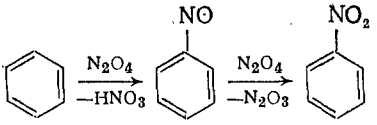


(17)

Увеличение полярности среды, достаточно высокая концентрация кислоты способствуют сдвигу равновесия (16) вправо, в сторону образования нитрозоний-катиона и нитрат-аниона. *В этих условиях агентом нитрования может быть нитрозоний-катион* NO^+ (схема 18). Вероятно также, что в реакции нитрования в качестве активной частицы участвует и N_2O_4 (уравнения 19, 20).



(18)



(19)

$$N_2O_3 + 2HNO_3 \longrightarrow 2N_2O_4 + H_2O \qquad (20)$$

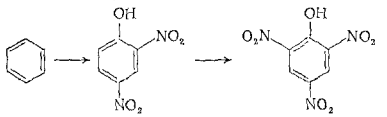
Однако ряд закономерностей, наблюдающихся при нитровании разбавленной азотной кислотой, не объясняется схемами (18) и (19) с промежуточным образованием нитрозосоединения. Так, например, при нитровании фенола разбавленной азотной кислотой получают примерно равные количества *о*- и *п*-нитрофенолов, в то время как при взаимодействии фенола с азотистой кислотой (при нитрозировании) практически образуется только *п*-нитрозофенол. Однако вопрос о механизме данной реакции, об активной частице нитрования в настоящее время окончательно не решен.

Таким образом установлено, что при нитровании разбавленной азотной кислотой необходимо присутствие в реакционной массе оксидов азота; азотную кислоту берут с избытком до 50%.

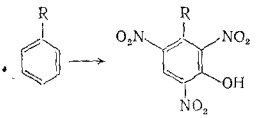
Так как скорость нитрования разбавленной азотной кислотой обычно невелика, то смешение реагентов производят относительно быстро, а реакцию ведут при продолжительном нагревании при 40 °С и выше. Обычно нитрование ведут в аппаратах из нержавеющей стали или в эмалированных, так как разбавленная азотная кислота сильно корродирует железо.

4.1.3. Нитрование в присутствии ртути

Нитрование азотной кислотой в присутствии ртути приводит к гидроксинитросоединениям, т. е. в молекулу ароматического соединения одновременно вступают нитро- и гидроксигруппы (окислительное нитрование). Нитрование бензола в присутствии ртути при 50 °С приводит к 2,4-динитрофенолу (выход до 85%). При более высокой температуре в основном получается 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота) (схема 21). В присутствии ртути осуществлено нитрование бензойной кислоты, толуола, хлорбензола (уравнение 22). Следует отметить, что при нитровании в присутствии ртути гидроксигруппа входит в *мета*-положение к имеющемуся заместителю.



(21)

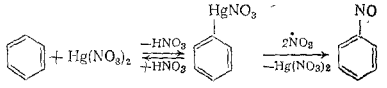


(22)

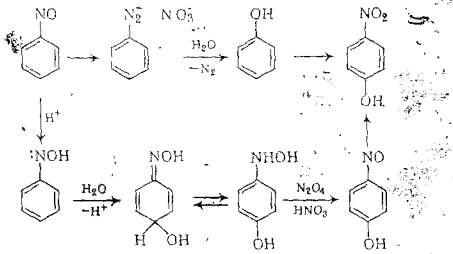
R = COOH, CH_3, Cl

Влияние добавки ртути и механизм происходящих при этом превращений были выяснены А. И. Титовым и Н. Г. Лаптевым. При окислительном нитровании нитрат ртути, получающийся в реакционной массе, реагирует с ароматическим соединением с образованием ртутьорганического соединения. При наличии в ароматическом соединении заместителя меркурирование идет в *орто*-положение к нему. Подобные соединения выделены и идентифицированы. В отсутствие оксидов азота ртутьорганическое соединение под действием азотной кислоты переходит в исходный углеводород. Однако в присутствии оксидов азота, содержащихся в азотной кислоте, ртутьорганическое соединение превращается в нитрозосоединение (схема 23). Образовавшееся нитрозосоединение в этих условиях превращается в гидроксинитросоединение (схема 24).

Известно, что при действии оксидов азота нитрозосоединения гладко превращаются в нитраты диазония, которые в водной среде и при повышении температуры разлагаются с образованием фенолов, легко нитрующихся разбавленной азотной кислотой первоначально до *п*-нитрофенола, а затем до 2,4-динитро-



(23)



(24)

и 2,4,6-тринитрофенолов. Однако этот путь не является основным путем превращения нитрозосоединения в нитрофенолы. При образовании 1 моль 2,4-динитрофенола выделяется не 1 моль азота, а только ~0,1 моль, т. е. таким путем образуется только около 10% общего количества нитрофенолов.

Основное направление образования нитрофенолов — через производное фенилгидроксиламина. Первоначально в кислой среде к нитрозобензолу присоединяется протон. Затем в *пара*-положение бензольного кольца, где создается пониженная электронная плотность, присоединяется гидроксид-ион. При этом образуется таутомерная форма *п*-гидроксифенилгидроксиламина. Под действием разбавленной азотной кислоты гидроксиламиногруппа окисляется последовательно до нитрозо- и нитрогруппы с образованием *п*-нитрофенола, который в зависимости от условий может нитроваться далее до ди- и тринитрофенолов. Необходимо отметить, что в этом случае гидроксигруппа присоединяется в *пара*-положение относительно нитрозогруппы. При превращении нитрозосоединения через диазосоединение гидроксигруппа образуется у того же атома углерода, у которого находилась нитрозогруппа.

Как отмечалось выше, в процессе нитрования в присутствии ртути при наличии заместителя в бензольном кольце группировка $HgNO_3$, а следовательно, и нитрозогруппа вступают в *орто*-положение к этому заместителю, а группа ОН — в *пара*-положение к нитрозогруппе, т. е. в *мета*-положение к заместителю.

4.1.4. Технология процесса нитрования

В промышленности нитрование осуществляют, как правило, с использованием нитрующих смесей периодическим или непрерывным способом при 0—100 °С. Превышение оптимальной температуры процесса приводит к усилению окислительного действия азотной кислоты, что снижает выход и ухудшает качество продукта.

Нитрование проводят в стальных или чугунных аппаратах — нитраторах. Реакция нитрования сильно экзотермична; для поддержания определенного теплового режима нитратор должен иметь большую поверхность теплообмена для отвода выделяющегося тепла, поэтому нитраторы снабжаются рубашками и змеевиками для охлаждения. Для эффективного перемешивания реакционной массы нитраторы оборудуются пропеллерными и турбинными мешалками с большим числом оборотов.

Поддержание оптимальной температуры процесса может быть достигнуто постепенным добавлением одного реагента к другому; обычно к нитруемому соединению добавляют нитрующую смесь. Скорость прибавления нитрующей смеси определяется интенсивностью охлаждения реакционной массы. В конце процесса с целью доведения реакции до конца (при малой концентрации азотной кислоты) повышают температуру в реакторе и выдерживают реакционную массу при повышенной температуре.

Часто в процессе нитрования реакционная масса состоит из двух слоев — органического и кислотного. Как показало изучение кинетики нитрования, в органическом слое скорость нитрования весьма мала, реакция практически идет только в кислотном слое. Скорость нитрования зависит от состава кислотного слоя, степени эмульгирования нитруемого соединения в кислотном слое (т. е. от эффективности перемешивания). Перемешивание необходимо и в случае гомогенной среды в аппарате. При этом уменьшаются возможные вредные влияния местных повышений температуры, особенно в местах соприкосновения нитрующей смеси с нитруемым веществом.

Чрезвычайно опасна остановка мешалки при нитровании, так как без размешивания практически прекращается нитрование и в аппарате накапливается нитрующий агент. При последующем пуске мешалки в работу реакция пойдет с большой скоростью, с большим выделением тепла, что может привести к выбросу реакционной массы и взрыву. Во избежание этого на аппаратах устанавливают специальные устройства, контролирующие работу мешалки, ее исправность, блокирующие устройства, которые прекращают загрузку нитрующей смеси при остановившейся мешалке или при достижении определенной температуры.

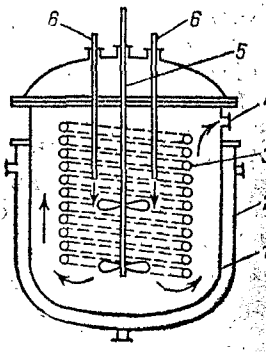


Рис. 10. Нитратор непрерывного действия:
1 — корпус; *2* — рубашка; *3* — змеевик; *4* — штуцер для вывода реакционной массы; *5* — мешалка; *6* — штуцеры с патрубками для подачи реагентов

В настоящее время наиболее крупнотоннажные процессы (нитрование бензола, толуола, хлорбензола) ведут преимущественно непрерывным способом. Высокой производительностью обладают нитраторы непрерывного действия, снабженные охлаждающей рубашкой, змеевиком и мешалкой (рис. 10). Витки змеевика образуют своеобразный стакан, играющий роль диффузора, куда непрерывно подают нитруемое ароматическое соединение и нитрующую смесь. Реакционная масса непрерывно выводится из аппарата. Скорость подачи реагентов определяется временем пребывания реакционной смеси в нитраторе, достаточным для протекания реакции. В ряде случаев используют каскад из двух нитраторов. Из нитратора реакционная масса поступает на дальнейшую обработку для выделения целевого продукта.

После окончания нитрования из реакционной массы, состоящей в основном из нитросоединения и отработанной серной кислоты, необходимо выделить нитросоединение и очистить его.

Для отделения жидких (нитробензол, нитротолуол, нитрохлорбензолы) или низкоплавких (нитронафталин, динитробензол, динитрохлорбензол) продуктов нитрования, нерастворимых в отработанной кислоте, используют сепараторы (отстойники) периодического или непрерывного действия. Иногда для лучшего отделения нитросоединения реакционную массу предварительно разбавляют водой.

Многие нитросоединения растворяются в концентрированной серной кислоте и не растворяются в разбавленной кислоте. Такие нитросоединения, например нитрозамещенные ациламинов, при разбавлении реакционной массы водой выпадают в осадок и могут быть отфильтрованы.

Если нитропродукт не удается выделить разбавлением реакционной массы, используют высаливание, добавляя в реакционную массу хлорид натрия, сульфат натрия и другие соли. Этот метод обычно используют при выделении нитросульфокислот и нитрокарбоновых кислот. Хлорид натрия можно добавлять только при отсутствии в кислотной массе азотной кислоты. В противном случае возможно выделение хлора, который может реагировать с продуктом реакции (хлорировать, окислять).

Нитрозамещенные ароматических сульфокислот и особенно полисульфокислот иногда нельзя выделить ни одним из указанных выше способов. В этом случае их переводят в кальциевые соли (см. разд. 3.2). В ряде случаев нитросульфокислоты не выделяют, а массу нейтрализуют аммиачной водой.

Если при нитровании используют избыток азотной кислоты (например, при нитровании нафталин-1,3,6-трисульфокислоты в производстве Аш-кислоты), то до выделения нитропродукта из реакционной массы необходимо удалить избыток азотной кислоты и оксиды азота, связанные в виде нитрозилсерной кислоты. С этой целью массу разбавляют водой и размешивают при нагревании в аппарате, защищенном кислотоупорной плиткой. Выделяющиеся оксиды азота (уравнение 25) улавливают щелочью. Эта стадия носит название денитрации.

$$2HOSO_2ONO + H_2O \longrightarrow 2H_2SO_4 + N_2O_3 \qquad (25)$$

Продукт реакции содержит различные примеси, внесенные исходным веществом или образовавшиеся в процессе нитрования. Выделенные из реакционной массы нитросоединения в некоторых случаях без дальнейшей очистки передают на последующие превращения, однако чаще подвергают предварительной очистке.

Нитросоединения, отделенные от отработанной кислоты, промывают сначала водой, затем раствором соды и щелочи для удаления солей и кислотных примесей. При промывке нитросоединений раствором гидроксида натрия удаляются гидроксинитросоединения, которые могут образовываться побочно при нитровании в результате окислительного действия азотной кислоты. Если нитрование проводили с использованием недостаточного количества азотной кислоты, то в полученном нитропродукте содержится примесь исходного углеводорода. От исходного соединения, содержащегося в нитропродукте, обычно можно освободиться перегонкой с водяным паром. Перегонку ведут до тех пор, пока плотность продукта в отгоне не приблизится к плотности целевого продукта. Гидроксинитросоединения, как уже было сказано, удаляют промывкой массы раствором NaOH, обычно при нагревании.

Жидкие, кипящие без разложения нитросоединения очищают перегонкой; для нитросоединений, разлагающихся при температуре кипения, используют вакуум-перегонку.

Твердые низкоплавкие нитросоединения после промывки горячей водой и удаления примесей заливают в расплавленном состоянии в тару или предварительно подвергают гранулированию. Для этого расплавленный нитропродукт выливают тонкой струей в холодную воду при перемешивании и затем отфильтровывают гранулы.

Нитросоединения, получающиеся в виде смеси изомеров (например, *о*-, *м*-, *п*-нитротолуолы, *о*-, *п*-нитрохлорбензолы, *о*-, *м*-, *п*-динитробензолы и др.), должны быть разделены на индивидуальные изомеры. Для этого обычно используют вымораживание (кристаллизацию), ректификацию, а также перекристаллизацию из каких-либо растворителей при условии различной растворимости в них изомерных нитропродуктов. Для выбора способа разделения необходимо знать физические свойства изо-

меров (температуры плавления и кипения, растворимость), а также состав получаемой смеси. Как правило, *пара*-изомеры имеют более высокие температуры плавления и при кристаллизации (если содержатся в достаточном количестве) выделяются в твердом виде (выкристаллизовываются) в первую очередь. Сочетанием методов перегонки, ректификации и кристаллизации можно добиться разделения смеси изомерных нитросоединений на индивидуальные изомеры.

Кристаллизацию (вымораживание) целесообразно проводить в аппаратах с большой поверхностью теплообмена типа трубчатого теплообменника. В трубки аппарата загружают смесь, из которой предполагается выделить нужный изомер. В межтрубном пространстве находится теплоноситель. Содержимое трубок охлаждают до определенной температуры, при которой происходит кристаллизация. Остающуюся жидкую фазу сливают. После этого аппарат нагревают до температуры на 1—2 °С ниже температуры плавления выделяемого вещества; при этом сливают еще часть жидкого продукта, который снова возвращают на кристаллизацию. Оставшийся в трубках кристаллизатора твердый остаток выплавляют, нагревая аппарат до температуры, превышающей температуру плавления выделяемого нитропродукта. Таким образом получают готовый продукт. В некоторых случаях твердый продукт в трубках кристаллизатора (например, при выделении *п*-нитрохлорбензола) промывают соединением, подвергаемым нитрованию, или спиртом.

После отделения нитросоединений отработанную кислоту очищают от примеси нитропродукта путем экстракции ароматическим соединением, подлежащим нитрованию. Получаемый при этом раствор нитросоединения в исходном ароматическом веществе передают на нитрование. Отработанную кислоту после денитрации, концентрирования и укрепления серной кислотой или олеумом используют для приготовления нитрующей смеси.

4.1.5. Нитрование важнейших ароматических соединений

Нитрование бензола. Нитрованием бензола получают нитробензол и *м*-динитробензол. Для получения нитробензола бензол нитруют нитрующей смесью, содержащей 0,97—1,01 моль азотной кислоты на 1 моль бензола; непрореагировавший бензол (если используют недостаток азотной кислоты) отгоняют с водяным паром.

Производство нитробензола является достаточно многотоннажным и осуществляется непрерывным способом (рис. 11).

В нитратор *4*, который представляет собой стальной или чугунный аппарат, снабженный рубашкой, внутренним змеевиком для охлаждения водой и мешалкой, непрерывно через дозирующие устройства вводят из напорных баков *1*, *2*, *3* бензол, кислотную смесь и отработанную кислоту. Охлаждая нитратор че-

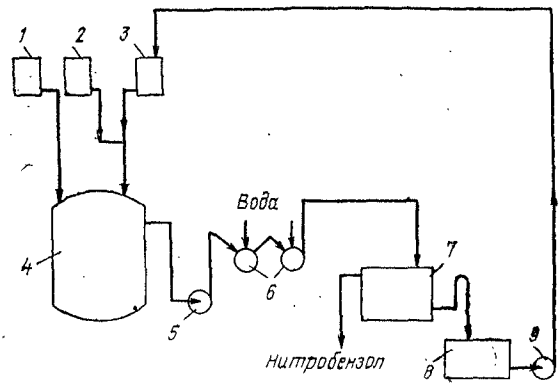


Рис. 11. Схема непрерывного нитрования бензола:

1, 2, 3 — напорные баки для бензола, кислотной смеси и отработанной кислоты; *4* — нитратор; *5, 9* — насосы; *6* — теплообменники; *7* — сепаратор; *8* — сборник отработанной кислоты

рез рубашку и змеевик, поддерживают температуру реакционной массы 50—60 °С. Из нитратора реакционную массу подают с помощью насоса *5* в спиралевидные теплообменники *6*, где охлаждают до 25—30 °С, и затем в сепаратор непрерывного действия *7*, где нитробензол отделяется от отработанной кислоты и направляется на промывку. Сырой нитробензол промывают водой, нейтрализуют аммиачной водой или раствором карбоната натрия; при этом легко удаляются минеральные кислоты. Содержащиеся в качестве примеси нитрофенолы отмываются с трудом, при большом расходе воды. При нейтрализации аммиачной водой аммониевые соли нитрофенолов выпадают в осадок, который отделяют и утилизируют. Иногда нитробензол очищают перегонкой в вакууме. В ряде случаев нитробензол без очистки передают на дальнейшую переработку — восстановление или сульфирование.

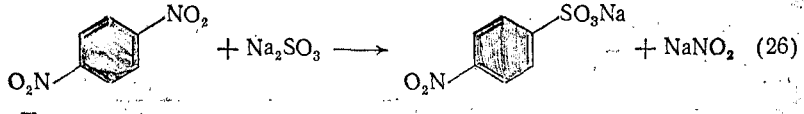
После нитрования в кислотном слое содержится около 16% образовавшегося нитробензола. На 1 т товарного нитробензола получают 0,9—1,0 т отработанной серной кислоты с концентрацией 70—73%, содержащей 1,5—2,2% нитробензола и 0,25—0,50% азотной кислоты. Часть отработанной кислоты через напорный бак *3* возвращают в нитратор; другую часть экстрагируют бензолом для извлечения нитробензола. При этом азотная кислота, содержащаяся в отработанной кислоте, нитрует бензол. Бензол с примесью нитробензола собирают в хранилище, а затем направляют в реактор, а отработанную кислоту — на денитрацию. Таким образом, весь нитробензол, содержавшийся в отработанной кислоте, возвращается в нитратор. Циркуляция нитробензола вызывает образование и накопление заметных количеств динитробензола. Наличие в нитробензоле даже 0,3% динитробензола представляет опасность для процесса парофазного каталитического восстановления нитробензола до анилина,

так как взрывоопасный динитробензол может накапливаться в испарителе.

Получение нитробензола высокого качества при непрерывном процессе требует точного соблюдения технологического режима. Повышение температуры ускоряет процессы окисления. Сравнительно небольшой избыток азотной кислоты может привести к увеличению примеси динитробензола. Несоблюдение режима промывки и нейтрализации сырого нитробензола приводит к образованию стойких эмульсий и увеличению примесей нитрофенолов в готовом продукте. Необходимо также поддержание заданного соотношения нитрующей смеси и бензола.

Введение второй нитрогруппы в бензольное кольцо происходит со скоростью в 10^5—10^7 раз меньшей, чем скорость введения первой нитрогруппы, и проходит в более жестких условиях. *м*-Динитробензол обычно получают нитрованием нитробензола или нитрованием бензола концентрированной нитрующей смесью (содержащей, например, 33% азотной кислоты и 67% серной кислоты); отработанная серная кислота при этом имеет концентрацию 86—88%. Азотную кислоту берут с небольшим избытком (до 10%). Нитрование начинают при 10—30 °С, а заканчивают при 80—90 °С. При этой же температуре производят отстаивание реакционной массы и отделение отработанной кислоты. Отработанную кислоту обрабатывают нитробензолом, идущим на нитрование, для улавливания динитробензола.

Динитробензол промывают горячей водой, разбавленным раствором гидроксида натрия до нейтральной реакции и выделяют гранулированием в холодной воде. В полученном продукте содержится около 90% *мета*-изомера, 8—9% *орто*-изомера и 1—2% *пара*-изомера. Для выделения *м*-динитробензола было предложено несколько способов. Лучшим оказался метод, разработанный О. М. Голосенко. Нитропродукт при 65—70 °С обрабатывают раствором сульфита натрия. При этом *орто*- и *пара*-изомеры превращаются в соли соответствующих нитробензолсульфокислот и переходят в раствор (уравнение 26). *м*-Динитробензол в этих условиях не взаимодействует с сульфитом натрия.



(26)

м-Динитробензол можно выделить с использованием кристаллизации. После отделения *мета*-изомера образовавшуюся эвтектическую смесь обрабатывают серной кислотой; при последующем охлаждении из нее можно выделить также *о*-динитробензол.

м-Динитробензол используют для получения *м*-нитроанилина, *м*-фенилендиамина, а также *м*-дихлорбензола.

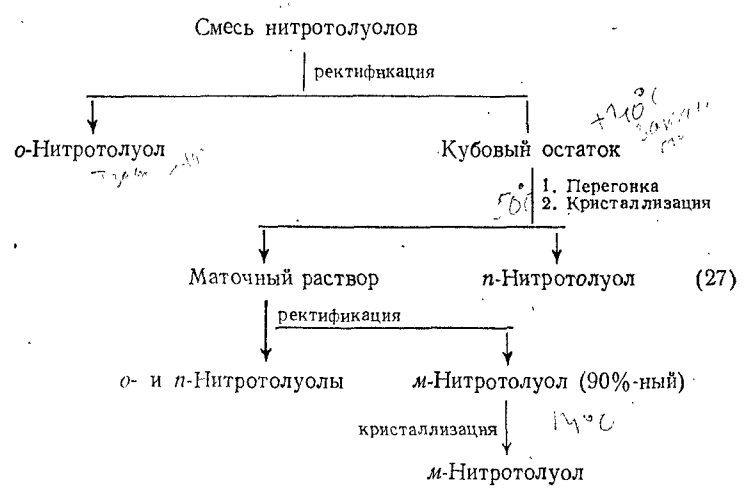
Нитрование толуола. Наличие в молекуле толуола электронодонорной группы CH_3, обладающей положительным индуктив-

Таблица 4.1. Температуры кипения и плавления нитротолуолов (I) и нитрохлорбензолов (II)

I	Т. кип., °С	Т. пл., °С	II	Т. кип., °С	Т. пл., °С
о-	222	—9,5÷ —4	*о-*	244,5	33
м-	231	16	*м-*	235,6	44,6
п-	238	52	*п-*	239,0	83

ным эффектом и вызывающей повышение электронной плотности в бензольном кольце, особенно в *орто-* и *пара*-положениях, приводит к более легкому нитрованию толуола по сравнению с бензолом. Хотя количество азотной кислоты используется такое же, как и в случае нитрования бензола, однако применяется менее концентрированная нитрующая смесь. Концентрация отработанной кислоты составляет 69—70%. Нитрование толуола начинают при 25 °С, повышая затем температуру до 35—40 °С. Как правило, нитрование толуола осуществляют непрерывным методом. При этом образуется смесь нитротолуолов, содержащая 57—58% *орто*-изомера, 38—39% *пара*-изомера и 4—5% *мета*-изомера. Смесь нитротолуолов отделяют от отработанной кислоты, промывают холодной водой, затем раствором гидроксида натрия для удаления примесей нитрокрезолов и снова водой до нейтральной реакции. Полученную смесь разделяют на индивидуальные изомеры с помощью методов ректификации и кристаллизации (схема 27), так как они имеют разные температуры кипения и плавления (табл. 4.1).

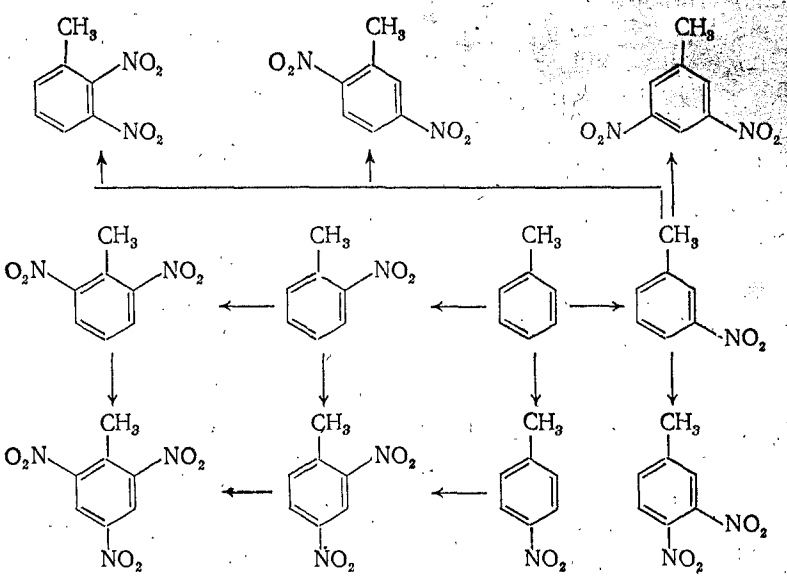
Разделение смеси начинают с ректификации в вакууме, отбирая фракцию, содержащую *о*-нитротолуол. Контроль за процессом осуществляют по температурам застывания погона и кубового остатка. Фракцию *о*-нитротолуола собирают при темпе-



ратуре застывания выше —10 °С. Отгонку прекращают, когда температура застывания кубового остатка достигает +40 °С. Затем кубовый остаток, содержащий в основном *пара-* и *мета-*изомеры (и незначительное количество *орто*-изомера), перегоняют без ректификационной колонны, после чего кристаллизуют в кристаллизаторах трубчатого типа сначала при 39—40 °С, а затем при 18 °С. При этом отделяется жидкая эвтектическая смесь. Затем температуру в кристаллизаторе повышают до 50 °С и удаляют дополнительно жидкую часть. Когда температура застывания стекающей жидкой части достигнет 49 °С, оставшийся в трубках чистый *п*-нитротолуол выплавляют, нагревая аппарат выше температуры застывания продукта. Таким образом выделяют *п*-нитротолуол.

Маточный раствор после кристаллизации *п*-нитротолуола подвергают двукратной ректификации. В результате получают некоторое количество *о-* и *п*-нитротолуолов и фракцию, содержащую 90% *м*-нитротолуола. Эту фракцию кристаллизуют сначала при 10—12 °С, а затем при —5 °С. Нагревая полученный продукт до 14 °С, отделяют оставшуюся жидкость, а затем выплавляют из кристаллизатора *м*-нитротолуол.

При нитровании технического нитротолуола, представляющего собой смесь трех изомеров, нитрующей смесью при 75—80 °С получают технический динитротолуол, содержащий в основном 2,4- и 2,6-динитротолуолы (75,6 и 19,7% соответственно), а также еще четыре изомера (~4,7%) (схема 28).



(28)

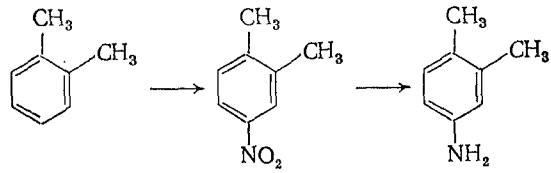
Из технической смеси динитротолуолов кристаллизацией при 30 °С с последующим повышением температуры до 67 °С выде-

ляют 2,4-динитротолуол (т. заст. 68—69 °С). 2,4-Динитротолуол может быть получен также нитрованием индивидуального *п*-нитротолуола. Нитрование технического динитротолуола приводит к 2,4,6-тринитротолуолу (тротил, тол).

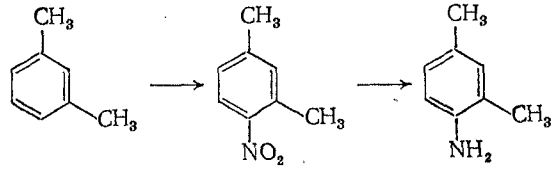
Нитротолуолы используют для получения соответствующих аминотолуолов (толуидинов). *п*-Нитротолуол является исходным продуктом для получения *п*-нитробензойной кислоты, 4,4′-динитростильбен-2,2′-дисульфокислоты, *п*-нитробензальдегида и ряда других продуктов. Динитротолуолы при последующем восстановлении нитрогруппы превращаются в толуилендиамины. 2,4-Толуилендиамин, получаемый из 2,4-динитротолуола, применяют в синтезе красителей. Восстановлением смеси 2,4- и 2,6-динитротолуолов получают смесь толуилендиаминов, которые затем превращают в толуилендиизоцианаты, применяемые в производстве полимерных материалов (поропластов).

Смесь динитротолуолов, из которой получают толуилендиамины, а затем толуилендиизоцианаты, должна иметь определенный состав: 65±2% 2,4-изомера и 35±2% 2,6-изомера. Смесь указанного состава может быть получена при нитровании достаточно чистого *о*-нитротолуола. В качестве нитрующей смеси при этом используют смесь, содержащую 23% азотной кислоты, 67% серной кислоты и 10% воды. Количество азотной кислоты берут с избытком, примерно 10% от теоретически требуемого. Нитрование проводят при 80 °С, заканчивая его при 105 °С. Затем отделяют готовый продукт от отработанной кислоты, промывают его горячей водой, горячим раствором карбоната натрия и снова горячей водой.

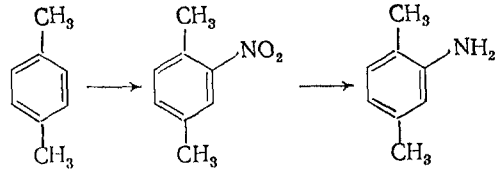
При нитровании *о*-, *м*- и *п*-ксилолов образуются соответственно 4-нитро-*о*- и -*м*-ксилолы, 2-нитро-*п*-ксилол, которые при последующем восстановлении превращаются в соответствующие



(29)



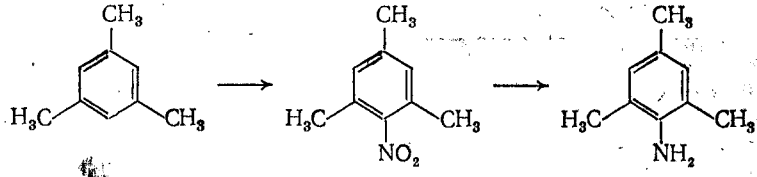
(30)



(31)

аминоксилолы (ксилидины) (схемы 29—31). При нитровании *о*-ксилола в более жестких условиях образуется 3,5-динитро-*о*-ксилол, используемый в синтезе кинофотоматериалов.

При нитровании мезитилена (1,3,5-триметилбензола) однозначно образуется нитромезитилен, восстановлением которого получают мезидин (2-амино-1,3,5-триметилбензол) (схема 32), применяемый в производстве антрахиноновых красителей.



(32)

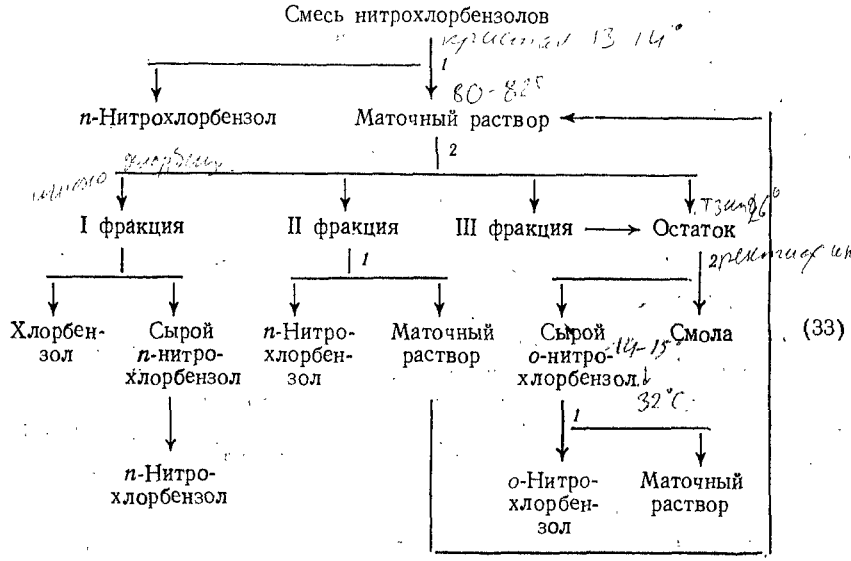
Нитрование хлорбензола. Введение в молекулу бензола атома хлора приводит к появлению отрицательного индуктивного и положительного мезомерного эффектов. Значительный — *I*-эффект атома хлора приводит к тому, что нитрование хлорбензола происходит в 7—8 раз медленнее, чем нитрование бензола, а нитрогруппа вступает преимущественно в *орто*- и *пара*-положения к атому хлора.

Нитрование хлорбензола осуществляют непрерывным способом, используя нитрующую смесь следующего состава: 35,5% HNO_3 (эквимольное количество), 52,5% H_2SO_4 и 12% H_2O. Нитрование начинают при 20—50 °С, а заканчивают при 80 °С. После отстаивания реакционной массы отделяют отработанную кислоту, концентрация которой равна примерно 70%. Из отработанной кислоты хлорбензолом при 60—65 °С экстрагируют растворенные в ней нитрохлорбензолы. Хлорбензольный экстракт направляют на нитрование, а отработанную кислоту — на регенерацию. Смесь нитрохлорбензолов промывают при 60—70 °С водой до нейтральной реакции, затем раствором соды или NaOH, снова водой до нейтральной реакции и сушат в вакууме при 90—100 °С.

Получаемая смесь нитрохлорбензолов содержит около 70% *п*-нитрохлорбензола и около 30% *о*-нитрохлорбензола. В некоторых случаях образуется до 1,5% *м*-нитрохлорбензола. На соотношение образующихся изомеров влияют температура нитрования и концентрация серной кислоты в нитрующей смеси. Наибольший интерес представляет *п*-нитрохлорбензол, который является исходным продуктом для получения *п*-нитроанилина, *п*-нитрофенола, *п*-фенетидина (*п*-этоксианилина), *п*-анизидина (*п*-метоксианилина), ряда замещенных дифениламинов и многих других продуктов. *о*-Нитрохлорбензол имеет ограниченное применение. Для уменьшения выхода *о*-нитрохлорбензола нитрование хлорбензола ведут в две стадии: при 55—60 °С (на первой стадии) и 70—75 °С (на второй стадии).

Высушенную смесь нитрохлорбензолов направляют на разделение (схема 33) для выделения индивидуальных изомеров

(см. табл. 4.1) с помощью методов ректификации и кристаллизации.



(33)

1—кристаллизация; *2*—ректификация в вакууме

Смесь нитрохлорбензолов подвергают кристаллизации в трубчатых кристаллизаторах при 13—14 °С. После удаления жидкой эвтектической смеси массу в аппарате нагревают до 80—82 °С. При этом отделяется еще некоторое количество жидкой части. В трубках кристаллизатора остается *п*-нитрохлорбензол, который иногда промывают хлорбензолом или спиртом. Затем *п*-нитрохлорбензол выплавляют и получают товарный продукт с т. пл. 82—82,5 °С. Отделенная жидкая часть (маточный раствор) содержит около 65% *орто*- и 35% *пара*-изомера. Ее подвергают ректификации в вакууме и собирают три фракции.

Из первой фракции (4—5% от общего количества), содержащей в основном хлорбензол (если осуществляли промывку *п*-нитрохлорбензола в кристаллизаторе), выделяют хлорбензол и небольшое количество *п*-нитрохлорбензола.

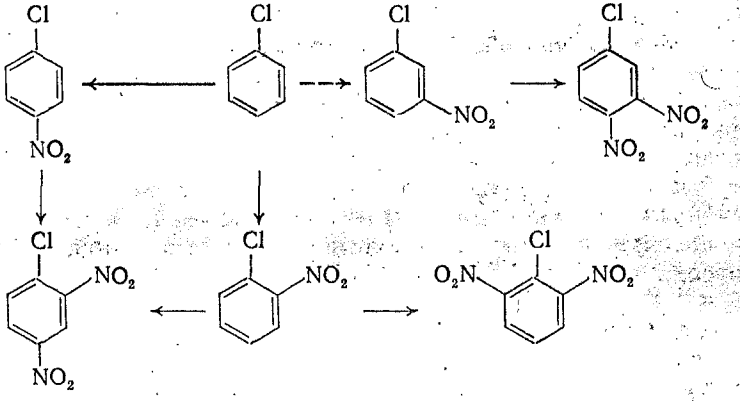
Из второй фракции (43% от общего количества; т. пл. 50—54 °С) кристаллизацией можно выделить дополнительное количество *п*-нитрохлорбензола. Образующийся при этом маточный раствор присоединяют к маточному раствору от первой кристаллизации *п*-нитрохлорбензола.

Третью фракцию (3% от общего количества) объединяют с остатком от перегонки (50—51% от общего количества). Остаток после перегонки, застывающий при 26 °С, вновь ректифицируют в вакууме и получают фракцию сырого *о*-нитрохлорбензола (т. пл. 27—28 °С) и смолу. Фракцию сырого *о*-нитрохлор-

бензола кристаллизуют при охлаждении до 14—15 °С. При последующем повышении температуры до 32 °С выплавляется товарный *о*-нитрохлорбензол, застывающий при 31,5—32 °С.

При использовании кристаллизации для разделения изомеров нитрохлорбензола весьма велик объем маточных растворов. Например, из 1 т мононитрохлорбензолов при кристаллизации за один цикл получают всего 200 кг *п*-нитрохлорбензола (содержание его в смеси 600—630 кг). Упростить схему производства и сделать его более экономичным могла бы полная или частичная замена кристаллизации ректификацией. Смесь *о*- и *п*-нитрохлорбензолов может быть разделена в колонне с разделительной способностью в 75 теоретических тарелок при флегмовом числе 20.

Нитрованием смеси нитрохлорбензолов нитрующей смесью, содержащей 35% HNO_3 и 65% H_2SO_4, получают в основном 1,3-динитро-4-хлорбензол с заметным содержанием 1,3-динитро-2-хлорбензола и незначительной примесью 1,2-динитро-4-хлорбензола (схема 34).



(34)

Наибольшее значение имеет 1,3-динитро-4-хлорбензол, используемый для получения красителя Сернистого черного. Обычно 1,3-динитро-4-хлорбензол получают нитрованием хлорбензола непрерывным способом в каскаде нитраторов (рис. 12).

Из напорных баков *1*, *2*, *3* через дозаторы в нитратор *4* непрерывно подают хлорбензол, отработанную кислоту со второй стадии нитрования и азотную кислоту. При 50 °С нитрование ведется до мононитрохлорбензола. Затем нитромасса перетекает в сепаратор *5*, мононитрохлорбензол отделяется от отработанной кислоты и поступает в основной нитратор второй стадии *9*. Отработанная кислота из сепаратора *5* поступает в насос-смеситель *6*, где она обрабатывается хлорбензолом, направляемым на нитрование. Хлорбензол извлекает из отработанной серной кислоты нитропродукт, отделяется от кислоты в сепараторе *7* и поступает в напорный бак *1*. В нитратор второй ста-

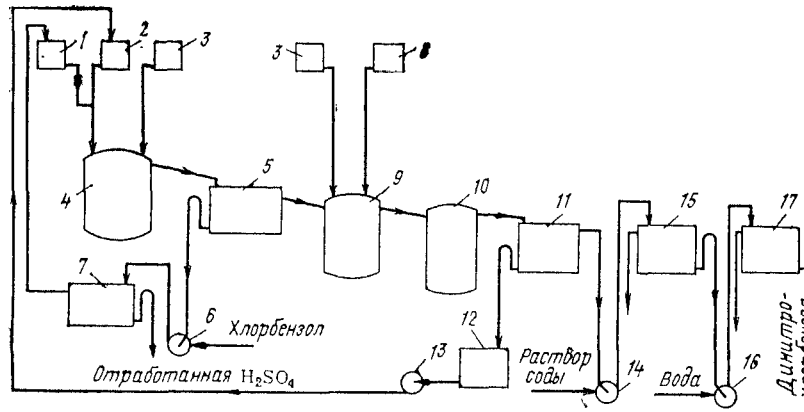


Рис. 12. Схема непрерывного нитрования хлорбензола:

1, 2, 3, 8 — напорные баки для хлорбензола, отработанной кислоты второй стадии нитрования, концентрированной азотной кислоты и концентрированной серной кислоты; *4, 9, 10* — нитраторы; *5, 7, 11, 15, 17* — сепараторы; *6, 14, 16* — насосы-смесители; *12* — сборник отработанной кислоты; *13* — насос

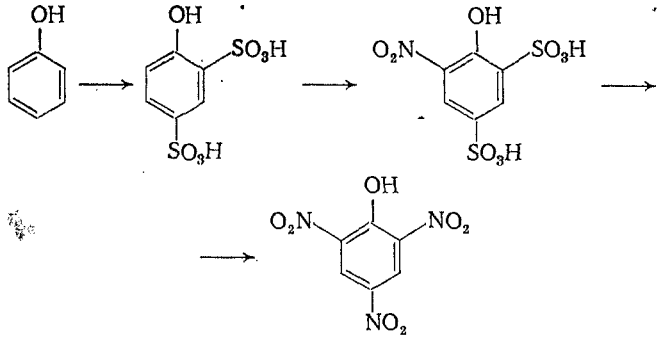
дии *9* (температура 65 °С) из напорных баков *3* и *8* подают концентрированную серную кислоту и азотную кислоту. Затем нитромасса перетекает в нитратор *10* (температура 105 °С), а затем в сепаратор *11*. Отработанная серная кислота из сепаратора *11* перетекает в сборник *12*, а оттуда насосом *13* подается в напорный бак *2* для использования на первой стадии нитрования. Динитрохлорбензол с помощью насосов-смесителей *14*, *16* последовательно промывается раствором соды и водой, отделяется в сепараторах *15* и *17* от водных слоев и передается на сушку.

Нитрованием 1,4-дихлорбензола и 1,2,4-трихлорбензола получают соответственно 1-нитро-2,5-дихлорбензол и 1-нитро-2,4,5-трихлорбензолы.

Нитрование гидроксисоединений. Наличие в молекуле фенола гидроксильной группы сильно активирует ароматическое кольцо вследствие большого $+M$-эффекта. Поэтому нитрование самого фенола можно осуществить разбавленными кислотами. Для предотвращения процессов окисления и осмоления при использовании концентрированных кислот фенол предварительно сульфируют, получая 4-гидроксибензол-1,3-дисульфокислоту. При дальнейшем действии азотной кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты образуется 4-гидрокси-5-нитробензол-1,3-дисульфокислота, а затем при действии азотной кислоты в присутствии разбавленной серной кислоты происходит замещение сульфогрупп нитрогруппами. Таким образом может быть получена пикриновая кислота (2,4,6-тринитрофенол) (схема 35).

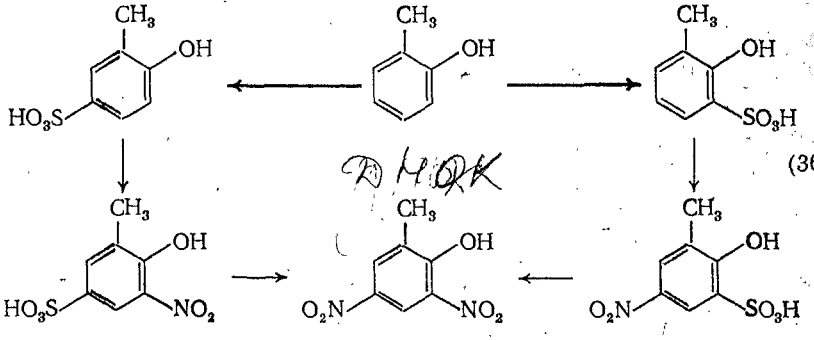
В настоящее время этот метод получения пикриновой кислоты теряет свое значение.

Определенный практический интерес представляет нитрование *о*-крезола с целью получения 2-метил-4,6-динитрофенола (динитро-*о*-крезола, ДНОК). Однако нитруют не сам *о*-крезол, а предварительно полученную моносульфокислоту. При нитровании первая нитрогруппа вступает в *мета*-положение к сульфо-



(35)

группе, а затем вторая нитрогруппа вытесняет сульфогруппу. При сульфировании *о*-крезола 96—97%-ной H_2SO_4 при 90—100 °С образуется смесь 2- и 4-гидрокси-3-метилбензол-1-сульфокислот, при нитровании которой сначала 40—41%-ной HNO_3 при 30—40 °С образуются 2- и 4-гидрокси-3-метил-5-нитробензол-1-сульфокислоты. При дальнейшем нитровании 60%-ной HNO_3 при 65—70 °С образуется 2-метил-4,6-динитрофенол (схема 36). Для его выделения реакционную массу разбавляют водой до определенной концентрации H_2SO_4 (около 15%), отфильтровывают продукт и промывают. При нагревании его с аммиачной водой при 90 °С получают аммониевую соль динитро-*о*-крезола, применяемую для борьбы с вредителями плодовых деревьев и виноградников.

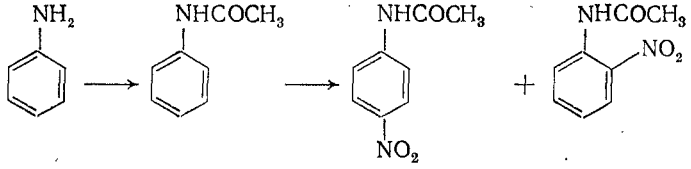


(36)

Нитрование ароматических аминов. Аминогруппа в ароматических аминосоединениях, являясь сильным электронодонорным заместителем, облегчает протекание реакции нитрования. Одновременно идут побочные реакции окисления. Кроме того, в условиях проведения нитрования, т. е. в сильнокислой среде, аминогруппа переходит в аммониевую группу, что приводит к изме-

нению ориентации при замещении. Поэтому перед нитрованием аминосоединения ацилируют и нитруют уже *N*-ацильные производные аминов. Для предварительного ацилирования обычно используют муравьиную или уксусную кислоты.

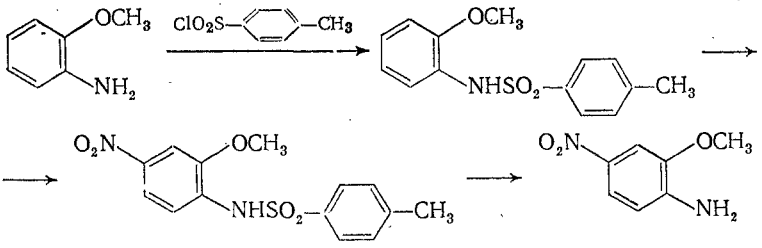
Нитрование *N*-ациламинов ведут нитрующей смесью в среде серной кислоты при низкой температуре (около 0 °С). Так, в случае *N*-ацетиланилина (ацетанилида) его растворяют в концентрированной H_2SO_4 и при охлаждении (до 0 °С и ниже) добавляют HNO_3. При этом в основном образуется *п*-нитроацетанилид с примесью до 10% *орто*-изомера (схема 37). Разбавлением реакционной массы выделяют нитропродукт; при последующей очистке отделяют примесь *о*-нитроацетанилида. В полученном *п*-нитроацетанилиде ацетильную группу можно удалить нагреванием с разбавленной кислотой или щелочью. Ранее этим способом получали *п*-нитроанилин. В настоящее время этот метод утратил свое значение, поскольку *п*-нитроанилин производят более экономичным путем из *п*-нитрохлорбензола.



(37)

Аналогично осуществляют нитрование других ароматических аминов. Нитрованием ацетильного производного *п*- или *о*-толуидина и последующим гидролизом ацетильной группы в серной кислоте получают 4-амино-3-нитротолуол и 2-амино-5-нитротолуол соответственно.

В некоторых случаях используют более сложный ацильный остаток. Так, например *о*-анизидин (*о*-метоксианилин) нитруют после предварительного ацилирования аминогруппы *п*-толуолсульфонилхлоридом (тозилхлоридом) (схема 38).

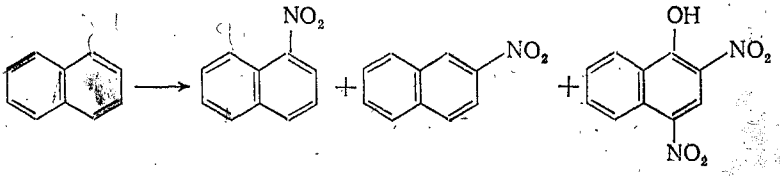


(38)

Нитрование нафталина и нафталинсульфокислот. В случае нафталина электрофильное замещение, в частности нитрование, протекает значительно легче, чем в бензоле. Это связано с большей возможностью делокализации заряда в образующемся σ-комплексе.

Мелкоизмельченный нафталин предварительно суспендируют в H_2SO_4 при 30—35 °С, затем нитруют нитрующей смесью при

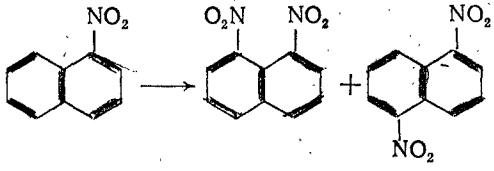
60—62 °С, используя небольшой избыток (1—3%) HNO_3. При этом в основном образуется 1-нитронафталин; в качестве побочных продуктов образуется до 4,5% 2-нитронафталина и до 3,5% 2,4-динитронафтола-1 (схема 39). Нитропродукт отделяют от отработанной кислоты в нагретом состоянии, промывают горячей водой и раствором карбоната натрия (или NaOH); при этом в основном удаляется динитронафтол, а также частично 2-нитронафталин. После этого 1-нитронафталин в расплавленном виде выливают в холодную воду (гранулируют) и направляют на восстановление.



(39)

Получаемый 1-нитронафталин содержит примесь 2-нитронафталина, который при дальнейшем восстановлении дает канцерогенный 2-аминонафталин (β-нафтиламин). До сих пор не удалось разработать метод нитрования нафталина, при котором не образовывалась бы примесь 2-нитронафталина, и промышленный метод очистки 1-нитронафталина от примеси 2-изомера. Практически ограничиваются промывкой 1-нитронафталина горячей водой и раствором Na_2CO_3 (или NaOH), как указано выше. Одним из возможных способов снижения содержания 2-нитронафталина в готовом продукте может быть медленная кристаллизация технического продукта после выделения и промывки. Незначительное повышение выхода 1-нитронафталина и некоторое улучшение его качества достигается при проведении нитрования при пониженной температуре (но не ниже 52 °С) и попеременной загрузке нафталина и нитрующей смеси.

При дальнейшем нитровании 1-нитронафталина образуется смесь 1,8- и 1,5-динитронафталинов (≈2 : 1) (схема 40), которую используют для производства красителя Сернистый коричневый.



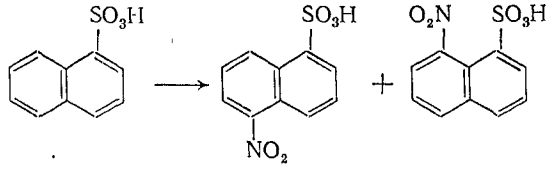
(40)

Динитронафталины могут быть разделены, хотя это довольно сложно. Для этой цели проводят перекристаллизацию из растворителей (дихлорэтан, пиридин), так как 1,5-динитронафталин в большинстве растворителей растворим хуже, чем 1,8-изомер. Очищенный 1,5-динитронафталин может быть получен при обработке смеси динитронафталинов раствором сульфита натрия. При этом 1,5-изомер не взаимодействует, а 1,8-изо-

мер образует растворимые сульфокислоты. Очищенный 1,5-динитронафталин может быть использован для получения коричневого сернистого красителя, а также 1,5-нафтилендиамина (и затем 1,5-нафтилендиизоцианата). Однако эти продукты находят лишь ограниченное применение.

Большее практическое значение имеют многочисленные нитронафталинсульфокислоты, которые обычно получают нитрованием нафталинсульфокислот, а не сульфированием нитронафталина. При этом используют смесь HNO_3 и отработанной кислоты, оставшуюся в сульфомассе при сульфировании нафталина. При нитровании нафталинсульфокислот концентрация отработанной кислоты зависит от числа присутствующих сульфогрупп; она равна 70% при нитровании моносульфокислот, 78% при нитровании дисульфокислот и 82% при нитровании трисульфокислот. Введение нескольких сульфогрупп затрудняет нитрование. Поэтому если при нитровании нафталинмоносульфокислоты избыток HNO_3 не допускается, то при нитровании нафталиндисульфокислот HNO_3 берется с избытком около 10%, а при нитровании нафталинтрисульфокислот — с избытком 15—20%. Для удаления избытка HNO_3 и образующихся оксидов азота проводят денитрацию. Для этого реакционную массу разбавляют водой и нагревают до полного удаления оксидов азота. Затем избыток H_2SO_4 обычно нейтрализуют $CaCO_3$ (с отделением $CaSO_4$) или водным аммиаком. Раствор нитронафталинсульфокислот (иногда с примесью неорганических солей) направляют на дальнейшее восстановление.

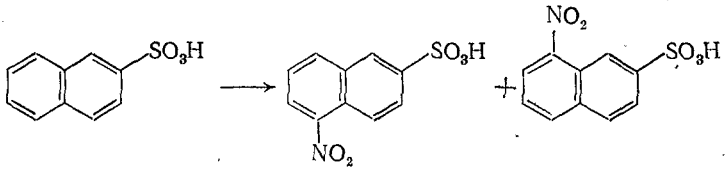
При нитровании нафталин-1-сульфокислоты нитрогруппа вступает в α-положение другого кольца с образованием 5-нитро- и 8-нитронафталин-1-сульфокислот в соотношении примерно 1 : 2 (схема 41). Разделение образующихся изомеров обычно производится после восстановления. При восстановлении этой смеси изомерных нитронафталинсульфокислот получают 8-аминонафталин-1-сульфокислоту (аминоперикислоту) и 5-аминонафталин-1-сульфокислоту, для разделения которых используют различную растворимость их натриевых солей. Наибольшее значение в синтезе красителей имеет 8-аминонафталин-1-сульфокислота.



(41)

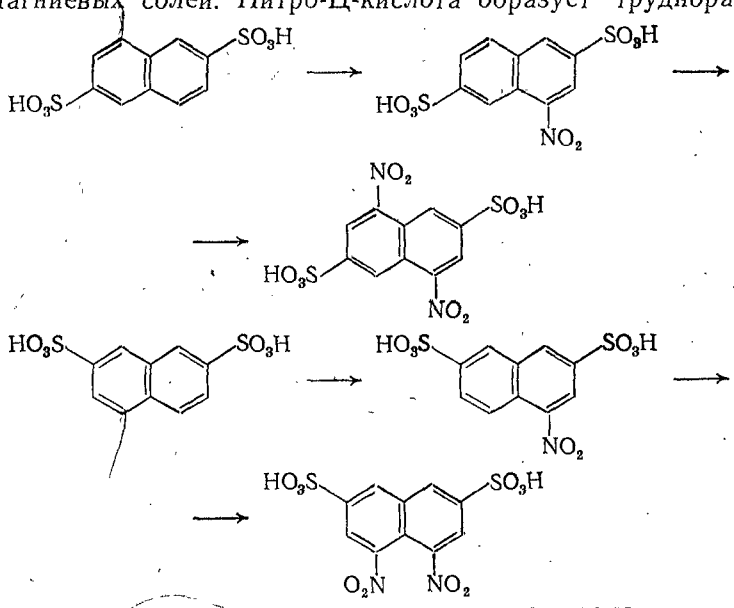
Нитрование нафталин-2-сульфокислоты приводит к образованию примерно в равных количествах 5-нитро- и 8-нитронафталин-2-сульфокислот (схема 42). Полученные нитронафталинсульфокислоты в виде магниевых солей передают на восстановление. Образующиеся 5-амино- и 8-аминонафталин-2-сульфокис-

лоты (кислоты Клеве) без разделения могут быть использованы для синтеза азокрасителей. Эти изомеры могут быть разделены за счет различной растворимости их солей.



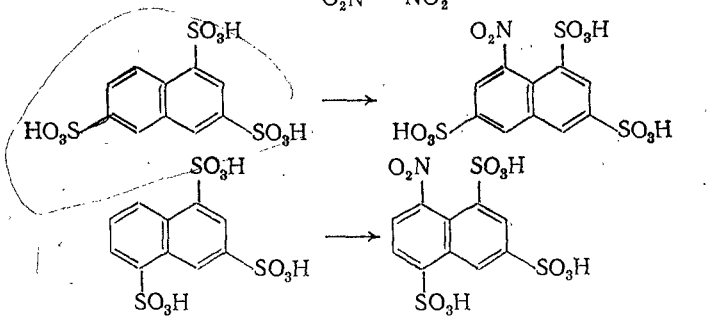
(42)

Основным продуктом нитрования нафталин-1,5-дисульфокислоты является 4-нитронафталин-1,5-дисульфокислота. Побочно образуется 3-нитронафталин-1,5-дисульфокислота (так называемая нитро-Ц-кислота), выход которой увеличивается с ростом концентрации H_2SO_4, используемой при нитровании. При нитровании в олеуме образуется только этот изомер. 4-Нитро- и 3-нитронафталин-1,5-дисульфокислоты можно разделить в виде их магниевых солей. Нитро-Ц-кислота образует труднораство-



(43)

(44)



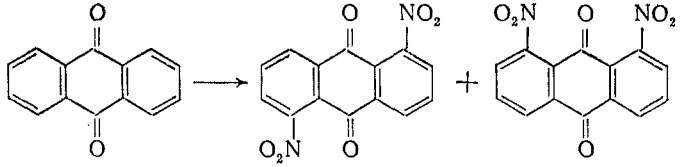
(45)

(46)

римую магниевую соль. Разделение указанных изомеров может быть проведено и после восстановления, на стадии аминонафталиндисульфокислот.

Нитрование нафталин-2,6- и -2,7-дисульфокислот происходит достаточно однозначно с образованием сначала мононитро-, а затем и динитрозамещенных (схемы 43, 44). Большой интерес представляет нитрование нафталин-1,3,6- и -1,3,7-трисульфокислот (схемы 45, 46), используемое в процессе получения 4-амино-5-гидроксинафталин-2,7-дисульфокислоты (Аш-кислоты) и 4-амино-5-гидроксинафталин-1,7-дисульфокислоты (К-кислоты). Нитрование нафталинтрисульфокислот ведется при 35—40 °С прибавлением к раствору нафталинтрисульфокислоты в H_2SO_4 азотной кислоты, взятой с избытком до 20%.

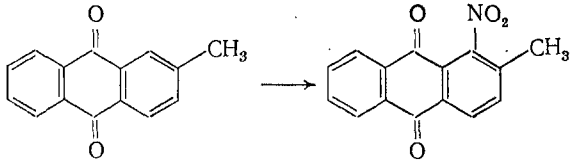
Нитрование антрахинона и его замещенных. Оба бензольных кольца антрахинона обладают практически одинаковой реакционной способностью, что затрудняет получение мононитрозамещенного. Обработка антрахинона, растворенного в H_2SO_4, нитрующей смесью, содержание HNO_3 в которой составляет 2 моль на 1 моль антрахинона, приводит к смеси 1,5- и 1,8-динитроантрахинонов (схема 47).



(47)

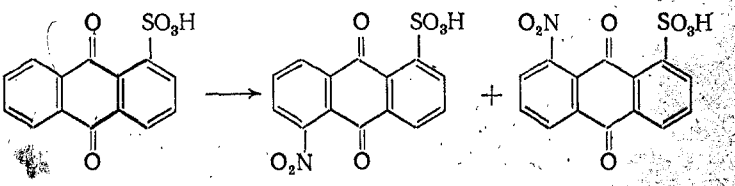
Большой интерес представляет получение 1-нитроантрахинона, который затем превращают в чрезвычайно важный для синтеза красителей 1-аминоантрахинон. В настоящее время 1-аминоантрахинон получают из антрахинон-1-сульфокислоты, при синтезе которой необходимо использование ртути, что крайне нежелательно. Поэтому усиленно ведутся поиски удобного метода получения 1-нитроантрахинона нитрованием антрахинона. Известно, что при длительном нагревании (около 100 ч) антрахинона с концентрированной (90—100%-ной) HNO_3 при 20—25 °С образуется 1-нитроантрахинон с незначительной примесью динитроантрахинонов. При нитровании антрахинона дымящей HNO_3, взятой в большом избытке, удается получить 1-нитроантрахинон с выходом до 90%.

Нитрованием 2-метилантрахинона в олеуме с хорошим выходом (электронодонорное влияние метильной группы) получают 2-метил-1-нитроантрахинон (схема 48), используемый в синтезе красителей.

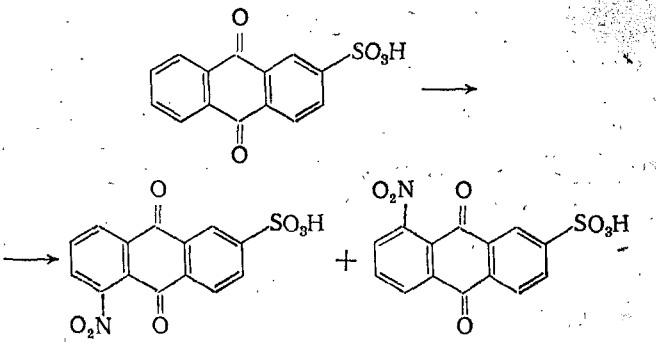


(48)

Нитрование антрахинонсульфокислот может быть осуществлено в среде H_2SO_4 при 80—90 °С. При этом нитрогруппа становится в α-положение незамещенного бензольного кольца. Так, из антрахинон-1-сульфокислоты получают 5-нитро- и 8-нитроантрахинон-1-сульфокислоты (схема 49), а из антрахинон-2-сульфокислоты — соответственно 5-нитро- и 8-нитроантрахинон-2-сульфокислоты (схема 50).

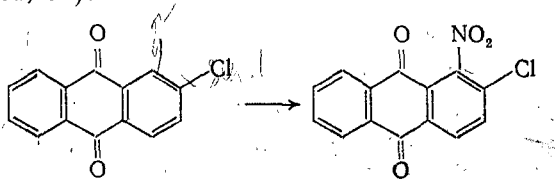


(49)

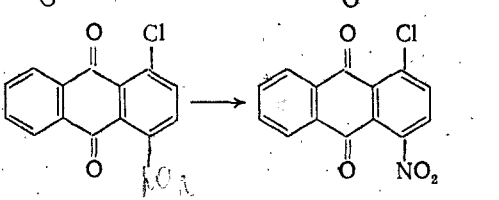


(50)

При нитровании 1- и 2-хлорантрахинонов, несмотря на то что атом хлора обладает значительным — *I*-эффектом и замедляет электрофильное замещение в ряду бензола, нитрогруппа вступает в α-положение того же кольца, где имеется атом хлора, т. е. образуются 1-нитро-4-хлор- и 1-нитро-2-хлорантрахиноны (схемы 51, 52).



(51)



(52)

Нитрованием 1,5-дигидроксиантрахинон-2,6-дисульфокислоты, образующейся при сульфировании 1,5-дигидроксиантрахинона получают 1,5-дигидрокси-4,8-динитроантрахинон-2,6-дисульфокислоту, используемую в синтезе антрахиноновых красителей.

4.1.6. Контроль процесса нитрования и анализ нитросоединений

Контроль процесса нитрования начинает осуществляться уже при приготовлении нитрующей смеси и затем ведется по ходу реакции.

В процессе приготовления нитрующей смеси следует анализировать ее состав. Сначала обычно определяют общую кислотность — суммарное содержание кислот. Затем можно определить смесь азотной и азотистой кислот, а по разности — содержание серной кислоты.

При контроле за ходом реакции нитрования отбирают пробы из реакционной массы и определяют плотность, цвет (для жидких нитропродуктов), температуру застывания (для твердых нитросоединений). При нитровании сульфокислот полноту нитрования контролируют путем определения нитритного числа. Нитритное число — это количество нитрита натрия (в граммах), необходимое для диазотирования 100 г амина. Для определения нитритного числа пробу известной массы или объема восстанавливают цинком и титруют в кислой среде нитритом натрия. Если для двух-трех проб, взятых последовательно через некоторые промежутки времени, нитритное число будет постоянным, то это означает, что нитрование окончено. Практически нитруют до определенного нитритного числа, которое задано технологическим регламентом и соответствует полному протеканию нитрования.

В процессе выделения нитропродуктов определяют степень отмывки продукта от минеральной кислоты, контролируя значение pH промывных вод. Для нитросоединений, не содержащих сульфогрупп, определяют температуры кипения, застывания и плавления.

Широко распространенным методом анализа нитросоединений является их восстановление до аминозамещенного и последующее титрование нитритом натрия в кислой среде.

Для анализа смесей нитрозамещенных, получающихся при нитровании, широко применяют различные формы хроматографии (колоночную, тонкослойную, бумажную, газожидкостную и др.). Наличие нитрогруппы в ароматическом соединении можно определить с помощью ИК-спектроскопии; в ИК-спектре нитросоединения четко проявляются полосы поглощения при 1340—1360 и 1520—1550 $см^{-1}$, характерные для группы NO_2. Методами ИК-спектроскопии, а также полярографии можно проводить качественный и количественный анализ нитропродукта.

4.2. НИТРОЗИРОВАНИЕ

Реагенты. Механизм реакции. При нитрозировании происходит замещение атома водорода в ароматическом кольце нитрозогруппой (схема 53). Эта реакция имеет несравненно меньшее

значение, чем реакция нитрования. В нее вступают реакционноспособные ароматические соединения, содержащие сильные электронодонорные заместители — OH, $N(Alk)_2$, NHAr, NHAlk. При этом нитрозогруппа преимущественно вступает в *пара*-положение к имеющемуся заместителю.

$$ArH + HONO \longrightarrow ArNO + H_2O \qquad (53)$$

В отличие от нитрования нитрозирование протекает в водной среде при невысокой концентрации азотистой кислоты. Источником азотистой кислоты служит нитрит натрия в кислой среде. Нитрозирование ведут при охлаждении реакционной массы, при низких температурах (близких к 0 °С). Повышение температуры крайне нежелательно, так как при этом уменьшается выход целевого продукта.

Кинетика нитрозирования была изучена в основном в связи с исследованием реакции нитрования через стадию нитрозирования. Азотистая кислота, присутствующая в избытке и получающаяся из нитрита натрия в кислой среде, образует тетраоксид азота (см. уравнение 16). Кроме того азотистая кислота может участвовать в равновесных реакциях (54) и (55).

$$HNO_2 + H^+ \rightleftharpoons H_2NO_2^+ \rightleftharpoons NO^+ + H_2O \qquad (54)$$

$$2HNO_2 \overset{-H_2O}{\rightleftharpoons} N_2O_3 \rightleftharpoons NO^+ + NO_2^- \qquad (55)$$

Эффективными агентами нитрозирования могут быть нитрозоний-катион NO^+, оксиды азота N_2O_4 и N_2O_3, а также HNO_2 и $H_2NO_2^+$. Наиболее эффективным агентом нитрозирования должен быть электрофильный нитрозоний-катион. Однако в зависимости от условий проведения реакции и концентрации той или иной частицы существенную роль может играть менее активный агент.

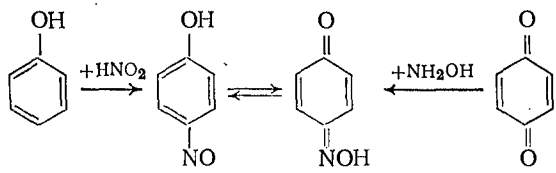
Если активной частицей является нитрозоний-катион, реакцию нитрозирования можно рассматривать как обычную реакцию электрофильного замещения (схема 56):

$$ArH + NO^+ \rightleftharpoons Ar^+\!\!\begin{matrix}\diagup NO\\ \diagdown H\end{matrix} \longrightarrow ArNO + H^+ \qquad (56)$$

4.2.1. Нитрозирование гидроксисоединений

При нитрозировании фенола получают *п*-нитрозофенол, который идентичен бензохинонмонооксиму, получающемуся при взаимодействии *п*-бензохинона с гидроксиламином (схема 57). Спектральные данные указывают, что таутомерное равновесие нитрозофенол ⇄ бензохинонмонооксим смещено в сторону хиноноксимной формы. Наличие двух таутомерных форм нитрозофенола доказывается и химически; при окислении *п*-нитрозофенол переходит в *п*-нитрофенол, а при взаимодействии с диазометаном

наряду с *n*-нитрозоанизолом образуется метиловый эфир *n*-бензохинонмонооксима.

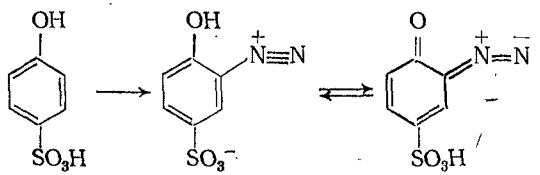


(57)

Наибольший практический интерес представляет промышленное получение *n*-нитрозофенола и 1-нитрозонафтола-2.

Для получения *n*-нитрозофенола к водному щелочному раствору феноксида натрия, содержащему эквимольное количество нитрита натрия, при охлаждении постепенно прибавляют серную или хлороводородную кислоту. Количество кислоты должно быть достаточным для нейтрализации свободной щелочи, выделения свободного фенола, выделения азотистой кислоты из нитрита натрия и для поддержания кислой среды. Образующийся нитрозофенол выпадает в осадок, который отфильтровывают. Аналогично нитрозируют β-нафтол.

Применение большого избытка азотистой кислоты при нитрозировании фенолов может привести к образованию солей диазония. Так, при действии избытка азотистой кислоты в среде минеральной кислоты на некоторые фенолсульфокислоты гладко образуются соответствующие диазосоединения (хинондиазиды) (схема 58).

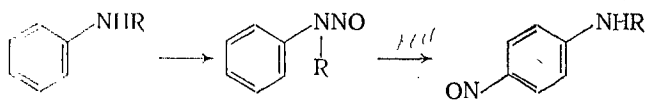


(58)

4.2.2. Нитрозирование вторичных и третичных аминов

Первичные ароматические амины при действии нитрита натрия в кислой среде, как правило, образуют *N*-нитрозоамины, которые затем превращаются в соли диазония. Однако если ароматический амин имеет свободное активированное *пара*-положение, то образующийся *N*-нитрозоамин может перегруппироваться в *C*-нитрозосоединение с образованием *n*-нитрозоамина.

Вторичные жирноароматические амины при нитрозировании в среде разбавленной хлороводородной кислоты первоначально образуют *N*-нитрозозамещенные, которые при дальнейшей обработке хлороводородной кислотой или раствором HCl в спир-

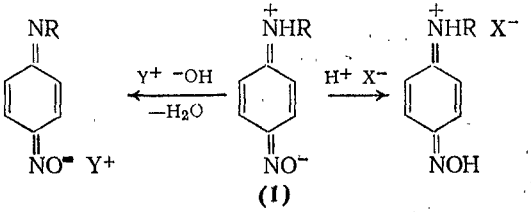


(59)

те превращаются в *С*-нитрозосоединения с нитрозогруппой в *пара*-положении (схема 59; R=Alk).

Третичные жирноароматические амины при действии нитрита натрия в кислой среде образуют *С*-нитрозозамещенные с нитрозогруппой в *пара*-положении.

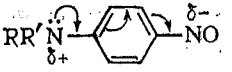
С-Нитрозозамещенные первичных, вторичных и третичных аминов в свободном состоянии существуют в виде биполярных ионов (1), обладая значительным дипольным моментом; при действии кислот они способны образовывать соли. *С*-Нитрозосоединения первичных и вторичных аминов могут образовывать соли и при действии оснований (схема 60).



(60)

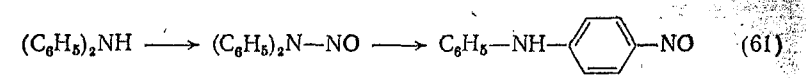
(1)

С учетом экспериментально наблюдаемого дипольного момента, значение которого меньше, чем следовало ожидать в случае полного разделения зарядов [см. формулу (1)], структуру *С*-нитрозосоединения можно представить в виде формулы (2).



(2)

Практическое значение имеет нитрозирование вторичных ароматических аминов, в частности дифениламина (схема 61). При действии нитрита натрия и водной серной кислоты при 18—20 °С на раствор дифениламина в изобутиловом спирте образуется *N*-нитрозодифениламин, который при действии хлороводородной кислоты в метиловом спирте превращается в *п*-нитрозодифениламин.

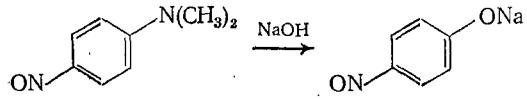


(61)

Превращение *N*-нитрозосоединения в *С*-нитрозосоединение протекает, по-видимому, межмолекулярно. Это, в частности, доказывается образованием 4-нитрозодифениламина с выходом 86% при действии на *N*-нитрозо-*N*-метиланилин хлороводорода в спиртово-эфирном растворе в присутствии дифениламина. Однако имеются данные, позволяющие предположить и внутримолекулярный механизм этой перегруппировки.

п-Нитрозозамещенные, образующиеся при нитрозировании диалкилариламинов, при действии щелочи гидролизуются. Так, при взаимодействии *п*-нитрозодиалкиланилина с NaOH образу-

ется *n*-нитрозофеноксид натрия и диалкиламин (схема 62). Эту реакцию раньше использовали для получения диметил- и диэтиламинов.



(62)

Нитрозосоединения используют в синтезе ряда промежуточных продуктов, которые применяются для синтеза красителей, химикатов-добавок к резиновым смесям, химикатов для цветной кинематографии. Нитрозофенол и 1-нитрозонафтол-2 применяются в производстве сернистых красителей.

4.3. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ПРОЦЕССОВ НИТРОВАНИЯ И НИТРОЗИРОВАНИЯ

Проведение процессов нитрования и нитрозирования связано с использованием ряда токсичных и горючих веществ.

Используемая в процессе нитрования нитрующая смесь содержит сильные кислоты (азотную и серную) и при попадании на кожу может вызвать ожоги. При работе с нитрующими смесями и нитромассами следует принимать те же меры для обеспечения безопасности, что и в процессе сульфирования (см. разд. 3.5).

Основное токсическое действие азотной кислоты и меланжа определяется выделяющимися из них оксидами азота, которые образуются также и в процессе нитрозирования. Оксиды азота вызывают сильное раздражение дыхательных путей, а при более тяжелых отравлениях — отек легких. Они оказывают вредное действие и на центральную нервную систему. Следует учесть особенности воздействия оксидов азота на организм: часто пострадавший, побывавший в зоне, загрязненной оксидами азота, сначала чувствует себя удовлетворительно. Однако через несколько часов в результате кумулятивного действия оксидов азота возможно резкое ухудшение состояния здоровья. Поэтому подвергшийся действию этих газов должен немедленно обратиться в медпункт.

Концентрированная азотная кислота при соприкосновении со многими органическими веществами способна вызывать их возгорание. Некоторые нитрозосоединения (например, *n*-нитрозофенол) могут самовоспламеняться при попадании незначительного количества концентрированной серной кислоты.

Ароматические соединения (бензол, толуол, хлорбензол), подвергаемые нитрованию, токсичны, взрыво- и пожароопасны (см. разд. 1.3). Токсичными веществами являются также применяемые в процессе нитрозирования вторичные и третичные жирноароматические амины, гидроксисоединения, нитрит натрия, а также образующиеся нитрозо- и нитросоединения. Нит-

росоединения поражают кровь, центральную нервную систему, нарушают обмен веществ, вызывают заболевания печени. Нитро- и нитрозосоединения оказывают раздражающее действие на кожу человека, вызывая дерматиты, экземы. Должны быть приняты все необходимые меры для предотвращения попадания вредных веществ на тело и одежду работающих. При попадании небольших количеств нитросоединения на кожу его необходимо немедленно удалить ватой, водой. Одежду, на которую попало нитросоединение, следует тотчас же снять. Тело можно протереть спиртом, а затем вымыть теплой (но не горячей!) водой. Признаком отравления нитросоединениями являются посинение губ, носа, ушей, кончиков пальцев, появление тошноты, головокружения. Необходима тщательная герметизация аппаратуры, хорошая вентиляция в помещении. Должна быть предусмотрена механизация загрузки исходных веществ и выгрузки продуктов реакции, хорошая приточно-вытяжная вентиляция в рабочих помещениях, чистота на рабочих местах. Должны строго соблюдаться нормы содержания паров нитросоединений в воздухе производственных помещений.

Категорически запрещен прием пищи в производственных помещениях. Опасность отравления нитросоединениями резко увеличивается при употреблении до или после работы спиртных напитков.

Нитросоединения пожароопасны, а полинитросоединения, особенно гидроксиполинитросоединения, взрывоопасны. Значительную опасность в производстве ароматических нитросоединений представляют процессы самопроизвольного разложения продуктов нитрования при повышении температуры до 170—175 °С. Большую опасность представляют также кубовые остатки после перегонки нитротолуолов, нитрохлорбензолов и других нитросоединений, нагретые до высокой температуры. При попадании в них воздуха возможны вспышки и даже взрывы, поэтому аппаратура с нагретыми кубовыми остатками перед вскрытием должна быть охлаждена и заполнена инертным газом.

Как уже было указано ранее, нарушение температурного режима при нитровании также может привести к резкому повышению температуры в реакторе и взрыву. Необходимо строго соблюдать все правила и инструкции по ведению процесса нитрования и нитрозирования и работе с нитро- и нитрозосоединениями.

ГЛАВА 5

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

При галогенировании происходит замещение атома водорода при одном или нескольких атомах углерода атомом галогена (хлора, брома, иода, фтора).

Метод введения атома галогена в ароматические соединения стал известен в 30-х годах прошлого столетия. В 1839 г. А. А. Воскресенский хлорированием бензохинона получил трихлорбензохинон. Однако хлорбензол был получен хлорированием бензола в присутствии иода лишь в 1865 г. Н. В. Соколовым. Уже в 80-х годах XIX века в промышленном масштабе осуществлено хлорирование толуола в боковую цепь (для последующего получения бензальдегида). В конце XIX — начале XX в. началось промышленное производство хлорароматических соединений с атомом хлора в ароматическом кольце.

Галогенирование, в основном хлорирование, широко применяется в промышленности. Бромирование имеет меньшее значение; это в первую очередь связано со значительно более высокой стоимостью брома и его дефицитом. Реакция иодирования в производстве красителей практически не используется.

В последнее время определенное значение приобрели фторароматические соединения, но их применяют в основном не для производства органических красителей. Прямое фторирование ароматических соединений из-за слишком большой активности фтора (тепловой эффект реакции 428 кДж/моль) трудно осуществимо, поэтому фторзамещенные обычно получают нуклеофильным замещением атома хлора или замещением диазониевой группы.

5.1. ХЛОРИРОВАНИЕ

Хлорсодержащие ароматические соединения, получаемые реакцией хлорирования, широко используют в качестве растворителей, а также как исходные вещества для синтеза различных соединений. Преимущественное получение хлорсодержащих соединений объясняется доступностью хлора, производимого в больших количествах.

В настоящее время реакция хлорирования, наряду с реакциями сульфирования и нитрования, является одним из основных методов введения заместителя в ароматическое ядро. Наиболее важными исходными соединениями для хлорирования являются бензол, толуол, ксилол. Все большее внимание уделяется хлорированию нафталина, бифенила, полициклических соединений. Хлорированию подвергают нитро-, амино-, гидроксисоединения, антрахинон и его замещенные. Осуществляется хлорирование и готовых красителей.

Реагенты. Механизм реакции хлорирования. Наиболее распространенным агентом хлорирования является газообразный

хлор. Иногда применяют соединения (или смеси соединений), выделяющие хлор во время реакции, например гипохлорит натрия NaClO, хлороводородную кислоту в присутствии окислителя (кислород воздуха, хлорат натрия и т. д.), диоксид-дихлорид серы (сульфурилхлорид) SO_2Cl_2.

Элементный хлор на холоду в темноте в отсутствие катализатора не реагирует с бензолом, его гомологами и другими ароматическими соединениями. Под действием света в отсутствие катализатора бензол взаимодействует с хлором; при этом происходит присоединение хлора, а не замещение атома водорода (хлороводород не выделяется). В присутствии катализатора идет замещение атома водорода в ароматическом кольце с выделением хлороводорода (схема 1). При действии хлора на гомологи бензола, например толуол, возможно замещение атома водорода как в ароматическом кольце, так и в боковой цепи (схема 2).

$$ArH + Cl_2 \longrightarrow ArCl + HCl \qquad (1)$$

$$Cl{-}C_6H_4{-}CH_3 \longleftarrow C_6H_5{-}CH_3 \longrightarrow C_6H_5{-}CH_2Cl \qquad (2)$$

Как было установлено Ф. Ф. Бейльштейном, эти два направления вступления атома хлора в молекулы гомологов бензола требуют существенно различных условий. Замещение атома водорода в ароматическом ядре идет в присутствии катализатора; в отсутствие катализатора при соответствующих условиях (более высокая температура, освещение светом, наличие инициаторов) замещение протекает в боковую цепь.

Катализаторами хлорирования могут служить $FeCl_3$, I_2, $AlCl_3$, Al_2O_3, $SbCl_5$, $TiCl_4$, $TlCl_3$, H_2SO_4 и др. Наиболее широкое практическое применение нашел хлорид железа(III). Обычно в реактор вводят металлическое железо в виде стружки или обрезков черной жести; в ходе реакции при взаимодействии с Cl_2 оно переходит в $FeCl_3$, растворимый в хлорируемом соединении (например, в бензоле).

Работами Н. Н. Ворожцова ст. и И. С. Травкина в 30-е годы было показано, что хлорирование бензола с использованием $FeCl_3$ является гомогенно-каталитическим процессом. Механизм действия катализатора хлорирования в ароматическое ядро в настоящее время достаточно выяснен. Считают, что действие катализатора сводится к поляризации молекулы хлора (уравнение 3). В предельном случае может образоваться хлор-катион Cl^+ (уравнение 4). Однако прямых доказательств его образования нет.

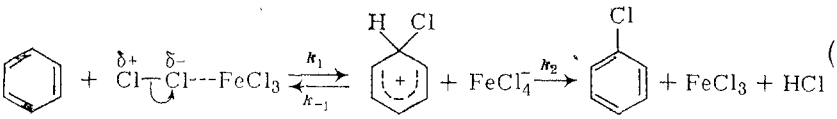
$$Cl_2 + FeCl_3 \longrightarrow \overset{\delta+}{Cl}{-}\overset{\delta-}{Cl}\cdots FeCl_3 \qquad (3)$$

$$Cl_2 + FeCl_3 \longrightarrow Cl^+ + FeCl_4^- \qquad (4)$$

Поляризацию молекулы хлора могут вызвать и растворители с большой диэлектрической проницаемостью (например,

нитробензол, нитрометан, ацетонитрил, уксусная кислота и др.). При использовании в качестве катализатора иода первоначально образуется хлорид иода, который далее взаимодействует с молекулой хлора, поляризуя ее.

Поляризованная молекула хлора атакует молекулу ароматического углеводорода по общей схеме электрофильного ароматического замещения с промежуточным образованием σ-комплекса (схема 5). Более быстрой стадией является отрыв протона из промежуточно образующегося σ-комплекса ($k_2 > k_1$). О таком соотношении скоростей свидетельствует отсутствие кинетического изотопного эффекта.



(5)

Указанный механизм реакции хлорирования подтвержден изучением кинетики хлорирования в ароматическое ядро, которое показало, что реакция подчиняется кинетическому уравнению (6).

$$-\frac{d\,[ArH]}{dt} = k\,[ArH]\,[Cl_2]\,[\text{Катализатор}] \qquad (6)$$

Подтверждением принятого механизма хлорирования может также служить наблюдаемая экспериментально прямая пропорциональность между скоростью хлорирования в ароматическое ядро и основностью исходного ароматического углеводорода, т. е. способностью присоединять протон.

В качестве агентов хлорирования могут быть использованы менее активные реагенты — гипогалогениты, *N*-хлорамины RNHCl, *N*-хлорсульфонамиды RSO_2NHCl. Хлорирование с помощью этих реагентов протекает по механизму ароматического электрофильного замещения. Мягким хлорирующим агентом является сульфурилхлорид SO_2Cl_2.

Как уже отмечалось, хлорирование гомологов бензола в боковую цепь протекает при полном отсутствии в реакционной массе катализатора, при более высокой, чем при хлорировании в ядро, температуре реакции. Скорость этой реакции увеличивается при освещении реакционной массы и добавлении в нее небольших количеств (~0,1%) инициаторов — веществ, распадающихся с образованием свободных радикалов (схемы 7, 8). К ним относятся органические пероксиды [например, бензоилпероксид $(C_6H_5COO)_2$], а также азосоединения (например, динитрил азодиизомасляной кислоты — азодиизобутиронитрил).

$$(C_6H_5COO)_2 \longrightarrow 2C_6H_5\cdot + 2CO_2 \qquad (7)$$

$$\begin{matrix} N{-}C(CH_3)_2CN \\ \| \\ N{-}C(CH_3)_2CN \end{matrix} \longrightarrow 2(CH_3)_2\dot{C}CN + N_2 \qquad (8)$$

Наиболее активным инициатором процесса хлорирования является азодиизобутиронитрил; образующиеся из него свободные радикалы наиболее устойчивы.

Закономерности, наблюдаемые при хлорировании гомологов бензола в боковую цепь, свидетельствуют о том, что эта реакция является радикальным цепным процессом, а реагирующей частицей служит галоген-радикал. Галоген-радикал может образоваться (уравнения 9—11) при повышенной температуре за счет термической диссоциации молекулы хлора; при освещении, когда молекула хлора диссоциирует в результате поглощения кванта энергии; при взаимодействии с радикалами, образующимися из инициаторов; в результате столкновения с какой-нибудь молекулой (M*), богатой энергией.

$$Cl_2 \xrightarrow{\text{нагревание или } h\nu} 2Cl\cdot \qquad (9)$$

$$Cl_2 + C_6H_5\cdot \longrightarrow Cl\cdot + C_6H_5Cl \qquad (10)$$

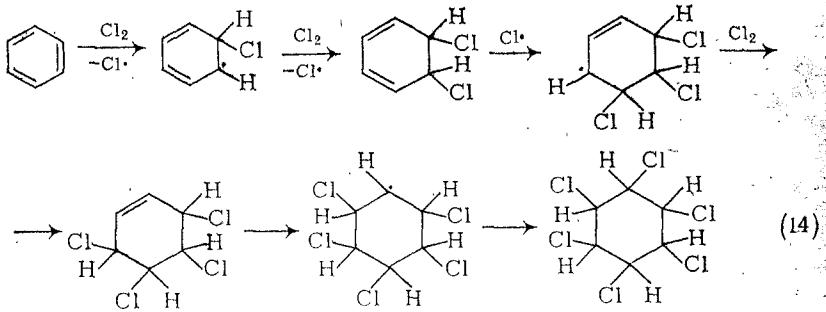
$$Cl_2 + M^* \longrightarrow 2Cl\cdot + M \qquad (11)$$

Образовавшийся тем или иным способом радикал хлора взаимодействует с гомологом бензола, вызывая цепную радикальную реакцию (схема 12). Наличие в реакционной массе кислорода, который может быть примесью к газообразному хлору, замедляет реакцию за счет обрыва цепи (уравнение 13).

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[-HCl]{+Cl\cdot} C_6H_5\dot{C}H_2 \xrightarrow[-Cl\cdot]{Cl_2} C_6H_5CH_2Cl \text{ и т. д.} \qquad (12)$$

$$Cl\cdot + O_2 \longrightarrow ClOO\cdot \qquad (13)$$

Следует иметь в виду, что хлор-радикал может присоединяться и к ароматическому ядру. Например, бензол в отсутствие катализатора при освещении или в присутствии инициатора реагирует с хлором с образованием гексахлорциклогексана (схема 14). Наиболее трудно протекает первая стадия, связанная с разрушением устойчивой ароматической системы. Продолжение цепи происходит за счет радикального присоединения по π-связям ароматического кольца. Получаемый 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан (гексахлоран) является одним из широко распространенных инсектицидов.



(14)

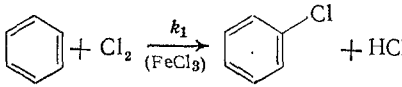
Аналогично, толуол при низкой температуре может присоединять хлор к ядру с образованием различных метилхлорциклогексанов. Для получения с хорошим выходом продуктов замещения в боковой цепи толуол хлорируют при повышенной температуре (90—150 °С). В этих условиях скорость замещения в боковую цепь значительно выше, чем скорость присоединения к ядру.

Необходимо учитывать, что в присутствии катализатора скорость хлорирования в ядро значительно выше скорости хлорирования в боковую цепь (поляризованная молекула хлора имеет более электрофильный центр, чем атомарный хлор Cl•). Поэтому при хлорировании гомологов бензола в боковую цепь необходимо полное отсутствие даже следов катализатора.

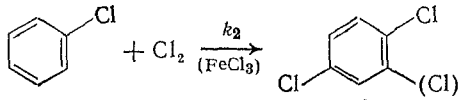
5.1.1. Хлорирование бензола

Хлорирование бензола — это промышленный процесс, имеющий большое значение. Наиболее важным и ценным продуктом хлорирования бензола является хлорбензол; ди-, три-, тетра- и гексахлорбензолы находят ограниченное применение.

Кинетика хлорирования. При хлорировании бензола образуется хлорбензол, который также способен хлорироваться с образованием дихлорбензола (схемы 15, 16).



(15)



(16)

Исходя из общих закономерностей ароматического электрофильного замещения, атом хлора дезактивирует ароматическое кольцо и замещение атома водорода атомом хлора в молекуле хлорбензола должно протекать с меньшей скоростью, т. е. $k_2 < k_1$.

В отличие от реакций сульфирования и нитрования, при которых скорость введения второй сульфогруппы или нитрогруппы на 3—7 порядков ниже скорости введения первой группы, в случае хлорирования бензола $k_2 : k_1 = 0{,}10—0{,}12$ (при 15—30 °С). Это означает, что образование дихлорбензола происходит в 8—10 раз медленнее, чем образование хлорбензола. Таким образом, протекает типичная последова-

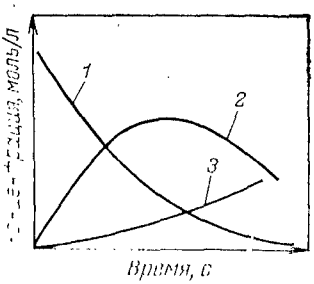


Рис. 13. Кинетические кривые реакции хлорирования бензола:
1 — бензол; *2* — хлорбензол; *3* — дихлорбензолы

тельно-параллельная реакция (схема 17). Кинетические кривые этой реакции можно представить в координатах концентрация — время (рис. 13).

$$C_6H_6 \xrightarrow[k_1]{Cl_2} C_6H_5Cl \xrightarrow[k_2]{Cl_2} C_6H_4Cl_2 \text{ и т. д.} \qquad (17)$$

Для хлорбензола, образующегося при хлорировании бензола и далее превращающегося в дихлорбензол, с учетом необратимости процесса имеем кинетическое уравнение (18).

$$\frac{dM_{хб}}{Vdt} = v_{хб} - v_{дхб} = k_1 [C_6H_6] [Cl_2] - k_2 [C_6H_5Cl] [Cl_2] \qquad (18)$$

где $M_{хб}$ — содержание хлорбензола в смеси, моль; V — реакционный объем, л; $v_{хб}$ и $v_{дхб}$ — скорости образования хлорбензола и дихлорбензола соответственно.

Как следует из уравнения (18), соотношение скоростей образования хлорбензола и дихлорбензола будет меняться. При уменьшении концентрации бензола $[C_6H_6]$ скорость хлорирования бензола уменьшается. Скорость второй реакции — хлорирования хлорбензола — увеличивается по мере увеличения концентрации хлорбензола $[C_6H_5Cl]$. При содержании в реакционной массе около 74% хлорбензола скорости хлорирования бензола и хлорбензола становятся равными (уравнение 19), что соответствует максимуму на кинетической кривой для хлорбензола. После этого концентрация хлорбензола начинает снижаться. При дальнейшем хлорировании количества бензола и хлорбензола будут уменьшаться вследствие преимущественного образования дихлорбензола.

$$k_1 [C_6H_6] [Cl_2] = k_2 [C_6H_5Cl] [Cl_2] \qquad (19)$$

Так, при изучении кинетики хлорирования бензола было установлено, что при содержании в смеси 1% хлорбензола количество бензола, превращающегося в хлорбензол при 25 °С, в 842 раза больше количества хлорбензола, превращающегося в дихлорбензол. При равных концентрациях бензола и хлорбензола это соотношение будет равно 8,5. Соотношение констант скоростей хлорирования $k_2/k_1 = K$ зависит от температуры; оно составляет 0,107 при 18 °С, 0,118 при 25 °С и 0,123 при 35 °С.

На основании полученных кинетических данных по хлорированию бензола были выведены уравнения для определения состава продуктов реакционной массы и селективности образования хлорбензола $\Phi_{хб}$ (уравнения 20—23). Для расчета максимально возможного содержания хлорбензола в смеси используют уравнение (24).

Таким образом было определено, что максимально возможное содержание хлорбензола при 25 °С составит 0,75 моль (74,6%). При этом в реакционной массе останется 0,09 моль (5,8%) исходного бензола и образуется 0,16 моль (19,6%) дихлорбензола.

Можно было ожидать, что увеличение различия в константах k_1 и k_2, т. е. уменьшение соотношения $k_2 : k_1$, будет наблюдаться при использовании для хлорирования менее активного катализатора, например алюмосиликатного катализатора. Уменьшение этого соотношения приводит к уменьшению количества образующегося дихлорбензола и, соответственно, к увеличению количества хлорбензола. Природа катализатора влияет также на соотношение *о-* и *п*-дихлорбензолов.

$$M_б/M_{б(0)} = 1 - X_б \tag{20}$$

$$M_{хб}/M_{б(0)} = \left[(1 - X_б) - (1 - X_б)^K\right]/(K - 1) \tag{21}$$

$$M_{дхб} = 1 - M_б - M_{хб} \tag{22}$$

$$\Phi_{хб} = \left[(1 - X_б) - (1 - X_б)^K\right]/(K - 1)\, X_б \tag{23}$$

$$M_{макс} = M_{б(0)}\, K^{K/(1-K)} \tag{24}$$

где $M_б$ и $M_{дхб}$ — содержание бензола и дихлорбензола в смеси соответственно, моль; $X_б$ — степень конверсии бензола, равная $1 - K^{1/(1-K)}$.

Технология хлорбензола. Основным фактором, влияющим на соотношение образующихся хлорбензола и дихлорбензолов («полихлоридов»), является степень конверсии («глубина хлорирования»). Хлорирование бензола обычно ведут при малой степени конверсии, т. е. в таких условиях, когда значительное количество бензола (20—80%) остается непрореагировавшим.

При получении хлорбензола по периодическому способу пропускали (барботировали) газообразный хлор через слой бензола в хлораторе, который был заполнен обрезками жести, катализатором служил образующийся $FeCl_3$. Контроль за ходом хлорирования осуществляли по плотности реакционной массы, которая определяется ее составом (табл. 5.1). Периодический способ хлорирования бензола обладал существенным недостатком: применяемая аппаратура имела низкую производительность. Кроме того, в периодически действующих хлораторах было трудно поддерживать заданную температуру во всей реакционной массе, так как процесс хлорирования экзотермичен, протекает с выделением большого количества тепла (117—135 кДж/моль при введении одного атома хлора), которое отводили наружным охлаждением аппарата.

Таблица 5.1. Зависимость плотности реакционной массы при хлорировании бензола при 20—30 °С от ее состава

Плотность, кг/м³	Состав реакционной массы, %		
	бензол	хлорбензол	дихлорбензол
1037	31	63	6
1075	23	59	18
1116	8	56	36
1240	1	30	69

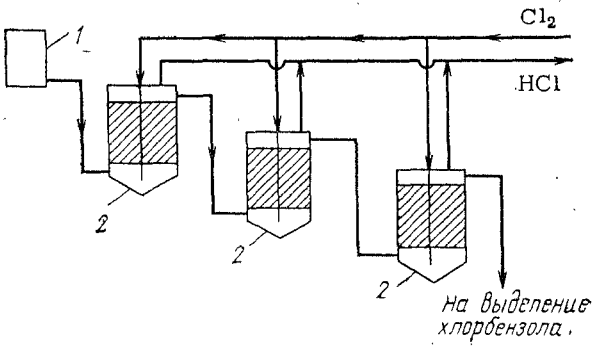


Рис. 14. Схема «многократного» хлорирования бензола:
1 — напорный бак для бензола; *2* — хлораторы

Стремление осуществить более производительный процесс получения хлорбензола привело к тому, что еще в 30-е годы был разработан непрерывный, так называемый метод «многократного хлорирования» бензола (Н. Н. Ворожцов ст.), который был более производительным, позволял получать меньше полихлорбензолов. Этот метод был внедрен в промышленность (рис. 14). Но и в этом процессе производительность аппаратов лимитировалась необходимостью отвода тепла.

Задача увеличения производительности аппарата была успешно решена Б. Е. Беркманом, который предложил вести хлорирование при температуре кипения реакционной массы, а выделяющееся тепло отводить за счет испарения избытка бензола. При этом производительность реактора возросла в 8—10 раз по сравнению с лучшими реакторами старого образца и в 100 раз по сравнению с хлораторами периодического действия.

В настоящее время в промышленности хлорбензол получают непрерывным методом в присутствии катализатора при температуре кипения реакционной массы (рис. 15). Процесс хлорирования начинают с подготовки сырья. Большое значение имеет чистота применяемого бензола. Наиболее вредное влияние ока-

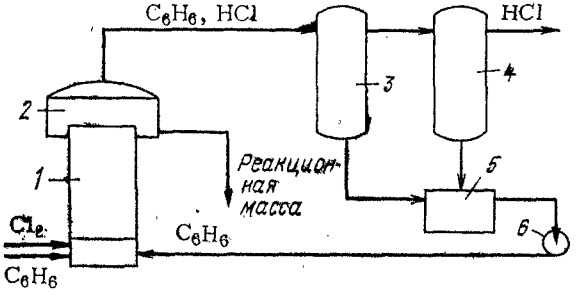


Рис. 15. Схема непрерывного хлорирования бензола:
1 — хлоратор; *2* — сепарационный объем; *3, 4* — холодильники; *5* — сборник бензола; *6* — насос

зывают примеси таких соединений, как тиофен и сероуглерод. Тиофен реагирует с хлоридом железа(III) и бензолом, образуя «черные осадки», нерастворимые в бензоле. Кроме того, тиофен в этих условиях хлорируется; плотность образующихся хлортиофенов близка к плотности полихлорбензолов, что затрудняет контроль хода хлорирования. При дистилляции хлорбензола-сырца хлортиофены выделяют хлороводород («кислая струя»), вызывающий коррозию аппаратуры. Наличие в бензоле влаги приводит к растворению $FeCl_3$ и выводу его из сферы реакции. Кроме того, выделяющийся при хлорировании хлороводород растворяется в воде, что также приводит к коррозии аппаратуры. Осушку бензола осуществляют обычно путем азеотропной отгонки бензола с водой.

Хлорирование производится в хлораторе *1* (см. рис. 15), представляющем собой трубу, заполненную перемешанными стальными и керамическими кольцами; в верхней части хлоратора имеется сепарационный объем *2*, не заполненный насадкой. Бензол и хлор прямотоком подают снизу в реактор, где протекают следующие процессы: образование хлорида железа(III), образование хлорбензола, дихлор- и полихлорбензолов, нагревание реакционной массы до температуры кипения и испарение бензола (и частично хлорбензола) за счет выделяющегося тепла реакции. Для нормального режима работы в хлораторе должен поддерживаться такой гидродинамический режим, при котором продукты реакции не могли бы возвращаться в зону реакции. В зависимости от требуемого состава реакционной массы в производственных реакторах поддерживают температуру 75—95 °С. Общее давление паров бензола, хлорбензола и хлороводорода над кипящей реакционной массой равно сумме их парциальных давлений. Так, реакционная масса, содержащая 65% бензола, 33,6% хлорбензола, 1,3% полихлорбензолов и 0,1% хлороводорода, кипит при 76—78 °С. При установившемся режиме хлорирования из реактора непрерывно вытекает реакционная масса, содержащая бензол, хлорбензол, полихлорбензолы, хлорид железа(III), растворенный хлороводород. Для уменьшения количества образующихся полихлорбензолов (по отношению к хлорбензолу) хлорирование ведут при 76—83 °С, количество непрореагировавшего бензола в реакционной массе должно составлять 50—68%.

Весь испарившийся и уходящий из хлоратора бензол необходимо улавливать и вновь возвращать в процесс. Для этого смесь паров и газов из хлоратора поступает в двухступенчатый холодильник. В холодильнике первой ступени *3* при охлаждении до 30 °С конденсируется около 90% бензола, а в холодильнике второй ступени *4* при охлаждении до —2 °С конденсируется еще около 9% бензола. Сконденсировавшийся бензол собирается в сборнике *5*, откуда подается на хлорирование. Реакционная масса, полученная при оптимальном режиме при 75—80 °С, содержит 65—68% хлорбензола, 1—1,5% полихлорбензо-

лов (в том числе 0,45—0,68% *п*-дихлорбензола), 0,010—0,015% $FeCl_3$, 0,01% хлороводорода.

Далее реакционную массу разделяют на бензол, хлорбензол и полихлорбензолы путем непрерывной двухступенчатой дистилляции. Сначала отделяют бензол от смеси хлорбензола и полихлорбензолов, а затем хлорбензол от смеси полихлорбензолов; $FeCl_3$ при этом остается в смеси полихлорбензолов. Для выделения чистого *п*-дихлорбензола смесь полихлорбензолов перегоняют с водяным паром и из погона вымораживают *п*-дихлорбензол. В фильтрате остается в основном *о*-дихлорбензол, который можно очистить ректификацией в вакууме.

В ряде случаев для удаления хлороводорода и $FeCl_3$ реакционную массу нейтрализовали раствором щелочи, иногда с предварительной промывкой водой. Однако введение этих операций увеличивает потери бензола и расход электроэнергии, требует затраты гидроксида натрия и труда. Все это может быть оправдано, если эти затраты будут меньше затрат, связанных с коррозией оборудования при дистилляции кислой реакционной массы. Однако было показано, что расходы на текущий ремонт и содержание оборудования в цехе, где не проводилась нейтрализация, на 25—30% ниже, чем в цехе, где была введена нейтрализация реакционной массы.

Для получения хлорбензола в промышленности используют также метод так называемого окислительного хлорирования бензола, которое проводят в паровой фазе над катализатором с применением в качестве хлорирующего агента хлороводорода и кислорода воздуха. При этом идут две последовательные реакции — окисление хлороводорода (уравнение 25) и хлорирование (см. уравнение 15).

$$4HCl + O_2 \longrightarrow 2Cl_2 + 2H_2O \qquad (25)$$

Метод окислительного хлорирования начал применяться как одна из стадий производства фенола омылением хлорбензола парами воды. Образующуюся при омылении хлорбензола хлороводородную кислоту (14—18%-ную) (а также хлороводород, получающийся при обычном хлорировании бензола) использовали в качестве реагента окислительного хлорирования.

Процесс окислительного хлорирования бензола состоит из четырех стадий: 1) приготовление исходной смеси паров бензола, хлороводорода и воздуха; 2) пропускание полученной смеси паров над катализатором; 3) охлаждение, конденсация и выделение продуктов реакции; 4) извлечение бензола из отходящих газов.

Окислительное хлорирование бензола осуществляют по схеме, приведенной на рис. 16. Очищенный и нагретый до 80—100 °С воздух, смесь бензол — вода — воздух и смесь паров бензола и хлороводорода подают в подогреватель *1*, где подогреваются до 220 °С, и затем поступают в контактный аппарат *2*;

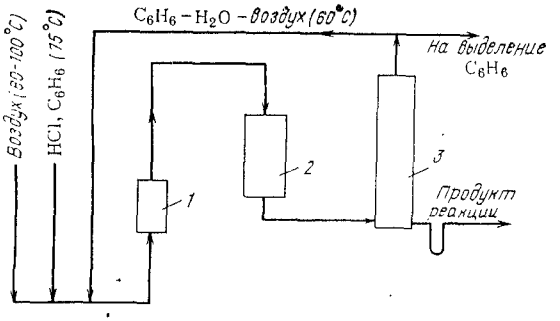


Рис. 16. Схема окислительного хлорирования бензола:
1 — подогреватель; *2* — контактный аппарат; *3* — конденсатор

трубки этого аппарата заполнены катализатором, в состав которого входят соли меди, алюминия, железа; температура в контактном аппарате 220—270 °С. Контактные газы поступают в конденсатор *3*. Смесь несконденсировавшихся паров бензола и воды с воздухом частично возвращается снова в процесс, а частично выводится на установку для выделения бензола. Из нижней части конденсатора вытекает конденсат, содержащий хлорбензол, бензол, полихлорбензолы и хлороводородную кислоту. После отделения водного слоя от органического получается смесь, содержащая 20—40% бензола, которая после нейтрализации и сушки поступает на дистилляцию для получения товарного хлорбензола. Оптимальная степень конверсии бензола за один проход составляет ~10%. Увеличение степени конверсии приводит к увеличению количества полихлорбензолов.

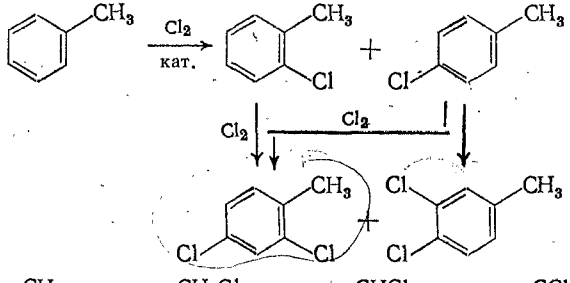
В отличие от процесса прямого хлорирования бензола при окислительном хлорировании в газовой фазе и в жидком конденсате присутствует хлороводородная кислота. Вследствие этого в качестве материалов для аппаратуры широко применяют импрегнированный графит и фарфор. В испарителях хлороводородной кислоты теплообменные элементы изготавливают из тантала.

Процесс окислительного хлорирования может быть введен в схему производства хлорбензола прямым хлорированием бензола хлором; при этом используется выделяющийся при прямом хлорировании хлороводород. Основным преимуществом такой схемы является возможность увеличения мощности цеха без расширения производства хлора, так как при производстве хлорбензола прямым хлорированием бензола образуется довольно большое количество хлороводорода (330 кг на 1 т хлорбензола, что может дать дополнительно около 900 кг хлорбензола). Важнейшим недостатком является повышенный расход бензола, а также тепла и электроэнергии. Экономический анализ факторов, влияющих на себестоимость хлорбензола, не дал однозначного ответа на целесообразность применения стадии окислительного хлорирования в производстве хлорбензола прямым хлорированием бензола. Поэтому для каждого конкретно-

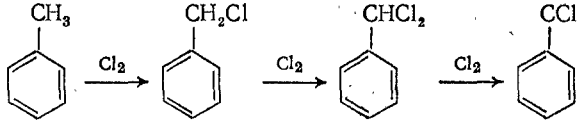
го производства детальным технико-экономическим расчетом должна быть доказана целесообразность переработки отходящих газов, содержащих хлороводород.

5.1.2. Хлорирование толуола

Хлорирование толуола можно вести как в присутствии, так и в отсутствие катализатора. В присутствии катализатора образуются *о-* и *п*-хлортолуолы (схема 26), соотношение которых зависит от природы катализатора. В присутствии хлорида железа(III) обычно образуется около 58% *орто*-изомера и около 42% *пара*-изомера; при использовании хлорида сурьмы(III) содержание *п*-хлортолуола повышается до 52% (увеличивается и общий выход продуктов хлорирования), а при применении хлорида титана(IV) увеличивается содержание *орто*-изомера (до ~76%). Смесь *о-* и *п*-хлортолуолов разделяют дробной ректификацией на колоннах с высокой разделяющей способностью и последующей кристаллизацией *п*-хлортолуола. Если смесь *о-* и *п*-хлортолуолов, не разделяя, хлорировать дальше в присутствии хлорида железа(III), то получается смесь 2,4-дихлортолуола (основной продукт) и 3,4-дихлортолуола (до 25%). 2,4-Дихлортолуол выделяют перегонкой в вакууме.



(26)



(26а)

В отсутствие катализатора (даже следов) хлорирование толуола идет в боковую цепь, при этом могут быть получены бензилхлорид, бензилиденхлорид (бензальхлорид) и трихлорметилбензол (бензотрихлорид) (схема 26а). В производственной практике хлорирование в боковую цепь ведут в освинцованных, эмалированных или стеклянных аппаратах. Свинец, применяемый для защиты аппаратуры, должен быть свободен от таких примесей, как сурьма, железо, олово, мышьяк, медь, которые способны быть катализаторами хлорирования в ядро. Необходима тщательная очистка (осушка, перегонка) исходных веществ. Хлорирование в боковую цепь ведут обычно при повышенной температуре с добавлением инициаторов, например

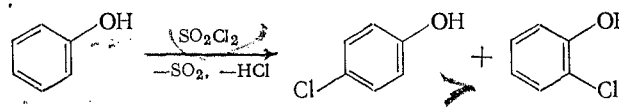
азодиизобутиронитрила (динитрила азодиизомасляной кислоты), и при освещении, для чего реактор снабжают ртутными лампами. Иногда в реакционную массу (обычно при получении бензотрихлорида) добавляют небольшие количества PCl_3 (для связывания следов воды).

Практический интерес представляет фотохимическое хлорирование толуола с целью получения бензилхлорида. Хлорирование осуществляют по непрерывной схеме в колонне, заполненной кольцами Рашига. В нижнюю часть колонны подают толуол и хлор, из верхней части отбирают при 130—145 °С реакционную массу, содержащую около 50% бензилхлорида. Реакционную массу без промывки и нейтрализации направляют на ректификацию. Меняя условия хлорирования, можно получить бензилиденхлорид, а затем и бензотрихлорид.

Аналогично осуществляют хлорирование *п*- и *м*-ксилолов с образованием соответственно *п*-ксилилендихлорида, гексахлор-*п*-ксилола и гексахлор-*м*-ксилола.

5.1.3. Хлорирование замещенных бензола

Фенол под влиянием электронодонорной гидроксигруппы легко хлорируется. Монохлорфенол и его гомологи получают действием мягкого сульфирующего агента — сульфурилхлорида SO_2Cl_2. При медленном прибавлении к фенолу при 40 °С сульфурилхлорида с последующим нагреванием при 85 °С получают смесь *о*- и *п*-хлорфенолов (с преобладанием *пара*-изомера) (схема 27), которую разделяют перегонкой в вакууме. Изомерные крезолы и другие гидроксисоединения также гладко хлорируются сульфурилхлоридом.



(27)

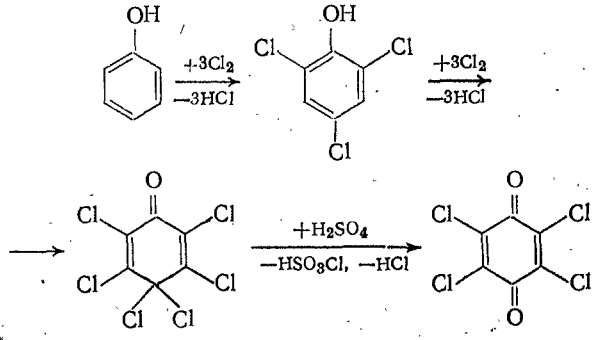
Монохлорзамещенные гидроксисоединений бензольного, нафталинового и антрахинонового рядов могут быть получены действием на эти соединения гипохлорита в водно-щелочном растворе (уравнение 28).

$$ArOH + NaClO \longrightarrow Cl{-}ArOH + NaOH \qquad (28)$$

При хлорировании фенола хлором при 45—50 °С образуется 2,4-дихлорфенол, который используют для синтеза 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты.

При более длительной обработке фенола хлором при 50—65 °С первоначально легко образуется 2,4,6-трихлорфенол, который при дальнейшем хлорировании в растворе моногидрата и хлорсульфоновой кислоты превращается в 2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохинон («хлоранил») (схема 29). Хлоранил является

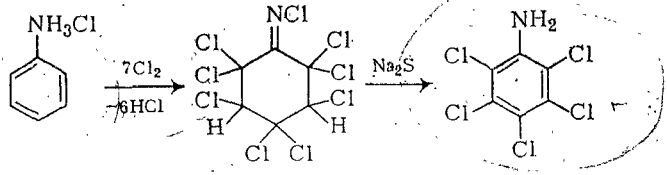
ценным промежуточным продуктом для синтеза красителей.



(29)

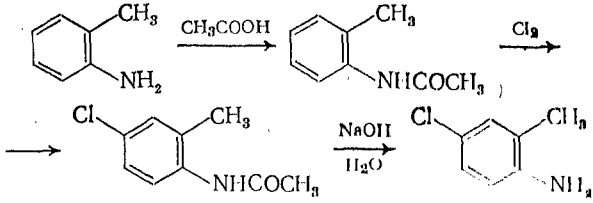
Анилин взаимодействует с хлором так же легко, как фенол. Действие хлора на анилин в неводном растворителе приводит к 2,4,6-трихлоранилину. При проведении реакции в водном растворе кроме 2,4,6-трихлоранилина образуются окрашенные продукты окисления.

Хлорирование гидрохлоридов первичных ароматических аминов в растворе или суспензии индифферентного растворителя при полном отсутствии влаги приводит к образованию полихлорированных азотсодержащих соединений, восстановление которых, например сульфидом натрия в спирте, дает полихлорзамещенные ароматические амины (схема 30).



(30)

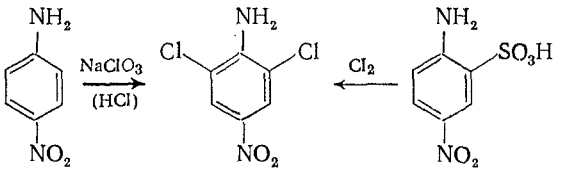
Для получения монохлорариламинов ариламины первоначально переводят в *N*-ацильные производные (обычно в *N*-ацетильные или *N*-формильные), которые затем хлорируют хлором в среде органического растворителя (хлорбензол, нитробензол, диметилформамид). Так, из о-толуидина получают 2-амино-5-хлортолуол (схема 31). По-видимому, первоначально образуются *N*-ацил-*N*-галогенамины, которые затем в результате перегруппировки превращаются в *C*-галогензамещенные.



(31)

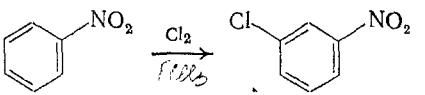
Нитрозамещенные ароматические амины гладко хлорируются в кислой среде без предварительного ацилирования. Так, при

добавлении к суспензии *п*-нитроанилина в хлороводородной кислоте раствора хлората натрия образуется 4-нитро-2,6-дихлоранилин (схема 32). Это соединение можно получать действием хлора на 2-амино-5-нитробензол-1-сульфокислоту; при этом сульфогруппа замещается атомом хлора.

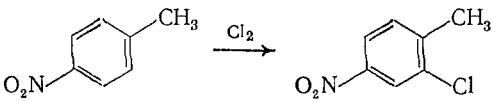


(32)

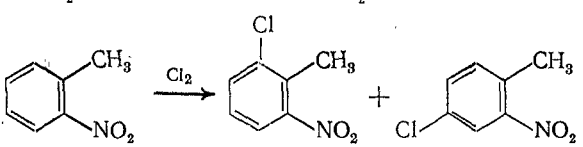
Некоторый интерес представляет хлорирование нитросоединений с целью получения в дальнейшем соответствующих хлорзамещенных аминов. Так, при хлорировании нитробензола хлором при 35—40 °С в присутствии хлорида железа(III) образуется *м*-нитрохлорбензол (схема 33), который выделяют фракционной перегонкой и последующей кристаллизацией. В качестве побочных продуктов образуются 2,5-дихлорнитробензол и в незначительных количествах *о*- и *п*-нитрохлорбензолы. Аналогично осуществляют хлорирование *п*- и *о*-нитротолуолов. В первом случае образуется 4-нитро-2-хлортолуол, а во втором — смесь 2-нитро-6-хлор- и 2-нитро-4-хлортолуолов (схемы 34, 35). Для разделения изомеров используют фракционную перегонку и кристаллизацию.



(33)



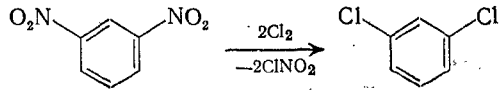
(34)



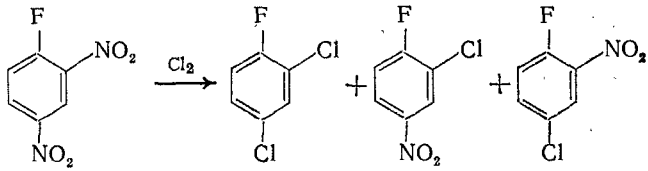
(35)

При хлорировании ароматических нитросоединений было обнаружено, что побочно происходит замещение нитрогруппы атомом хлора. В определенных условиях это может быть основным процессом. Эта реакция приобрела практическое значение для получения некоторых труднодоступных хлорзамещенных. Так, в промышленных условиях, пропуская через расплавленный *м*-динитробензол хлор при 220 °С в отсутствие воды и следов железа, получают *м*-дихлорбензол (схема 36), который по мере образования отгоняется через ректификационную колонну (в отгоне содержится некоторое количество *м*-нитрохлорбензола). Аналогично из 1,3-динитро-4-фторбензола был полу-

чен 1-фтор-2,4-дихлорбензол и смесь 4-фтор-3-хлор- и 2-фтор-5-хлорнитробензолов (схема 37).



(36)



(37)

При высоких температурах замещение нитрогруппы атомом хлора протекает, очевидно, по радикально-цепному механизму (уравнения 38—40).

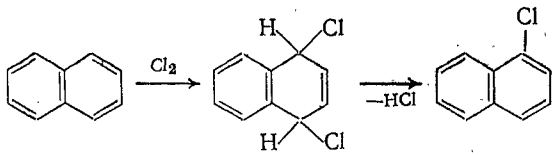
$$Cl_2 \longrightarrow 2Cl\cdot \qquad (38)$$

$$ArNO_2 + Cl\cdot \longrightarrow ArCl + \cdot NO_2 \qquad (39)$$

$$\cdot NO_2 + Cl_2 \longrightarrow ClNO_2 + Cl\cdot \qquad (40)$$

5.1.4. Хлорирование нафталина и его замещенных

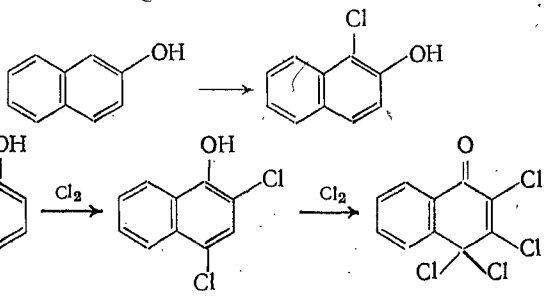
Нафталин хлорируется легче, чем бензол, но тем не менее хлорирование нафталина применяется сравнительно редко. Нафталин можно хлорировать или в расплавленном состоянии или в растворителе (хлорбензол, полихлорбензолы). В качестве катализатора используют хлорид железа(III), иод. Главным продуктом монохлорирования нафталина является 1-хлорнафталин; наряду с ним образуется около 10% 2-хлорнафталина, отделение которого от 1-хлорнафталина является трудной задачей. В отсутствие катализатора при взаимодействии нафталина с хлором при обычной или слегка повышенной температуре первоначально образуются продукты присоединения, которые при нагревании с отщеплением хлороводорода переходят в монохлорнафталин (схема 41).



(41)

При повышении температуры до 160 °С очень легко идет более глубокое хлорирование нафталина и образуется смесь полихлорнафталинов, которую в виде воскообразной массы (галовакс) применяют как диэлектрик в электротехнической промышленности. Хлорирование нафталина в присутствии катализатора при температуре до 160 °С в основном дает тетрахлорнафталин. При повышении температуры до 200 °С получается октахлорнафталин.

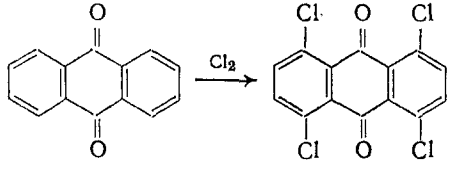
β-Нафтол под действием гипохлорита в водно-щелочной среде или при действии сульфурилхлорида в органических растворителях легко хлорируется в положение 1 (схема 42). α-Нафтол в аналогичных условиях образует 1-гидрокси-2,4-дихлорнафталин, который при дальнейшем хлорировании и гидролизе превращается в важный промежуточный продукт — 2,3-дихлор-1,4-нафтохинон; последний получают также хлорированием 1,4-нафтохинона при 75—80 °С в органическом растворителе (схема 43).



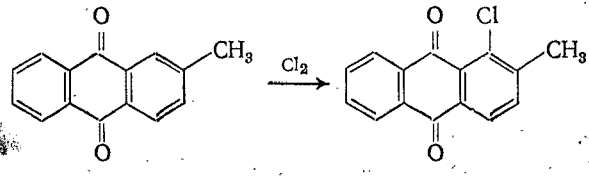
5.1.5. Хлорирование антрахинона и его замещенных

Прямое хлорирование антрахинона и его замещенных чаще всего осуществляют хлором в серной кислоте, олеуме, хлорсульфоновой кислоте. Удобно применение в качестве растворителя олеума, так как выделяющийся хлороводород связывается при этом в виде хлорсульфоновой кислоты.

Хлорирование антрахинона газообразным хлором в серной кислоте или олеуме в присутствии иода приводит к 1,4,5,8-тетрахлорантрахинону (схема 44). Это объясняется тем, что бензольные кольца в молекуле антрахинона ведут себя практически независимо, а также тем, что введение одного атома хлора в каждое кольцо облегчает вступление следующего атома хлора.



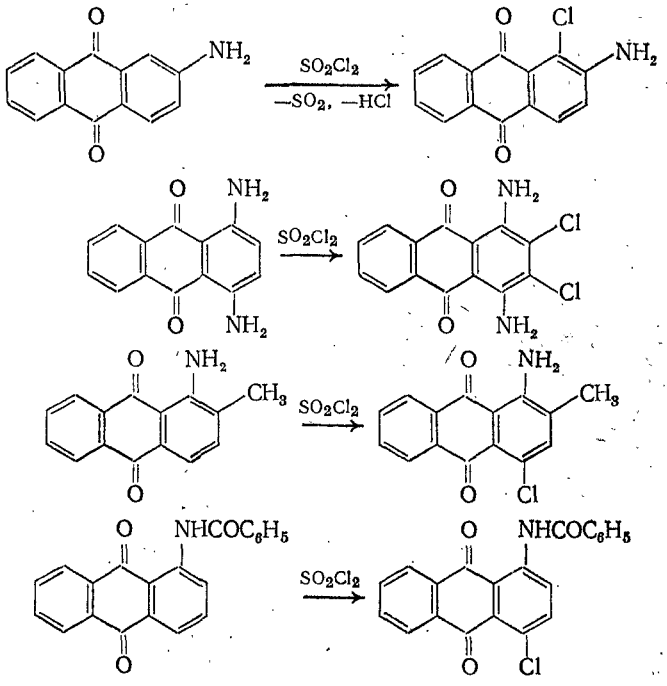
Наличие в молекуле метилантрахинона метильной группы активирует кольцо, в котором она находится, что позволяет получать монохлорзамещенное. Ценный промежуточный продукт — 2-метил-1-хлорантрахинон получают хлорированием 2-метилантрахинона хлором в растворе серной кислоты или олеума в присутствии иода (схема 45). Процесс ведут в закрытом аппарате, а окончание реакции определяют по уменьшению давления хлора.



(45)

Гидрокси- и аминогруппы также активируют кольцо, в котором они находятся, направляя атом хлора в *орто-* или *пара*-положение. При хлорировании амино- и гидроксиантрахинонов в качестве хлорирующего агента используют сульфурилхлорид в органических растворителях (обычно в нитробензоле).

При хлорировании 1-гидроксиантрахинона сульфурилхлоридом в нитробензоле в отсутствие катализатора получают 1-гидрокси-4-хлорантрахинон, при хлорировании в присутствии иода — 1-гидрокси-2,4-дихлорантрахинон. При действии сульфурилхлорида на 2-аминоантрахинон в нитробензоле при 15—



30 °С получают 2-амино-1-хлорантрахинон (схема 46), а из 1,4-диаминоантрахинона образуется 1,4-диамино-2,3-дихлорантрахинон (схема 47). Аналогично получают 1-амино-2-метил-4-хлорантрахинон, 1-бензоиламино-4-хлорантрахинон (схемы 48, 49) и другие продукты.

5.1.6. Изомеризация хлорзамещенных

Как было указано ранее (см. разд. 5.1.1), при хлорировании бензола образуется смесь *о*- и *п*-дихлорбензолов и незначительное количество *мета*-изомера. При хлорировании бензола до трихлорзамещенного в смеси практически отсутствует симметричный 1,3,5-трихлорбензол. При хлорировании нафталина количество 2-хлорнафталина не превышает 10% (см. разд. 5.1.4). Однако изомеры, не получающиеся при хлорировании или получающиеся в незначительном количестве, часто представляют интерес.

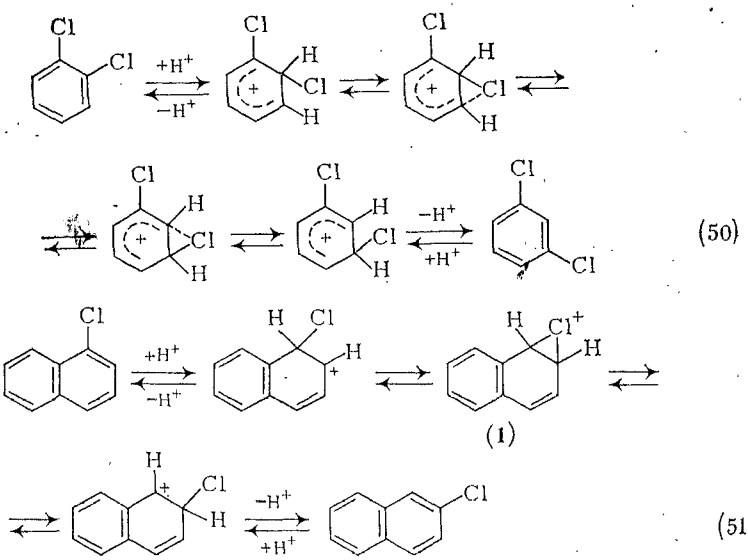
В связи с этим был исследован процесс изомеризации легкодоступных хлорзамещенных с целью получения труднодоступных изомеров. Так, *о*- и *п*-дихлорбензолы в присутствии $AlCl_3$ и хлороводорода при повышенной температуре превращаются в *м*-дихлорбензол. При 160 °С образуется равновесная смесь, содержащая 54% *мета*-изомера, 30% *пара*-изомера и 16% *орто*-изомера. Найденный экспериментально состав равновесной смеси дихлорбензолов был близок к составу, рассчитанному на основании термодинамических параметров изомерных дихлорбензолов, т. е. соотношение изомеров при изомеризации с образованием равновесной смеси дихлорбензолов определяется термодинамическими факторами.

1-Хлорнафталин при 20—50 °С в присутствии $AlCl_3$ изомеризуется в 2-хлорнафталин. Более гладко изомеризация протекает над алюмосиликатным катализатором или в токе хлороводорода над оксидом алюминия. Содержание 2-хлорнафталина в смеси составляет 55—60%.

Легко протекает изомеризация *пери*-хлорзамещенных нафталинов. Так, 1,8-дихлорнафталин при нагревании с безводной нафталин-2-сульфокислотой переходит в 1,7-дихлорнафталин. 8-Хлорнафталин-1-сульфокислота при нагревании в расплаве $AlCl_3$—NaCl при 150 °С превращается в 7-хлорнафталин-1-сульфокислоту. В тех же условиях из 8-хлорнафталинкарбоновой-1 кислоты получается 7-хлорнафталинкарбоновая-1 кислота. Изомеризация 8-замещенных 1-хлорнафталинов практически необратима, что объясняется стерическими препятствиями.

Изучение изомеризации *о*-дихлорбензола в присутствии [1-^{14}C]хлорбензола, а также под действием $Al^{36}Cl_3$ показало, что продукты изомеризации практически нерадиоактивны. Это доказывает, что изомеризация происходит внутримолекулярно, путем последовательного 1,2-сдвига атома хлора. Реакция начинается с присоединения протона (схема 50).

При изучении изомеризации 1-хлорнафталина в 2-хлорнафталин с использованием [1-^{14}C]-1-хлорнафталина доказано, что атом хлора переходит в соседнее β-положение более чем на 90%. Это может быть только в том случае, если изомеризация протекает по внутримолекулярному механизму (схема 51).



(50)

(1)

(51)

(При межмолекулярном механизме изомеризации следовало бы ожидать с одинаковой вероятностью распределения атома хлора во все 4 β-положения нафталинового ядра.) Продукт присоединения протона в этом случае имеет строение хлорониевого иона (**1**). Дальнейшее продвижение атома хлора из положения 2 в положение 3 затруднено, так как образование соответствующего промежуточного соединения связано с нарушением ароматичности другого кольца молекулы нафталина.

5.2. БРОМИРОВАНИЕ

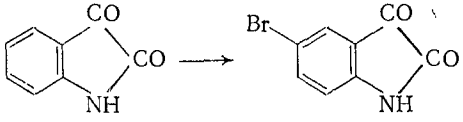
Бромирование осуществляют в значительно меньших масштабах, чем хлорирование. Из-за высокой стоимости брома (бром примерно в 15 раз дороже хлора) процесс стараются вести так, чтобы более полно использовать бром. С этой целью в реакционную массу вводят окислитель (хлор, гипохлорит натрия) для превращения выделяющегося бромоводорода в бром (уравнения 52, 52а). Суммарное уравнение бромирования имеет вид (53).

$$ArH + Br_2 \longrightarrow ArBr + HBr \qquad (52)$$

$$2HBr + Cl_2 \longrightarrow 2HCl + Br_2 \qquad (52a)$$

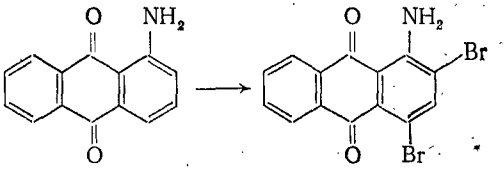
$$2ArH + Br_2 + Cl_2 \longrightarrow 2ArBr + 2HCl \qquad (53)$$

В промышленности бромированием изатина получают 5-бромизатин (схема 54), который является промежуточным продуктом для синтеза тиоиндигоидных красителей. С этой целью к суспензии изатина в разбавленной хлороводородной кислоте приливают раствор брома в хлороводородной кислоте, а затем через реакционную массу пропускают хлор.

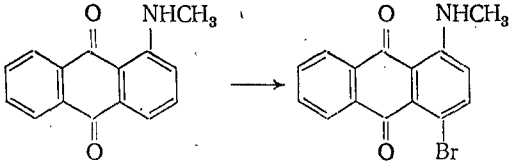


(54)

Реакция бромирования применяется для введения атома брома в молекулу антрахинона, содержащего электронодонорные заместители (амино-, алкиламино-, гидроксигруппы). При бромировании 1-аминоантрахинона бромом в водной серной кислоте или в инертном растворителе с последующим пропусканием через реакционную массу хлора или добавлением гипохлорита получают 1-амино-2,4-дибромантрахинон (схема 55). В отличие от 1-аминоантрахинона его *N*-метилзамещенное бромируется только в положение 4 (схема 56), по-видимому, из-за стерических препятствий. Бромирование 1-метиламиноантрахинона ведут в 60—65%-ной H_2SO_4 при температуре не выше 40 °С. 1-Ациламиноантрахиноны легко бромируются в суспензии в разбавленной H_2SO_4 или в растворителе также с образованием 4-бромзамещенных.

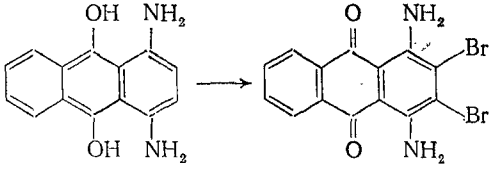


(55)



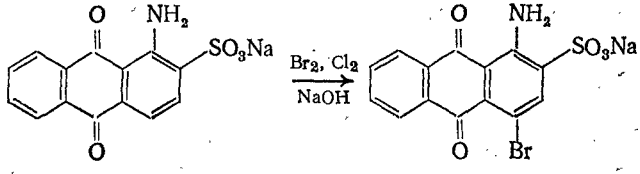
(56)

Несколько необычно протекает бромирование лейкосоединения 1,4-диаминоантрахинона бромом в концентрированной серной кислоте в присутствии иода. При этом наряду с бромированием происходит и окисление лейкосоединения, в результате чего образуется 1,4-диамино-2,3-дибромантрахинон (схема 57).



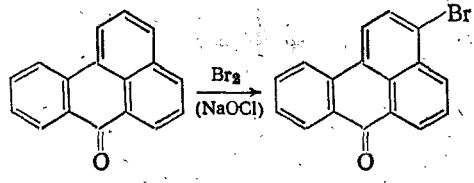
(57)

Бромированием 1-аминоантрахинон-2-сульфокислоты получают технически важный продукт — 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфокислоту (бромаминовую кислоту) (схема 58). Для этого к водному раствору 1-аминоантрахинон-2-сульфоната натрия прибавляют щелочной раствор брома при одновременном пропускании хлора. Основным побочным продуктом является 1-амино-2,4-дибромантрахинон.



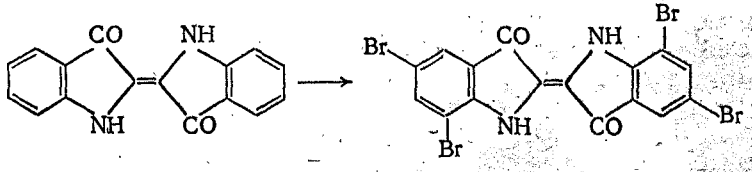
(58)

Важным продуктом для синтеза кубовых красителей является 3-бромбензантрон. Его получают, добавляя раствор брома в смеси хлороводородной и монохлоруксусной кислот к слабокислой суспензии бензантрона с последующим прибавлением гипохлорита натрия (схема 59).



(59)

Бромированию подвергают не только промежуточные продукты, но и некоторые красители, особенно кубовые. Это связано с тем, что введение атомов брома в молекулу красителя углубляет его цвет и во многих случаях увеличивает сродство красителя к волокну и повышает устойчивость окраски к мокрым обработкам и трению. Бромирование обычно ведут в серной кислоте. Например, при бромировании Индиго в 98—99%-ной кислоте образуется 5,5′,7,7′-тетраброминдиго (схема 60). Серная кислота выполняет и роль окислителя, окисляя выделяющийся бромоводород до брома, который используется в процессе. Постоянную концентрацию серной кислоты поддерживают добавлением в ходе процесса в реакционную массу олеума.

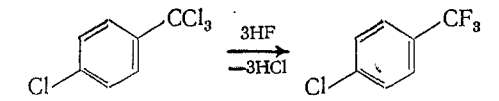


(60)

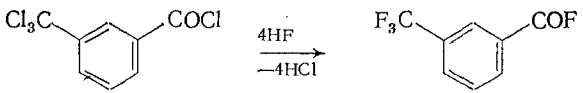
Реакция иодирования находит очень ограниченное применение для введения атома иода в готовые красители.

5.3. ФТОРИРОВАНИЕ

Как уже отмечалось, фторирование ароматических соединений действием фтора не осуществляется. Для получения ароматических соединений, содержащих атом фтора в боковой цепи, используют замещение атома хлора атомом фтора. Так, под действием 98%-ной фтороводородной кислоты 4-хлорбензотрихлорид при нагревании при 100—110 °С в автоклаве превращается в 4-хлорбензотрифторид (схема 61). Аналогично можно получить фторангидрид 3-трифторметилбензойной кислоты (схема 62). Для замещения атома хлора атомом фтора используют также SbF_3.



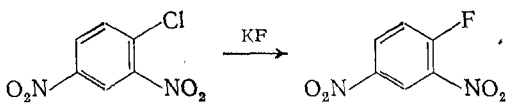
(61)



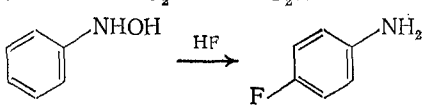
(62)

В настоящее время разработаны удобные препаративные методы синтеза ароматических соединений, содержащих различные перфторалкильные группы [CF_3O, CF_3S, CF_3SO_2, $N(CF_3)_2$].

В ароматическое ядро атом фтора может быть введен действием KF на соответствующие хлорпроизводные (схема 63) (см. также гл. 8). Описан метод введения атома фтора в бензольное кольцо действием безводной фтороводородной кислоты (А. И. Титов). Таким путем из фенилгидроксиламина с выходом около 50% был получен *п*-фторанилин (схема 64).



(63)



(64)

5.4. КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ И АНАЛИЗ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ

В процессе хлорирования необходим тщательный контроль за составом реакционной массы. При этом важно определять не только отсутствие исходного вещества, но и присутствие различных продуктов реакции. Контроль в ходе хлорирования ведут или по плотности реакционной массы, или хроматографически, применяя газожидкостную или тонкослойную хроматографию.

Для идентификации галогенсодержащих ароматических соединений, выделенных после галогенирования, определяют их

плотности, температуры кипения и плавления (или застывания).

Присутствие атома галогена в галогенсодержащих соединениях можно определить пробой Бейльштейна. Для этого пробу вещества на предварительно прокаленной медной проволочке вносят в пламя горелки; сначала коптящим пламенем сгорает органическое вещество, затем, если присутствуют атомы хлора или брома, пламя окрашивается парами галогенида меди в зеленый или зелено-голубой цвет. По интенсивности окрашивания можно примерно оценить количество галогена в соединении.

Для проведения количественного определения атома галогена в галогенсодержащем соединении анализируемое вещество или окисляют бихроматом калия в присутствии серной кислоты, или сжигают в атмосфере кислорода, или сплавляют с пероксидом натрия, или нагревают с концентрированной серной кислотой. Галоген, находящийся в боковой цепи алкилароматических соединений (например, в бензилхлориде), а также в галогенангидридах органических кислот (например, в бензоилхлориде), легко отщепляется под действием гидроксида натрия, нитрата серебра, влажного гидроксида серебра. Перечисленные методы позволяют перевести в ионное состояние галоген, содержащийся в молекуле анализируемого соединения, независимо от того, находится ли он в ароматическом ядре или в боковой цепи. Образовавшийся хлорид- или бромид-ион определяют затем аргентометрическим или меркурометрическим титрованием или другими методами.

В последнее время для анализа галогенароматических соединений широко используют метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ). С помощью этого метода можно определить состав галогенсодержащих соединений, наличие в них тех или иных примесей. С целью идентификации и доказательства строения галогенароматических соединений используют метод ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. В ряде случаев с помощью ИК-спектроскопии можно проводить количественный анализ.

Количественный анализ ароматических хлор(бром)аминов проводят методом, принятым для определения ароматических аминов, используя реакцию диазотирования (см. разд. 6.7). Для анализа ароматических хлор(бром)нитросоединений последние предварительно восстанавливают, после чего их также диазотируют (см. разд. 4.1.6).

5.5. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ПРОЦЕССОВ ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ

Исходные вещества, подвергаемые хлорированию, бромированию (бензол, толуол и др.), токсичны, пожаро- и взрывоопасны. О мерах предосторожности при работе с исходными веществами см. гл. 1, разд. 1.3.

Особую опасность представляет хлор. При обычных условиях — это желто-зеленый газ, обладающий резким специфическим запахом и сильно действующий на слизистые оболочки дыхательных путей. Вдыхание воздуха, содержащего 0,1—0,2 мг/л хлора, в течение 30—60 мин опасно для жизни. Содержание хлора в атмосфере производственных помещений не должно превышать 0,001 мг/л. При хлорировании должны быть устранены все неплотности в трубопроводах, арматуре, аппаратуре. Если для хлорирования используют хлор из баллонов, должны соблюдаться все правила работы с баллонами. Помещения, в которых производится работа с хлором, оборудуются специальной приточно-вытяжной вентиляцией с повышенной кратностью обмена воздуха. На рабочих местах необходимо наличие средств индивидуальной защиты (противогазы, очки, перчатки). Следует строго следить за возможной утечкой хлора, а также за отсутствием последнего в газах, выделяющихся в атмосферу, что может быть вызвано нарушениями технологического режима производства. Недопустимо использовать для поглощения избыточного хлора водный аммиак (аммиачную воду), так как при этом возможно образование чрезвычайно взрывоопасного соединения — трихлорида азота NCl_3.

Ароматические соединения с атомом хлора в ядре токсичны, взрыво- и пожароопасны. Соединения, содержащие атомы хлора или брома в боковой цепи (например, бензилхлорид, бензилиденхлорид, бензилбромид), являются сильными лакриматорами — соединениями, действующими на слизистые оболочки глаз, носоглотки, дыхательных путей. Некоторые галогенсодержащие соединения вызывают экземы и другие кожные заболевания. Полихлорнафталины (галовакс) вызывают кожные заболевания и заболевания печени.

Бром — это тяжелая, очень ядовитая жидкость. Загружают его в аппараты через специальные вытяжные шкафы (боксы). Серьезные поражения может вызвать попадание брома на кожу человека. Бром вызывает раздражение слизистых оболочек глаз, дыхательных путей, головокружение. Допустимая концентрация паров брома в воздухе 0,002 мг/л. При работе с бромом также должны строго соблюдаться все правила и меры предосторожности; рабочее помещение должно быть снабжено эффективной приточно-вытяжной вентиляцией, на рабочих местах должны находиться индивидуальные защитные средства (противогазы, перчатки, очки).

Безаварийному ведению процессов галогенирования способствует высокая трудовая и технологическая дисциплина.

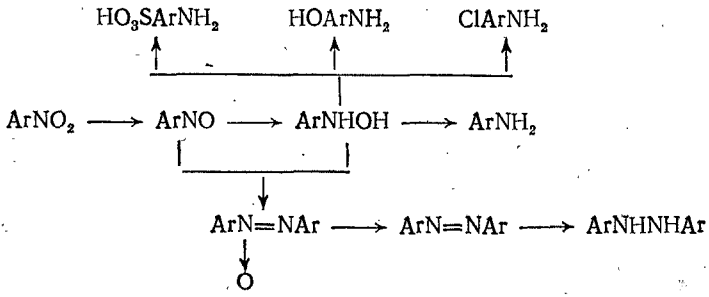
ГЛАВА 6

ВОССТАНОВЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Восстановление ароматических нитросоединений — это один из основных методов получения ароматических аминов, являющихся важной группой промежуточных продуктов. Ароматические амины применяют в синтезе всех классов органических красителей, в синтезе лекарственных соединений, вспомогательных веществ для резиновой промышленности, для сельского хозяйства, кино- и фотоматериалов и т. д. Ароматические амины стали практически доступны благодаря открытию Н. Н. Зининым (1842 г.) возможности превращения ароматических нитросоединений в амины. Открытие этой реакции заложило основу развития анилинокрасочной промышленности.

Восстановление нитрогруппы — это реакция превращения имеющегося в молекуле ароматического соединения заместителя.

При восстановлении ароматических нитросоединений может быть получен ряд продуктов: нитрозо-, гидроксиаминосоединения, азокси-, азо-, гидразосоединения и амины (схема 1). Направление реакции восстановления зависит как от природы восстановителя, так и от условий восстановления. При этом большое значение имеет кислотность среды.



(1)

Влияние условий восстановления на его результаты объясняется многостадийностью этого процесса. В ходе восстановления образуются арилгидроксиламины, которые являются чрезвычайно реакционноспособными соединениями, способными взаимодействовать не только с восстановителем, но и с присутствующим в реакционной массе нитрозосоединением. Кроме того, в зависимости от pH среды и природы восстановителя образующиеся арилгидроксиламины способны претерпевать различные превращения (см. схему 1). При восстановлении металлами в серной кислоте образующееся арилгидроксиламиносоединение переходит в аминогидроксисоединение, т. е. наряду с восстанов-

лением нитрогруппы в молекулу вводится гидроксигруппа. При восстановлении металлами в хлороводородной кислоте часто образуются хлорзамещенные амины, т. е. наряду с образованием аминогруппы в ядро вступает атом хлора. В некоторых случаях наряду с восстановлением нитрогруппы в ароматическое ядро вступает сульфогруппа; при этом получаются аминосульфокислоты.

Восстановление нитросоединений до аминов происходит гладко в том случае, если скорость превращения арилгидроксиламина в амин значительно выше скорости других реакций арилгидроксиламина. Это наблюдается при восстановлении нитросоединений железом в присутствии растворов электролитов, а также при восстановлении нитросоединений сульфидами металлов в щелочной среде и железом и медью в сильнокислой среде. Однако при восстановлении нитросоединений металлами (например, цинком) в щелочной среде скорость превращения арилгидроксиламина в амин значительно меньше, чем скорость взаимодействия арилгидроксиламина с нитрозосоединением с образованием азоксисоединения. Образующееся азоксисоединение в дальнейшем восстанавливается до азо- и гидразосоединений. Восстановление нитросоединений до гидразосоединений имеет большое значение, так как последние путем бензидиновой перегруппировки превращаются в диамины ряда бифенила—бензидиновые основания.

Таким образом, изменяя условия восстановления, выбирая необходимый восстановитель, можно изменять направление процесса восстановления в сторону образования того или иного целевого продукта.

6.1. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗОМ В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА

Метод восстановления нитросоединений до аминов действием железа в среде электролита является одним из основных технических способов получения ароматических аминов. Для этого метода характерны: высокий выход целевого продукта, отсутствие побочных продуктов, дешевизна восстановителя и простота технологического оформления процесса. В качестве электролитов применяют растворимые соли железа (хлорид, ацетат, формиат), соли аммония (сульфат, хлорид), реже хлорид натрия и сульфат железа(II). Обычно к водному раствору электролита при нагревании и размешивании прибавляют железо в виде стружки и нитросоединение и нагревают реакционную массу при температуре кипения.

Иногда электролит приготавливают непосредственно в аппарате для восстановления, обрабатывая железные (обычно чугунные) стружки хлороводородной, уксусной или муравьиной кислотами. Количество применяемого электролита обычно составляет 0,1—0,2 моль на 1 моль нитросоединения. Природа и

концентрация электролита влияют на скорость восстановления. Наивысшая скорость процесса наблюдается при использовании хлоридов аммония и железа(II), несколько меньшая скорость — при использовании сульфата аммония.

В реакционной массе свободная кислота отсутствует и восстановление протекает в нейтральной или даже в слабощелочной среде, в основном на поверхности железа. Для восстановления обычно используют стружку серого чугуна (чугунную стружку), в состав которого входит углерод. На границе железо—углерод в присутствии электролита возникает гальванический элемент; при этом на аноде выделяется кислород, который содействует окислению железа. Этим и объясняется активность чугунных стружек. Часто перед употреблением стружку измельчают и просеивают. Измельченные стружки имеют большую поверхность соприкосновения с жидкостью, что ускоряет процесс восстановления.

Механизм восстановления ароматических нитросоединений чугунными стружками в среде электролита был подробно рассмотрен В. О. Лукашевичем; было установлено, что процесс протекает в две стадии. На первой стадии идет восстановление нитросоединения железом, в ходе которого железо окисляется и образуется гидроксид железа(II) (уравнение 2). Эта стадия наблюдается экспериментально. При проведении реакции на холоду в реакционной массе выпадает гидроксид железа(II). На второй стадии при повышенной температуре гидроксид железа(II) способен восстанавливать нитросоединение до амина, превращаясь в гидроксид железа(III) (уравнение 3). Реакция идет с большой скоростью.

$$ArNO_2 + 3Fe + 4H_2O \longrightarrow ArNH_2 + 3Fe(OH)_2 \quad (2)$$

$$ArNO_2 + 6Fe(OH)_2 + 4H_2O \longrightarrow ArNH_2 + 6Fe(OH)_3 \quad (3)$$

Соотношение скоростей первой и второй стадий определяет соотношение оксидов железа (образующихся из гидроксидов путем дегидратации) в образующемся шламе, которое зависит также от наличия избытка чугунной стружки (см. уравнение 4), степени ее измельчения и от природы применяемого электролита. При восстановлении в присутствии хлорида аммония в шламе содержится 49,7% оксида железа(III), а в присутствии хлорида железа(III) его содержание составляет 74,7%.

$$Fe + 8Fe(OH)_3 \longrightarrow 3Fe_3O_4 + 12H_2O \quad (4)$$

Расчетным уравнением для реакции восстановления ароматических нитросоединений железом в присутствии электролита является уравнение (5).

$$4ArNO_2 + 9Fe + 4H_2O \longrightarrow 4ArNH_2 + 3Fe_3O_4 \quad (5)$$

В промышленности восстановление нитросоединений, нерастворимых в воде (нитробензол, *о*- и *п*-нитротолуолы и др.), проводят в чугунных или стальных цилиндрических аппаратах

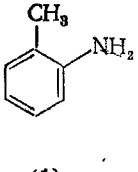
(редукторах), выложенных внутри кислотоупорными и стойкими к износу диабазовыми плитками. Аппарат снабжен мощной гребковой чугунной мешалкой, способной разгребать тяжелую массу стружки и образующегося шлама (число оборотов такой мешалки обычно невелико, около 20 об/мин). Через полый вал мешалки в аппарат подают острый пар для нагрева массы в начальный период восстановления. Порядок загрузки реагентов может быть различным. Но обычно сначала в аппарат заливают воду, загружают часть стружки, нагревают острым паром и добавляют готовый электролит или кислоту для протравливания стружки. Затем постепенно порциями загружают нитросоединение и оставшееся количество чугунной стружки. Процесс идет с выделением значительного количества тепла, обычно при кипении реакционной массы (кипение реакционной массы как правило происходит за счет тепла реакций). Реакцию ведут до полного исчезновения в реакционной массе нитросоединения, содержание которого определяют по нитритному числу или колориметрически.

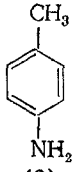
При восстановлении нитросоединений, растворимых в воде (например нитросульфокислоты), реакционная масса более подвижна, и в этом случае аппараты снабжают пропеллерными мешалками (~120 об/мин). Нагрев массы острым паром осуществляют в этом случае через барботер. Редукторы обычно снабжают холодильниками (обратными или прямыми).

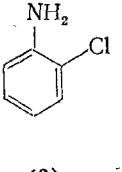
По окончании восстановления полученные амины выделяют из реакционной массы различными методами. Способ выделения зависит от свойств получаемого амина. Прежде всего в реакционную массу добавляют карбонат натрия, гидроксид натрия или гидроксид кальция для полного осаждения ионов железа, находящихся в растворе в виде карбонатов или гидроксидов железа(II) и железа(III). При получении аминов, растворимых в воде (например, аминосульфокислот), образовавшийся шлам отфильтровывают и к фильтрату добавляют минеральную или уксусную кислоту. Иногда для выделения амина после удаления шлама применяют высаливание, т. е. добавление в водный раствор амина солей минеральных кислот (хлорид натрия, сульфат натрия и др.). Если полученные амины не растворяются в воде, то после осаждения соединений железа слой амина отделяют посредством сифонирования. Для лучшего отделения слоя амина в раствор иногда добавляют хлорид натрия. Оставшийся в шламе амин отгоняют с водяным паром. Некоторые амины (например, *о*-хлоранилин) отгоняют с паром из реакционной массы без предварительного отделения слоя амина. Для выделения аминов используют также перегонку с перегретым паром (для отделения α-нафтиламина) или экстракцию растворителем (например, бензолом, ксилолом и др.) с последующей отгонкой растворителя. Экстракцию растворителями применяют для выделения аминов, плохо перегоняющихся с водяным паром, например для крезидина (3-амино-4-метокситолуола).

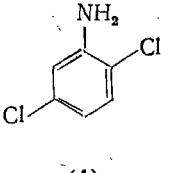
В настоящее время метод восстановления ароматических нитросоединений железом в среде электролита постепенно утрачивает свое значение. Основным недостатком рассмотренного метода является большие количества сточных вод, содержащих токсичные амины, шлама, громоздкость аппаратуры и трудоемкость процесса. Постепенно в промышленности переходят на восстановление ароматических нитросоединений водородом в присутствии катализатора.

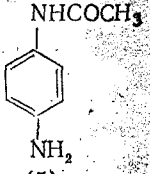
Восстановлением нитросоединений чугунной стружкой в среде электролита периодическим способом получают *о*- (1) и *п*-толуидины (2), *о*-хлоранилин (3), 2,5-дихлоранилин (4), *N*-ацетил-*п*-фенилендиамин (5), *п*-фенилендиамин (6), *м*-фенилендиамин (7), ксилидины, например (8) и (9).

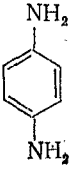

(1)

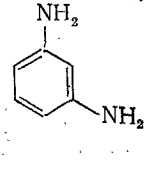

(2)

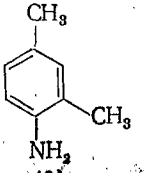

(3)

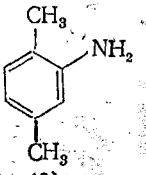

(4)


(5)


(6)


(7)


(8)


(9)

Получение ксилидинов. Технический ксилидин содержит смесь изомеров. Это связано с тем, что при нитровании смеси *о*-, *м*- и *п*-ксилолов получается смесь пяти нитроксилолов. По окончании восстановления технический ксилидин отгоняют с водяным паром и после отстаивания отделяют от воды.

Из изомеров ксилидина наибольший интерес представляют *м*-ксилидин (4-амино-*м*-ксилол) (8) и *п*-ксилидин (2-амино-*п*-ксилол) (9). *м*-Ксилидин в отличие от других изомеров образует с уксусной кислотой легко кристаллизующуюся соль. Для выделения этой соли технический ксилидин обрабатывают 80%-ной уксусной кислотой и отфильтровывают уксуснокислую соль *м*-ксилидина. При обработке этой соли раствором гидроксида натрия выделяется свободный *м*-ксилидин, который перегоняют в вакууме. *п*-Ксилидин может быть выделен в виде сульфата.

При получении *п*- и *м*-фенилендиаминов, которые растворимы в воде, раствор упаривают или до начала кристаллизации, или досуха. Выделенный фенилендиамин может быть перегнан в вакууме или перекристаллизован из воды.

Получение анилина. Восстановление чугунными стружками в среде электролита применяют для промышленного получения

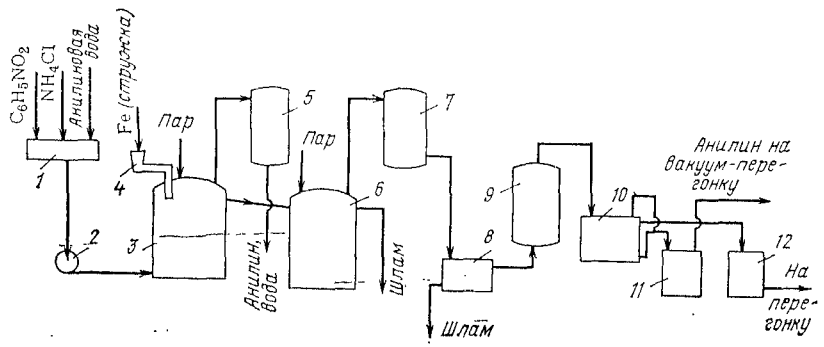


Рис. 17. Схема непрерывного восстановления нитробензола:
1 — смеситель; *2* — насос; *3* — редуктор; *4* — шнековый питатель; *5, 7* — конденсаторы; *6* — аппарат для отгонки анилина; *8* — отстойник шлама; *9* — холодильник; *10* — сепаратор; *11* — сборник сырого анилина; *12* — сборник анилиновой воды

анилина из нитробензола (уравнение 6) непрерывным способом (рис. 17).



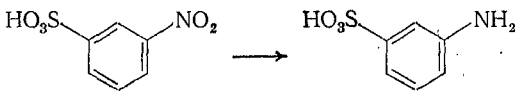
(6)

Нитробензол, «анилиновая вода» и раствор хлорида аммония поступают в смеситель *1*, откуда насосом *2* подаются в редуктор *3* под слой чугунной стружки, которая непрерывно подается в аппарат шнековым питателем *4*. Острым паром через барботер реакционную массу нагревают до кипения, а затем кипение поддерживается за счет тепла реакции. Подача в редуктор нитробензола, раствора хлорида аммония, анилиновой воды, а также чугунной стружки регулируется автоматически. Полнота реакции контролируется фотоколориметрически, остаточное содержание нитробензола не должно быть выше 0,05%. Основное количество образовавшегося анилина отгоняется из редуктора с водяным паром и поступает в конденсатор *5*, откуда смесь анилина и воды поступает в сепаратор для отделения от воды. Суспензия железного шлама, в котором остается более 40% анилина, из редуктора перетекает в аппарат *6*, из которого подачей острого пара отгоняют оставшийся анилин. Анилин с водяным паром конденсируется в конденсаторе *7*, охлаждаемой водой. Затем конденсат попадает в отстойник шлама *8*, холодильник *9* и сепаратор *10*, в котором анилин отделяется от анилиновой воды. Сырой анилин собирается в сборнике *11*, откуда подается на вакуум-перегонку для получения товарного продукта. Анилиновая вода собирается в сборнике *12*, а затем перегоняется в насадочной колонне. Разбавленная анилиновая вода после охлаждения возвращается в редуктор. Смесь анилина с водой после колонны вновь поступает в сепаратор *10*.

При получении анилина этим методом важной проблемой является утилизация образующегося железного шлама. Непре-

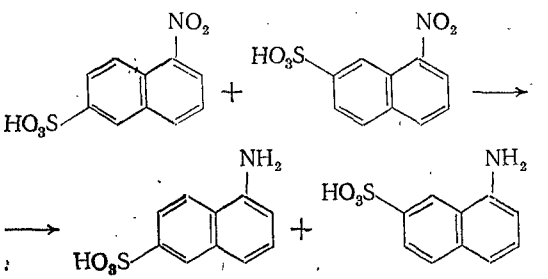
рывный метод получения анилина восстановлением нитробензола чугунными стружками в среде электролита был впервые применен в СССР. Однако он сейчас уступает свое место каталитическому восстановлению нитробензола водородом.

Получение аминосульфокислот. Восстановлением железом в среде электролита получают ряд аминосульфокислот. Так, восстановлением 3-нитробензол-1-сульфокислоты получают 3-аминобензол-1-сульфокислоту (метаниловую кислоту) (уравнение 7). При осуществлении этого процесса в редукторе чугунную стружку обрабатывают хлороводородной кислотой, а затем постепенно при нагревании загружают пасту 3-нитробензол-1-сульфокислоты. После окончания восстановления в реакционную массу добавляют карбонат натрия для полного осаждения железа, железный шлам отфильтровывают. Натриевая соль метаниловой кислоты находится в фильтрате, откуда ее выделяют добавлением кислоты до кислой реакции.



(7)

5-Амино- и 8-аминонафталин-2-сульфокислоты (кислоты Клеве) получают восстановлением смеси 5-нитро- и 8-нитронафталин-2-сульфокислот (уравнение 8) в виде их магниевых солей. После окончания восстановления к реакционной массе добавляют оксид магния, отфильтровывают железный шлам и из фильтрата подкислением выделяют смесь кислот Клеве или высаливанием — их соли (обычно магниевые).



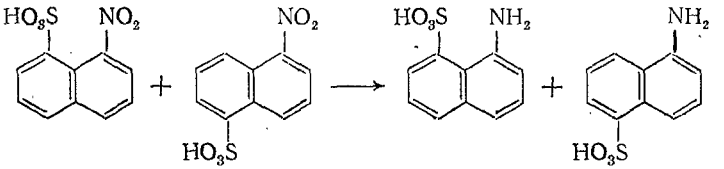
(8)

При необходимости полученные кислоты Клеве можно разделить. Для этого фильтрат после отделения железного шлама упаривают до определенного объема и после охлаждения отделяют выпадающую в осадок магниевую соль 5-аминонафталин-2-сульфокислоты. При частичном подкислении фильтрата осаждается незначительная примесь 8-аминонафталин-1-сульфокислоты; при добавлении к фильтрату серной кислоты выделяют 8-аминонафталин-2-сульфокислоту.

Аналогично ведут восстановление в производстве 8-аминонафталин-1-сульфокислоты (аминоперикислоты) (схема 9). Смесь 5-нитро- и 8-нитронафталин-1-сульфокислот, освобожден-

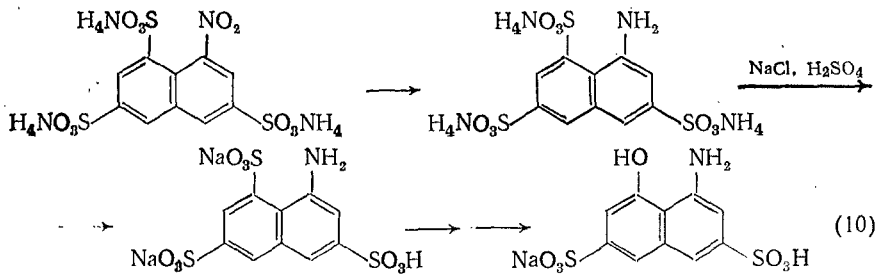
ную от избытка серной кислоты прибавлением карбоната натрия, оксида магния или аммиака, подают на восстановление чугунными стружками. После окончания реакции соли железа осаждают добавлением оксида магния, шлам отфильтровывают. К фильтрату при 90—95 °С добавляют серную кислоту до pH 4,5. При этом выделяется чистая 8-аминонафталин-1-сульфокислота. При pH=1 выпадает 5-аминонафталин-1-сульфокислота, которую очищают переосаждением через магниевую соль.

Восстановление смеси 5-нитро- и 8-нитронафталин-1-сульфокислот железными стружками в среде электролита может быть осуществлено непрерывным способом. Электролитом при этом служит сульфат аммония, образующийся при нейтрализации серной кислоты после нитрования. В отличие от восстановления нитробензола этот процесс проводят в разбавленном водном растворе. За счет выделяющегося тепла реакции испаряется только вода, а амин остается в растворе. После осаждения солей железа карбонатом магния и фильтрования шлама получают раствор 5-амино- и 8-аминонафталин-1-сульфокислот, из которого выделяют 1,5- и 1,8-изомеры.



(9)

В производстве Аш-кислоты (схема 10) 8-нитронафталин-1,3,6-трисульфокислота в виде аммониевой соли (после нейтрализации избытка H_2SO_4 аммиаком) поступает на восстановление; электролитом служит сульфат аммония, образовавшийся при нейтрализации. После окончания реакции осаждают карбонатом натрия соли железа и отфильтровывают железный шлам. К фильтрату добавляют разбавленную H_2SO_4 и NaCl и отфильтровывают выделившуюся динатриевую соль 8-аминонафталин-1,3,6-трисульфокислоты (Т-кислоту). При растворении этой соли в растворе карбоната натрия образуется тринатриевая соль 8-аминонафталин-1,3,6-трисульфокислоты, которую направляют на щелочное плавление.



(10)

6.2. ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕТАЛЛАМИ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Восстановление ароматических нитросоединений металлами (например, цинком) в среде кислот (HCl, CH_3COOH и др.) часто используется в лабораторных условиях. Применение для восстановления хлорида олова(II) в среде HCl (схема 11) стало лабораторно-аналитическим методом; реакция протекает количественно.

$$ArNO_2 + 3SnCl_2 + 6HCl \longrightarrow ArNH_2 + 3SnCl_4 + 2H_2O \qquad (11)$$

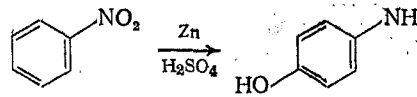
Как уже отмечено ранее, восстановление металлами (кроме железа и меди) в среде концентрированной HCl приводит к хлорзамещенным ароматическим аминам (схема 12). Вхождению атома хлора в ароматическое ядро способствует высокая концентрация кислоты, повышенная температура, медленное прибавление восстановителя. Так, при восстановлении нитробензола магнием в хлороводородной кислоте с выходом до 66% образуется хлоранилин. Образующийся промежуточно арилгидроксиламин, обладая повышенной реакционной способностью, способен к образованию *N*-хлорамина. При перегруппировке последнего образуется хлорзамещенный ароматический амин.

$$ArNO_2 \longrightarrow ArNHOH \longrightarrow ArNHCl \longrightarrow ClArNH_2 \qquad (12)$$

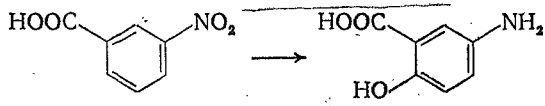
При использовании в качестве восстановителя железа образующийся первоначально хлорид железа(II) препятствует перегруппировке *N*-хлорамина, легко и полностью восстанавливая его до ароматического амина (уравнение 13).

$$ArNHCl + 2FeCl_2 + HCl \longrightarrow ArNH_2 + 2FeCl_3 \qquad (13)$$

При восстановлении ароматических нитросоединений металлами в среде серной кислоты наряду с образованием аминогруппы в ароматическое кольцо вступает гидроксигруппа. Например, при восстановлении цинком в концентрированной H_2SO_4 при 60—80 °С образуется *п*-аминофенол (уравнение 14), а при восстановлении *м*-нитробензойной кислоты — 5-амино-2-гидроксибензойная кислота (уравнение 15).



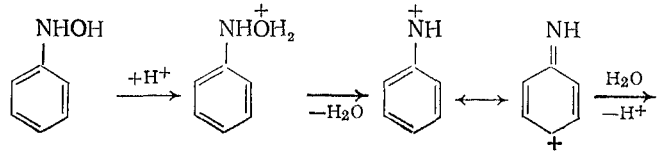
(14)

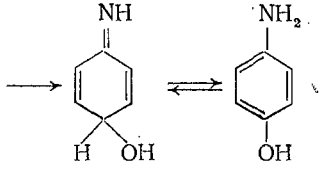


(15)

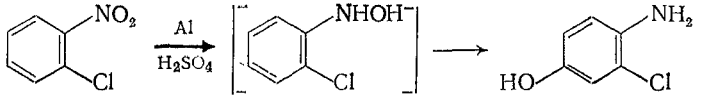
Образование аминогидроксисоединений объясняется тем, что промежуточно образующиеся *N*-арилгидроксиламины в среде концентрированной серной кислоты перегруппировываются. Эта перегруппировка протекает по межмолекулярному механизму (схема 16).

С помощью этого метода из 1-нитро-2-хлорбензола получают 1-амино-4-гидрокси-2-хлорбензол (4-амино-3-хлорфенол) (схема 17), применяемый в синтезе химикатов для цветной кинематографии.





(16)

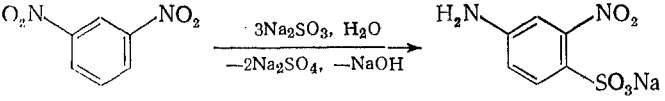


(17)

6.3. ВОССТАНОВЛЕНИЕ СОЛЯМИ СЕРНИСТОЙ КИСЛОТЫ

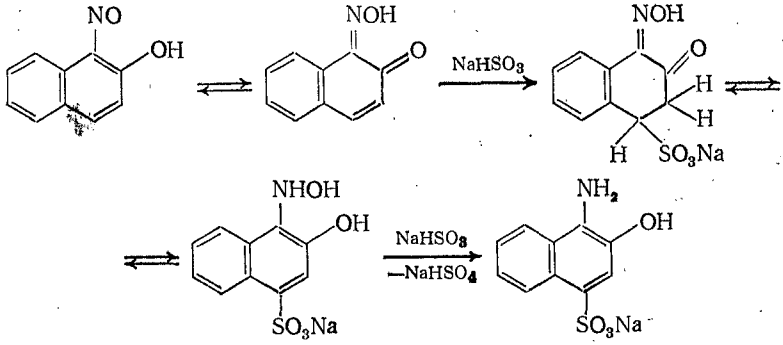
При восстановлении ароматических нитросоединений солями сернистой кислоты наряду с образованием аминогруппы в ароматическое кольцо вступает сульфогруппа. Поэтому в реакционной смеси кроме соответствующего амина присутствуют аминосульфокислоты, а иногда даже аминодисульфокислоты. В качестве восстановителей используют кислые и средние соли сернистой кислоты (гидросульфиты и сульфиты). Соотношение образующихся амина и аминосульфокислоты зависит от природы исходного нитросоединения и условий проведения реакции. Так, наличие в молекуле нитросоединения электронодонорной метильной группы благоприятствует образованию амина, а присутствие электроноакцепторных групп (нитрогруппы, карбоксильной группы), системы конденсированных ароматических колец способствует образованию аминосульфокислот, имеющих большое практическое значение.

При нагревании *м*-динитробензола с раствором сульфита натрия с последующим кипячением подкисленного раствора в качестве главного продукта получают 4-амино-2-нитробензол-1-сульфокислоту (схема 18), применяемую как диазосоставляющую в синтезе кислотных красителей, а также как исходный продукт для получения 2,4-диаминобензол-1-сульфокислоты (1,3-фенилендиамин-4-сульфокислоты).



(18)

Гидросульфит натрия $NaHSO_3$ используют в производстве 4-амино-3-гидроксинафталин-1-сульфокислоты, применяемой в качестве диазосоставляющей при получении металлсодержащих азокрасителей. При действии на 2-гидрокси-1-нитрозонафталин (1-нитрозонафтол-2) $NaHSO_3$ (не менее 2 моль) при 5—20 °С с последующим подкислением реакционной массы H_2SO_4 и нагреванием при 50—60 °С получают 4-амино-3-гидроксинафталин-1-сульфокислоту (схема 19).



(19)

Механизм этого взаимодействия был изучен С. В. Богдановым. 2-Гидрокси-1-нитрозонафталин, реагируя в таутомерной хиноноксимной форме, присоединяет по двойной связи молекулу гидросульфита натрия. Второй таутомерной формой образующегося при этом продукта является 4-гидроксиламино-3-гидроксинафталин-1-сульфокислота. Гидроксиламинная группировка под действием второй молекулы гидросульфита натрия легко восстанавливается до аминогруппы с образованием целевого продукта.

6.4. ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕТАЛЛАМИ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

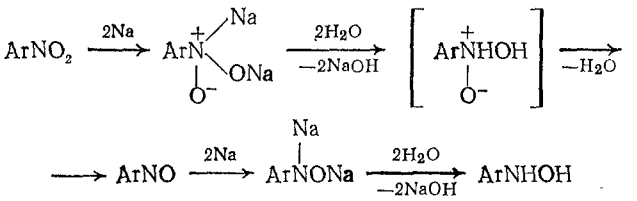
Восстановление нитросоединений металлами в щелочной среде приводит к азокси-, азо- и гидразосоединениям.

В 1845 г. Н. Н. Зининым были получены азокси- и гидразобензолы. Позднее П. П. Алексеев показал, что азокси-, азо- и гидразосоединения могут быть гладко получены действием на ароматические нитросоединения металлов в щелочной среде (например, цинка и амальгамы натрия).

В дальнейшем было установлено, что первичными продуктами восстановления ароматического нитросоединения металлом в щелочной среде являются нитрозосоединение и *N*-арилгидроксиламин. Взаимодействие *N*-арилгидроксиламина с нитрозосоединением дает азоксисоединение, которое при дальнейшем восстановлении переходит в азосоединение. Азоксисоединения и азосоединения могут восстанавливаться далее до гидразосоединений (см. схему 1).

Продуктом реакции может быть и первичный ароматический амин. Обычно восстановление нитросоединений металлами в щелочной среде используют для получения гидразосоединений, которые затем превращают в диамины ряда бифенила (бензидиновые основания). В качестве реагентов для восстановления используют цинк и гидроксид натрия, амальгаму натрия, а также железо и гидроксид натрия, цинк и водный аммиак.

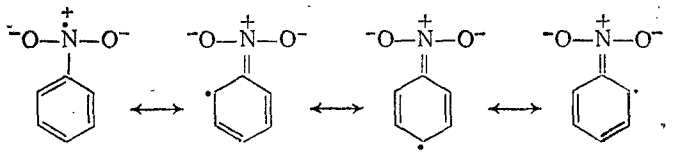
Механизм восстановления нитросоединений этим способом был детально изучен В. О. Лукашевичем. Первоначально при взаимодействии нитросоединения с амальгамой натрия образуются продукты присоединения двух атомов натрия, которые затем гидролизуются до гипотетических «дигидроксиламинов». Эти соединения неустойчивы и с выделением молекулы воды переходят в нитрозосоединения. Нитрозосоединение вновь присоединяет два атома натрия. Гидролиз образовавшегося динатриевого производного арилгидроксиламина приводит к арилгидроксиламину (схема 20).



(20)

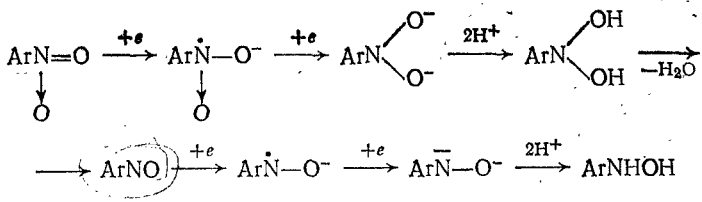
Изучение восстановления различных нитросоединений натрием или калием в апротонных растворителях (например, в 1,2-диметоксиэтане) показало, что первичным актом является миграция электрона от атома металла к молекуле нитросоединения с образованием анион-радикала (схема 21), который с катионом металла образует контактную ионную пару.

В случае нитробензола в образовавшемся анион-радикале отрицательный заряд сосредоточен на атомах кислорода, а неспаренный электрон делокализован (такой же анион-радикал образуется на катоде при электрохимическом восстановлении нитросоединений):



Действие второго атома металла приводит к образованию дианиона. Так, при восстановлении в эфире были выделены соли состава $ArNO_2Na_2 \cdot ArNO_2$. В присутствии воды такие соли быстро разлагаются, образуя гипотетические «дигидроксиламины», которые при отщеплении молекулы воды переходят в нитрозосоединения. При дальнейшем действии амальгамы натрия сначала также образуется соответствующий анион-радикал,

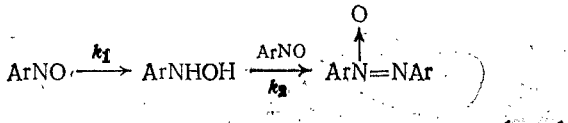
а затем дианион, при гидролизе которого образуется *N*-арилгидроксиламин.



(21)

N-Арилгидроксиламин в щелочной среде взаимодействует с нитрозосоединением, образуя азоксисоединение. Процесс следует вести так, чтобы не происходило накопление *N*-арилгидроксиламина, так как он может переходить в первичный амин $ArNH_2$, что в данном случае нежелательно.

Превращение нитрозосоединения в *N*-арилгидроксиламин и его взаимодействие с *N*-арилгидроксиламином с образованием азоксисоединения протекают с различными скоростями (схема 22). Соотношение скоростей этих реакций определяет содержание в реакционной массе *N*-арилгидроксиламина. Если $k_2 < k_1$, то в реакционной массе будет накапливаться *N*-арилгидроксиламин, что может привести к образованию первичного амина.



(22)

Необходимо создать такие условия, при которых $k_2 \gg k_1$, т. е. условия, при которых *N*-арилгидроксиламин по мере образования реагировал бы с нитрозосоединением. Установлено, что скорость образования азоксисоединения (k_2) увеличивается при увеличении концентрации щелочи и при повышении температуры процесса. Повышение температуры увеличивает также и скорость образования *N*-арилгидроксиламина (k_1), но в меньшей степени, чем скорость образования азоксисоединения. Поэтому восстановление металлами в щелочной среде на стадии образования азоксисоединения должно проводиться при более высокой концентрации щелочи и при возможно более высокой температуре, чем последующее превращение до гидразосоединений. В то же время высокая концентрация щелочи способствует восстановлению азокси- и азосоединений до первичного амина.

Практическое значение имеет восстановление нитросоединений цинковой пылью в среде гидроксида натрия (уравнение 23). Количество используемой цинковой пыли обычно на 10—15% превышает теоретическое. Хотя согласно уравнению (23), NaOH не расходуется, тем не менее на практике расход его составляет 0,1—0,2 моль на 1 моль нитросоединения

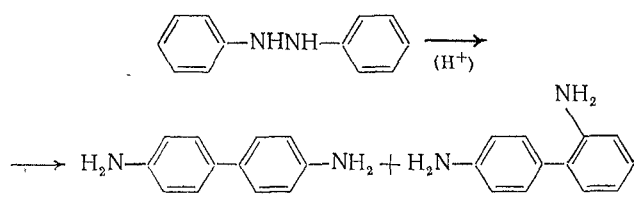
$$2ArNO_2 + 5Zn + H_2O \xrightarrow{(NaOH)} ArNH{-}NHAr + 5ZnO \qquad (23)$$

На результаты восстановления влияет наличие некоторых примесей в восстановителе. Примесь кадмия, а также форма и размер частиц цинка не влияют на выход гидразосоединения, а присутствие железа уменьшает его выход. В свою очередь наличие в цинковой пыли свинца ингибирует действие железа и увеличивает выход гидразосоединения.

Восстановление нитросоединений может быть осуществлено также действием железа в среде водного аммиака или действием амальгамы натрия, получаемой при электролизе хлорида натрия с использованием ртутного катода.

В. А. Измаильский, изучая восстановление нитробензола до гидразобензола, установил, что наилучшие результаты получаются при разделении процесса восстановления на две стадии и проведении их в различных условиях. Первую стадию — получение азокси- или азосоединения целесообразно вести при более высокой щелочности среды (около 50%) и более высокой температуре, чем вторую — получение гидразосоединения. Так, первую стадию ведут при 80—90 °С, а вторую — при температуре на 15—20 °С ниже. Щелочность среды на второй стадии уменьшают добавлением воды.

Конечным продуктом собственно восстановления является гидразосоединение, которое затем посредством так называемой бензидиновой перегруппировки превращается в диамин ряда бифенила. Перегруппировку осуществляют действием минеральной кислоты (H_2SO_4 или HCl) при пониженной температуре (0—5 °С). Основным продуктом перегруппировки является 4,4′-диаминопроизводное, в качестве побочного продукта образуется 2,4′-диаминопроизводное. Так, например, при перегруппировке гидразобензола, образующегося при восстановлении нитробензола, получается 4,4′-диаминобифенил (бензидин) и 2,4′-диаминобифенил (дифенилин) (схема 24).



(24)

В ряде случаев при перегруппировке гидразосоединений образуется 2,2′-диаминобифенил (*о*-бензидин), а также *N*-фенил-*о*-фенилендиамин (*о*-семидин) и *N*-фенил-*п*-фенилендиамин (*п*-семидин). Образование того или иного продукта зависит от природы гидразосоединения и условий перегруппировки. Так, при перегруппировке гидразонафталинов образуются 2,2′-диаминобинафтилы и не образуются продукты типа дифенилина. Обычно бензидиновую перегруппировку проводят при пониженных температурах для уменьшения выхода дифенилина. Достаточно надежно установлено, что бензидиновая перегруп-

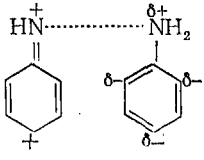
пировка является внутримолекулярной, т. е. образование связи C—C происходит раньше разрыва связи N—N.

Изучение кинетики перегруппировки гидразобензола показало, что скорость перегруппировки в растворе кислоты прямо пропорциональна квадрату концентрации кислоты. Это означает, что собственно перегруппировке подвергается биспротонированное гидразосоединение (схема 25). Скорость всего процесса перегруппировки определяется скоростью третьей стадии — превращения биспротонированного гидразосоединения в бензидин, которая протекает медленно. Этот механизм подтвержден также получением нестабильного гидрохлорида гидразобензола, который превращается в бензидин только при дальнейшей обработке кислотой. Движущей силой перегруппировки биспротонированного гидразосоединения является электростатическое отталкивание двух близко расположенных положительных зарядов.

$$C_6H_5NH{-}NHC_6H_5 \overset{H^+}{\rightleftharpoons} C_6H_5\overset{+}{N}H_2{-}NHC_6H_5 \overset{H^+}{\rightleftharpoons}$$

$$\rightleftharpoons C_6H_5\overset{+}{N}H_2{-}\overset{+}{N}H_2C_6H_5 \longrightarrow H_2NC_6H_4{-}C_6H_4NH_2 + 2H^+ \qquad (25)$$

Имеется ряд точек зрения на строение возможного переходного состояния на стадии собственно перегруппировки. Экспериментально хорошо обоснована теория полярного переходного состояния. Согласно одному из механизмов перегруппировки, после двойного протонирования гидразобензола по мере приближения к переходному состоянию связь N—N начинает гетеролитически расщепляться. В результате этого одно ароматическое кольцо, приобретая почти два положительных заряда, в основном за счет электростатических сил связано со вторым кольцом, которое почти не имеет заряда. Следует отметить, что в первом кольце оба заряда в основном локализованы: один находится на атоме азота, а второй — на атоме углерода в *пара*-положении (частично и в *орто*-положении). Второе, квазинейтральное кольцо будет обладать рассредоточенными частичными зарядами, как в молекуле анилина [см. формулу (10)]. Таким образом, единственными положениями, в которых возможно электростатическое взаимодействие с образованием в дальнейшем ковалентной связи, могут быть положения 4,4′, 2,4′ и в незначительной степени 2,2′.



(10)

Возникновению связи в положении 4,4′ способствует образование такой конформации гидразобензола, в которой положе-

ния 4,4′ сближены. Расчет показывает, что в биспротонированном гидразобензоле расстояние между 4- и 4′-атомами углерода равно 0,15 нм, что лишь незначительно больше расстояния между 1- и 1′-атомами углерода в бензидине. В переходном состоянии должно также происходить некоторое смещение колец с перемещением электронодефицитного центра по направлению к центру отрицательных зарядов другого кольца, насколько этому позволяет гибкость цепи C—N—N—C.

Следует отметить, что имеются примеры перегруппировок, которые протекают по однопротонному механизму, а также и по беспротонному механизму. В случае однопротонного механизма, когда перегруппировке подвергается монопротонированное гидразосоединение, в переходном состоянии одно ароматическое кольцо несет положительный заряд, который распределяется между атомами углерода в *орто-* и *пара*-положениях, а второе кольцо — нейтральное.

Практически метод восстановления ароматических нитросоединений металлами в щелочной среде используется в промышленности для получения бензидина и некоторых его замещенных.

Бензидин (4,4′-диаминобифенил) применяется в производстве большого числа азокрасителей. Бензидин и его замещенные являются канцерогенными веществами. Для исключения контакта работающих с вредными веществами разработан непрерывный метод получения бензидина (рис. 18). (Кроме того, бензидин выпускают в виде практически нерастворимого сульфата и передают для производства красителей в виде суспензии.) В редуктор *1* непрерывно подают нитробензол, раствор гидроксида натрия и суспензию цинковой пыли в воде. Расход реагентов регулируется автоматически. В редукторе *1*, а также в редукторе *2*, куда подают лишь суспензию цинковой пыли в воде, нитробензол восстанавливается до смеси азоксибензола и азобензола. В каждый из редукторов на 1 моль нитробензола загружают несколько более 1,5 моль цинковой пыли, не допуская избытка ни нитробензола, ни цинковой пыли. Проведение

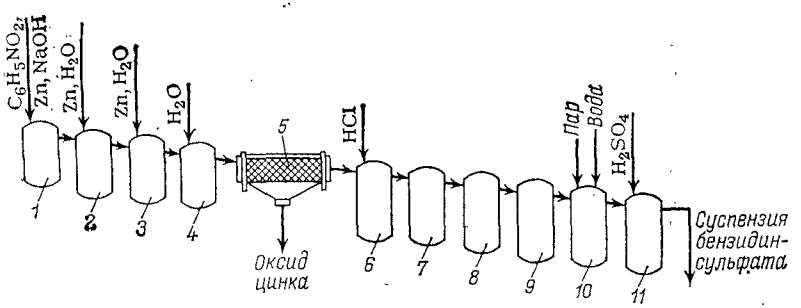


Рис. 18. Схема производства бензидина:

1, 2, 3 — редукторы; *4* — аппарат для разбавления горячей водой; *5* — барабанный сепаратор; *6—9* — реакторы; *10* — подогреватель; *11* — аппарат для осаждения бензидинсульфата

первой стадии восстановления в двух аппаратах позволяет минимально сократить образование анилина из нитробензола и цинковой пыли.

В редукторе *3*, в который также подают суспензию цинковой пыли в воде и в котором поддерживают более низкую температуру и более низкую концентрацию NaOH, происходит восстановление азоксибензола и азобензола до гидразобензола. На этой ступени восстановления расход цинковой пыли составляет около 1 моль на 1 моль нитробензола. В аппарате *4* реакционную массу сильно разбавляют горячей водой; при этом происходит полное разложение образовавшегося ранее цинката натрия $Zn(ONa)_2$. Затем реакционная масса поступает в барабанный сепаратор (*5*) для отделения гидразобензола от оксида цинка. При точном соблюдении условий восстановления, особенно на второй стадии (точная дозировка воды) гидразобензол выделяется в виде крупных кристаллов, а оксид цинка — в виде мелких кристаллов. Это свойство и используют для их разделения. Внутри барабанного сепаратора *5* вращается цилиндрический каркас, обтянутый сеткой из нержавеющей стали с отверстиями такого размера, чтобы через них проходила суспензия оксида цинка и не проходили кристаллы гидразобензола. Из сепаратора суспензия оксида цинка поступает на утилизацию, а суспензия гидразобензола — в реакторы стадии перегруппировки *6—9*.

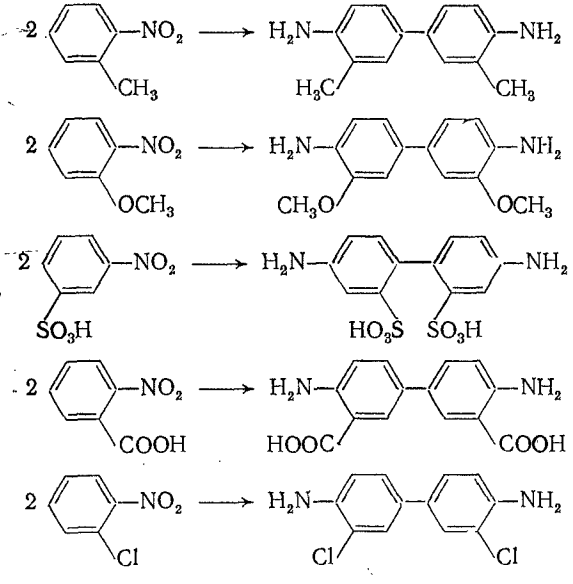
Как было отмечено ранее, повышение температуры на стадии перегруппировки способствует повышенному образованию дифенилина. В то же время при пониженной температуре скорость перегруппировки гидразобензола невысока. Для достижения высокого выхода бензидина и достаточно высокой скорости перегруппировки процесс ведут в каскаде из четырех реакторов *6—9* при постепенном повышении температуры. Понижение скорости перегруппировки в реакторе *6* из-за более низкой температуры компенсируется большей концентрацией гидразобензола. В аппарат *6* точно дозируют хлороводородную кислоту, концентрация ее должна составлять 3%.

В аппарате *10* реакционную массу разбавляют горячей водой и подогревают паром. При этом гидрохлорид бензидина растворяется, а оставшийся гидразобензол (не более 2% от суммарного содержания аминов) перегруппировывается в дифенилин. Далее в аппарате *11* к реакционной массе добавляют разбавленную серную кислоту. При этом образующийся сульфат бензидина выпадает в осадок, сульфат дифенилина остается в растворе. Сульфат бензидина отфильтровывают и направляют в аппарат, где готовят его суспензию в воде. Полученная суспензия бензидинсульфата по трубопроводу или в автоцистернах передается для производства красителей.

Так как при восстановлении нитросоединений цинком в растворе гидроксида натрия реакционная масса является гетерогенной и ее необходимо интенсивно перемешивать, процесс

иногда проводят в среде растворителя (сольвент-нафта, хлорбензол, ксилол и др.). Реакция в этом случае протекает быстро и гладко. Гидразосоединение полностью переходит в раствор, что позволяет легко отделить оксид цинка. Находящееся в растворителе гидразосоединение при действии минеральной кислоты перегруппировывается в бензидин или его замещенное. После нейтрализации бензидиновое основание находится в растворителе, из которого оно может быть выделено в свободном состоянии. Иногда в процессе восстановления нитросоединений (например, *о*-нитроанизола) гидразосоединение отделяют после растворения оксида цинка в серной кислоте. При этом тщательно контролируют температуру реакционной массы (0—5 °С) и количество серной кислоты, чтобы не произошло преждевременной перегруппировки гидразосоединения.

В промышленности восстановлением ряда нитросоединений цинком в среде NaOH с последующей перегруппировкой получают толидин, 4,4′-диамино-3,3′-диметоксибифенил (дианизидин), бензидин-2,2′-дисульфокислоту, бензидин-2,2′-дикарбоновую кислоту, 3,3′-дихлорбензидин (уравнения 26—30). Производство этих соединений осуществляют периодическим способом.



(26)

(27)

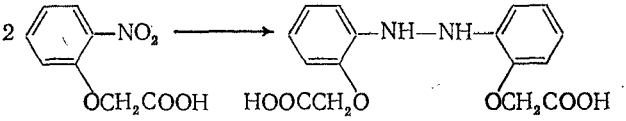
(28)

(29)

(30)

Большое значение приобретают электрохимические методы восстановления нитросоединений до гидразосоединений. Эти методы могут иметь заметное технологическое преимущество вследствие отсутствия потребности в добавочных реагентах. Разработан электрохимический метод получения гидразобензола и 2,2′-диметоксигидразобензола. Осуществлено также восстановление нитробензола до гидразобензола при помощи

амальгамы натрия, получаемой при электролизе хлорида натрия с ртутным катодом. С помощью амальгамы натрия из *о*-нитрофеноксиуксусной кислоты получено соответствующее гидразопроизводное (уравнение 31). Известны способы восстановления нитросоединений с помощью амальгамы натрия до азосоединения с последующим восстановлением до гидразосоединения цинком в щелочной среде. При этом сокращается расход цинка, процесс оказывается более экономичным.

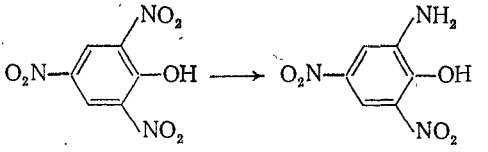


(31)

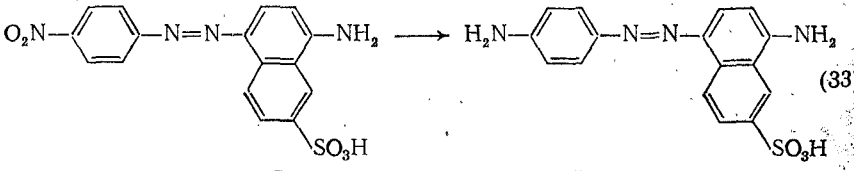
6.5. ВОССТАНОВЛЕНИЕ РАСТВОРАМИ СУЛЬФИДОВ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Восстановление ароматических нитросоединений растворами сульфидов является старейшим методом восстановления. Используя сульфид аммония, Н. Н. Зинин в 1842 г. впервые получил из нитробензола анилин.

Этот метод применяется для частичного восстановления полинитросоединений или нитроазосоединений (уравнения 32, 33), для получения нерастворимых в воде аминов (например, *п*-анизидина, 1,5- и 1,8-диаминоантрахинонов и др.) (уравнения 34, 35).



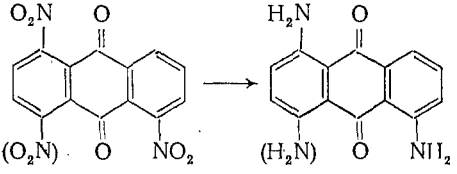
(32)



(33)



(34)



(35)

В качестве восстановителей применяют гидросульфид натрия NaSH, сульфид натрия Na_2S, дисульфид натрия Na_2S_2, полисульфиды натрия Na_2S_n ($n=2$—5). Восстановительное дейст-

вие сульфидов натрия основано на их способности окисляться с образованием солей серноватистой (тиосерной) кислоты — тиосульфатов $Na_2S_2O_3$ (уравнения 36—39). Восстановление протекает в достаточно сильной щелочной среде; 0,1 н. водные растворы этих восстановителей имеют следующие значения pH: 12,6 (Na_2S), 12,5 (Na_2S_2), 12,2 (Na_2S_3), 11,8 (Na_2S_4) и 10,2 (NaSH). При использовании, например, сульфида натрия образуется дополнительное количество гидроксида натрия, что еще более увеличивает щелочность среды.

$$4ArNO_2 + 6NaHS + H_2O \longrightarrow 4ArNH_2 + 3Na_2S_2O_3 \quad (36)$$

$$4ArNO_2 + 6Na_2S + 7H_2O \longrightarrow 4ArNH_2 + 3Na_2S_2O_3 + 6NaOH \quad (37)$$

$$ArNO_2 + 2Na_2S_2 + 2H_2O \longrightarrow ArNH_2 + Na_2S_2O_3 \quad (38)$$

$$ArNO_2 + Na_2S_3 + H_2O \longrightarrow ArNH_2 + Na_2S_2O_3 + S \quad (39)$$

При восстановлении нитросоединений сульфидами необходимо учитывать возможность побочной реакции — образования азоксисоединений, которой благоприятствует повышенная концентрация щелочи. Естественно, что при восстановлении нитросоединений сульфидами металлов до аминов получение азоксисоединений нежелательно, так как это уменьшает выход целевого продукта и ухудшает его качество. Следует иметь в виду, что при использовании полисульфидов натрия в ходе реакции выделяется свободная сера, что загрязняет продукт реакции и затрудняет его очистку. Наиболее целесообразно применять в качестве восстановителей гидросульфид натрия и дисульфид натрия.

Механизм и кинетика восстановления с применением гидросульфида, сульфида и дисульфида натрия изучена достаточно подробно. Показано, что восстановление нитросоединений водным раствором сульфида натрия идет ступенчато. На первой стадии сульфид натрия, восстанавливая нитросоединение до амина, превращается в тетрасульфид натрия, который является восстановителем на второй стадии процесса (уравнения 40, 41).

$$ArNO_2 + 4Na_2S + 4H_2O \longrightarrow ArNH_2 + Na_2S_4 + 6NaOH \quad (40)$$

$$5ArNO_2 + 3Na_2S_4 + 6NaOH + 2H_2O \longrightarrow 5ArNH_2 + 6Na_2S_2O_3 \quad (41)$$

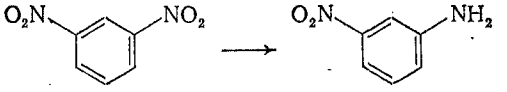
Изучение восстановления нитробензола в разбавленном растворе NaSH показало, что первичным продуктом восстановления является фенилгидроксиламин C_6H_5NHOH, который превращается далее в амин (схема 42). Однако в ходе восстановления в разбавленном водном растворе NaSH промежуточно образуется NaS_2H, который восстанавливает нитробензол в 7 раз быстрее, чем гидросульфид натрия, а фенилгидроксиламин — в 2—3 раза быстрее, чем нитробензол. Вследствие этого в конце реакции в реакционной массе находятся только исходный и конечный продукты.

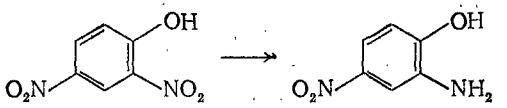
$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow{k_1} C_6H_5NHOH \xrightarrow{k_2} C_6H_5NH_2 \quad (42)$$

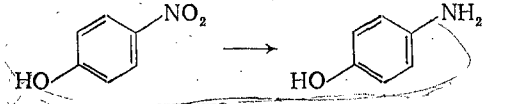
$$k_1 \gg k_2$$

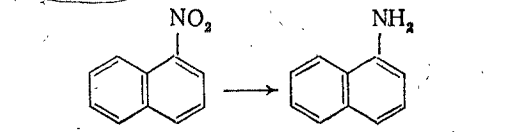
Восстановление сульфидами металлов проводят при интенсивном перемешивании реакционной массы, которая представляет собой тонкую эмульсию или тонкую суспензию. Обычно к нагретой суспензии или эмульсии нитросоединения в воде постепенно прибавляют раствор сульфида натрия. Температура реакции поддерживается в пределах 80—90 °С, в некоторых случаях реакции проводят при кипении реакционной массы при 100—120 °С (под давлением). Количество восстановителя используют обычно расчетное или берут небольшой избыток.

Применяя гидросульфид натрия, а также дисульфид натрия, получают *м*-нитроанилин, 2-амино-4-нитрофенол (уравнения 43, 44). Аналогично восстанавливают мононитросоединения, получая *о*- и *п*-анизидины (см. уравнение 34), *о*- и *п*-аминофенолы, 1-аминонафталин (α-нафтиламин) (уравнения 45, 46), 1-аминоантрахинон и др.


(43)


(44)

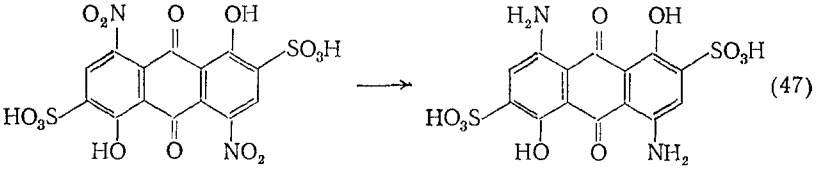

(45)


(46)

В производстве α-нафтиламина в качестве восстановителя используют дисульфид натрия Na_2S_2, который готовят растворением серы в растворе сульфида натрия Na_2S. Приготовленный раствор дисульфида натрия медленно прибавляют в смесь расплавленного 1-нитронафталина и горячей воды, предварительно загруженных в редуктор. Восстановление протекает при 103—106 °С, при кипении реакционной массы. После окончания восстановления образовавшийся α-нафтиламин отделяют от раствора солей отстаиванием при 60—65 °С, промывают несколько раз горячей водой и перегоняют в вакууме. Для получения α-нафтиламина с высоким выходом необходимо тщательно контролировать, чтобы в реакционной массе не накапливался дисульфид натрия. Разработан непрерывный метод производства α-нафтиламина на двухкаскадной установке, где не происходит накапливания Na_2S_2.

Восстановление сульфидами металлов используют и для восстановления нитроантрахинонов, например для получения

1,5- и 1,8-диаминоантрахинонов (см. уравнение 35), 4,8-диамино-1,5-дигидроксиантрахинон-2,6-дисульфокислоты (Кислотного синего антрахинонового 3) (уравнение 47).



(47)

Для разделения смеси 1,5- и 1,8-диаминоантрахинонов используют различную растворимость их сульфатов в разбавленной серной кислоте. Применение для восстановления сульфидов щелочных металлов не затрагивает карбонильные группы.

К достоинству метода восстановления сульфидами металлов следует отнести удобство выделения аминов, нерастворимых в воде. Твердые амины, не содержащие гидроксильных групп, отфильтровывают, а образующийся при восстановлении тиосульфат натрия остается в фильтрате. Жидкие, нерастворимые в воде амины, а также низкоплавкие твердые амины отделяют от водного слоя в делительных воронках (отстойниках-сепараторах).

Несколько более сложным является выделение аминофенолов, образующих растворимые в воде аминофеноксиды натрия. В этом случае раствор, содержащий аминофеноксид и тиосульфат натрия, фильтруют для удаления нерастворимых примесей, а затем нейтрализуют диоксидом углерода и отфильтровывают выпавший в осадок аминофенол.

Большим недостатком указанного метода восстановления является токсичность сточных вод, содержащих тиосульфат натрия. В связи с этим этот метод в последнее время теряет свое значение. В ряде случаев восстановление сульфидами металлов заменяют каталитическим восстановлением водородом. Однако для частичного восстановления нитрогруппы в полинитросоединениях этот метод пока незаменим.

6.6. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВОДОРОДОМ

Каталитическое восстановление водородом для получения ароматических аминов в последние годы приобретает все большее значение и вытесняет в ряде случаев такие методы как восстановление чугунной стружкой в среде электролита и восстановление сульфидами металлов.

Восстановление ароматических нитросоединений водородом в присутствии катализатора было открыто в 1872 г. М. М. Зайцевым. Им было показано, что восстановление можно осуществлять как в паровой, так и в жидкой фазах.

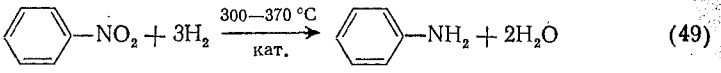
Восстановление нитросоединений до аминов может сопровождаться гидрированием ароматического кольца. Для устра-

нения этого процесса при восстановлении в паровой фазе в качестве катализатора обычно используют медь на носителе. Для приготовления такого катализатора карбонат меди(II) в растворе силиката натрия наносят на пемзу и восстанавливают водородом при высокой температуре (схема 48). В качестве катализаторов парофазного восстановления предложены и другие металлы (Ni, Al, Mo, V, Cd и др.) и их соединения.

$$CuCO_3 \xrightarrow[-CO_2]{} CuO \xrightarrow[-H_2O]{+H_2} Cu \qquad (48)$$

При восстановлении в паровой фазе пары нитросоединения смешивают с избытком водорода и пропускают при высокой температуре через контактный аппарат, заполненный катализатором. Восстановление идет на поверхности катализатора до полного превращения нитросоединения в амин. В процессе восстановления выделяется большое количество тепла, которое отводится избытком водорода или высококипящим органическим теплоносителем (ВОТ). После охлаждения реакционных газов амин конденсируется, а избыток водорода возвращается в процесс. Таким путем могут быть получены не все амины, так как не все нитросоединения (динитросоединения, нитросульфокислоты и др.) могут быть переведены в парообразное состояние и могут выдерживать высокие температуры. Кроме того, при испарении мононитросоединений, содержащих примеси динитросоединений, возможно накопление в испарителях взрывоопасных остатков.

Парофазное восстановление используют для получения анилина (уравнение 49) — многотоннажного продукта, широко применяемого не только в анилинокрасочной промышленности, но и в других отраслях народного хозяйства.



(49)

При получении анилина (рис. 19) нитробензол подают в испаритель *3* с падающей пленкой жидкости, где он испаряется в токе горячего водорода, нагретого при прохождении через теплообменники *1*, *2*. Смесь паров нитробензола и водорода с температурой 170 °С поступает в контактные аппараты *4*, где происходит восстановление и откуда контактные газы, нагретые за счет тепла реакции до 350—370 °С, проходят через теплообменник *1*, нагревая водород. Затем контактные газы проходят через холодильник-конденсатор *5*, где конденсируются пары анилина и воды. Для полного улавливания анилина и отделения циркулирующего водорода газы проходят холодильник-конденсатор *6* и фазоразделитель *7*. Избыток водорода из фазоразделителя *7* возвращается вновь в процесс, а конденсат стекает в отстойник-сепаратор *8*. Сюда же поступают сконденсировавшийся анилин и вода из холодильника-конденсатора *5*. Из отстойника-сепаратора *8* анилин подают на вакуум-перегон-

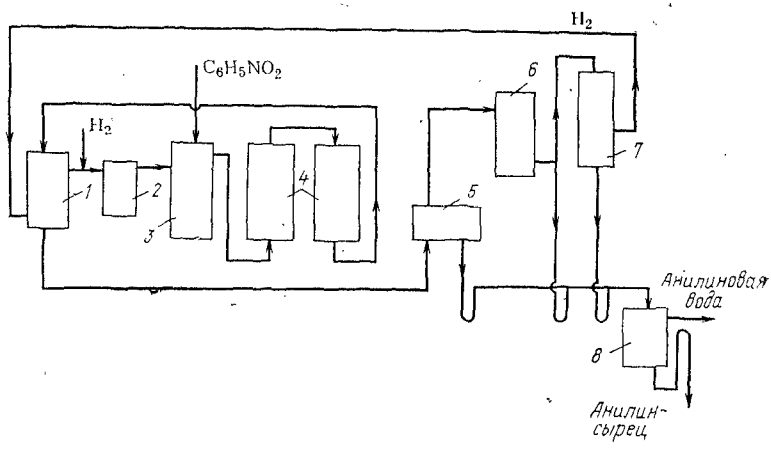


Рис. 19. Схема каталитического восстановления нитробензола:
1, 2 — теплообменники; *3* — испаритель; *4* — контактные аппараты; *5, 6* — холодильники-конденсаторы; *7* — фазоразделитель; *8* — отстойник-сепаратор

ку, а «анилиновая вода» — на экстракцию нитробензолом. Выход анилина составляет 98% от теоретического.

Для отвода большого количества тепла, выделяющегося при восстановлении нитробензола (569 кДж/моль), для регулирования температуры в контактном аппарате используют большой избыток водорода (50 моль на 1 моль нитробензола). Это приводит к тому, что объем контактных газов, выходящих из аппарата, велик, концентрация в них анилина невысока, контактные аппараты (две последовательно соединенные башни, заполненные катализатором) громоздки, с большими поверхностями теплообмена. К тому же из-за низкой температуры газов на входе в контактный аппарат процесс восстановления замедляется.

В производстве анилина в качестве реактора используют также кожухотрубные контактные аппараты, в трубки которых загружают катализатор. В этом случае регулирование температуры и отвод тепла обеспечивается высококипящим органическим теплоносителем, которым заполняют межтрубное пространство. Тепло, выделяющееся в процессе восстановления нитробензола, вызывает кипение ВОТ, пары которого поступают в межтрубное пространство парового котла-утилизатора, где теплоноситель конденсируется и стекает обратно в контактный аппарат. Такой метод отвода тепла реакции приводит к снижению капитальных и эксплуатационных расходов.

Парофазное каталитическое восстановление нитробензола является основным методом получения анилина во всем мире. При сравнении технико-экономических показателей производства анилина этим методом и непрерывным методом восстановления нитробензола чугунными стружками в среде электролита

было установлено, что метод парофазного каталитического восстановления более экономичен. Затраты на 1 т готовой продукции в этом случае уменьшаются примерно на 15%; уменьшается также расход энергии. Основной статьей расходов в обоих методах являются расходы на сырье; для улучшения технико-экономических показателей необходимо в первую очередь снижение этих затрат. Поиск более селективных катализаторов, уменьшение потерь на каждой стадии процесса, уменьшение осмоления анилина приводят к повышению выхода анилина.

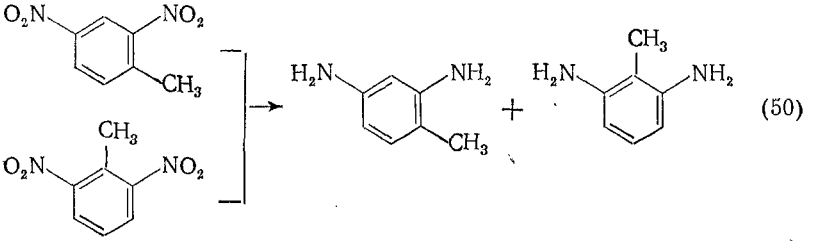
В промышленном масштабе освоено также производство ксилидина (аминоксилола) парофазным каталитическим восстановлением нитроксилолов с использованием медно-никелевого катализатора на носителе. Процесс проводится при температуре около 200 °С и давлении 0,8—1,0 МПа.

Не меньшее значение, чем парофазное восстановление, имеет каталитическое восстановление ароматических нитросоединений в жидкой фазе. В условиях жидкофазного восстановления нитросоединение в смеси с твердым катализатором обрабатывают водородом до прекращения поглощения водорода. Так как восстановителем является газообразный водород, то для увеличения его концентрации в системе процесс проводят в автоклавах под давлением. Восстановление ведут при энергичном перемешивании реакционной массы для равномерного распределения катализатора по всему объему. Для создания наилучшего контакта газообразного водорода с раствором нитросоединения применяют специальные размешивающие устройства или усиленное барботирование водорода.

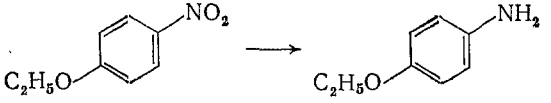
Жидкофазное восстановление можно проводить при относительно невысоких температурах (от 20 до 150—165 °С). Как правило, восстановление нитросоединений в жидкой фазе ведут в присутствии растворителя. Жидкие и легкоплавкие нитросоединения могут восстанавливаться и в отсутствие растворителя. Восстановление протекает на поверхности катализатора, поэтому используют катализатор на носителе с большой поверхностью или мелкораздробленный катализатор. В качестве катализаторов жидкофазного восстановления ароматических нитросоединений используют никель, платину, палладий. Широкое распространение получил скелетный никелевый катализатор, так называемый никель Ренея. Его получают обрабатывая никелево-алюминиевый сплав раствором гидроксида натрия при нагревании до полного выщелачивания алюминия. Остающийся мелкораздробленный никель обладает очень большой поверхностью и активностью. Этот катализатор хранят под слоем воды или спирта; сухой катализатор на воздухе возгорается. После окончания процесса восстановления твердый катализатор отфильтровывают, а из жидкой части выделяют образовавшийся амин. Если восстановление вели с использованием растворителя, то сначала его отгоняют, а затем выделяют амин. Катализатор через несколько циклов восстановления обычно регенерируют.

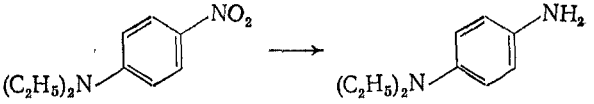
Процесс жидкофазного восстановления может быть осуществлен как по периодической, так и по непрерывной схеме.

Методом каталитического восстановления в жидкой фазе получают смесь 6-метил- и 2-метилфенилендиаминов-1,3 (2,4- и 2,6-толуилендиаминов) (схема 50), используемую для синтеза диизоцианатов. Смесь 2,4- и 2,6-динитротолуолов в метанольном растворе восстанавливают при 100—170 °С и 5—10 МПа; в качестве катализатора используют никель Ренея.


(50)

Методом жидкофазного каталитического восстановления с использованием никеля Ренея получают также *п*-аминофенол, *п*-фенетидин (*п*-этоксианилин) (уравнение 51), *п*-анизидин, *N,N*-диэтил-*п*-фенилендиамин (уравнение 52) и др.


(51)


(52)

Интересным примером применения жидкофазного каталитического восстановления является получение моно- и полихлоранилинов, представляющих интерес не только как промежуточные продукты для синтеза красителей, но и как исходные материалы для синтеза пестицидов.

Жидкофазное каталитическое восстановление можно использовать и в случае ароматических нитросульфокислот (растворитель — вода).

6.7. КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ И АНАЛИЗ АМИНОСОЕДИНЕНИЙ

Аналитический контроль за ходом восстановления ароматических нитросоединений, а также анализ образующихся аминов имеют большое значение.

Качественной реакцией на ароматические амины является интенсивное окрашивание возникающее при их диазотировании и последующем взаимодействии с щелочным раствором гидроксинафталинмоно- или -дисульфокислоты, например 3-гидрокси-

нафталин-2,7-дисульфокислоты (Р-соль), вследствие образования азокрасителя.

Для количественного определения содержания ароматического амина в реакционной массе или в готовом продукте пробу в кислой среде титруют раствором нитрита натрия. Для контроля за ходом и окончанием восстановления нитросоединения определяют нитритное число (см. разд. 4.1.6) в пробах, взятых через определенные интервалы времени и предварительно обработанных восстановителем (обычно цинком в уксусной кислоте). Расхождение в найденных значениях нитритного числа двух последовательно взятых проб указывает на незаконченность реакции восстановления. Постоянство значений нитритного числа в двух последовательно проведенных анализах показывает, что нитросоединение полностью восстановилось до амина и реакция окончена.

Для контроля за процессом восстановления нитросоединений и для анализа аминов широко применяют различные физико-химические методы (различные виды хроматографии, ИК- и УФ-спектроскопию и др.). Так, отсутствие нитросоединения в полученном амине четко фиксируется ИК-спектром, в котором исчезает поглощение в области 1550—1510 и 1365—1335 $см^{-1}$, характерное для ароматической нитрогруппы.

6.8. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Все ароматические аминосоединения (особенно амины, не содержащие сульфогрупп) токсичны. Они действуют на кровь, центральную нервную систему, вызывают раздражение кожи, дерматиты, экземы. Некоторые амины (2-нафтиламин, бензидин) канцерогенны. Токсичны и исходные нитросоединения. Кроме того, нитросоединения и амины пожароопасны, а динитросоединения взрывоопасны. При работе с нитросоединениями необходима полная герметизация оборудования в цехах, механизация трудоемких работ, хорошая приточно-вытяжная вентиляция, безукоснительное выполнение санитарных норм и всех инструкций по работе с нитро- и аминосоединениями.

Предельно допустимые концентрации (ПДК) паров многих нитросоединений в воздухе производственных помещений составляют 0,001 мг/л. Значения ПДК для некоторых аминосоединений (*о*- и *п*-толуидины, смесь ксилидинов, анилин) составляют 0,003 мг/л. Эти значения на порядок меньше, чем соответствующие значения для ароматических углеводородов.

Большую опасность может представлять выделение сероводорода при восстановлении нитросоединений сульфидами металлов в щелочной среде. Сероводород выделяется при приготовлении раствора сульфида натрия, в процессе восстановления и при дальнейшей переработке реакционной массы. Сероводород является сильным ядом. Он раздражает дыхательные пути,

а при вдыхании значительных количеств может вызвать паралич сердца. Сероводород относится к горючим газам, а с воздухом может образовывать взрывоопасные смеси. Все это предъявляет жесткие требования к очистке отходящих газов. ПДК для сероводорода в воздухе рабочей зоны составляет 10 мг/м^3. Большую опасность представляют также сточные воды, содержащие тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$, так как при спуске их в водоемы нарушается кислородный режим водоемов.

Большое значение придается вопросам охраны труда в производстве бензидина и его замещенных, являющихся канцерогенными веществами. В связи с этим ведется большая работа по поиску новых видов сырья, получению красителей на основе других исходных продуктов. В настоящее время многие красители, получаемые ранее из бензидина, заменены красителями других марок, однако удовлетворительного решения этой проблемы пока не найдено и производство бензидиновых оснований сохраняет свое значение. Следует отметить, что производство и применение канцерогенного 2-аминонафталина (β-нафтиламина) в СССР было прекращено уже более 35 лет тому назад. Производства Гамма- и И-кислот были организованы по новой технологии (без применения канцерогенного продукта), хотя и менее экономичной.

Вследствие токсичности, пожаро- и взрывоопасности исходных нитросоединений и получаемых аминов особые требования предъявляются к автоматизации и механизации технологических процессов, улучшению методов контроля за ходом процесса, строгого соблюдения всех инструкций.

Для охраны труда и здоровья работающих в производстве ароматических аминов необходима полная герметизация оборудования, исключающая контакт работающих с вредными веществами, и предотвращение возможности попадания вредных продуктов в производственные помещения, а также в сточные воды и в атмосферу. Производственные цехи должны быть снабжены автоматическими сигнализаторами концентрации газов и паров легковоспламеняющихся веществ и ядовитых газов, дополнительной вентиляцией, включаемой в аварийных ситуациях.

Для работников, занятых в производстве ароматических аминов, установлен сокращенный рабочий день, дополнительный отпуск, обязательное медицинское обследование, первоочередное предоставление путевок в профилактории, санатории, дома отдыха.

ГЛАВА 7

ЗАМЕЩЕНИЕ СУЛЬФОГРУППЫ ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППОЙ И ДРУГИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

7.1. ЗАМЕЩЕНИЕ СУЛЬФОГРУППЫ ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППОЙ МЕТОДОМ ЩЕЛОЧНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

Замена сульфогруппы гидроксигруппой в ароматических соединениях методом щелочного плавления является одним из основных методов получения ароматических гидроксисоединений — важного класса органических соединений, используемых в производстве многих продуктов тонкого органического синтеза, в том числе в производстве органических красителей.

Впервые в 1864 г. Дюзаром и почти одновременно и независимо Вюрцем и Кекуле было осуществлено превращение бензолсульфокислоты в фенол. Эта реакция, в которой один заместитель в ароматическом ядре замещается другим, происходит с разрывом связи C—S и образованием новой связи C—O. Реакции замещения сульфогруппы гидроксигруппой протекают в жестких условиях, при высокой температуре (150—340 °C), часто при действии расплавленной щелочи (NaOH или KOH) с небольшим содержанием воды.

В качестве реагентов для превращения сульфогруппы в гидроксигруппу применяют гидроксид натрия NaOH, гидроксид калия KOH и гидроксид кальция $Ca(OH)_2$ (в ряду антрахинона). Наиболее часто используют NaOH, который более дешев, хотя и менее реакционноспособен, чем KOH. В некоторых случаях используют смесь NaOH и KOH, имеющую более низкую температуру плавления, чем каждый реагент в отдельности (т. пл. NaOH 328 °C, т. пл. KOH 360 °C), что позволяет вести процесс при более низких температурах.

7.1.1. Кинетика и механизм реакции

Замещение сульфогруппы в ароматических соединениях гидроксигруппой протекает при действии щелочей на соли сульфокислот (уравнение 1).

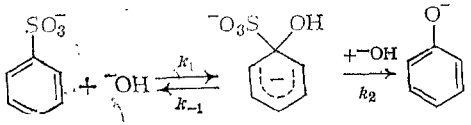
$$ArSO_3Na + 2NaOH \longrightarrow ArONa + Na_2SO_3 + H_2O \qquad (1)$$

Однако в действительности реакция протекает более сложно, чем показано в уравнении (1). При изучении кинетики реакций щелочного плавления бензолсульфокислоты и некоторых нафталинсульфокислот с водными растворами NaOH было найдено, что для большинства сульфокислот реакции имеют второй порядок, а для бензолсульфокислоты, 6-гидрокси- и 7-гидроксинафталин-2-сульфокислот — порядок близок к трем, т. е. наблюда-

ется первый порядок по сульфокислоте и второй — по щелочи. Эти данные указывают, что реакция протекает в две стадии (схема 2). На первой стадии происходит присоединение гидроксид-иона к аниону аренсульфокислоты с образованием дианиона, который далее (вторая стадия) реагирует со вторым гидроксид-ионом, образуя феноксид-ион, сульфит-ион и воду. Эта схема была предложена Н. Н. Ворожцовым ст. еще в 30-е годы XX века.

$$ArSO_3^- \xrightarrow{+^-OH} [HOArSO_3]^{2-} \xrightarrow{+^-OH} ArO^- + SO_3^{2-} + H_2O \qquad (2)$$

В соответствии с общими положениями ароматического нуклеофильного замещения и данными, полученными при изучении кинетики этой реакции, в настоящее время механизм щелочного плавления может быть представлен уравнением (3). Считают, что при действии второго гидроксид-иона происходит отрыв протона от гидроксильной группы σ-комплекса. Электронодонорное влияние образующегося заместителя O^- способствует последующему отщеплению иона SO_3^{2-}.



(3)

Применив принцип стационарности и определив концентрацию продукта присоединения первого гидроксид-иона (σ-комплекса) (уравнение 4) получим для скорости реакции щелочного плавления уравнение (5).

$$[HOArSO_3^{2-}] = \frac{k_1 [ArSO_3^-][^-OH]}{k_{-1} + k_2 [^-OH]} \qquad (4)$$

$$v = \frac{k_1 k_2 [ArSO_3^-][^-OH]^2}{k_{-1} + k_2 [^-OH]} \qquad (5)$$

Если в соответствии с общей схемой щелочного плавления (см. схему 3) первая стадия (присоединение гидроксид-иона к аниону сульфокислоты) будет медленной стадией, т. е. $k_1 < k_2$, то скорость реакции щелочного плавления будет определяться уравнением (6), а порядок реакции будет равен 2.

$$v = k_1 [ArSO_3^-][^-OH] \qquad (6)$$

Если действие второго гидроксид-иона и отрыв сульфит-аниона будут проходить медленно, т. е. $k_1 > k_2$, и определять скорость всего процесса, то реакция будет описываться уравнением (7) и иметь порядок, равный 3.

$$v = K k_2 [ArSO_3^-][^-OH]^2 \qquad (7)$$

где $K = k_1/k_{-1}$.

Понижение электронной плотности в реакционном центре, облегчающее нуклеофильную атаку гидроксид-ионом, вызывает-

ся в основном только индуктивным эффектом ионизированной сульфогруппы. Поэтому реакция имеет высокую энергию активации (143—197 кДж/моль) и протекает в жестких условиях (300—340 °С). Протекание реакции при высокой температуре объясняется тем, что в ходе реакции происходит взаимодействие двух отрицательных ионов — $ArSO_3^-$ и ^-OH. Структура промежуточно образующихся σ-комплексов объясняет стабильность к щелочному плавлению, например, 4-гидроксибензол-1-сульфокислоты (*п*-фенолсульфокислоты) и невозможность получения из нее гидрохинона. В этом случае во взаимодействие с гидроксид-ионом должен был бы вступать дианион 4-гидроксибензол-1-сульфокислоты, в котором у атома углерода, связанного с сульфогруппой, дополнительно повышается электронная плотность из-за мезомерного влияния ионизированной группы ОН.

Таким образом, введение в молекулу ароматической сульфокислоты электронодонорного заместителя затрудняет реакцию щелочного плавления, и, наоборот, электроноакцепторные заместители облегчают реакцию.

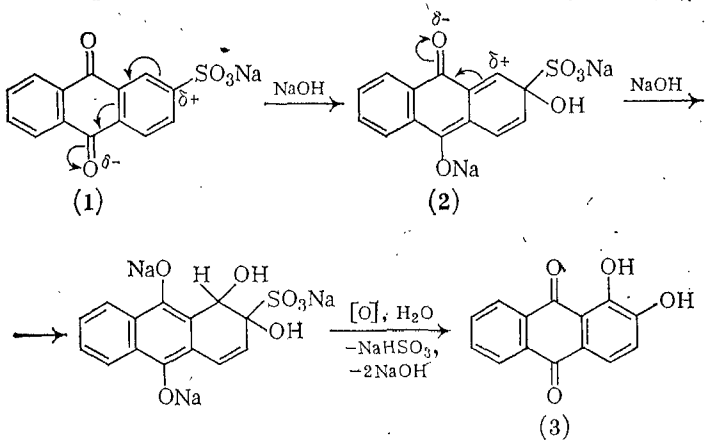
Изучение щелочного плавления [^{14}C]бензолсульфокислоты показало, что гидроксильная группа вступает в то же положение, где находилась сульфогруппа. При щелочном плавлении *п*-толуолсульфокислоты образуется только *п*-крезол. При действии на соль бензолсульфокислоты гидроксидов натрия и калия, обогащенных ^{18}O, было обнаружено, что атом кислорода гидроксида переходит в образующиеся феноксид и воду. Все это является подтверждением рассмотренного выше механизма щелочного плавления.

Согласно имеющимся данным, реакция замещения сульфогруппы гидроксигруппой протекает по механизму ароматического нуклеофильного замещения (присоединения — отщепления), а реакция, протекающая по «ариновому» механизму, практически отсутствует.

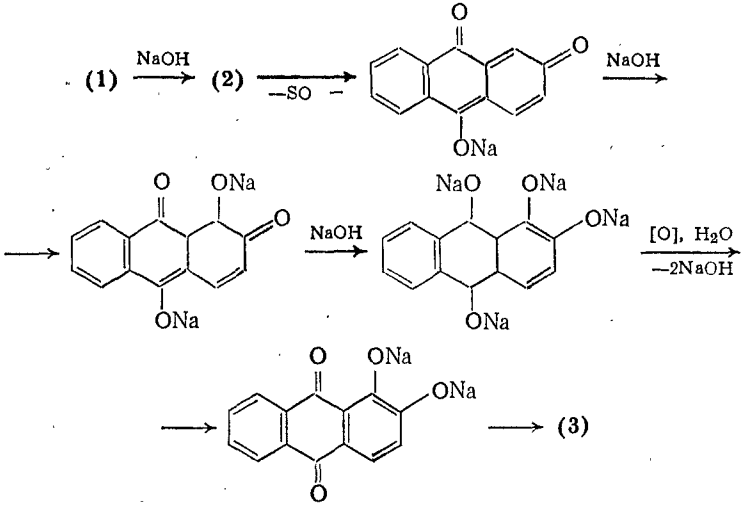
Замещение сульфогруппы гидроксигруппой в ряду антрахинона. В антрахинонсульфокислотах сульфогруппа отличается большой подвижностью и гладко замещается гидроксигруппой, как это было установлено М. А. Ильинским, уже при действии слабых оснований, например гидроксида кальция в воде (известковое молоко) при 180—230 °С. Так называемый известковый плав является разновидностью метода щелочного плавления в автоклавах. Действием водного раствора гидроксида кальция на соответствующие антрахинонсульфокислоты могут быть получены 1-гидрокси-, 1,5-дигидрокси- и 1,8-дигидроксиантрахиноны.

При действии щелочей на антрахинонмоносульфокислоту получают продукт, содержащий две гидроксигруппы, т. е. наряду с замещением сульфогруппы происходит замещение атома водорода. В реакционную массу добавляют окислитель (чтобы избежать восстановления оксогрупп). Так, взаимодействие антрахинон-2-сульфокислоты (1) с раствором NaOH при ~200 °С в присутствии окислителя (KNO_3) («окислительный плав») приво-

дит к 1,2-дигидроксиантрахинону (ализарину) (3). Механизм окислительного плава был предложен Н. Н. Ворожцовым ст. (схема 8). Позднее Н. С. Докунихин, ученик Н. Н. Ворожцова ст., развил и несколько видоизменил эту схему (схема 9).



(8)



(9)

7.1.2. Технология щелочного плавления

Щелочное плавление можно осуществлять тремя способами: 1) при атмосферном давлении, так называемая открытая плавка; 2) при повышенном давлении в автоклавах; 3) с использованием гидроксида кальция (извести), так называемый известковый плав.

Для щелочного плавления при атмосферном давлении применяют гидроксид натрия как в твердом состоянии, так и в виде

40—42%-ного или 70—73%-ного растворов. При использовании растворов NaOH их упаривают до концентрации 80—85%; при применении твердого NaOH к его расплаву добавляют до 10% воды. Все это позволяет получить плав, подвижный при 270—290 °С, и создать благоприятные условия для ведения реакции.

Для успешного проведения реакции используемая соль сульфокислоты должна содержать минимальное количество минеральных солей (хлорид и сульфат натрия). В противном случае наблюдаются неполная растворимость соли сульфокислоты в расплавленной щелочи, появление в плаве комков (комкование), что приводит к снижению подвижности плава и возможности местных перегревов; при высоких температурах (выше 300 °С) это может вызвать подгорание плава или даже горение всей массы. При хорошем размешивании небольшое содержание минеральных солей (до 10%) обычно не отражается на процессе. Соль сульфокислоты не должна иметь кислую реакцию, так как это приводит к дополнительному расходу NaOH на нейтрализацию, а следовательно, и к увеличению содержания минеральных солей.

Теоретически для щелочного плавления необходимо 2 моль NaOH (на 1 моль сульфокислоты), практически используют избыток щелочи (2,1—2,4 моль, в отдельных случаях 3—4 моль).

Общий метод проведения щелочного плавления состоит в следующем: в хорошо подвижный, жидкий плав NaOH при 275—280 °С вносят постепенно (порциями) при размешивании соль сульфокислоты в виде сухого измельченного порошка или насыщенного водного раствора. Вода постепенно испаряется, но подвижная реакционная масса легко размешивается. К тому же количество воды в массе пополняется вследствие ее образования в ходе реакции. Выделяющиеся пары воды также способствуют перемешиванию массы. После окончания загрузки соли сульфокислоты реакционную массу при размешивании нагревают, повышая температуру до необходимой (300—340 °С). Готовый плав содержит феноксид натрия, сульфит натрия, а также небольшое количество свободной щелочи. Контроль за процессом щелочного плавления осуществляют, определяя содержание в плаве свободного NaOH.

После окончания реакции плав выливают в воду — так называемое гашение плава. В полученном растворе выделяется в осадок сульфит натрия, который отфильтровывают, а из фильтрата при подкислении выделяют свободное гидроксисоединение, которое направляют на очистку.

Щелочную плавку при атмосферном давлении проводят в аппаратах, изготовленных из чугуна с присадкой никеля и хрома и снабженных мешалкой и нижним штуцером для выгрузки реакционной массы (рис. 20). В крышке плавильного котла имеется люк для вентиляционной трубы, отверстия для загрузки сульфоната, отбора проб плава во время процесса, штуцеры

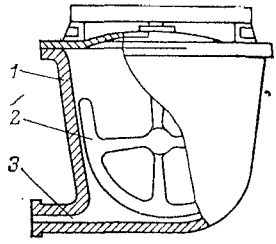


Рис. 20. Котел для щелочного плавления:
1 — корпус; *2* — мешалка; *3* — нижний спуск для плава

для загрузки жидкого NaOH и установки термопары. Котел монтируют в кладке печи и обогревают топочными газами. Применяются также чугунные котлы, в стенках которых имеются стальные змеевики, по которым циркулирует перегретая вода. В отдельных случаях используют электрообогрев плавильных котлов.

Щелочная плавка под давлением проводится в вертикальных стальных автоклавах. В этом случае используют водные растворы щелочи и соли ароматической сульфокислоты.

Щелочное плавление антрахинонсульфокислот с применением гидроксида кальция (извести) проводится в автоклавах под давлением. Условия щелочного плавления, т. е. концентрация щелочи, температура и продолжительность плавки, зависят от природы исходной соли сульфокислоты.

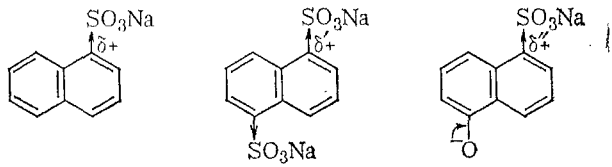
Относительная легкость проведения процесса сплавления со щелочами зависит в значительной степени от большей или меньшей подвижности сульфогруппы в том или ином соединении и характеризуется температурой, при которой скорость замещения сульфогруппы гидроксигруппой становится наибольшей. Так, в бензолсульфокислоте и ее гомологах сульфогруппа сравнительно мало подвижна и поэтому плавка протекает в жестких условиях (300—340 °С). В нафталин-1-сульфокислотах сульфогруппа более подвижна, и щелочное плавление в этих случаях ведут при более низких температурах (160—250 °С).

При проведении щелочного плавления аминосульфокислот необходимо учитывать возможность побочных реакций — гидролиз аминогруппы с выделением аммиака и замещение аминогруппы гидроксигруппой. К нитросульфокислотам метод щелочного плавления не применяется. В этом случае при высоких температурах возможно протекание окислительно-восстановительных процессов из-за наличия в молекуле нитрогруппы.

Как указано ранее, введение электроноакцепторной группы приводит к увеличению подвижности сульфогруппы, а введение электронодонорной группы — к уменьшению ее подвижности, поэтому в полисульфокислотах сульфогруппа более подвижна, чем в моносульфокислотах (**4**). Введение в молекулу нафталинсульфокислоты второй сульфогруппы, как, например, в соединении (**5**), значительно (в 10—20 раз) увеличивает скорость замещения сульфогруппы. Гидроксинафталинсульфокислоты (**6**), образующиеся в реакции щелочного плавления, реагируют значительно медленнее не только дисульфокислот, но и соответствующих моносульфокислот.

Так, в нафталин-1,5-дисульфокислоте (**5**) за счет электроноакцепторного действия сульфогруппы уменьшена электронная

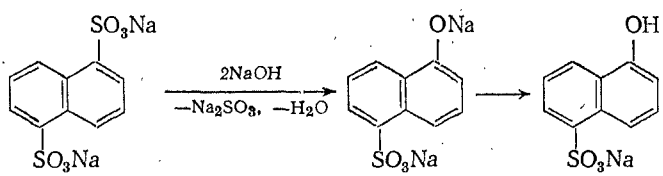
плотность у атома углерода, у которого находится вторая сульфогруппа, что облегчает взаимодействие с гидроксид-ионом. Ионизированная гидроксигруппа, наоборот, увеличивает электронную плотность в ароматическом кольце, что затрудняет присоединение гидроксид-иона к атому углерода кольца. Вследствие этого подбором условий щелочной плавки в нафталинполисульфокислотах можно заместить только одну гидроксигруппу. При



(4) (5) $\delta' > \delta$+ (6) $\delta'' < \delta'$+

плавлении, например, нафталин-1,5- и нафталин-2,7-дисульфокислот в качестве основных продуктов реакции можно получить соответственно 5-гидроксинафталин-1-сульфокислоту (азуриновую кислоту) и 7-гидроксинафталин-2-сульфокислоту. Таким образом регулируя температуру проведения реакции, а также концентрацию щелочи можно управлять ходом реакции щелочного плавления.

Введение достаточного количества воды в плав позволяет поддерживать реакционную массу в жидком состоянии при относительно низких температурах. Однако добавление воды в реакционную массу хотя не меняет основного направления реакции щелочного плавления, но резко снижает ее скорость. Поэтому водные растворы щелочи более удобно применять для частичной замены сульфогруппы в полисульфокислотах. Так получают из нафталин-1,5-дисульфокислоты 5-гидроксинафталин-1-сульфокислоту (схема 10).



(10)

Методом щелочного плавления в автоклаве с высокими выходами можно получать гидроксисоединения (например, фенол, β-нафтол) из моносульфокислот. Процесс проводят в жестких условиях (>300 °С, 10 МПа). Получение фенола может быть осуществлено непрерывным способом; в этом случае водный раствор щелочи и соль бензолсульфокислоты под давлением при 350—370 °С пропускают через аппарат трубчатого типа.

7.1.3. Промышленное использование реакции щелочного плавления

Получение фенола. Производство фенола щелочным плавлением натриевой соли бензолсульфокислоты является самым старым способом получения фенола. Впервые этот метод был освоен в промышленности в 1890 г. и до 1927 г. оставался единственным методом получения фенола. В настоящее время производство фенола этим методом сокращается. При получении фенола этим способом в плавильный котел загружают 70—75%-ный раствор NaOH (2,5 моль на 1 моль бензолсульфокислоты) и упаривают его до концентрации 80—85%. Если применяют 40—42%-ный раствор щелочи, то упаривание производят в отдельном аппарате. Затем в котел постепенно загружают раствор бензолсульфоната натрия. Первоначально реакцию ведут при 315—325 °С, повышая температуру в конце процесса до 335—340 °С. Вода, образующаяся в процессе реакции и содержащаяся в NaOH, испаряется и конденсируется в скрубберах, орошаемых водой. Контроль за ходом реакции осуществляют, определяя в плаве содержание свободной щелочи и образовавшегося фенола.

Готовый щелочной плав, содержащий 30—34% феноксида натрия, 41—44% сульфита натрия и 2,5—3,5% NaOH, сливают в наполненный водой аппарат (гаситель). В гасителе образуется концентрированный раствор феноксида натрия и выделяется сульфит натрия. Сульфит натрия отфильтровывают, а феноксид натрия направляют на дальнейшую обработку для выделения фенола.

С целью снижения расхода сырья и улучшения технико-экономических показателей производство фенола (а также и других моногидроксисоединений) комбинируют с производством бензолсульфокислоты, чтобы отходы одного производства служили вспомогательными материалами для другого. Так, сульфит натрия, получающийся в процессе щелочного плавления, используют для нейтрализации сульфомассы и выделения соли бензолсульфокислоты (схема 11). Диоксид серы, выделяющийся при взаимодействии сульфита натрия с кислой сульфомассой, применяют для разложения щелочного раствора феноксида натрия и выделения свободного фенола (уравнение 12).

$$2C_6H_5SO_3H \xrightarrow[-SO_2,\ -H_2O]{Na_2SO_3} 2C_6H_5SO_3Na \xrightarrow{4NaOH} \longrightarrow 2C_6H_5ONa + 2Na_2SO_3 + 2H_2O \quad (11)$$

$$2C_6H_5ONa + SO_2 + H_2O \longrightarrow 2C_6H_5OH + Na_2SO_3 \quad (12)$$

На разложение поступает раствор феноксида натрия, который содержит 20—25% феноксида натрия (в пересчете на фенол) и 1,5—3,0% сульфита натрия. Подкисление феноксида натрия проводят как периодическим, так и непрерывным методом. Образующийся сырой фенол в отстойнике отделяется от раствора сульфита натрия и направляется на разгонку.

Сырой фенол перегоняют в вакууме. При этом выделяют следующие фракции: фенольную воду, содержащую до 8% фенола, жидкий фенол с содержанием воды до 15%, товарный фенол. Остающаяся в кубе первичная смола содержит 50—70% фенола, 0,7—1,8% тиофенола и 9,6—22,5% гидроксибифенилов. Эту смолу подвергают вакуум-перегонке с выделением дополнительного количества фенола. В кубе остается вторичная смола, содержащая 15—20% фенола, 25—30% гидроксибифенилов и 20—25% минеральных солей. Из вторичной смолы перегонкой при высокой температуре может быть выделена смесь гидроксибифенилов. Товарная смесь гидроксибифенилов содержит 50—60% 2-гидроксибифенила и 18—36% 4-изомера; на 1 т фенола получают 12 кг смеси гидроксибифенилов. 2-Гидроксибифенил используют как бактерицидное, антисептическое средство. 4-Гидроксибифенил является исходным материалом для производства термостойких пластмасс.

Щелочному плавлению можно подвергать не бензолсульфонат натрия, а непосредственно сульфомассу, получаемую при сульфировании бензола. В этом случае отпадает стадия получения бензолсульфоната натрия, но повышается расход NaOH.

Были предприняты попытки создать аппараты для непрерывного осуществления процесса щелочного плавления. Однако из-за большой вязкости реакционной массы, ее легкой окисляемости, а также жестких условий проведения процесса эта проблема не была решена.

В настоящее время разработано несколько промышленных методов получения фенола (см. разд. 8.2 и 14.2.2).

Получение β-нафтола. Синтез β-нафтола путем сульфирования нафталина и последующего щелочного плавления (схема 13) является единственным промышленным методом его получения.

$$C_{10}H_8 \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} C_{10}H_7SO_3H \xrightarrow[-SO_2,\ -H_2O]{Na_2SO_3} C_{10}H_7SO_3Na \xrightarrow[-Na_2SO_3,\ -H_2O]{NaOH} \longrightarrow C_{10}H_7ONa \xrightarrow[-Na_2SO_3]{SO_2,\ H_2O} C_{10}H_7OH \qquad (13)$$

При получении β-нафтола этим методом (рис. 21) в плавильный котел *2* из выпарного аппарата *1* погружным насосом перекачивают расплав 80—85%-ного NaOH, а затем при 300—310 °С загружают нафталин-2-сульфонат натрия в виде 81—85%-ной пасты. По окончании загрузки реакционную массу нагревают при 325—335 °С. В процессе плавки на поверхность плава подают водяной пар, создавая «паровую подушку» для защиты плава от действия воздуха. После окончания реакции плав, содержащий около 40% нафтоксида натрия, около 35% сульфита натрия, 3% свободного NaOH и 1—2% непрореагировавшего нафталин-2-сульфоната, спускают через нижний штуцер в аппарат *3* (гаситель), в который предварительно загружают такое

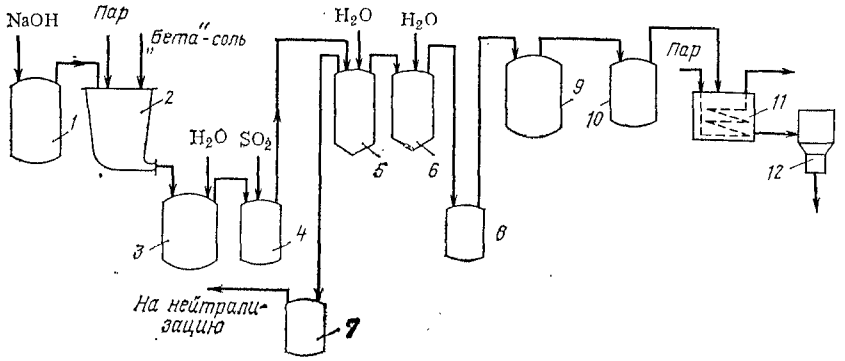
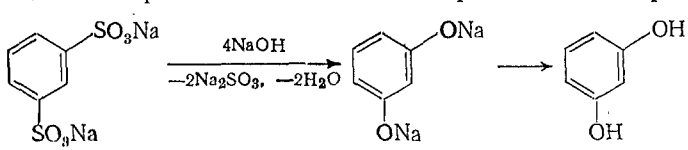


Рис. 21. Схема производства β-нафтола:

1 — выпарной аппарат; *2* — плавильный котел; *3* — аппарат для гашения плава; *4* — аппарат для подкисления; *5, 6* — промывные воронки; *7* — сборник раствора сульфита натрия; *8* — аппарат для обезвоживания; *9* — перегонный куб; *10* — приемник β-нафтола; *11* — напорный бак; *12* — барабанный кристаллизатор

количество воды, чтобы нафтоксид натрия и сульфит натрия перешли в раствор. В этом некоторое отличие «гашения» в производстве β-нафтола от производства фенола. В аппарате *4* раствор нафтоксида натрия и сульфита натрия подкисляют диоксидом серы, образующимся при нейтрализации сульфомассы, и передают в аппарат *5*, где при нагревании происходит разделение слоев, содержащих нафтол и сульфит. Сульфитный слой отделяется и направляется в сборник *7* и далее на нейтрализацию сульфомассы. Нафтольный слой промывают водой сначала в воронке *5*, а затем в воронке *6*. Промытый β-нафтол направляют в аппарат *8* на обезвоживание, а затем в перегонный куб *9* для перегонки в вакууме. Перегнанный β-нафтол в жидком состоянии собирают в приемнике *10* и через напорный чан *11* подают на барабанный кристаллизатор *12* для кристаллизации и получения продукта в виде чешуек (так называемое чешуирование).

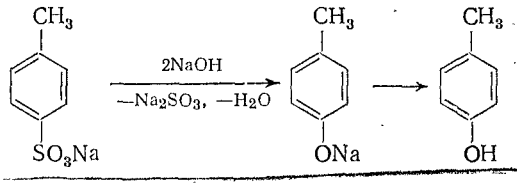
Получение других гидроксисоединений. Щелочным плавлением бензол-1,3-дисульфоната натрия получают 1,3-дигидроксибензол (резорцин) (схема 14). Используют сухой бензол-1,3-дисульфонат натрия и чешуированный гидроксид натрия; процесс проводят при 300—380 °С в плавильном котле, снабженном электрообогревом. Резорцин, который выделяется после подкисления, в отличие от фенола и β-нафтола хорошо растворим в воде и в водных растворах солей и поэтому не выделяется при нейтрализации плава. Для извлечения резорцина используют экстракцию нейтрализованного плава органическими раствори-



(14)

телями — диэтиловым эфиром, бутиловым спиртом. Из раствора резорцина в бутиловом спирте спирт отгоняют с паром, а резорцин-сырец перегоняют в вакууме и кристаллизуют на барабанном кристаллизаторе.

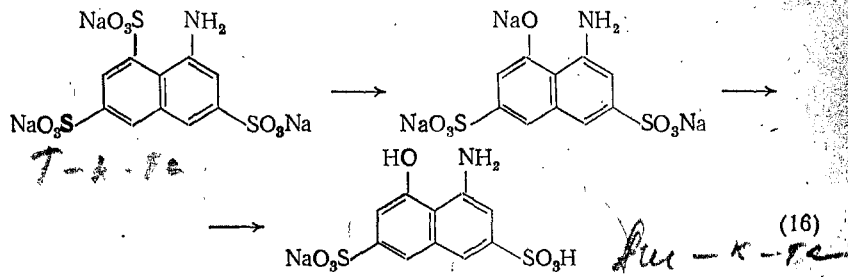
Аналогично фенолу в промышленности получают *п*-крезол (схема 15).



(15)

Используя водные растворы щелочи и проводя реакцию в автоклаве, в нафталинполисульфокислотах можно заместить только одну сульфогруппу (см. схему 10). Так, нагревая динатриевую соль нафталин-1,5-дисульфокислоты с 20%-ным раствором NaOH при 230 °С и давлении около 2,2 МПа, получают 5-гидроксинафталин-1-сульфокислоту (азуриновую кислоту). Аналогично осуществляют щелочное плавление аминонафталинполисульфокислот.

Щелочное плавление является заключительной стадией в процессе получения 4-амино-5-гидроксинафталин-2,7-дисульфокислоты (Аш-кислоты) (схема 16). Реакцию проводят в стальном автоклаве, в который загружают водные растворы NaOH и тринатриевой соли 8-аминонафталин-1,3,6-трисульфокислоты (Т-кислоты). Реакционную массу (содержание NaOH 23,5%) нагревают при 178—182 °С и давлении 0,5—0,6 МПа. По окончании реакции массу передавливают в разбавленную серную кислоту. Мононатриевую соль 4-амино-5-гидроксинафталин-2,7-дисульфокислоты отфильтровывают, промывают водой и отжимают.



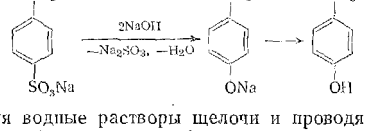
(16)

В процессе щелочного плавления в производстве Аш-кислоты очень важно контролировать концентрацию щелочи и температуру процесса. Повышение температуры и увеличение концентрации NaOH способствуют протеканию побочной реакции — гидролизу аминогруппы с образованием 4,5-дигидроксинафталин-2,7-дисульфокислоты (хромотроповой кислоты).

С применением водного раствора KOH из 4-аминонафталин-1,5-дисульфокислоты (амино-С-кислоты) получают 4-амино-5-

телями — диэтиловым эфиром, бутиловым спиртом. Из раствора резорцина в бутиловом спирте спирт отгоняют с паром, а резорцин-сырец перегоняют в вакууме и кристаллизуют на барабанном кристаллизаторе.

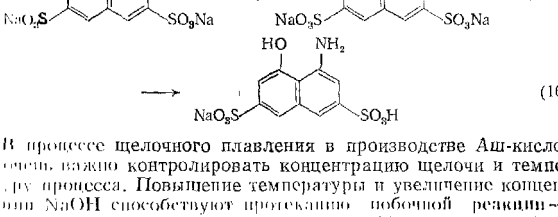
Аналогично фенолу в промышленности получают *п*-крезол (схема 15).



(15)

Используя водные растворы щелочи и проводя реакцию в автоклаве, в нафталинполисульфокислотах можно заместить только одну сульфогруппу (см. схему 10). Так, нагревая динатриевую соль нафталин-1,5-дисульфокислоты с 20%-ным раствором NaOH при 230 °С и давлении около 2,2 МПа, получают 5-гидроксинафталин-1-сульфокислоту (азуриновую кислоту). Аналогично осуществляют щелочное плавление аминонафталинполисульфокислот.

Щелочное плавление является заключительной стадией в процессе получения 4-амино-5-гидроксинафталин-2,7-дисульфокислоты (Аш-кислоты) (схема 16). Реакцию проводят в стальном автоклаве, в который загружают водные растворы NaOH и тринатриевой соли 8-аминонафталин-1,3,6-трисульфокислоты (Т-кислоты). Реакционную массу (содержание NaOH 23,5%) нагревают при 178—182 °С и давлении 0,5—0,6 МПа. По окончании реакции массу передавливают в разбавленную серную кислоту. Мононатриевую соль 4-амино-5-гидроксинафталин-2,7-дисульфокислоты отфильтровывают, промывают водой и отжимают.

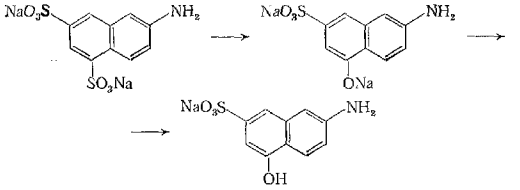


(16)

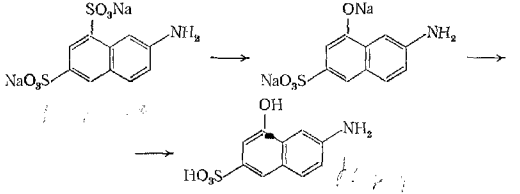
В процессе щелочного плавления в производстве Аш-кислоты очень важно контролировать концентрацию щелочи и температуру процесса. Повышение температуры и увеличение концентрации NaOH способствуют протеканию побочной реакции — гидролизу аминогруппы с образованием 1,8-дигидроксинафталин-3,7-дисульфокислоты (хромотроповой кислоты)

С применением водного раствора NaOH из 1-аминонафталин-3,6-дисульфокислоты (аминовой кислоты) получают 1-амино-8-

Щелочное плавление является заключительной стадией в производстве 7-амино-4-гидроксинафталин-2-сульфокислоты (И-кислоты) (схема 19) и 6-амино-4-гидроксинафталин-2-сульфокислоты (Гаммы-кислоты) (схема 20).



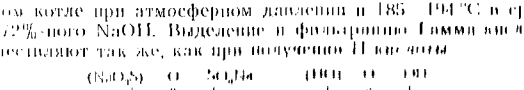
(19)



(20)

Для получения И-кислоты пасту 6-аминонафталин-1,3-дисульфокислоты растворяют в растворе карбоната натрия при 75 °С. Раствор динатриевой соли 6-аминонафталин-1,3-дисульфокислоты очищают, упаривают (до концентрации 180 г/л) и подвергают щелочному плавлению в 72—73%-ном растворе NaOH при 170—176 °С и атмосферном давлении в закрытом плавильном котле. Повышение температуры процесса не допускается во избежание частичного гидролиза аминогруппы и образования 4,7-дигидроксинафталин-2-сульфокислоты. После окончания реакции плав разбавляют водой и при добавлении разбавленной H_2SO_4 выделяют И-кислоту, которую отфильтровывают на барабанном вакуум-фильтре.

Для получения 6-амино-4-гидроксинафталин-2-сульфокислоты (Гамма-кислоты) раствор дикалиевой соли 7-аминонафталин-1,3-дисульфокислоты (амино-Г-кислоты) упаривают и направляют на щелочное плавление. Щелочное плавление ведут в герметичном котле при атмосферном давлении и 185—194 °С в среде 70—72%-ного NaOH. Выделение и фильтрование Гаммы кислоты осуществляют так же, как при получении И-кислоты



(21)

Для получения 1-гидрокси-, а также 1,5- и 1,8-дигидроксиантрахинонов соли соответствующих сульфокислот нагревают с гидроксидом кальция в автоклаве при 230 °С (схема 21).

7.1.4. Контроль процесса щелочного плавления и методы определения гидроксисоединений

В процессе щелочного плавления периодически отбирая пробы плава, определяют в них содержание щелочи. Если в двух последовательно взятых пробах содержание щелочи остается постоянным, то это указывает на окончание реакции. Аналогично конец реакции можно определить по количеству образовавшегося в плаве сульфита натрия. Так контролируют, например, процесс щелочного плавления в производствах И- и Гамма-кислот и др. При проведении плавки в автоклаве (например, в производстве Аш-кислоты, С-кислоты и др.) процесс ведут в течение определенного времени.

Образующиеся в результате реакции щелочного плавления гидроксисоединения в большинстве случаев способны при взаимодействии с солями диазония образовывать окрашенные азосоединения. Это свойство лежит в основе их качественного и количественного определения. Если в анализируемом соединении отсутствуют аминогруппы или замещенные аминогруппы, то качественной реакцией может служить появление интенсивной окраски (обычно от оранжевого до красного тонов) при сливании раствора испытуемого соединения и карбоната натрия с раствором диазосоединения. Часто эту пробу выполняют на фильтровальной бумаге, наблюдая окрашивание на границе нанесенных капель указанных растворов. В качестве диазосоединения часто используют хлорид *п*-нитробензолдиазония или бензолдиазония.

Для количественного определения гидроксисоединения титруют раствором *п*-нитробензолдиазония. Предварительно из навески исследуемого вещества готовят примерно 0,05—0,1 н. водный раствор. От этого раствора берут аликвотную часть (20—25 мл), добавляют карбонат натрия и титруют раствором диазосоединения. Для определения конца титрования на фильтровальную бумагу с помощью стеклянной палочки помещают каплю раствора с взмученным в нем красителем. В месте нанесения капли образуется бесцветный или слегка окрашенный вытек. Рядом с первой каплей наносят каплю диазосоединения. При наличии в пробе гидроксисоединения в месте соприкосновения вытеков появится окрашивание. В начале титрования в пробе содержится гидроксисоединение, количество которого будет уменьшаться по мере титрования. Отсутствие окрашивания означает конец титрования.

При анализе гидроксисоединения, имеющего в своем составе амино-, алкиламино- или ариламиногруппы, повышающие реакционную способность этого соединения по отношению к диазосо-

единению, результаты анализа по описанной методике могут быть недостаточно точными. При анализе аминогидроксинафталинмоно- или -дисульфокислот, например Аш-кислоты, наряду с сочетанием в *орто*-положение к гидроксигруппе (положение 6) возможно сочетание в *орто*-положение к аминогруппе (положение 3), а также сочетание в оба эти положения одновременно. Однако азосочетание с диазосоединением в щелочной среде, обусловленное влиянием гидроксигруппы, протекает со значительно большей скоростью, чем сочетание под влиянием аминогруппы, поэтому для определения аминогидроксинафталинсульфокислот титрование диазосоединениями проводят в щелочной среде (обычно в растворе карбоната натрия).

Для анализа фенола и β-нафтола используют метод иодометрического титрования. Фенол в водном растворе под действием раствора бромида и бромата калия количественно бромируется до трибромфенола.

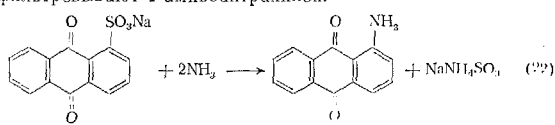
Для определения гидроксисоединений широко используют также различные методы хроматографии и спектроскопии.

7.2. ЗАМЕЩЕНИЕ СУЛЬФОГРУППЫ ДРУГИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

7.2.1. Замещение сульфогруппы аминогруппой

Замещение сульфогруппы аминогруппой имеет ограниченное применение вследствие малой подвижности сульфогруппы и используется в основном в ряду антрахинона.

Реакцию проводят при продолжительном нагревании соли антрахинонсульфокислоты с водным раствором аммиака при 170—200 °С *под давлением. Таким образом получают, например,* 1-аминоантрахинон (схема 22). Образующаяся соль сернистой *кислоты взаимодействует с продуктом реакции, образуя* нерастворимые аминосульфокислоты, что ухудшает его качество. *Для разрушения этой соли в реакционную массу вводят окислитель* — соли мышьяковой кислоты или *м*-нитробензолсульфокислоту. В *промышленности 1-аминоантрахинон получают* нагреванием патриевой (или калиевой) соли антрахинон-1-сульфокислоты *в автоклаве с 10%-ным раствором аммиака, взятого в избытке* (до 6 моль), при 160—175 °С и давлении 2,5—3 МПа в течение 30 ч. *По окончании реакции избыток аммиака спускают* в поглотительную систему, реакционную массу разбавляют водой *и отфильтровывают 1-аминоантрахинон.*

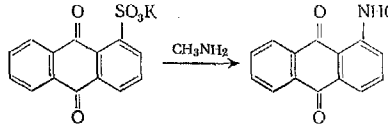


(22)

Аналогично из динатриевой соли антрахинон-1,5-дисульфокислоты получают 1,5-диаминоантрахинон. Раньше этот метод

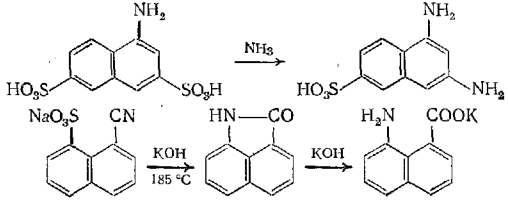
использовали и для получения 2-аминоантрахинона из соответствующей сульфокислоты. В настоящее время 2-аминоантрахинон получают взаимодействием 2-хлорантрахинона с аммиаком.

Если в реакции соли антрахинон-1-сульфокислоты вместо аммиака использовать водный раствор метиламина CH_3NH_2, то сульфогруппу можно заместить монометиламиногруппой и получить 1-метиламиноантрахинон (уравнение 23). Реакция протекает при более низкой температуре (130 °С) и быстрее, чем с аммиаком.



(23)

В нафталиновом ряду аминогруппой может быть замещена сульфогруппа, находящаяся в *мета*-положении к группе NH_2 (например, в 4-аминонафталин-2,7-дисульфокислоте), а также сульфогруппа в 8-цианонафталин-1-сульфокислоте. 4-Аминонафталин-2,7-дисульфокислота при нагревании с водным раствором аммиака и хлорида аммония превращается в 5,7-диаминонафталин-2-сульфокислоту (уравнение 24). 8-Цианонафталин-1-сульфокислота при действии щелочей при температуре ниже 200 °С и небольшом давлении переходит в лактам 8-аминонафталинкарбоновой-1 кислоты (1,8-аминонафтойной кислоты) — нафтостирил, который при действии раствора щелочи гидролизуется до 8-аминонафталинкарбоновой-1 кислоты (схема 25).

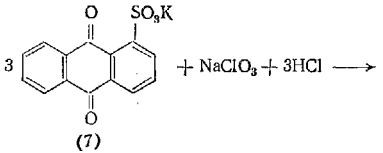


7.2.2. Замещение сульфогруппы атомом хлора

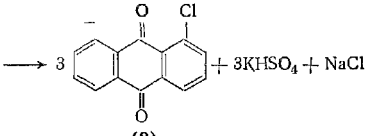
В ряду антрахинона сульфогруппа может замещаться атомом хлора. Эту реакцию используют для получения α-хлорантрахинонов — 1-хлор-, 1,5-дихлор- и 1,8-дихлорантрахинонов.

Так, например, если к раствору соли антрахинон-1-сульфокислоты (7) в разбавленной (4,5%-ной) хлороводородной кислоте при нагревании до 96—98 °С медленно добавлять раствор хлората натрия $NaClO_3$, то сульфогруппа гладко замещается атомом хлора и образуется 1-хлорантрахинон (8) (уравнение 26). (Эту реакцию применяют и для идентификации антра-

хинонсульфокислот.) Избыток окислителя удаляют добавлением гидросульфита натрия. Образовавшийся 1-хлорантрахинон отфильтровывают и промывают водой до нейтральной реакции



(7)



(8) (26)

Замещение сульфогруппы атомом хлора в ряду антрахинона может быть осуществлено также при пропускании газообразного хлора в нагретый раствор соли антрахинонсульфокислоты (уравнение 27). Эта реакция ускоряется под действием света и инициаторов цепных реакций. В качестве инициатора может быть использован хлорид аммония, небольшие количества которого в виде раствора постепенно добавляют в реакционную массу. Реакция протекает по радикальному механизму.

$$(7) + Cl_2 + H_2O \longrightarrow (8) + KHSO_4 + HCl \qquad (27)$$

Хлорид аммония под действием хлора образует трихлорид азота, который при нагревании выше 80 °С разлагается, образуя радикал хлора (уравнения 28, 29). Радикал хлора далее участвует в радикальной реакции замещения сульфогруппы (уравнения 30—33).

$$NH_4Cl + 3Cl_2 \longrightarrow NCl_3 + 4HCl \qquad (28)$$

$$2NCl_3 \longrightarrow N_2 + 6Cl\cdot \qquad (29)$$

$$ArSO_3K + Cl\cdot \longrightarrow ArCl + \cdot SO_3K \qquad (30)$$

$$\cdot SO_3K + Cl_2 \longrightarrow Cl\cdot + KO_3SCl \qquad (31)$$

$$\cdot SO_3K + Cl\cdot + H_2O \longrightarrow KHSO_4 + HCl \qquad (32)$$

$$KO_3SCl + H_2O \longrightarrow KHSO_4 + HCl \qquad (33)$$

7.2.3. Замещение сульфогруппы атомом водорода

Как уже отмечалось, сульфокислоты способны гидролизоваться с отщеплением сульфогруппы. В процессе синтеза ряда промежуточных продуктов возникает необходимость временного введения сульфогруппы в ароматическое ядро для придания соединению растворимости и особой реакционной способности. В дальнейшем сульфогруппы необходимо удалить, т. е. замес-

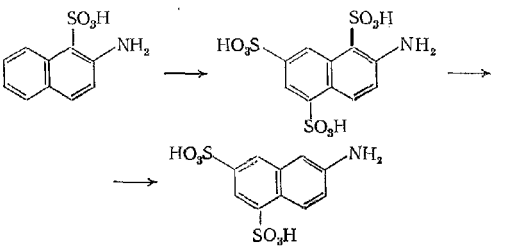
тить атомом водорода. Обычно это осуществляют нагреванием сульфокислоты с минеральной кислотой (серной, хлороводородной, фосфорной) (уравнение 34). Эту реакцию рассматривают как каталитическую, где катализатором является кислота. Увеличение концентрации кислоты должно приводить к увеличению скорости гидролиза. Однако следует учитывать, что под действием выделяющейся при гидролизе серной кислоты возможно протекание реакции сульфирования, поэтому необходимо достаточно большое разбавление реакционной массы или наличие агента, связывающего серную кислоту. На практике гидролиз проводят при нагревании сульфокислот или их солей с разбавленными минеральными кислотами в автоклавах, пропусканием водяного пара через реакционную массу (например, гидролиз нафталин-1-сульфокислоты в производстве нафталин-2-сульфокислоты), содержащую кислоту, или, наконец, кипячением с разбавленной серной кислотой в аппарате с обратным холодильником.

$$ArSO_3H + H_2O \longrightarrow ArH + H_2SO_4 \qquad (34)$$

При гидролизе происходит разрыв связи C—S, прочность которой различна для разных соединений и зависит от их природы, положения сульфогруппы и характера имеющихся заместителей. Как правило, сульфокислоты, которые легко образуются, наиболее легко и гидролизуются. В бензолсульфокислоте сульфогруппа отщепляется легче, чем в бензол-1,3-дисульфокислоте, а в ряду нафталина сульфогруппа в α-положении гидролизуется легче, чем в β-положении. Гидролизу сульфогруппы способствует наличие в ароматическом кольце электронодонорных групп (например, амино- и гидроксигрупп, алкильных заместителей). Сульфокислоты, содержащие атомы галогена или электроноакцепторные заместители, гидролизуются труднее.

Реакция гидролиза сульфогруппы используется в производстве ряда важных промежуточных продуктов.

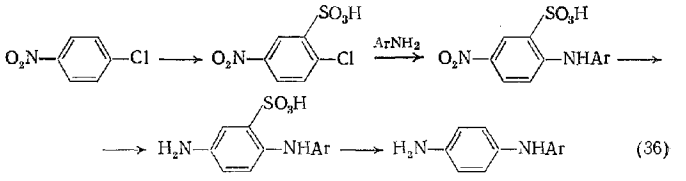
В производстве И-кислоты в качестве исходного продукта используют 2-аминонафталин-1-сульфокислоту (кислоту Тобиаса). При наличии сульфогруппы в положении 1 дальнейшее сульфирование однозначно приводит к вступлению сульфогрупп в положения 5 и 7 с образованием 6-аминонафталин-1,3,5-трисуль-



(35)

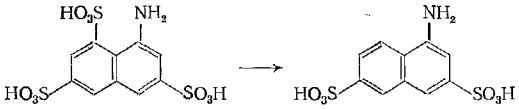
фокислоты. Далее сульфогруппу в положении 5 необходимо удалить, что приводит к 6-аминонафталин-1,3-дисульфокислоте (схема 35), которая при щелочном плавлении переходит в И-кислоту.

Гидролиз сульфогруппы применяется для получения ряда замещенных дифениламина, используемых в синтезе красителей. При введении сульфогруппы в молекулу 1-нитро-4-хлорбензола получается растворимая 5-нитро-2-хлорбензол-1-сульфокислота, атом хлора которой более подвижен и при взаимодействии с ароматическими аминами (*п*-анизидином, анилином, *п*-фенилендиамином и др.) легко замещается ариламиногруппой с образованием замещенного дифениламина. После восстановления нитрогруппы сульфогруппу гидролизуют (схема 36).



(36)

Сульфогруппа в ароматических сульфокислотах может быть замещена атомом водорода при действии восстановителя в щелочной или близкой к нейтральной среде. Так, при нагревании водно-щелочного раствора нафталинполисульфокислот с цинковой пылью сульфогруппа в α-положении замещается атомом водорода. В промышленности при действии цинковой пыли или амальгамы натрия из 8-аминонафталин-1,3,6-трисульфокислоты (Т-кислоты) получают 4-аминонафталин-2,7-дисульфокислоту (уравнение 37).



(37)

7.3. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ПРОЦЕССОВ ЗАМЕЩЕНИЯ СУЛЬФОГРУППЫ

При проведении замещения сульфогруппы гидроксигруппой методом щелочного плавления ароматических сульфокислот вопросам охраны труда и техники безопасности следует уделять большое внимание, так как процесс проводится при высоких температурах, с использованием концентрированных растворов щелочей, в ряде случаев под давлением в автоклавах.

Гидроксиды натрия и калия, также их растворы при попадании на кожу и слизистые оболочки вызывают сильные ожоги, особенно опасные при попадании в глаза, поэтому при работе

с ними необходимо носить спецодежду и защитные очки. Диоксид серы, используемый для выделения гидроксисоединений, поражает слизистые оболочки дыхательных путей и глаз. Сильное раздражение дыхательных путей вызывает и вдыхание пыли сульфита и сульфата натрия, карбоната натрия и других солей.

При ведении процесса щелочного плавления необходимо точное выполнение всех правил и инструкций, так как даже незначительные нарушения нормального режима могут привести к загустеванию плава, остановке мешалки, выбросу реакционной массы, ожогам работающих и т. д.

При обмене сульфогруппы на аминогруппу применяется аммиак в виде аммиачной воды. Выделяющийся газообразный аммиак вызывает сильное раздражение верхних дыхательных путей, легких, кожи. Кроме того, процесс проводится в автоклавах, при высоких температурах.

Замещение сульфогруппы атомом хлора ведется с использованием хлора, оказывающего сильное отравляющее действие на организм. В связи с этим необходимо особое внимание обращать на герметизацию аппаратов, в которых ведется работа с хлором, трубопроводов, на исправность вентилей у баллонов, если хлорирование ведется с применением баллонов с хлором. Помещения, предназначенные для работы с хлором, должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией с повышенной кратностью обмена. Применяемый иногда в реакции хлорат калия (бертолетова соль) $NaClO_3$ является сильным окислителем и в смеси с восстановителями образуют легко взрывающиеся составы, поэтому обращаться с ним следует крайне осторожно.

Большое внимание должно быть уделено организации приточно-вытяжной вентиляции в цехах. При проведении щелочного плавления, замещения сульфогруппы аминогруппой под давлением следует строго соблюдать все правила работы с автоклавами.

ГЛАВА 8

ЗАМЕЩЕНИЕ АТОМА ГАЛОГЕНА ДРУГИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Многие галогенсодержащие ароматические соединения (в основном, хлорсодержащие) применяют для получения других продуктов путем нуклеофильного замещения атома галогена. Однако если в алифатическом ряду реакции нуклеофильного замещения протекают легко, то аналогичные реакции в ароматическом ряду как правило затруднены. Долгое время считали, что атом галогена в ароматических соединениях вообще нельзя заместить другими заместителями.

Таблица 8.1. Энергии активации некоторых реакций нуклеофильного замещения атома хлора в алкил- и арилгалогенидах

Исходное соединение	Энергии активации (в кДж/моль) для реакций		
	с NH_3	с CH_3ONa	с ^-OH
Алкилхлорид	~42	80—92	67—96
Хлорбензол	104—125*	—	184
1-Нитро-4-хлорбензол	89,6	96,7	—
1-Нитро-2-хлорбензол	85,8	97	—
1,3-Динитро-4-хлорбензол	62,8	72,8	—

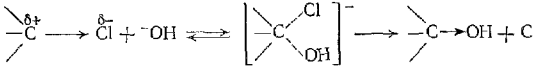
* Данные расчетные, так как хлорбензол в отсутствие катализатора не реагирует с аммиаком при температуре до 250 °С.

В 1870 г. русские ученые А. Н. Энгельгард и П. А. Лачинов впервые установили возможность замещения атома хлора в 1-нитро-2-хлор- и 1-нитро-4-хлорбензол и 1,3-динитро-4-хлорбензоле. Впервые из 1-нитро-4-хлорбензола были получены *п*-нитроанилин и *п*-нитрофенол, а из 1,3-динитро-4-хлорбензола — 2,4-динитроанилин и 2,4-динитрофенол.

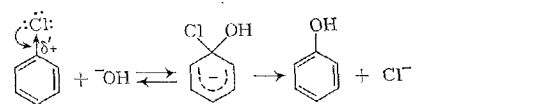
Энергии активаций реакций арилгалогенидов выше, чем энергии активации соответствующих реакций алкилгалогенидов (табл. 8.1). Введение в *орто-* и *пара*-положения к атому хлора электроноакцепторной нитрогруппы приводит к понижению энергии активации, а при одновременном введении двух нитрогрупп в *орто-* и *пара*-положения энергия активации становится примерно равной энергии активации для алкилхлорида.

Большие значения энергий активации для реакций арилгалогенидов с нуклеофильными реагентами и их уменьшение при введении нитрогруппы в *орто-* и *пара*-положения могут быть удовлетворительно объяснены на основе представлений об индуктивном и мезомерном эффектах.

В алкилхлориде нуклеофильное замещение атома хлора происходит по атому углерода, имеющему пониженную электронную плотность вследствие сильного $-I$-эффекта атома хлора (схема 1). В молекуле хлорбензола, кроме $-I$-эффекта, вызываемого атомом хлора, имеется $+M$-эффект, который приводит к увеличению электронной плотности на атоме углерода, с которым связан атом хлора, и, следовательно, к уменьшению частичного



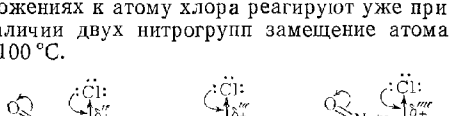
(1)



(2)

положительного заряда, что затрудняет атаку нуклеофилом, так $\delta' + < \delta +$ (схема 2). К тому же в молекуле хлорбензола нет заместителей, которые увеличивали бы делокализацию отрицательного заряда в промежуточно образующемся σ-комплексе и его стабилизацию.

При введении в *орто-* или *пара*-положения к атому хлора (а еще лучше одновременно в оба эти положения) электроноакцепторной нитрогруппы (или двух нитрогрупп), обладающей *—I-* и *—M*-эффектами, уменьшается электронная плотность на атоме углерода, соединенном с атомом хлора [см. формулы (1)—(3)]. Нитрогруппы принимают участие в делокализации заряда в σ-комплексе, тем самым стабилизируя его. Все это приводит к увеличению скорости нуклеофильного замещения атома хлора. Реакции незамещенных галогенароматических соединений (например, хлорбензола) идут при высокой температуре (250 °С и выше), высоком давлении, в то время как соответствующие галогеннитросоединения с нитрогруппой в *орто-* или *пара*-положениях к атому хлора реагируют уже при 150—200 °С, а при наличии двух нитрогрупп замещение атома хлора идет уже при 100 °С.



(1) (2) (3)

$\delta''_+ > \delta'_+ < \delta'''_+$ $\quad$ $\delta''_+ < \delta'''_+ > \delta''''_+$

Кроме нитрогруппы аналогичным активирующим влиянием в реакциях нуклеофильного замещения, хотя и в меньшей степени, обладают и другие электроноакцепторные заместители, например COOH, SO_3H, CHO, CN, N=NAr. Скорость замещения атома галогена в реакциях нуклеофильного замещения может быть также увеличена введением катализатора (например, меди и ее соединений).

Атом галогена в ароматических соединениях может быть замещен в реакциях ароматического нуклеофильного замещения азотсодержащими группами (NH_2, NHAlk, $NAlk_2$, NHAr), кислородсодержащими группами (OH, OAlk, OAr), серусодержащими группами (SH, —S—, —S—S—, SO_2R, SO_3H).

8.1. ЗАМЕЩЕНИЕ АТОМА ГАЛОГЕНА АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППАМИ

Важнейшими азотсодержащими группами, которыми практически замещается атом хлора в ароматических соединениях, являются аминогруппа NH_2, ариламиногруппа NHAr (Ar=C_6H_5,

n-$CH_3C_6H_4$, *n*-$CH_3OC_6H_4$), алкиламиногруппа NHAlk (Alk = CH_3, C_2H_5).

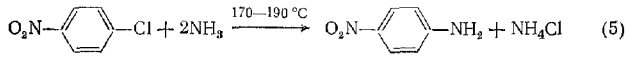
При взаимодействии арилгалогенидов с первичными и вторичными аминами (уравнение 3) выделяется хлороводород, для связывания которого в реакционную массу добавляют щелочной агент (гидроксид натрия, карбонат натрия или калия, ацетат натрия и др.), а в ряде случаев используют избыток реагента.

$$ArCl + HY \longrightarrow ArY + HCl \qquad (3)$$
$$Y = NH_2,\ NHAlk,\ NHAr$$

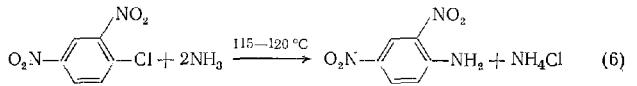
Замещение аминогруппой. Обмен атома галогена на аминогруппу осуществляется обычно нагреванием галогенсодержащего ароматического соединения с концентрированным раствором аммиака (не менее 4 моль на 1 моль арилгалогенида) (уравнение 4).

$$ArCl + 2NH_3 \longrightarrow ArNH_2 + NH_4Cl \qquad (4)$$

При наличии в молекуле хлорзамещенного соединения групп, увеличивающих подвижность атома хлора, реакция с аммиаком проводится в отсутствие катализатора при температурах обычно ниже 200 °С (иногда около 160 °С) и под давлением (иногда до 10 МПа) (уравнения 5, 6).



(5)



(6)

Изучение кинетики этих реакций в отсутствие соединений меди показало, что они бимолекулярны и их скорость прямо пропорциональна концентрации арилхлорида и концентрации аммиака. Поэтому целесообразно применять более концентрированные растворы аммиака. В тех случаях, когда реакционная масса гетерогенна (хлорзамещенное плохо растворяется в водном растворе аммиака), с увеличением концентрации аммиака скорость реакции увеличивается также вследствие увеличения концентрации хлорзамещенного в водном слое.

Как правило, замещение атома хлора аминогруппой происходит с достаточно хорошим выходом (до 90% и выше). В качестве побочных продуктов образуется некоторое количество гидроксисоединения (в реакции с гидроксид-ионом) и вторичного амина (в реакции с образующимся ароматическим амином) (уравнения 7, 8). Количество образующегося гидроксисоединения уменьшается с увеличением концентрации аммиака, а количество вторичного амина уменьшается при использовании большого избытка аммиака (6 моль и более).

$$ArCl + {}^-OH \longrightarrow ArOH + Cl^- \qquad (7)$$
$$ArCl + ArNH_2 \longrightarrow ArNHAr + HCl \qquad (8)$$

Важнейшее применение некаталитическое замещение атома хлора аминогруппой находит в производстве *п*-нитроанилина (см. уравнение 5) и *о*-нитроанилина.

При получении *п*-нитроанилина в стальной автоклав загружают расплавленный 1-нитро-4-хлорбензол и 40%-ный водный раствор аммиака, получаемый насыщением аммиаком 25%-ного водного раствора аммиака. Количество используемого аммиака должно составлять 6—12 моль на 1 моль нитрохлорбензола. Содержимое автоклава нагревают до 170—175 °С, после чего из-за экзотермичности реакции температура поднимается до 190—196 °С. Давление в автоклаве достигает 4,5 МПа. После окончания реакции избыток аммиака спускают в поглотительную систему. После охлаждения реакционной массы осадок *п*-нитроанилина отфильтровывают на центрифуге, промывают водой и отжимают.

Метод получения *п*-нитроанилина аммонолизом 1-нитро-4-хлорбензола более экономичен, чем ранее осуществляемый в промышленности метод его получения из *N*-ациланилина путем нитрования и последующего гидролиза. Себестоимость *п*-нитроанилина, полученного из 1-нитро-4-хлорбензола, значительно ниже себестоимости *п*-нитроанилина, полученного из ациланилина, в основном вследствие меньших затрат на сырье. *п*-Нитроанилин под названием Азоамин красный Ж применяется в текстильной промышленности для холодного крашения хлопчатобумажных тканей, а также в производстве *п*-фенилендиамина.

При периодическом способе получения *п*-нитроанилина из 1-нитро-4-хлорбензола в автоклаве продолжительность нагрева и охлаждения автоклава значительно больше, чем продолжительность собственно химической реакции. Это привело к необходимости разработки непрерывного метода получения *п*-нитроанилина. Такая схема непрерывного производства *п*-нитроанилина в СССР была разработана Н. Н. Ворожцовым мл. (рис. 22).

При производстве *п*-нитроанилина этим методом в смеситель *1* с помощью насосов высокого давления под давлением

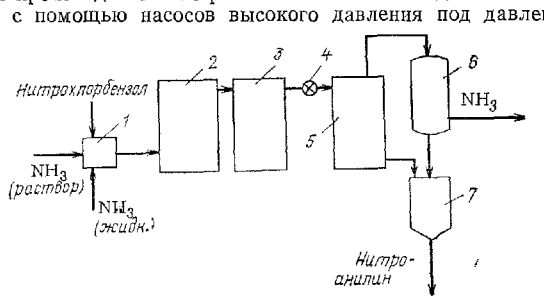
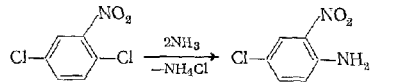


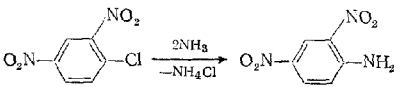
Рис. 22. Схема непрерывного получения *п*-нитроанилина:
1 — смеситель; *2* — теплообменник; *3* — реактор; *4* — редукционный вентиль; *5* — испаритель; *6* — конденсатор; *7* — кристаллизатор

20 МПа нагнетают 1-нитро-4-хлорбензол, раствор аммиака и жидкий аммиак. В теплообменнике 2 смесь нагревают до 180 °С и подают в трубчатый реактор *3*, обогреваемый парами ВОТ до 225 °С. Применение повышенной температуры и большого избытка аммиака (12 моль и более) обеспечивают большую скорость реакции и малую вязкость реакционной массы, что делает ее подвижной. Реакционная масса после редукционного вентиля *4*, с помощью которого происходит сброс давления, попадает в испаритель *5*. Из испарителя газообразный аммиак через конденсатор *6* направляют в абсорбер на поглощение, а *п*-нитроанилин — в кристаллизатор *7* и затем на центрифугирование.

Аналогично получают *о*-нитроанилин и 2-нитро-4-хлоранилин. Исходным продуктом при получении 2-нитро-4-хлоранилина служит 1-нитро-2,5-дихлорбензол. В этом соединении лишь один атом хлора активирован находящейся в *орто*-положении нитрогруппой, поэтому при взаимодействии его с аммиаком только один атом хлора замещается аминогруппой (уравнение 9). В более мягких условиях (115—120 °С, 0,2 МПа) получают 2,4-динитроанилин (уравнение 10).



(9)



(10)

В отсутствие активирующих заместителей замещение атома галогена в ароматическом кольце проводят при высокой температуре в присутствии катализатора. В качестве катализатора используют мелко раздробленную металлическую медь или соли меди. Во многих случаях особенно активными оказались соли меди(I), которые в водном аммиаке образуют комплексные ионы $[Cu(NH_3)_2]^+$. В некоторых случаях лучшие результаты получены при использовании солей меди(II).

Как показало изучение кинетики процесса, скорость замещения атома хлора аминогруппой прямо пропорциональна концентрации исходного хлорзамещенного ароматического соединения и концентрации катализатора. В то же время в отличие от некаталитической реакции скорость реакции не зависит от концентрации аммиака. Эти данные хорошо согласуются с представлением о механизме каталитического замещения атома галогена. Полагают, что реакция протекает в две стадии (схема 11). На первой стадии ион $[Cu(NH_3)_2]^+$ взаимодействует с *р*-электронами атома хлора арилгалогенида, образуя координационную связь. Эта стадия является наиболее медленной и ее скорость определяет скорость всего процесса. В образовавшемся комплексе электронная плотность на атоме хлора понижена,

вследствие чего ослаблено его сопряжение с ароматическим ядром. При этом возрастает положительный заряд на атоме углерода, с которым связан хлор. Это облегчает присоединение нуклеофильного реагента (аммиака) к реакционному центру, последующее отщепление галогена и регенерацию катализатора.

$$ArCl + [Cu(NH_3)_2]^+ \longrightarrow [ArCl{\rightarrow}Cu(NH_3)_2]^+ \xrightarrow{2NH_3} \longrightarrow ArNH_2 + [Cu(NH_3)_2]^+ + NH_4Cl \qquad (11)$$

Одновременно в результате побочных реакций с гидроксид-ионом и образовавшимся амином происходит замещение атома хлора гидроксигруппой и ариламиногруппой с образованием фенола и диариламина (схема 12).

$$[ArCl{\rightarrow}Cu(NH_3)_2]^+ - \begin{cases} \xrightarrow{^-OH} ArOH + [Cu(NH_3)_2]^+ + Cl^- \\ \xrightarrow{ArNH_2} ArNHAr + [Cu(NH_3)_2]^+ + HCl \end{cases} \qquad (12)$$

Хотя скорость всего процесса не зависит от концентрации аммиака, соотношение продуктов реакции будет определяться соотношением концентраций аммиака, гидроксид-ионов и ароматического амина (уравнение 13).

$$[C_6H_5NH_2]/[C_6H_5OH] = K\,[NH_3]/[^-OH] \qquad (13)$$

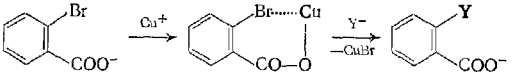
где K — отношение констант скорости образования анилина и фенола (k_1/k_2).

Отсюда следует, что увеличение концентрации аммиака приводит к уменьшению выхода фенола, так как отношение концентраций в правой части этого выражения будет увеличиваться.

Рассмотренный механизм каталитического замещения атома галогена хорошо согласуется с наблюдаемыми закономерностями замещения. При реакции трех изомерных фторхлорбензолов с водным раствором аммиака в присутствии соединений меди(I) легко замещаются аминогруппой атомы хлора с образованием соответствующих фторанилинов (уравнение 14). Такое селективное активирование атома хлора связано с тем, что способность атома галогена к образованию координационной связи с атомом меди должна быть обратно пропорциональна его электроотрицательности. Уменьшение электроотрицательности атома галогена и увеличение поляризуемости связи галогена с ароматическим кольцом облегчает взаимодействие с катализатором, что приводит к увеличению подвижности атома галогена. Фторбензол в присутствии соединений меди вообще не реагирует с аммиаком, а во фторхлорбензолах замещается только атом хлора. В молекуле *п*-бромхлорбензола можно селективно заместить атом брома. Таким образом, при каталитическом замещении атома галогена аминогруппой подвижность атомов галогена увеличивается в ряду: $F \ll Cl < Br$, в то время как для некаталитической реакции подвижность фтора больше, чем подвижность хлора.

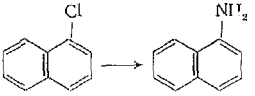
$$F{-}C_6H_4{-}Cl + 2NH_3 \longrightarrow F{-}C_6H_4NH_2 + NH_4Cl \qquad (14)$$

Активирующее влияние некоторых электроноакцепторных заместителей (карбоксигруппа, *о*-гидроксиарилазогруппа, альдегидная группа и др.), расположенных в *орто*-положении к галогену, на его подвижность в реакции, катализируемой соединениями меди, объясняется участием заместителя во взаимодействии с атомом меди с последующим образованием хелатного цикла (см., например, схему 15).

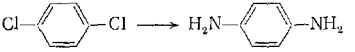


(15)

Реакция каталитического обмена атома хлора на аминогруппу была использована для получения анилина. С этой целью хлорбензол обрабатывают 30—34%-ным водным аммиаком (5 моль на 1 моль хлорбензола) в присутствии 0,2 моль оксида меди(I) при 200—230 °С и 7—10 МПа. Выход анилина составляет 89—90%; одновременно образуется 4—5% фенола и 1—2% дифениламина. Аналогично могут быть получены α-нафтиламин и *п*-фенилендиамин (уравнения 16, 17).

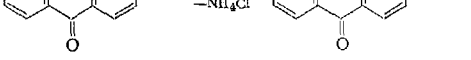


(16)



(17)

Однако получение анилина и других незамещенных ароматических аминов из соответствующих хлорзамещенных не нашло широкого применения в промышленности, за исключением получения 2-аминоантрахинона из 2-хлорантрахинона (уравнение 18). В настоящее время это единственный промышленный метод синтеза 2-аминоантрахинона — важного промежуточного продукта, имеющего большое значение в синтезе кубовых красителей.



(18)

Метод получения 2-аминоантрахинона действием аммиака на 2-хлорантрахинон в присутствии солей меди(II) был разработан в конце 30-х годов Н. Н. Ворожцовым ст. и В. П. Шкитиным. В промышленности 2-аминоантрахинон получают нагреванием в автоклаве 2-хлорантрахинона (1 моль) с 20%-ным аммиаком (12 моль) в присутствии сульфата меди при 207—217 °С и давлении 4—4,5 МПа. Аналогично из 2,3-дихлорантрахинона получают 2-амино-3-хлорантрахинон.

Следует отметить, что подвижность атома галогена в α-положении антрахинона больше, чем в β-положении. Так, отношение констант скоростей взаимодействия 1- и 2-хлорантрахинонов с пиперидином в бензоле при 50 °С равно 440, а в случае фторантрахинонов оно равно 2250. Эти значения в 8—9 раз больше отношения скоростей соответствующих реакций *о-* и *п*-нитрогалогенбензолов. Эти данные указывают на сильное влияние карбонильной группы антрахинонов при замещении атома галогена в положении 1. Увеличение полярности растворителя резко уменьшает отношение скоростей замещения атомов галогена в положениях 1 и 2 антрахинона. Так, при реакции 1,2,3,4-тетрафторантрахинона с пиперидином в бензоле при 80 °С с выходом 86% образуется 1-пиперидино-2,3,4-трифторантрахинон, а при реакции в диметилсульфоксиде с выходом 82% образуется 2-пиперидино-1,3,4-трифторантрахинон.

Замещение ариламиногруппой. Эта реакция, осуществляемая взаимодействием галогенсодержащего ароматического соединения (в основном, ряда бензола и антрахинона) с первичным ароматическим амином, приводит к образованию вторичных ароматических аминов (уравнение 19).

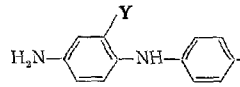
$$ArCl + Ar'NH_2 \longrightarrow ArNHAr' + HCl \qquad (19)$$

Первичные ароматические амины реагируют с галогенсодержащими ароматическими соединениями с меньшей скоростью, чем аммиак. Это вызвано значительно меньшей основностью ароматических аминов по сравнению с аммиаком или первичными алкиламинами, например, pK_a (H_2O, 25 °С) для аммиака равно 9,25, для метиламина 10,62, для *п*-фенилендиамина 6,3, для *п*-анизидина 5,3. Поэтому для замещения атома галогена ариламиногруппой используют такие галогенсодержащие соединения, в которых галоген достаточно подвижен, т. е. активирован электроноакцепторными группами (нитрогруппа, карбонильная группа и др.). Наиболее часто в качестве исходных галогенсодержащих соединений используют 5-нитро-2-хлорбензол-1-сульфокислоту, 2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохинон (хлоранил), галогенантрахиноны. Число ароматических аминов, применяемых в этой реакции, несколько больше, но тоже ограничено, — анилин, его замещенные (*п*-толуидин, *п*-анизидин, *п*-фенилендиамин, мезидин), 1-аминоантрахинон и др. Было установлено, что влияние заместителей в *мета-* и *пара*-положениях анилина на скорость реакции с 5-нитро-2-хлорбензол-1-сульфокислотой хорошо описывается уравнением Гаммета, т. е. природа ароматического амина оказывает влияние на скорость реакции, а следовательно, на условия ее проведения.

При взаимодействии галогенсодержащего ароматического соединения с ароматическим амином выделяется хлороводород. Его связывают, применяя избыток ароматического амина или (чаще) добавляя такие вещества, как гидроксид натрия, карбонат натрия, оксид магния, ацетат натрия и др. Вторичные арома-

тические амины, которые образуются в результате реакции, являются очень слабыми основаниями и не связывают хлороводород.

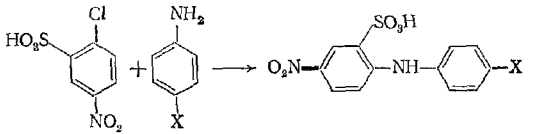
С помощью этой реакции в промышленности получают ряд интересных аминодифениламинов (1), которые используют для синтеза красителей.



(1)

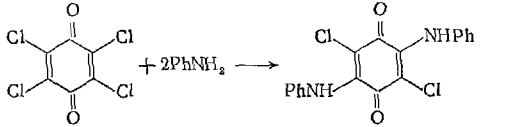
$X = H,\ OCH_3,\ Y = H;$
$X = NH_2,\ Y = SO_3H$

Взаимодействие 5-нитро-2-хлорбензол-1-сульфокислоты с *п*-анизидином (уравнение 20; $X = OCH_3$) проводят в водном растворе при 145 °С и небольшом давлении; для связывания хлороводорода добавляют оксид магния. Реакция с более основным *п*-фенилендиамином (уравнение 20; $X = NH_2$) идет уже при кипячении водного раствора или при нагревании в автоклаве до 120 °С; для связывания хлороводорода добавляют карбонат натрия. После восстановления в полученных соединениях нитрогруппы и гидролиза сульфогруппы (или без гидролиза), получают замещенные *п*-аминодифениламины.

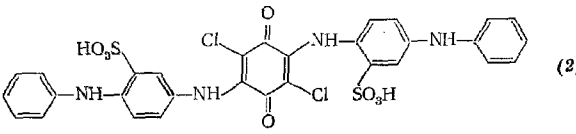


(20)

Очень легко, иногда уже при комнатной температуре, происходит замещение атома хлора ариламиногруппой в 2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохиноне. При этом замещаются два атома хлора, находящиеся в *пара*-положении друг к другу. При взаимодействии хлоранила с анилином в водной суспензии при 60—80 °С (с добавлением NaOH для связывания выделяющегося хлороводорода) получают 2,5-дифениламино-3,6-дихлор-1,4-бензохинон (уравнение 21).



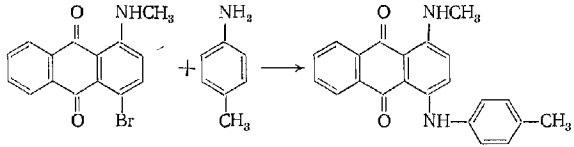
(21)



(2)

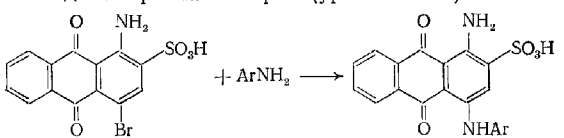
Аналогично протекает реакция хлоранила с 5-амино-2-фениламинобензол-1-сульфокислотой (4-аминодифениламин-2-сульфокислотой) с образованием соответствующего диариламинозамещенного (2), которое используется в производстве диоксазиновых красителей.

В галогенантрахинонах подвижность атома галогена меньше, чем в хлораниле, но тем не менее замещение галогена ариламиногруппой в ряду антрахинона можно осуществить при атмосферном давлении. Часто для этой реакции используют более реакционноспособные бромантрахиноны. Ароматический амин берется в избытке, играя роль растворителя. Так, при нагревании 4-бром-1-метиламиноантрахинона с *п*-толуидином при 185—190 °С в присутствии ацетата натрия для связывания бромоводорода получают 1-метиламино-4-(4-толиламино)антрахинон (уравнение 22). Аналогично в 1-амино-2,4-дибромантрахинона атом брома в положении 4 замещается ариламиногруппой.



(22)

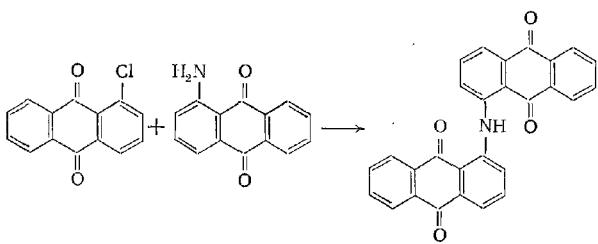
При наличии в молекуле бромзамещенного антрахинона сульфогруппы реакцию с ароматическими аминами проводят в водной среде в присутствии меди или ее соединений и веществ, связывающих бромоводород. Так, для получения кислотных антрахиноновых красителей используют 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфокислоту (бромаминовую кислоту), в которой атом брома замещается ариламиногруппой при нагревании (<100 °С) в водной среде при атмосферном давлении в присутствии меди или ее оксида и карбоната натрия (уравнение 23).



(23)

В синтезе кубовых красителей большое значение имеют вторичные амины — диантрахониламины, получаемые взаимодействием галогенантрахинона с аминоантрахиноном (уравнение 24) в присутствии порошка меди или ее соединений (оксид, соли). Эту реакцию проводят с использованием эквимольных количеств амина и галогенантрахинона в высококипящем растворителе (нитробензол, полихлорбензолы и др.) при 205 °С. В реакционную массу для связывания выделяющегося хлороводорода добавляют карбонат натрия, оксид магния или ацетат натрия.

Для получения диантрахинониламинов могут быть применены-1 и 2-хлорантрахиноны, 1,5- и 2,6-дихлорантрахиноны, 1-бензоиламино-4-хлор- и 1-бензоиламино-5-хлорантрахиноны. В ка-



(24)

честве аминов используют 1-амино-, 1,4- и 1,5-диаминоантрахиноны, 1-амино-4-бензоиламино- и 1-амино-6-бензоиламиноантрахиноны.

8.2. ЗАМЕЩЕНИЕ АТОМА ХЛОРА КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППАМИ

Из реакций замещения атома хлора в ароматических соединениях кислородсодержащими группами важное практическое значение имеют реакции замещения атома хлора гидроксигруппой, алкоксигруппой (чаще всего метокси- или этоксигруппой) и арилоксигруппой.

Замещение гидроксигруппой. Эта реакция наряду со щелочным плавлением солей сульфокислот является одним из методов получения ароматических гидроксисоединений, например фенола.

Замещение атома хлора в ароматических соединениях гидроксигруппой можно осуществить двумя способами: пропусканием паров хлорароматического соединения и воды над катализатором (парофазный гидролиз) и действием растворов гидроксида натрия (щелочной гидролиз).

Парофазный гидролиз арилхлоридов. Парофазный гидролиз арилхлоридов непосредственно водой позволяет проводить реакцию при атмосферном давлении.

Возможность прямого гидролиза арилгалогенидов с высокими выходами целевого продукта была доказана давно. Однако из-за отсутствия достаточно активных и селективных катализаторов, этот метод долго не находил промышленного применения. Только в 1929 г. появились сообщения о гидролизе хлорароматических соединений на катализаторе при повышенных температурах с выходом целевого продукта до 85%. Из большого числа предложенных катализаторов практический интерес представляют силикагель и фосфаты, осажденные на пористых носителях. Активность и селективность катализаторов может быть повыше-

на введением различных добавок (солей меди, никеля, серебра и др.).

В промышленных условиях для получения фенола был осуществлен парофазный гидролиз хлорбензола при 450—500 °С (способ Рашига) (уравнение 25). Энергия активации данной реакции около 209 кДж/моль. Образующийся хлороводород отводится с водяным паром. В качестве катализатора часто используют фосфат кальция $Ca_3(PO_4)_2$, в ряде случаев активированный солями меди. Фосфатный катализатор достаточно устойчив в жестких условиях и в течение длительного времени не снижает своей активности.

$$C_6H_5Cl + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + HCl \qquad (25)$$

Получение фенола методом парофазного гидролиза хлорбензола может быть совмещено с получением хлорбензола окислительным хлорированием бензола хлороводородом в присутствии кислорода воздуха (схема 26).

$$2C_6H_6 \xrightarrow{2HCl,\ O_2} 2C_6H_5Cl + 2H_2O \longrightarrow 2C_6H_5OH + 2HCl \qquad (26)$$

В общем виде принципиальная схема гидролиза хлорбензола представлена на рис. 23. Смесь паров хлорбензола и воды из колонны *5* проходит теплообменник *3* и поступает в перегреватель *1*, где нагревается до 420 °С, и затем подается в контактный аппарат *2*, где происходит гидролиз (при 450—550 °С в присутствии катализатора). Конверсия хлорбензола за один проход составляет 8—15%, выход фенола 90—95%. После контактного аппарата прореагировавшие пары проходят через теплообменник *3*, где охлаждаются до 200 °С и поступают в скруббер *4*, орошаемый хлорбензолом с водой. Хлороводород при этом поглощается, а хлорбензол и фенол поступают в колонну *5*, оро-

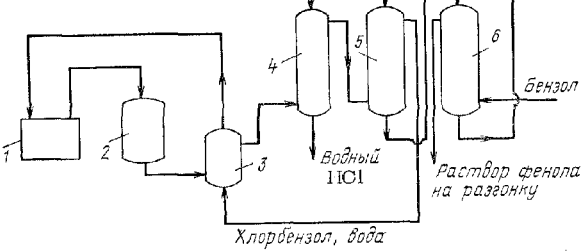


Рис. 23. Принципиальная схема производства фенола гидролизом хлорбензола:

1 — перегреватель; *2* — контактный аппарат; *3* — теплообменник; *4* — колонна для удаления хлороводорода; *5* — колонна для отделения хлорбензола; *6* — колонна для экстракции фенола из воды

шаемую водой для отмывки фенола. Раствор фенола направляется в колонну *6*, где происходит экстракция фенола бензолом. Хлорбензол и вода из колонны *5*, замыкая цикл, поступают в теплообменник *3* и перегреватель *1*. Бензольный раствор фенола из колонны *6* направляют на разгонку для выделения фенола.

В полупромышленном масштабе этот метод впервые был осуществлен в 1939 г. в Германии, а в 1940 г. в США была построена первая промышленная установка. Существенным недостатком этого метода является применение высоких температур и агрессивных сред. В настоящее время метод находит ограниченное применение. (Технико-экономическое сравнение различных способов получения фенола приведено в разд. 14.2.2.)

Щелочной гидролиз арилхлоридов. Одним из способов получения ароматических гидроксисоединений из ароматических хлорсодержащих соединений является их взаимодействие с гидроксидом натрия (уравнение 27). Количество используемого NaOH должно составлять не менее 2 моль на 1 моль арилхлорида. Условия проведения реакции зависят от природы ароматического соединения. Так, хлорбензол реагирует с NaOH с заметной скоростью только при температуре выше 300 °С, а 1,3-динитро-4-хлорбензол превращается в 2,4-динитрофенол уже при кипячении с водным раствором гидроксида натрия или даже карбоната при атмосферном давлении.

$$ArCl + 2NaOH \longrightarrow ArONa + NaCl \qquad (27)$$

Изучение кинетики реакции хлорбензола с разбавленным раствором NaOH (концентрация 10% и менее) или KOH при 300 °С показало, что замещение атома хлора гидроксигруппой — это обычная бимолекулярная реакция типа S_N2, скорость которой пропорциональна концентрации хлорбензола и NaOH. Однако точно не установлено, протекает ли замещение атома хлора гидроксигруппой с промежуточным образованием продукта присоединения гидроксид-иона к молекуле хлорбензола, как это имеет место в реакциях ароматического нуклеофильного замещения по механизму присоединения — отщепления (S_NAr), или по синхронному механизму.

При увеличении концентрации NaOH (до 15—20%) и при более высокой температуре (340 °С) реакция превращения хлорбензола в фенол протекает по так называемому ариновому механизму с промежуточным образованием дегидробензола. Это было экспериментально показано в опытах с применением хлор[1-^{14}C]бензола. При действии на молекулу хлорбензола гидроксид-иона образуется карбанион, который после отщепления хлорид-иона переходит в дегидробензол (3). Дегидробензол присоединяет молекулу воды и образует фенол (схема 28). Одновременно идет и обычное ароматическое нуклеофильное замещение. При 340 °С и концентрации NaOH 14% превращение хлорбензола в фенол по механизму присоединения — отщепления S_NAr происходит на 16%.

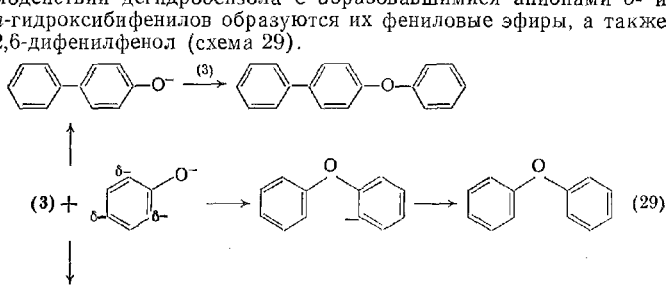
Промежуточным образованием дегидробензола объясняется и тот факт, что при взаимодействии индивидуальных хлортолуолов с 4 н. раствором NaOH образуется смесь *о*-, *м*- и *п*-крезолов с преобладанием *м*-крезола, а при нагревании 1- и 2-хлорнафталинов с 0,95 н. водным раствором NaOH образуются смеси α- и β-нафтолов.



(28)

(3)

При взаимодействии хлорбензола с NaOH в качестве побочных продуктов образуются дифениловый эфир, *о*- и *п*-гидроксибифенилы и их фениловые эфиры, 2,6-дифенилфенол, что также объясняется промежуточным образованием дегидробензола. Дегидробензол, взаимодействуя с феноксид-ионом по атомам, несущим отрицательный заряд, превращается в дифениловый эфир или в анионы *о*- и *п*-гидроксибифенилов. При дальнейшем взаимодействии дегидробензола с образовавшимися анионами *о*- и *п*-гидроксибифенилов образуются их фениловые эфиры, а также 2,6-дифенилфенол (схема 29).



(29)

Скорость замещения атома хлора гидроксигруппой, так же, как и аминогруппой, увеличивается при введении в реакционную массу катализатора — соединений меди. Кроме того, применение соединений меди при взаимодействии арилгалогенидов со щелочами подавляет протекание реакции по ариновому механизму и направляет ее по механизму присоединения — отщепления S_NAr. Так, из 2-хлорнафталина и *п*-хлортолуола в присутствии меди и ее соединений однозначно получаются соответственно β-нафтол и *п*-крезол. Из *о*-хлорфенола при нагревании в водном растворе NaOH при 190 °С в присутствии сульфата меди с выходом 90—95% образуется пирокатехин (1,2-дигидроксибензол), тогда как в отсутствие катализатора при нагревании с КОН в *о*-дихлор-

фенолов при 178 °С получается смесь пирокатехина и резорцина в соотношении 1 : 1,6. Аналогичная картина наблюдается и для *п*-хлорфенола. При нагревании *п*-хлорфенола с 20%-ным раствором NaOH при 265 °С образуется смесь гидрохинона (3%) и резорцина (~7%), а нагревание с 20%-ным раствором NaOH при 175 °С в присутствии $CuSO_4$ приводит к гидрохинону (75%).

На основе реакций хлорбензола с NaOH разработан промышленный метод получения фенола. Для достижения достаточно большой скорости реакции необходима температура 380—390 °С и давление 27—27,5 МПа. На 1 моль хлорбензола применяют не менее 2,2 моль NaOH в виде 10%-ного водного раствора. Как было отмечено ранее, в качестве побочного продукта образуется дифениловый эфир. Однако его образование может быть подавлено добавлением к исходному хлорбензолу дифенилового эфира. Это объясняется тем, что в ходе процесса происходит не только образование дифенилового эфира, но и его расщепление под действием щелочи (уравнение 30). Эта реакция необратима, поэтому при добавлении дифенилового эфира (т. е. при увеличении его концентрации) увеличивается и скорость его расщепления. Это приводит к тому, что количества образовавшегося и расщепившегося дифенилового эфира примерно равны.

$$(C_6H_5)_2O + 2NaOH \longrightarrow 2C_6H_5ONa + H_2O \qquad (30)$$

Процесс осуществляется на установке непрерывного действия (рис. 24). Реакционным аппаратом является трубчатый реактор, стальные трубки которого изнутри покрыты медью. Из мерников *1*, *2* в смеситель *3* насосами высокого давления непрерывно подают хлорбензол (с добавкой дифенилового эфира в количестве 15—20% от массы хлорбензола) и раствор NaOH. Образовавшаяся эмульсия поступает в подогреватель *4*, где реакционную массу нагревают предварительно до 340 °С. Затем масса поступает в реактор *5*, где при 360—390 °С происходит основная

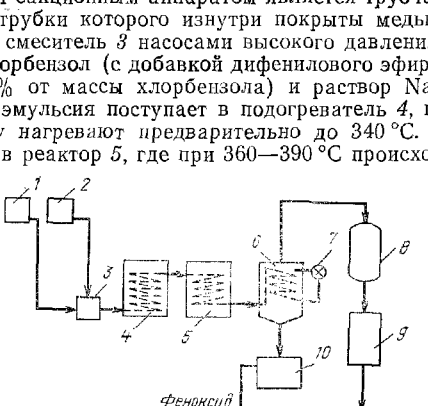


Рис. 24. Принципиальная схема получения фенола щелочным гидролизом хлорбензола:

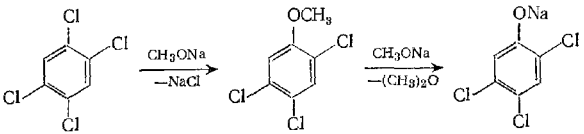
1 — мерник для хлорбензола и дифенилового эфира; *2* — мерник для раствора NaOH; *3* — смеситель; *4* — подогреватель; *5* — реактор; *6* — фазоразделитель; *7* — редукционный вентиль; *8* — конденсатор; *9* — приемник-сепаратор; *10* — сборник феноксида натрия

реакция; время контактирования составляет 10—30 мин. Из реактора *5* реакционная масса попадает в фазоразделитель *6*, где отделяется феноксид натрия и поступает в сборник *10*. Дифениловый эфир и частично пары воды поступают в конденсатор *8* и затем в приемник-сепаратор *9*, где дифениловый эфир отделяется от воды (и вновь может быть введен в процесс). Из сборника *10* феноксид натрия передают на выделение свободного фенола.

Для выделения фенола феноксид натрия обрабатывают хлороводородной кислотой или диоксидом углерода, отделяют слой фенола, а из водного слоя фенол экстрагируют диизопропиловым эфиром. Этим же эфиром извлекают остаток дифенилового эфира из раствора феноксида натрия.

Указанным способом могут быть получены и другие гидроксидсодержащие ароматические соединения. Так, при взаимодействии с 10—15%-ным раствором NaOH (350 °С, 25 МПа) монохлортолуолы, получающиеся при хлорировании толуола, дают смесь крезолов (выход 62%), содержащую 50—60% *м*-крезола; *о*- и *п*-крезолы образуются примерно в равном соотношении. В качестве побочных продуктов образуются дитолиловый эфир и толилкрезолы.

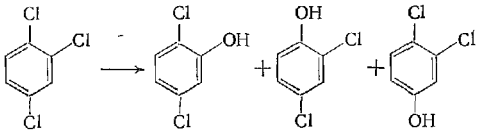
В полихлорбензолах замещение одного атома хлора гидроксигруппой с образованием соответствующих полихлорфенолов производится действием щелочи обычно в спиртовой среде. Например, нагреванием при 140—160 °С 1,2,4,5-тетрахлорбензола с метанольным раствором NaOH под давлением гладко получается 2,4,5-трихлорфенол. Однако, как показало изучение этой реакции, первоначально происходит замещение атома хлора метоксигруппой, а затем образовавшийся 2,4,5-трихлоранизол под действием метоксида натрия расщепляется с образованием 2,4,5-трихлорфеноксида натрия и диметилового эфира (схема 31). Аналогично, из гексахлорбензола при нагревании его с NaOH в метанольном растворе при 130—140 °С получают пентахлорфенол — важное консервирующее средство для древесины.



(31)

Проведение реакции в спиртово-щелочной среде позволяет более селективно и в более мягких условиях осуществить замещение атома хлора гидроксигруппой. Так, например, взаимодействие 1,2,4-трихлорбензола с NaOH в водном растворе при 250 °С дает смесь 2,5-, 2,4- и 3,4-дихлорфенолов в соотношении 3,9 : 1 : 1,4 (схема 32), а при действии NaOH в метаноле при

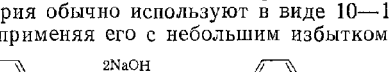
130 °С 1,2,4-трихлорбензол с выходом 93% превращается в 2,5-дихлорфенол.



(32)

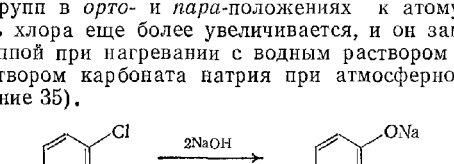
Наличие в *орто-* и *пара*-положениях к атому галогена электроноакцепторных заместителей повышает реакционную способность галогензамещенного в реакциях нуклеофильного замещения и облегчает замещение галогена гидроксигруппой в некаталитических реакциях.

Гидролиз *о-* или *п*-нитрохлорбензола (уравнение 33) до соответствующего нитрофенола проводят действием водных растворов NaOH в автоклавах, но при относительно невысоких температурах (130—160 °С, 0,2—0,6 МПа). Следует отметить, что с повышением температуры резко увеличивается скорость реакции. Например, если при 130—145 °С реакция образования *п*-нитрофенола заканчивается за 36 ч, то при 160 °С — всего за 4 ч. Гидроксид натрия обычно используют в виде 10—15%-ного водного раствора, применяя его с небольшим избытком



(33)

При взаимодействии с NaOH 1-нитро-2,5-дихлорбензола на гидроксигруппу обменивается только атом хлора, находящийся в *орто*-положении к нитрогруппе (уравнение 34). При наличии двух нитрогрупп в *орто-* и *пара*-положениях к атому хлора подвижность хлора еще более увеличивается, и он замещается гидроксигруппой при нагревании с водным раствором NaOH и даже с раствором карбоната натрия при атмосферном давлении (уравнение 35).

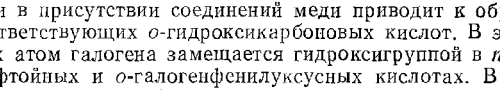


(34)

(35)

Необходимо отметить, что при получении указанным способом нитро- и динитрофенолов надо считаться с возможностью побочных реакций (например, восстановление нитрогруппы); протеканию этих реакций способствуют проведение процесса в металлическом (чугунном) аппарате, большая концентрация щелочи и возможные перегревы реакционной массы.

Введение в молекулу галогензамещенного в *орто*-положение к атому галогена групп, способных образовывать координационную связь, хелатный цикл (карбокси-, *о*-гидроксиарилазогруппы), сильно увеличивает подвижность атома галогена в реакциях в присутствии соединений меди (катализатор). Например, нагревание *о*-галогенкарбоновых кислот ряда бензола, нафталина или антрацена с водными растворами вторичных или третичных аминов (пиперидин, морфолин и др.) при атмосферном давлении в присутствии соединений меди приводит к образованию соответствующих *о*-гидроксикарбоновых кислот. В этих же условиях атом галогена замещается гидроксигруппой в *пери*-галогеннафтойных и *о*-галогенфенилуксусных кислотах. В производственных условиях было осуществлено превращение 2-хлорантрацен-3-карбоновой кислоты в 2-гидроксиантрацен-3-карбоновую кислоту при действии 11%-ного водного раствора пиперидина в присутствии металлической меди и ее оксидов при 155 °С (уравнение 36).



(36)

Замещение алкоксигруппой. Эту реакцию обычно применяют для получения алкиловых эфиров нитрофенолов и осуществляют действием соответствующего спирта на нитрохлорбензолы в присутствии щелочи (уравнение 37). По-видимому, галогензамещенное реагирует с алкоксидом натрия RONa, который образуется при взаимодействии спирта с NaOH (уравнения 38, 39).

$$O_2NC_6H_4Cl + ROH + NaOH \longrightarrow O_2NC_6H_4OR + NaCl + H_2O \quad (37)$$

$$ROH + NaOH \rightleftharpoons RONa + H_2O \quad (38)$$

$$ROH + {}^-OH \rightleftharpoons RO^- + H_2O \quad (39)$$

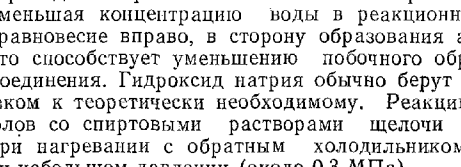
В спиртовых растворах с малым содержанием воды равновесия (38) и (39) сдвинуты вправо. Так, в 0,1 н. растворе NaOH в 98%-ном этаноле спирт на 94% находится в виде алкоксида. Из приведенных уравнений видно, что в реакционной среде присутствуют два нуклеофильных реагента — алкоксид-ион RO^- и гидроксид-ион ^-OH. Преимущественное образование алкокси-, а не гидроксисоединений обусловлено большей скоростью взаимодействия арилгалогенида с алкоксидом натрия по сравнению с NaOH.

Доказано, что образующееся алкоксизамещенное может взаимодействовать с избытком алкоксида натрия; при этом происходит разрыв между кислородом и углеродом в алкоксигруппе с образованием диалкилового эфира и соответствующего феноксида. Для предотвращения указанного превращения процесс следует вести при более низкой температуре и не допускать избытка алкоксида натрия.

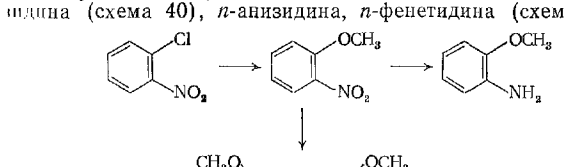
Побочной реакцией является также восстановление нитрогруппы под действием спиртового раствора щелочи. Восстановительное действие спиртового раствора щелочи было показано еще в 1846 г. Н. Н. Зининым, который при нагревании нитробензола со спиртовым раствором КОН получил азоксибензол. На практике для введения алкоксигруппы используют метиловый и этиловый спирты. Восстановление протекает с большей скоростью при использовании этилового спирта, а также при замене гидроксида натрия гидроксидом калия. Образованию при замещении атома хлора алкоксигруппой в качестве побочных продуктов азоксисоединений способствуют повышенная температура процесса и высокая концентрация щелочи. Взаимодействие осуществляют путем постепенного добавления щелочи в реакционную массу, чтобы ее концентрация была невелика. Иногда в реакционную массу вводят окислители, например оксид меди, или продувают воздух.

Взаимодействие хлорзамещенных со спиртовыми растворами щелочей проводят с применением избытка спирта. Избыток спирта, уменьшая концентрацию воды в реакционной массе, сдвигает равновесие вправо, в сторону образования алкоксида натрия, что способствует уменьшению побочного образования гидроксисоединения. Гидроксид натрия обычно берут в количестве, близком к теоретически необходимому. Реакцию нитрохлорбензолов со спиртовыми растворами щелочи проводят обычно при нагревании с обратным холодильником до 90—100 °С, при небольшом давлении (около 0,3 МПа).

Наибольший практический интерес представляет получение этим методом *о*- и *п*-нитроанизолов и *п*-нитрофенетола, которые используют для получения соответственно *о*-анизидина и дианизидина (схема 40), *п*-анизидина, *п*-фенетидина (схема 41).



(40)



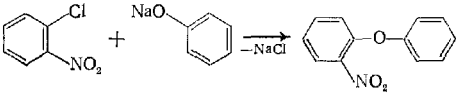
(41)

Для получения *о*-нитроанизола к раствору 1-нитро-2-хлорбензола в метаноле, нагретому до 90—95 °С, постепенно добавляют 13,5%-ный раствор NaOH в метаноле. По окончании реакции избыток щелочи нейтрализуют серной кислотой и отгоняют спирт. Остаток разбавляют водой и отделяют сырой

о-нитроанизол, который промывают сначала разбавленным раствором щелочи для отделения побочно образующегося *п*-нитрофенола, а затем водой. При получении *п*-нитрофенетола в реакционную массу добавляют пасту оксида меди для уменьшения восстановительного действия спиртового раствора щелочи.

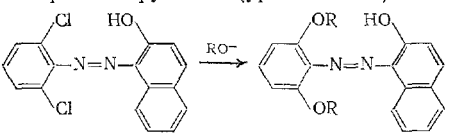
Замещение арилоксигруппой. Замещение атома галогена арилоксигруппой применяют для получения дифенилового эфира и его замещенных. Дифениловый эфир может быть получен взаимодействием хлорбензола с феноксидом натрия в присутствии меди при ~200 °С или как побочный продукт в производстве фенола щелочным гидролизом хлорбензола (см. разд. 8.2).

В соединениях, содержащих нитрогруппу в *орто-* или *пара*-положении к атому галогена, замещение атома галогена арилоксигруппой идет в отсутствие катализатора. Так, при продолжительном нагревании 1-нитро-2-хлорбензола с феноксидом натрия (небольшой избыток) в феноле при 95—105 °С получают 2-нитродифениловый эфир (уравнение 42). При восстановлении этого эфира образуется соответствующий амин, используемый в качестве диазосоставляющей в производстве азокрасителей.



(42)

Замещение атомов галогена алкокси- и арилоксигруппами легко протекает в соединениях, в которых атомы галогена расположены в *орто-* и *пери*-положениях к 2-гидроксиарилазогруппе. Так, при нагревании 1-(2,6-дихлорфенилазо)нафтола-2 с соответствующим алкоксидом или феноксидом натрия в диоксане в присутствии сульфата меди(II) атомы хлора замещаются алкокси- или арилоксигруппами (уравнение 43).



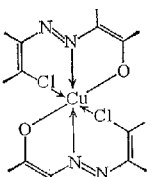
(43)

R = Alk, Ar

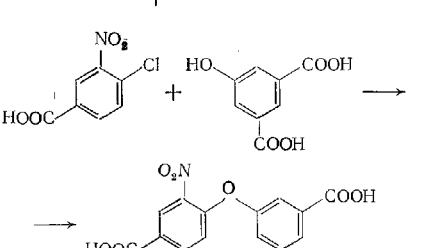
Легкость замещения атома галогена в *о*-гидроксиазосоединениях объясняется его участием в образовании комплекса (4). В отсутствие *о*-гидроксигруппы в азосоединении подвижность атома галогена даже в присутствии катализатора значительно ниже.

Замещением атома хлора арилоксигруппой получают ряд замещенных дифениловых эфиров, используемых при приготовлении цветных компонентов для цветных фото- и киноматериалов. Например, при нагревании 3-нитро-4-хлорбензойной кисло-

ты с 5-гидроксибензолдикарбоновой-1,3 кислотой в водном растворе NaOH при ~100 °С получают 5-(4-карбокси-2-нитрофенокси)бензолдикарбоновую-1,3 кислоту (уравнение 44). Аналогично осуществляется взаимодействие 5-нитро-2-хлорбензол-1-сульфокислоты с фенолом (уравнение 45).



(4)



(44)



(45)

Замещение атома хлора в боковой цепи кислородсодержащими группами. ω-Хлоралкиларены обладают высокой реакционной способностью. Атом хлора в боковой цепи очень подвижен и легко замещается. Известно, что бензилхлорид $C_6H_5CH_2Cl$ гидролизуется в 200 раз быстрее, чем *н*-алкилхлориды. Наибольший интерес представляют бензилхлорид, бензилиденхлорид и бензотрихлорид, которые превращаются соответственно в бензиловый спирт, бензальдегид и бензойную кислоту или бензоилхлорид.

Гидролизом бензилхлорида при нагревании с 15%-ным раствором карбоната натрия при 135—138 °С в промышленности получают бензиловый спирт (уравнение 46). Реакционная смесь поступает из реактора в аппарат для отстаивания и разделения органического и водно-щелочного слоев; затем из органического слоя ректификацией выделяют бензиловый спирт. При гидролизе бензилхлорида побочно может протекать его взаимодействие с образующимся спиртом, что приводит к образованию эфиров

(уравнение 47). При кислотном гидролизе бензилхлорида бензиловый спирт образуется с низким выходом.

$$C_6H_5CH_2Cl + H_2O \longrightarrow C_6H_5CH_2OH + HCl \quad (46)$$

$$C_6H_5CH_2Cl + HOCH_2C_6H_5 \xrightarrow[-NaCl,\ -H_2O]{NaOH} (C_6H_5CH_2)_2O \quad (47)$$

При кислотном и щелочном гидролизе дихлорметильных замещенных с высоким выходом получаются ароматические альдегиды. В качестве щелочных агентов используют 7—15%-ные водные растворы слабых оснований (карбонаты, бикарбонаты натрия и калия, гидроксид кальция и др.) при температуре не выше 100 °С.

В промышленности для получения бензальдегида применяют также гидролиз бензилиденхлорида разбавленной серной кислотой при 60—90 °С (уравнение 48). Слой образующегося бензальдегида отделяют, промывают раствором карбоната натрия для удаления примеси бензойной кислоты и очищают перегонкой в вакууме или обработкой бисульфитом натрия. При нагревании бисульфитного соединения, образовавшегося при обработке бензальдегида бисульфитом, с разбавленными кислотами или с водным раствором карбоната натрия выделяется бензальдегид. Бензальдегид, а также хлор- и дихлорбензальдегиды используют в синтезе трифенилметановых красителей.

$$C_6H_5CHCl_2 + H_2O \longrightarrow C_6H_5CHO + 2HCl \quad (48)$$

Ароматические углеводороды, содержащие трихлорметильную группу, сравнительно легко гидролизуются как в кислой, так и в щелочной средах. Продуктом исчерпывающего гидролиза бензотрихлорида является бензойная кислота (уравнение 49). Однако получение бензойной кислоты этим путем в настоящее время нецелесообразно, так как метод получения ее окислением толуола более экономичен.

$$C_6H_5CCl_3 + 2H_2O \longrightarrow C_6H_5COOH + 3HCl \quad (49)$$

Гидролиз трихлорметилбензолов в кислой среде можно остановить на стадии образования хлорангидрида ароматической карбоновой кислоты. Поэтому, в частности, гидролиз бензотрихлорида является одним из основных способов получения хлорангидрида бензойной кислоты (бензоилхлорида) (уравнение 50). Гидролиз проводят точно рассчитанным количеством воды, которую постепенно прибавляют в реакционную массу. В присутствии катализатора [хлорид цинка, хлорид сурьмы(V), минеральные кислоты (серная, фосфорная), хлорид железа(III)], взятого в количестве 0,1—1% от массы трихлорметильного замещенного, реакция легко протекает при 80—100 °С и атмосферном давлении. Выход бензоилхлорида составляет ~85%.

$$C_6H_5CCl_3 + H_2O \longrightarrow C_6H_5COCl + 2HCl \quad (50)$$

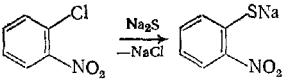
Бензоилхлорид используют как ацилирующий агент; с помощью этого реагента получают, например, *N*-бензоиламинопроизводные.

8.3. ЗАМЕЩЕНИЕ АТОМА ГАЛОГЕНА СЕРУСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППАМИ

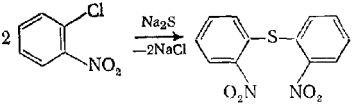
Взаимодействием арилхлоридов с солями щелочных металлов, анион которых соответствует вводимой группе, атом хлора можно заместить на меркапто-, алкил- и арилтио-, алкил- и арилсульфонильную группы, сульфогруппу. С помощью этой реакции можно получать тиолы, сульфиды, дисульфиды, сульфоны, сульфокислоты (схема 51).

Замещение галогена меркаптогруппой при отсутствии в соединении активирующих электроноакцепторных заместителей аналогично получению фенола из хлорбензола и протекает в жестких условиях. При действии NaSH или Na_2S на хлорбензол (~300 °С, ~20 МПа) образуется тиофенол, но практического значения эта реакция не имеет.

Соединения, содержащие активированный атом хлора (*о*- и *п*-нитрохлорбензолы, их замещенные), реагируют с сульфидами металлов при сравнительно невысоких температурах, обычно ниже 100 °С. Природа получаемого продукта зависит от соотношения реагирующих веществ. При эквимольном соотношении 1-нитро-2-хлорбензола и сульфида натрия атом хлора замещается группой SNa с последующим образованием *о*-нитротиофенола (уравнение 52). При использовании половинного количества сульфида натрия получается 2,2′-динитродифенилсульфид (уравнение 53).



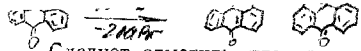
(52)



(53)

При использовании дисульфида натрия образуется соответствующее замещенное дифенилдисульфида (уравнение 54).

$$2O_2NC_6H_4Cl + Na_2S_2 \longrightarrow [O_2NC_6H_4{-}S{-}]_2 + 2NaCl \qquad (54)$$



Следует отметить, что при действии на 1-нитро-2-хлор- и 1-нитро-4-хлорбензолы сульфида или дисульфида натрия в водной среде наряду с замещением хлора наблюдается частичное восстановление нитрогруппы. При кипячении 1-нитро-2-хлорбензола в водном растворе дисульфида натрия образуется *о*-аминотиофенол. При действии дисульфида натрия в среде этилового спирта из 1-нитро-2-хлорбензола образуется 2,2′-динитродифенилдисульфид, который затем восстанавливается в о-нитротиофенол.

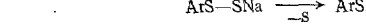
В отличие от нитрохлорбензолов при нагревании бромбензантрона при 135—150 °С (обычно под давлением) с дисульфидом натрия (или смесью его с сульфидом натрия) образуется не дисульфид, а сульфид — дибензантронилсульфид (уравнение



При изучении взаимодействия галогензамещенных с дисульфидом натрия было установлено, что замещение атома хлора происходит в две стадии. На первой стадии образуется реакционноспособный арилдисульфанид натрия ArSSNa, который на второй стадии взаимодействует со второй молекулой арилхлорида, образуя диарилдисульфид (схема 56). Обладающий высокой реакционной способностью промежуточно образовавшийся арилдисульфанид натрия может превратиться в арилсульфид натрия ArSNa с выделением серы. В этом случае со второй молекулой арилхлорида будет взаимодействовать образовавшийся арилсульфид натрия с образованием соответствующего диарилсульфида (схема 57).



(56)

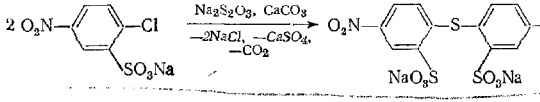


(57)

Соотношение сульфида и дисульфида будет определяться соотношением скоростей превращения арилдисульфанида натрия (k_2 и k_3). При взаимодействии бромбензантрона с дисульфидом натрия $k_3 > k_2$ и продуктом реакции является дибензантронилсульфид.

Замещенные дифенилсульфиды могут быть получены действием тиосульфата натрия на соответствующие 1-нитро-4-хлорбензолы. Так, нагреванием 5-нитро-2-хлорбензол-1-сульфоната натрия с тиосульфатом натрия при 101—103 °С в присутствии карбоната кальция получают динатриевую соль 4,4′-динитроди-

фенилсульфид-2,2′-дисульфокислоты (уравнение 58), которая после восстановления железными стружками в среде электролита превращается в динатриевую соль 4,4′-диаминодифенилсульфид-2,2′-дисульфокислоты, применяемую для получения азокрасителей.



(58)

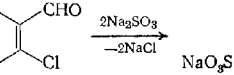
При действии на арилгалогениды солей сульфиновых кислот в присутствии меди и ее соединений могут быть получены ароматические сульфоны (уравнение 59). С помощью этой реакции получают ряд ароматических сульфонов (см., например, уравнение 60), аминозамещенные которых используют для синтеза азокрасителей.

$$ArCl + NaO_2SAr' \longrightarrow ArSO_2Ar' + NaCl \qquad (59)$$

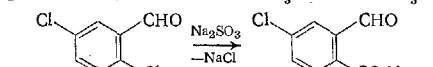


(60)

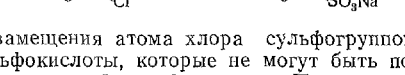
При действии солей сернистой кислоты атом хлора может быть замещен сульфогруппой. Это превращение представляет интерес в случае арилхлоридов, атом хлора которых активирован электроноакцепторными группами (например, нитро- или альдегидной группой). Так, при нагревании *о*-хлорбензальдегида с небольшим избытком концентрированного раствора сульфита натрия при 190—195 °С в автоклаве образуется 2-формилбензол-1-сульфонат натрия (уравнение 61). В 2,4-дихлорбензальдегиде замещаются оба атома хлора (уравнение 62), однако в 2,5-дихлорбензальдегиде атом хлора, находящийся в *мета*-положении к альдегидной группе, замещению не подвергается (уравнение 63).



(61)



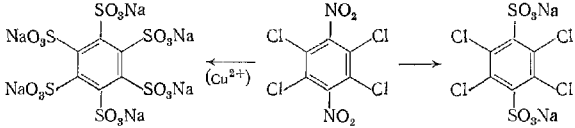
(62)



(63)

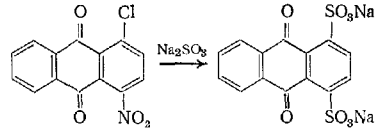
Реакция замещения атома хлора сульфогруппой позволяет получать сульфокислоты, которые не могут быть получены непосредственно реакцией сульфирования. При замещении хлора

сульфогруппой возможно ее вступление в *орто*-положение к другой сульфогруппе, что исключено при электрофильном замещении. С помощью этой реакции синтезированы бензолгексасульфокислота, пиридинпентасульфокислота, многие антрахинонполисульфокислоты, которые не получаются при обычном сульфировании. Так, нагревание 1,4-динитротетрахлорбензола с сульфитом натрия в водном диоксане в отсутствие катализатора приводит к обмену нитрогрупп на сульфогруппы с образованием динатриевой соли тетрахлорбензол-1,4-дисульфокислоты. При нагревании 1,4-динитротетрахлорбензола с сульфитом натрия в присутствии катализатора (соли меди) образуется натриевая соль бензолгексасульфокислоты (схема 64).

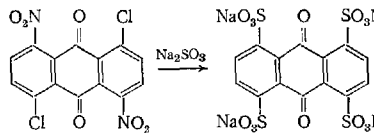


(64)

Обменом атомов галогена и нитрогрупп при действии водного раствора сульфита натрия удалось получить многие антрахинонсульфокислоты: 1,2-, 1,4-, 2,3-дисульфокислоты, 1,2,3-, 1,2,5-, 1,2,6-, 1,2,7-, 1,2,8-, 1,4,5-трисульфокислоты, 1,2,3,4-, 1,2,5,6-, 1,2,7,8-, 1,4,5,8-тетрасульфокислоты. Например, из 1,4-нитрохлорантрахинона получена антрахинон-1,4-дисульфокислота (уравнение 65), которая не образуется при сульфировании антрахинона, а из 4,8-динитро-1,5-дихлорантрахинона при действии сульфита натрия образуется антрахинон-1,4,5,8-тетрасульфокислота (уравнение 66).



(65)



(66)

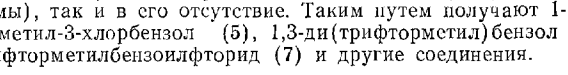
8.4. ЗАМЕЩЕНИЕ АТОМА ХЛОРА АТОМОМ ФТОРА

Реакции нуклеофильного замещения одного атома галогена другим в основном применяются для введения в молекулу ароматического соединения атомов фтора. Так, действием фтороводородной кислоты или ее солей на ароматические соединения с

группой CCl_3 получают соединения, содержащие группу CF_3, которые не могут быть получены прямым фторированием в алкильную боковую цепь.

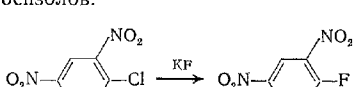
Впервые замещение атома хлора атомом фтора в органических соединениях было осуществлено в 1863 г. А. П. Бородиным, который при перегонке бензоилхлорида с гидрофторидом калия получил бензоилфторид. Позднее для введения атома фтора стали применять фторид сурьмы (V). Практически для получения ω-фторалкилароматических соединений из соответствующих хлорзамещенных используют фтороводородную кислоту (уравнение 67) как в присутствии катализатора (соединения сурьмы), так и в его отсутствие. Таким путем получают 1-трифторметил-3-хлорбензол (5), 1,3-ди(трифторметил)бензол (6), 3-трифторметилбензоилфторид (7) и другие соединения.

$$ArCCl_3 + 3HF \longrightarrow ArCF_3 + 3HCl \qquad (67)$$



(5) (6) (7)

Фторароматические соединения с атомом фтора в ароматическом кольце можно получать также замещением атома хлора. Реакцию проводят обычно нагреванием хлорзамещенного с KF без растворителя или в полярном апротонном растворителе. Процесс без растворителя проводят с безводным KF при 200—600 °С. Температура реакции определяется подвижностью атома хлора. При наличии активирующих заместителей, например нитрогруппы, атом хлора обменивается уже при температуре ~200 °С. В этих условиях при действии небольшого избытка KF 1,3-динитро-4-хлорбензол превращается в 1,3-динитро-4-фторбензол (уравнение 68). При несколько более высокой температуре (220—230 °С) и большей продолжительности процесса удается заместить атомом фтора атомы хлора в 1-хлор-, 2-хлор- и 1,2,3,4-тетрахлорантрахинонах. В более жестких условиях замещаются атомы хлора в полихлорзамещенных соединениях, не содержащих активирующих электроноакцепторных заместителей. Например, при нагревании гексахлорбензола с фторидом калия в автоклаве при 510 °С образуется смесь гексафтор- и пентафторхлорбензолов.



(68)

Применение растворителей (диметилформамид, диметилсульфоксид и др.) позволяет снизить температуру процесса, сократить его продолжительность, а иногда и осуществить замещение атома хлора в тех соединениях, которые не реагируют при

сплавлении с KF. Например, 1-нитро-2-хлор- и 1-нитро-4-хлорбензолы не реагируют с KF при нагревании без растворителя при 190—200 °С; в среде диметилсульфоксида 1-нитро-4-хлорбензол при 185—195 °С с выходом 72% превращается в 1-нитро-4-фторбензол.

Получение многих фторароматических соединений с атомом фтора в ароматическом ядре стало возможным благодаря работам Н. Н. Ворожцова и Г. Г. Якобсона.

8.5. КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССОВ ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМА ГАЛОГЕНА

Контроль процессов замещения атомов галогена осуществляется в основном путем точного соблюдения параметров технологических процессов, а также с помощью различных хроматографических методов. Для количественного определения галогенид-иона, отщепляющегося в ходе реакции, используют титрование раствором нитрата серебра. Полноту протекания замещения атома галогена определяют с помощью пробы Бейльштейна (см. разд. 5.4). Для качественного и количественного определения аминосоединений, образующихся при замещении атома галогена аминогруппой, применяют реакцию диазотирования (см. разд. 6.7).

Идентификация продуктов замещения атома галогена, не содержащих сульфогрупп, может быть проведена по температурам кипения, плавления, застывания.

8.6. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ПРОЦЕССОВ ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМА ГАЛОГЕНА

Процессы замещения атома галогена различными группами проводят при высокой температуре, под давлением, с использованием токсичных, пожаро- и взрывоопасных исходных веществ. Широко используемые в качестве исходных веществ 1-нитро-2-хлор- и 1-нитро-4-хлорбензолы поражают кровь и центральную нервную систему, вызывают тяжелые отравления. Большой токсичностью обладают и некоторые продукты реакции — *о*- и *п*-нитроанилины, *о*- и *п*-нитрофенолы, 2,4-динитроанилин, *о*-нитроанизол и др.

Применяемая в производстве аммиачная вода выделяет на воздухе газообразный аммиак; вызывающий сильное раздражение верхних дыхательных путей, легких, кожи. Используемый в качестве исходного вещества метанол — легковоспламеняющаяся жидкость, сильный яд, действует на нервную и сосудистую системы, обладает резко выраженным кумулятивным действием. Метанол поражает сетчатку глаз, вызывает потерю зрения; доза 30 мл и более смертельна. Большую опасность представляют сульфид и дисульфид натрия, при работе с которыми возможно выделение сероводорода. Сероводород взрывоопасен, токсичен. При выделении больших количеств сероводорода мо-

жет мгновенно наступить обморочное состояние и даже смерть от паралича **дыхания.**

Многие процессы замещения галогена протекают под давлением, в автоклавах. Помещения, где устанавливают автоклавы (автоклавные отделения), изолируют от остальных помещений капитальными стенами. Автоклавы периодически подвергают гидравлическим испытаниям, осматривают внутренние стенки аппаратов, проверяют исправность установленных приборов и предохранительных устройств. Даже сравнительно небольшое избыточное давление в автоклавах может привести к авариям и несчастным случаям. К работе на автоклавах допускаются только специально обученные лица.

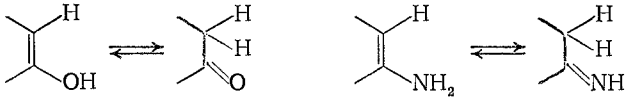
ГЛАВА 9

ВЗАИМНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АМИНО- И ГИДРОКСИСОЕДИНЕНИЙ

В предыдущих главах были рассмотрены различные способы получения ароматических амино- и гидроксисоединений. Однако учитывая большое значение амино- и гидроксисоединений, а также в ряде случаев невозможность синтеза исходных соединений, иногда приходится получать аминосоединения из гидроксисоединений, а гидроксисоединения — из аминосоединений. Это позволяет получать аминосоединения из сульфокислот, а гидроксисоединения — из нитросоединений (схема 1).

(1)

Легкость взаимных превращений амино- и гидроксисоединений зависит от их строения. Как правило, указанные превращения протекают тем легче, чем в большей степени у гидрокси- или аминосоединения выражена способность реагировать в таутомерной оксо- или иминоформе:



В случае фенола таутомерное равновесие полностью сдвинуто в сторону гидроксиформы. Устойчивость оксо- и иминоформ возрастает с увеличением в молекуле числа гидрокси- или аминогрупп (например, при переходе от фенола к резорцину и далее к флороглюцину) и числа аннелированных ароматических

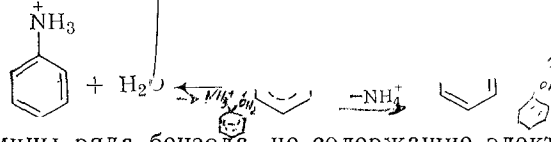
циклов (т. е. при переходе к замещенным нафталина). Так, гидрокси- и аминонафталины реагируют легче, чем соответствующие замещенные бензолы. Лейкосоединения гидроксиантрахинонов (продукты восстановления гидроксиантрахинонов) более реакционноспособны, чем гидроксиантрахиноны. Нуклеофильная атака атома углерода, с которым связана оксо- или иминогруппа протекает легче, чем атака атома углерода, у которого находится гидрокси- или аминогруппа.

9.1. ПРЕВРАЩЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОСОЕДИНЕНИЙ В ГИДРОКСИСОЕДИНЕНИЯ

Для превращения ароматических аминов в гидроксисоединения могут быть использованы следующие методы: гидролиз аминосоединений действием водных растворов минеральных кислот; гидролиз аминов действием кислых солей сернистой кислоты (обычно гидросульфита натрия $NaHSO_3$); диазотирование ароматического амина и превращение диазосоединения в гидроксисоединение (см. разд. 10.3).

9.1.1. Кислотный гидролиз аминосоединений

Для гидролиза аминосоединений обычно используют разбавленную серную кислоту или фосфорную кислоту. В присутствии кислоты образуется ион аммония, который, по-видимому, и реагирует с нуклеофильным реагентом — водой (схема 2). При наличии аммониевой группы на реакционном центре (атоме углерода, с которым связана аммониевая группа) электронная плотность понижена в[illegible] эффекта, что облегчает нуклеофильн[illegible]

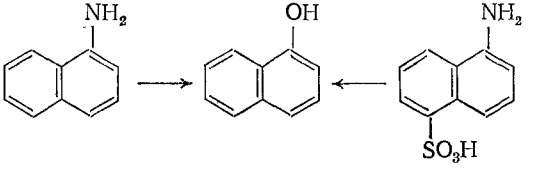


(2)

Амины ряда бензола, не содержащие электроноакцепторных групп, с большим трудом превращаются в гидроксизамещенные. В достаточно жестких условиях (300—450 °С, 2—5 МПа), применяя водный раствор фосфорной кислоты, можно осуществить превращение анилина в фенол. В качестве побочного продукта образуется дифениламин.

Значительно легче гидролизуются фенилендиамины и аминофенолы. При нагревании с водной серной или фосфорной кислотой при ~200 °С из *м*-фенилендиамина можно получить резорцин. Еще легче происходит гидролиз 1,3,5-триаминобензола; уже при простом кипячении с водными растворами кислот количественно образуется 1,3,5-тригидроксибензол (флороглюцин).

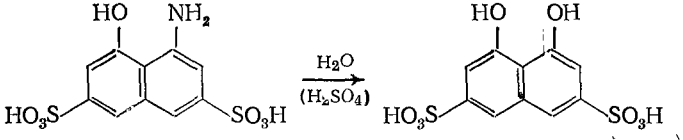
Однако ни гидролиз анилина, ни гидролиз *м*-фенилендиамина не стали промышленными методами получения фенола и резорцина. Практическое значение гидролиз аминосоединений для получения гидроксисоединений приобрел в ряду нафталина. Обычно реакцию осуществляют нагреванием соответствующего амина с водным раствором серной кислоты в автоклавах (200 °С, 1 МПа). Так, нагреванием α-нафтиламина с 30%-ной H_2SO_4 при 170—180 °С и давлении 1 МПа получают 1-гидроксинафталин (α-нафтол) (схема 3). После разбавления реакционной массы водой отделяют при 100 °С слой расплавленного α-нафтола, промывают его раствором карбоната натрия, водой, сушат и перегоняют.



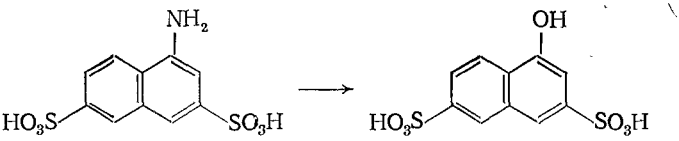
(3)

Чистый α-нафтол может быть получен гидролизом 5-аминонафталин-1-сульфокислоты при нагревании ее с 30%-ной серной кислотой (см. схему 3). Реакция протекает в несколько более жестких условиях, чем гидролиз α-нафтиламина, что связано с необходимостью гидролиза как аминогруппы, так и сульфогруппы.

Получение α-нафтола щелочным плавлением нафталин-1-сульфокислоты не целесообразно, так как образующийся продукт загрязнен из-за наличия в нафталин-1-сульфокислоте примеси 2-изомера. В связи с большой потребностью α-нафтола для производства ядохимикатов для сельского хозяйства [в частности, для получения *N*-метил-α-нафтилкарбамата (севина)] был разработан метод получения α-нафтола окислением тетралина (см. гл. 14).



(4)



(5)

При гидролизе некоторых α-аминонафталинполисульфокислот можно гладко заместить аминогруппу гидроксигруппой без отщепления сульфогруппы. Это используют для получения ряда гидроксинафталинсульфокислот. Так, при нагревании Аш-кислоты (4-амино-5-гидроксинафталин-2,7-дисульфокислоты) с разбавленной H_2SO_4 при ~200 °С получают хромотроповую кислоту (4,5-дигидроксинафталин-2,7-дисульфокислоту) (уравне-

ние 4). Аналогично получают 4-гидроксинафталин-2,7-дисульфокислоту (гидроксикислоту Фрейнда) (уравнение 5).

Одновременное замещение амино- и сульфогрупп гидроксигруппами может быть осуществлено в щелочной среде. Например, при нагревании с раствором NaOH (230 °С, ~2,7 МПа) 8-аминонафталин-1,3,6-трисульфокислота превращается в 4,5-дигидроксинафталин-2,7-дисульфокислоту.

9.1.2. Гидролиз аминосоединений действием гидросульфитов

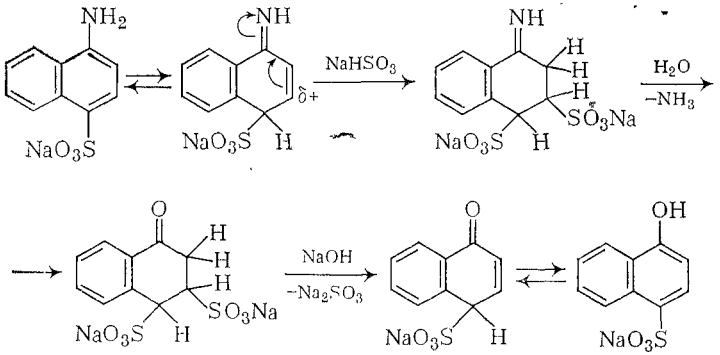
Для замещения аминогруппы гидроксигруппой в ряду нафталина применяют, как правило, гидросульфит натрия $NaHSO_3$. При проведении реакции амин кипятят с раствором $NaHSO_3$ (3—4 моль на 1 моль амина) при атмосферном давлении (с обратным холодильником). Затем реакционную массу обрабатывают щелочным агентом [NaOH, Na_2CO_3, $Ca(OH)_2$] и кипятят до полного удаления аммиака, после чего прибавляют кислоту (до кислой реакции) и кипячением удаляют диоксид серы. При охлаждении (иногда после высаливания) из реакционной массы выпадает продукт реакции.

Эту реакцию используют в основном в ряду нафталина. α- и β-Нафтиламины могут быть превращены соответственно в α- и β-нафтолы. Действием $NaHSO_3$ удается провести гидролиз аминогруппы и во многих аминонафталинсульфокислотах, причем возможность указанного превращения зависит от строения аминонафталинсульфокислоты. Эту реакцию не удается осуществить в случае аминонафталинсульфокислот, в которых сульфогруппы находятся в *мета*-положении к аминогруппе, т. е. в 4-аминонафталин-2-сульфокислоте и 3-аминонафталин-1-сульфокислоте. Не реагирует в этих условиях и 1-аминонафталин-2-сульфокислота. В то же время аминогруппа в 2-аминонафталин-1-сульфокислоте очень реакционноспособна и легко замещается гидроксигруппой. Сульфогруппа в положении 1 облегчает гидролиз аминогруппы в положении 4.

Практическое значение имеет превращение 4-аминонафталин-1-сульфокислоты (нафтионовой кислоты) в 4-гидроксинафталин-1-сульфокислоту (кислоту Невиля — Винтера) (схема 6). Нафтионовую кислоту нагревают в водном растворе гидросульфита натрия в аппарате с обратным холодильником при кипячении реакционной массы. При проведении реакции контролируют содержание исходного аминосоединения в реакционной массе.

После окончания реакции (о чем судят по исчезновению амина) в реакционную массу добавляют NaOH и кипятят до прекращения выделения аммиака. Затем загружают серную кислоту и кипятят до прекращения выделения диоксида серы. Из охлажденной реакционной массы выделяется 4-гидроксинафталин-1-сульфокислота.

Механизм этой реакции был предложен учеником Н. Н. Ворожцова ст. С. В. Богдановым.



(6)

Аминосоединение в таутомерной иминной форме присоединяет молекулу $NaHSO_3$ по двойной связи между атомами С-2 и С-3, причем группа SO_3Na присоединяется в положение 2, где понижена электронная плотность. В образовавшейся дисульфокислоте под действием воды иминогруппа превращается в оксогруппу с образованием 4-оксотетралин-1,2-дисульфокислоты. Под действием NaOH одна сульфогруппа гидролизуется и получается 4-гидроксинафталин-1-сульфокислота.

9.2. ПРЕВРАЩЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ГИДРОКСИСОЕДИНЕНИЙ В АМИНОСОЕДИНЕНИЯ

Замещение гидроксигруппы аминогруппой (аминирование, аммонолиз) (уравнение 7) представляет интерес для получения тех аминосоединений, которые не могут быть получены через нитросоединения, в то время как соответствующие гидроксисоединения доступны.

$$ArOH + NH_3 \longrightarrow ArNH_2 + H_2O \qquad (7)$$

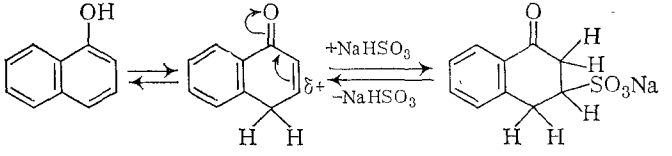
В качестве агентов аминирования применяют аммиак в виде водного раствора («аммиачная вода»), реже в виде раствора в спирте, соединения аммиака с некоторыми солями (с хлоридом кальция или цинка), ряд легкодиссоциирующих солей аммония [NH_4Cl, CH_3COONH_4, NH_4HSO_3, $(NH_4)_2CO_3$]. Некоторые аминосоединения получают пропусканием смеси паров гидроксисоединения с газообразным аммиаком над катализатором (оксид алюминия, алюмосиликаты и др.) при повышенной температуре.

Разработан метод промышленного получения анилина аммонолизом фенола. При взаимодействии фенола с избытком аммиака при 300—400 °С и 0,1 МПа в присутствии кислотного катализатора с выходом 97—98% образуется анилин.

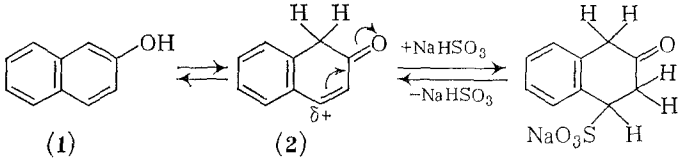
Замещение гидроксигруппы аминогруппой приобрело значение в ряду нафталина в связи с доступностью β-нафтола и от-

сутствием технически пригодных методов получения 2-нитронафталина. Поэтому важные 2-аминонафталинсульфокислоты (а ранее и β-нафтиламин) получают аминированием соответствующих гидроксисоединений. Аминирование нафтолов и гидроксинафталинсульфокислот осуществляют нагреванием их с водными растворами аммиака и сульфита аммония в автоклавах под давлением по реакции Бухерера. Эта реакция обратна реакции гидролиза аминогруппы и также протекает через стадию присоединения солей сернистой кислоты к таутомерной (оксоформе) гидроксисоединения.

При взаимодействии α-нафтола с $NaHSO_3$ происходит присоединение $NaHSO_3$ по двойной связи между атомами С-2 и С-3 оксоформы α-нафтола с образованием 4-оксотетралин-2-сульфокислоты (схема 8). Образование этой кислоты подтверждено с помощью ИК-спектроскопии; в ИК-спектрах проявляется полоса поглощения, характерная для карбонильной группы оксотетралина (тетралона). Присоединение сульфогруппы в положение 3 обусловлено уменьшением электронной плотности у атома С-3 за счет мезомерного эффекта группы С=О. Аналогично протекает реакция и с β-нафтолом, при этом сульфогруппа присоединяется к атому углерода в положении 4 (схема 9).



(8)



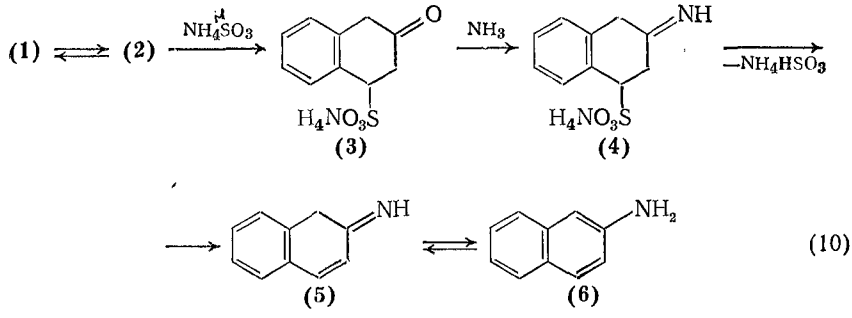
(9)

(1) (2)

Выделение и идентификация оксотетралинсульфокислот и их соответствующих замещенных позволило С. В. Богданову сделать вывод, что аналогичные производные тетралонов являются промежуточными продуктами в реакции Бухерера, протекающей при нагревании нафтолов или их сульфокислот с водным раствором аммиака в присутствии гидросульфита аммония. Замещение гидроксигруппы аминогруппой происходит на стадии оксотетралинсульфокислоты (3); оксогруппа замещается иминогруппой, а образовавшаяся иминосульфокислота (4) отщепляет молекулу гидросульфита аммония (схема 10).

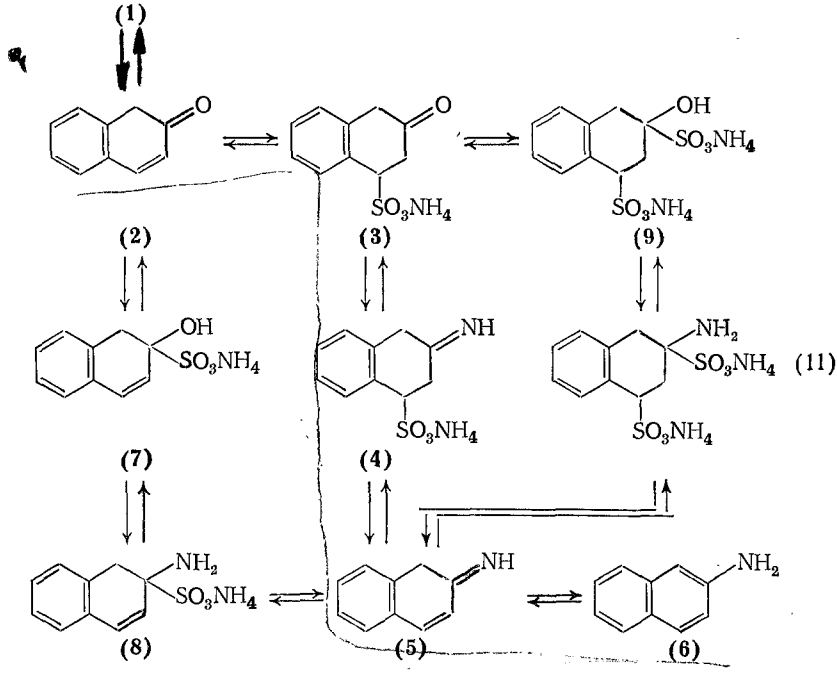
Этот механизм нельзя считать окончательно установленным, так как выделение вещества из реакционной массы еще не служит доказательством того, что оно является единственным промежуточным продуктом.

Известно, что превращение оксосульфокислот в иминосульфокислоты обычно происходит в безводных условиях и иногда в присутствии дегидратирующих агентов, тогда как реакция Бухерера протекает в водном растворе. Известно также, что наиболее легко замещение гидроксигруппы аминогруппой происдит в *гем*-гидроксисульфокислотах, например в гидросульфит-



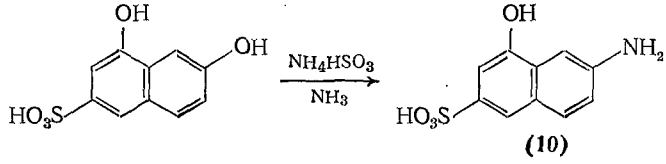
(10)

ных производных альдегидов или кетонов. На основании этого было высказано предположение, что наряду с присоединением гидросульфита аммония по связи C=C с образованием соединения (3) (см. схему 10) молекула гидросульфита присоединяется по связи C=O с образованием реакционноспособных нестабильных соединений (7) и (9). В водной среде при избытке аммиака гидроксигруппа в продуктах присоединения замещается ами-



ногруппой. Последующее отщепление молекул гидросульфита приводит к β-нафтиламину (**6**) (схема 11).

Реакция замещения гидроксигруппы аминогруппой действием аммиака и солей сернистой кислоты в ряду нафталина имеет те же границы применимости, что и соответствующая реакция гидролиза аминосоединений. Сульфогруппа в *мета*-положении к гидроксигруппе защищает последнюю от аминирования. Аналогичный эффект оказывает сульфогруппа в *орто*-положении к α-гидроксигруппе. В то же время сульфогруппа, находящаяся в положении 1, способствует замещению аминогруппой гидроксигруппы в положении 2 и 4 при действии аммиака и сульфита аммония. С помощью этой реакции возможно превращение некоторых дигидроксинафталинов в аминогидроксинафталины. Например, при действии аммиака и гидросульфита натрия на 4,6-дигидроксинафталин-2-сульфокислоту гидроксигруппа, находящаяся в *мета*-положении к сульфогруппе, т. е. в положении 4, не замещается аминогруппой, и образуется 6-амино-4-гидроксинафталин-2-сульфокислота (Гамма-кислота) (**10**) (уравнение 12).



(12)

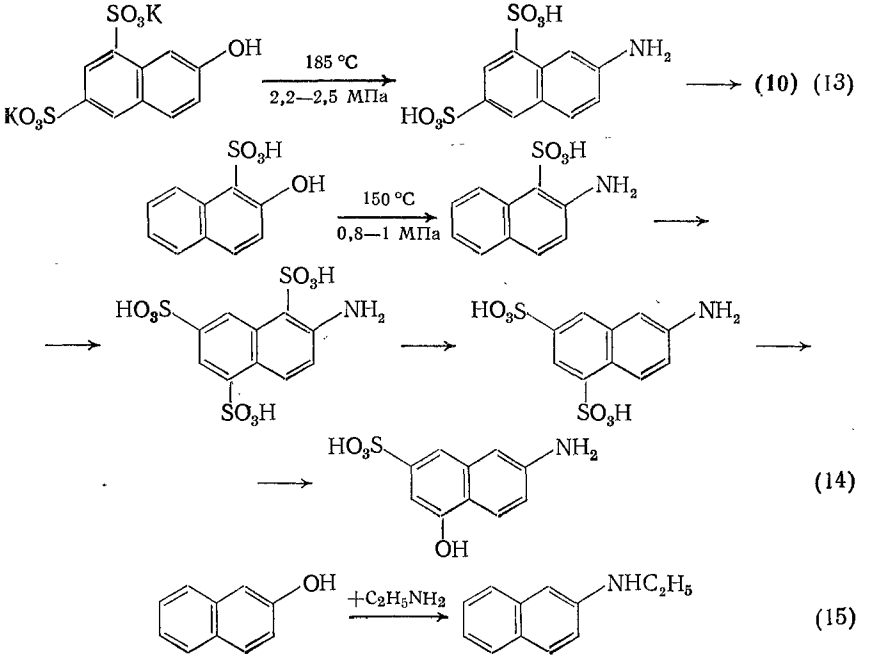
(**10**)

Замещение гидроксигруппы аминогруппой под действием аммиака и гидросульфита аммония осуществляется при повышенном давлении (до 2—2,5 МПа). Эту реакцию проводят в автоклавах с мешалками, применяя значительный избыток аминирующего реагента [5 моль и более аммиака (свободного и связанного в виде сульфита аммония) на 1 моль гидроксисоединения]. Чтобы предотвратить обратную реакцию гидролиза, после окончания реакции и охлаждения реакционной массы в автоклав при 180—185 °С подают под давлением 50%-ный раствор NaOH для разложения промежуточно образующегося продукта присоединения гидросульфита аммония. Затем отгоняют избыточный аммиак и выделяют продукт реакции. Если образующиеся аминозамещенные растворимы в слабощелочных растворах (аминонафталинсульфокислоты, аминогидроксинафталины), то продукты аминирования выделяют подкислением. В некоторых случаях используют высаливание.

Раньше с помощью этой реакции получали β-нафтиламин из β-нафтола. В настоящее время аминирование 2-гидроксинафталинсульфокислот является промежуточной стадией при получении Гамма-кислоты (**10**) и 7-амино-4-гидроксинафталин-2-сульфокислоты (И-кислоты) (схемы 13, 14).

Применяя вместо аммиака первичные и вторичные алифатические амины, можно заместить гидроксигруппу алкил- или ди-

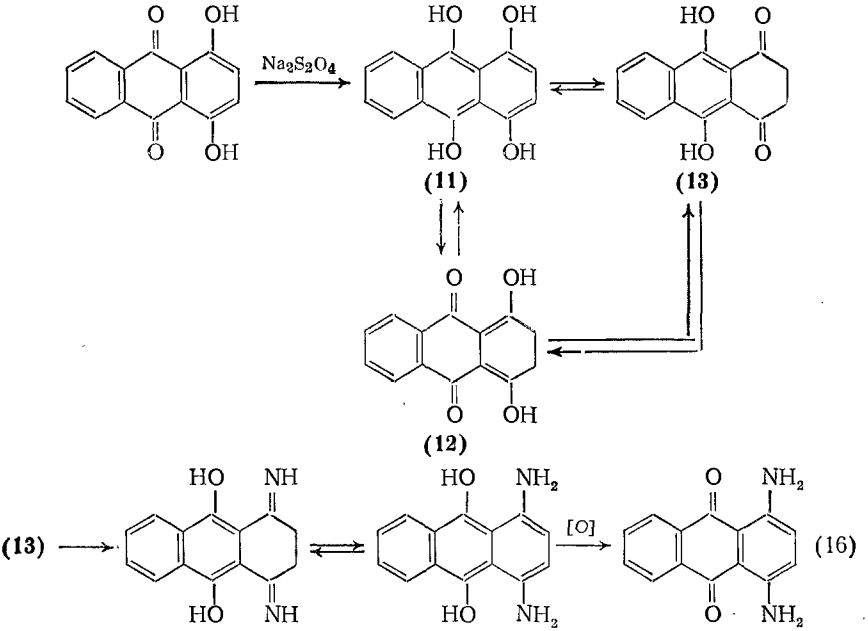
алкиламиногруппой. Например, при действии на β-нафтол этиламина и гидросульфита натрия при 175—180 °С образуется 2-этиламинонафталин (уравнение 15).



Реакция замещения гидроксигруппы аминогруппой находит применение в ряду антрахинона в основном для получения 1,4-диаминоантрахинона из 1,4-дигидроксиантрахинона (хинизарина). Это превращение лучше протекает в присутствии восстановителя — дитионита натрия $Na_2S_2O_4$, при действии которого образуется лейкосоединение 1,4-дигидроксиантрахинона (лейкохинизарин), которое может существовать в трех таутомерных формах (**11**)—(**13**). Методом спектроскопии ЯМР показано, что в реакционной массе присутствует только таутомерная форма (**13**) — 9,10-дигидрокси-2,3-дигидро-1,4-антрахинон, который и реагирует далее с аммиаком с образованием лейкосоединения 1,4-диаминоантрахинона — 1,4-диамино-9,10-дигидроксиантрацена. При окислении этого лейкосоединения образуется 1,4-диаминоантрахинон (схема 16).

При проведении этого процесса хинизарин обрабатывают в автоклаве в течение 2 ч при 90 °С дитионитом натрия (1,2 моль) и большим избытком аммиака (около 22 моль); давление в автоклаве при этом составляет 0,3—0,4 МПа. В реакционную массу вводят также примерно 15% (от массы исходного хинизарина) лейкосоединения 1,4-диаминоантрахинона, образовавшегося в предыдущих операциях и также являющегося восстановителем. После окончания реакции и охлаждения автоклава образо-

вавшийся лейко-1,4-диаминоантрахинон отфильтровывают. Окисление лейко-1,4-диаминоантрахинона в 1,4-диаминоантрахинон осуществляют нагреванием при 150 °С (до исчезновения лейкосоединения) с четырехкратным количеством нитробензола. После отгонки нитробензола получают 1,4-диаминоантрахинон.



Изменяя условия проведения реакции (уменьшая продолжительность реакции и используя меньшее количество аммиака), можно заместить аминогруппой только одну гидроксигруппу и получить в качестве главного продукта сначала лейкосоединение 1-амино-4-гидроксиантрахинона, а затем и 1-амино-4-гидроксиантрахинон. Если вместо аммиака использовать алифатический амин (например, монометиламин CH_3NH_2), то гидроксигруппы можно заместить метиламиногруппами.

9.3. КОНТРОЛЬ ЗА ХОДОМ ВЗАИМНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ АМИНО- И ГИДРОКСИСОЕДИНЕНИЙ

Контроль за превращением ароматических аминосоединений в гидроксисоединения обычно осуществляется с использованием реакции диазотирования. Если продукт реакции не диазотируется, то, следовательно, аминосоединение полностью превратилось в гидроксисоединение. При замещении гидроксигруппы аминогруппой продукт реакции способен диазотироваться. В этом случае для контроля за ходом процесса пробу реакционной массы титруют раствором нитрита натрия (см. разд. 6.7). Для контроля за ходом указанных превращений широко ис-

пользуют различные виды хроматографии — тонкослойную, жидкостную и др. Присутствие в соединениях гидроксигруппы часто определяют, используя реакцию азосочетания с диазосоединением в слабощелочной среде с образованием азокрасителя или другие цветные реакции, например с хлоридом железа(III).

9.4. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ В ПРОЦЕССАХ ВЗАИМНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ АМИНО- И ГИДРОКСИСОЕДИНЕНИЙ

Меры предосторожности при взаимных превращениях амино- и гидроксисоединений диктуются, с одной стороны, токсичностью ароматических соединений, участвующих и образующихся в реакции, а с другой — условиями проведения процессов.

β-Нафтиламин вследствие его токсичности и канцерогенности уже давно не производится. Однако он может образоваться как при гидролизе 2-аминонафталин-1-сульфокислоты, так и при аммонолизе 2-гидроксинафталина. Небольшие количества последнего могут получаться при выделении 2-гидроксинафталин-1-сульфокислоты.

В указанных процессах используют аммиак, а также соли сернистой кислоты, которые могут выделять токсичный диоксид серы, поэтому необходимо исключить возможность попадания вредных веществ в рабочее помещение. Взаимные превращения амино- и гидроксисоединений проводят при повышенной температуре и повышенном давлении. Это требует соблюдения всех правил и инструкций по работе с аппаратами под давлением.

ГЛАВА 10

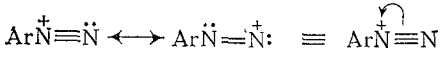
ДИАЗОТИРОВАНИЕ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

Реакция диазотирования имеет большое значение и находит широкое применение в производстве азокрасителей — одного из важных классов органических красителей. Однако диазосоединения, образующиеся при диазотировании первичных ароматических аминов, применяются также и для синтеза ряда важных промежуточных продуктов.

Реагенты. Условия проведения реакции. Диазотирование первичных ароматических аминов было открыто в 1858 г. П. Гриссом. Эту реакцию обычно осуществляют в водном растворе действием солей азотистой кислоты в присутствии минеральной кислоты (обычно хлороводородной или серной) (уравнение 1),

$$ArNH_2 + NaNO_2 + 2HX \longrightarrow ArN_2X + 2H_2O + NaX \qquad (1)$$
$$X = Cl,\ Br,\ HSO_4,\ NO_3$$

В результате этой реакции образуются водные растворы (реже суспензии) солей диазония. Катиону диазония приписывают структуру:



Соли диазония чрезвычайно реакционноспособные соединения и могут вступать в разнообразные реакции. Хранить их можно крайне непродолжительное время, только при низких температурах. Реакцию диазотирования обычно проводят при низких температурах (0—5 °С); в некоторых случаях диазотирование проводят при несколько повышенной температуре (20—30 °С). Полученные растворы диазосоединений сразу направляют для проведения последующих превращений. Кроме растворов диазосоединений используют также их суспензии и, реже, влажные пасты. Это связано с тем, что в сухом состоянии соли диазония чрезвычайно взрывоопасны. В определенных условиях возможно получение стойких форм диазосоединений (см. разд. 10.3).

При диазотировании на 1 моль ароматического амина используют 1 моль нитрита натрия. Эта реакция протекает количественно, поэтому ее применяют для количественного определения ароматических аминосоединений. Количество используемой минеральной кислоты обычно составляет 2,25—2,5 моль (иногда до 3—4 моль) на 1 моль амина. Избыток минеральной кислоты необходим для того, чтобы воспрепятствовать образованию диазоаминосоединений, которые могут образоваться при взаимодействии соли диазония со свободным исходным амином (уравнение 2).



(2)

При большом избытке минеральной кислоты повышается устойчивость диазосоединений. Большой избыток кислоты требуется при диазотировании таких ароматических аминов (например, α-нафтиламина, *м*-фенилендиамина и др.), которые образуют очень реакционноспособные и склонные к азосочетанию диазосоединения.

Обычно применяют прямой порядок диазотирования: к полученному раствору или суспензии ароматического амина в разбавленной минеральной кислоте при охлаждении и перемешивании прибавляют раствор нитрита натрия. В конце диазотирования должен быть небольшой избыток нитрита натрия, что определяется по темно-синему окрашиванию иодкрахмальной бумажки. В последнее время для непрерывного контроля реакции диазотирования широко применяют редокс-потенциометрию. Остающийся в реакционной массе в конце диазотирования небольшой избыток азотистой кислоты обычно удаляют, чтобы устранить возможность ее взаимодействия с продуктами реак-

ции и другими соединениями, находящимися в реакционной массе. С этой целью добавляют сульфамовую (сульфамидовую) кислоту или мочевину, которые быстро реагируют с азотистой кислотой (уравнения 3, 4).

$$HNO_2 + H_2NSO_3H \longrightarrow H_2SO_4 + N_2 + H_2O \quad (3)$$

$$2HNO_2 + H_2NCONH_2 \longrightarrow CO_2 + 2N_2 + 3H_2O \quad (4)$$

Ароматические аминосульфокислоты, которые обычно нерастворимы в минеральных кислотах, предварительно растворяют в водном растворе карбоната натрия, а затем при охлаждении добавляют избыток минеральной кислоты, чтобы осадить аминосульфокислоту в мелкораздробленном, удобном для диазотирования виде.

В некоторых случаях, чтобы сделать невозможным последующее азосочетание образовавшегося диазосоединения, применяют обратный порядок диазотирования: диазотируемый ароматический амин вместе с нитритом натрия растворяют в воде (иногда с добавлением карбоната натрия) и полученный нейтральный или слабощелочной раствор приливают к охлажденной хлороводородной кислоте. В этом случае амин до полного превращения в соль диазония находится в присутствии большого избытка минеральной кислоты, что затрудняет побочную реакцию азосочетания образующегося диазосоединения.

Скорость диазотирования зависит от растворимости ароматического амина или его соли в реакционной среде и от природы применяемой минеральной кислоты. Так, амины бензольного ряда, минеральнокислые соли которых хорошо растворимы в воде, диазотируются легко. Аминосульфокислоты из-за плохой растворимости требуют длительного диазотирования. Сульфат бензидина (4,4′-диаминобифенила) плохо растворим и диазотируется очень медленно. В среде хлороводородной кислоты ароматические амины диазотируются с большей скоростью, чем в среде серной кислоты. В свою очередь скорость диазотирования в бромоводородной кислоте выше, чем в хлороводородной кислоте. Скорость диазотирования может быть увеличена небольшой добавкой бромид-иона (например, в виде KBr).

Слабоосновные ароматические амины ($pK_a < 1{,}0$) — полинитро- и полихлоранилины, аминоантрахиноны и др. — в обычных условиях не диазотируются. Такие амины диазотируют в среде концентрированной серной кислоты действием нитрозилсерной кислоты, которую готовят, растворяя нитрит натрия в серной кислоте (уравнение 5). Выливая реакционную массу на лед по окончании диазотирования, получают осадок диазосоединения, который может быть отфильтрован от избытка разбавленной серной кислоты и использован для дальнейших превращений. Так диазотируют, например, 2,4-динитроанилин, 1-аминоантрахинон, 2-нитро-4-трифторметиланилин и другие амины.

$$2H_2SO_4 + NaNO_2 \longrightarrow ONOSO_3H + NaHSO_4 + H_2O \quad (5)$$

Диазотирование проводят в стальных аппаратах, выложенных внутри кислотоупорными плитками. Охлаждение реакционной массы осуществляют загрузкой в аппарат льда или подачей рассола в змеевик, находящийся в аппарате. В последнее время для изготовления змеевиков и аппаратов применяют титан.

10.1. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ДИАЗОТИРОВАНИЯ

Диазотирование протекает в среде минеральной кислоты. В этих условиях устанавливается равновесие между свободной и ионизированной формами амина (уравнение 6), однако в реакции диазотирования амин участвует в свободной форме.

$$ArNH_2 + H_3O^+ \rightleftarrows Ar\overset{+}{N}H_3 + H_2O \qquad (6)$$

Диазотирование является реакцией электрофильного замещения атома водорода у атома азота первичной аминогруппы. Атакующими электрофильными реагентами являются азотистая кислота HNO_2 и продукты ее взаимодействия с различными частицами, присутствующими в реакционной среде. В кислой среде азотистая кислота превращается в неустойчивый нитрозацидий-катион (уравнение 7), который может взаимодействовать с различными анионами, присутствующими в реакционной среде (уравнения 8—10). При диазотировании слабоосновных ароматических аминов в концентрированной серной кислоте активной частицей является нитрозоний-катион (уравнение 11).

$$HNO_2 + H_3O^+ \rightleftarrows ON{-}\overset{+}{O}H_2 + H_2O \qquad (7)$$

$$ON{-}\overset{+}{O}H_2 + NO_2^- \rightleftarrows ON{-}NO_2 + H_2O \qquad (8)$$

$$ON{-}\overset{+}{O}H_2 + Cl^- \rightleftarrows NOCl + H_2O \qquad (9)$$

$$ON{-}\overset{+}{O}H_2 + Br^- \rightleftarrows NOBr + H_2O \qquad (10)$$

$$HNO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows NO^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^- \qquad (11)$$

Таким образом, атакующим агентом в реакции диазотирования является частица ON—Y (Y=OH_2, NO_2, OH, Cl, Br) или ON^+. По электрофильной активности диазотирующие агенты располагаются в ряд: $ON^+ > ON{-}\overset{+}{O}H_2 > ON{-}Cl \geqslant ON{-}Br > > ON{-}NO_2 > ON{-}O{-}H$. Электрофильная частица атакует аминогруппу ароматического амина с образованием *N*-нитрозоамина (**1**), который затем перегруппировывается в диазогидроксид (диазогидрат) (**2**), в кислой среде превращающийся в диазоний-катион (**3**) (схема 12).

Согласно кинетическим данным, стадия взаимодействия амина с электрофильной частицей ON—Y с образованием протонированного *N*-нитрозоамина как правило протекает медленно и определяет скорость всей реакции диазотирования.

$$ArNH_2 + ONY \xrightarrow[-Y^-]{} \overset{+}{ArNH_2}NO \xrightarrow[-H^+]{} \underset{(1)}{ArNHNO} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{(2)}{ArN{=}NOH} \xrightarrow[-H_2O]{H^+} \underset{(3)}{ArN_2^+} \qquad (12)$$

Кинетические закономерности, наблюдаемые при диазотировании ароматических аминов, изменяются в зависимости от условий диазотирования. Это связано с участием в реакции различных активных частиц.

При диазотировании в водной серной кислоте (0,05 *н.*) скорость диазотирования подчиняется кинетическому уравнению третьего порядка (уравнение 13), из которого следует, что образование *N*-нитрозоамина ArNHNO происходит в результате взаимодействия амина с частицами N_2O_3 (первое слагаемое) и $H_2NO_2^+$ (второе слагаемое). Вторым слагаемым в этом уравнении обычно можно пренебречь. Следует иметь в виду, что взаимодействие ароматического амина с нитрозацидий-катионом протекает медленнее, чем взаимодействие нитроацидий-катиона с нитрит-анионом.

$$\frac{d[ArN_2^+]}{dt} = k_1[ArNH_2][HNO_2]^2 + k_2[ArNH_2][HNO_2][H^+] \qquad (13)$$

При диазотировании в хлороводородной или бромоводородной кислотах скорость реакции подчиняется уравнению (14). В этом уравнении второе слагаемое, описывающее участие в реакции нитрозилгалогенида, больше, если диазотирующей частицей является NOBr, а не NOCl. Это связано с тем, что константа равновесия реакции, в которой образуется нитрозилбромид (см. уравнение 10), в 300 раз больше константы равновесия соответствующей реакции, в которой образуется нитрозилхлорид NOCl. Поэтому при диазотировании ароматических аминов в среде HCl введение бромид-иона (в виде KBr) увеличивает скорость реакции.

$$\frac{d[ArN_2^+]}{dt} = k_1[ArNH_2][HNO_2]^2 + k_2[ArNH_2][HNO_2][H^+][X^-] \qquad (14)$$

При диазотировании в нейтральном растворе или в сильно разбавленном растворе кислоты ($\approx$0,002 н.) скорость реакции не зависит от концентрации амина и подчиняется кинетическому уравнению (15), описывающему реакцию второго порядка.

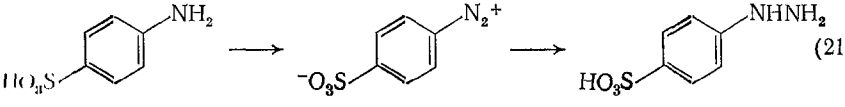
$$\frac{d[ArN_2^+]}{dt} = k_2[HNO_2]^2 \qquad (15)$$

сульфита натрия с образованием арилгидразин-*N*,*N*′-дисульфоната натрия (2). При последующем действии кислоты на холоду отщепляется одна сульфогруппа и образуется арилгидразинсульфонат натрия. Дальнейшее нагревание с хлороводородной кислотой приводит к гидролизу второй сульфогруппы с образованием хлорида арилгидразиния, при действии на который NaOH может быть получен свободный арилгидразин (схема 19). Иногда для более полного восстановления диазогруппы к реакционной массе добавляют некоторое количество цинковой пыли.

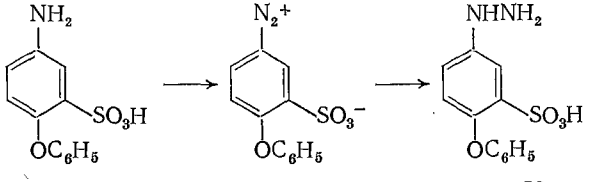
$$ArN_2^+\,Cl^- \xrightarrow{Na_2SO_3} \underset{(1)}{ArN{=}NSO_3Na} \xrightarrow{NaHSO_3} \underset{(2)}{\overset{SO_3Na}{\overset{|}{ArN}}{-}NHSO_3Na} \xrightarrow[-NaHSO_4]{H_2O,\ H^+} \longrightarrow ArNHNHSO_3Na \xrightarrow[H_2O]{HCl} ArNHNH_3^+\,Cl^- \xrightarrow{NaOH} ArNHNH_2 \qquad (19)$$

В промышленности таким способом получают фенилгидразин, 4-гидразинобензол-1-сульфокислоту и 5-гидразино-2-феноксибензол-1-сульфокислоту (уравнения 20—21), являющиеся промежуточными продуктами для синтеза пиразолонов, которые применяют для получения красителей, лекарственных средств, кинофотоматериалов.

$$C_6H_5NH_2 \longrightarrow C_6H_5N_2^+\,X^- \longrightarrow C_6H_5NHNH_2 \qquad (20)$$



(21)



(22)

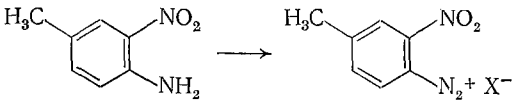
Замещение диазогруппы атомом водорода. Указанное превращение обычно осуществляют при обработке соли диазония большим количеством спирта при кипении (уравнение 23). Взаимодействие диазосоединения со спиртом может сопровождаться побочной реакцией образования эфира соответствующего гидроксисоединения (уравнение 24).

$$ArN_2X + C_2H_5OH \longrightarrow ArH + N_2 + CH_3CHO + HX \qquad (23)$$

$$ArN_2X + C_2H_5OH \longrightarrow ArOC_2H_5 + N_2 + HX \qquad (24)$$

Интересный вариант замещения диазогруппы атомом водорода был предложен Е. П. Фокиным. Он показал, что в ряде случаев (особенно в *о*-нитродиазосоединениях) диазогруппа легко замещается атомом водорода при действии различных спиртов уже на холоду в разбавленном водном растворе при

инициировании реакции восстановителями [например, сульфатом железа(II) или окислителями (например, $K_2Cr_2O_7$). Так получают, например, *м*-нитротолуол (схема 25).



(25)

В присутствии восстановителей или окислителей реакция идет по радикальному цепному механизму. Так, при инициировании восстановителем протекают реакции (26)—(28).

$$ArN_2^+ + Fe^{2+} \longrightarrow Ar\cdot + N_2 + Fe^{3+} \quad (26)$$

$$Ar\cdot + RCH_2OH \longrightarrow ArH + R\dot{C}HOH \quad (27)$$

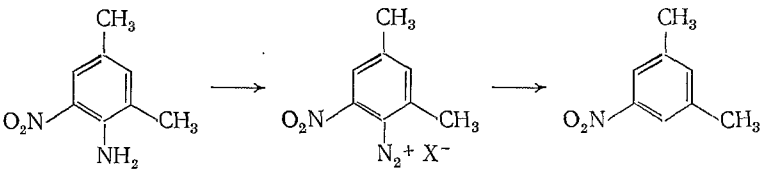
$$R\dot{C}HOH + ArN_2^+ \longrightarrow Ar\cdot + N_2 + RCHO + H^+ \text{ и т. д.} \quad (28)$$

При инициировании окислителями радикал $R\dot{C}HOH$ образуется непосредственно при взаимодействии спирта с окислителем (уравнение 29) и далее процесс идет по вышеприведенной схеме.

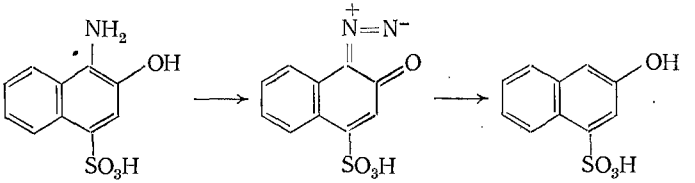
$$RCH_2OH \longrightarrow R\dot{C}HOH \quad (29)$$

В ряде случаев обмен диазогруппы на атом водорода в диазосоединениях, не содержащих нитрогрупп, может быть осуществлен действием восстановителей [например, глюкозы, гидроксида железа(II)] в щелочной среде.

Замещение диазогруппы атомом водорода имеет практическое применение для получения некоторых промежуточных веществ, синтез которых невозможен другими путями, например 5-нитро-*м*-ксилола и 3-гидроксинафталин-1-сульфокислоты (схемы 30, 31).



(30)



(31)

Замещение диазогруппы гидроксигруппой. Для превращения диазосоединения в гидроксисоединение предварительно ароматический амин диазотируют в растворе серной кислоты и затем водный раствор диазосоединения нагревают до кипения.

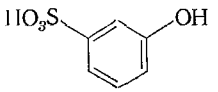
При этом образовавшийся гидросульфат диазония разлагается до гидроксисоединения (уравнение 32).

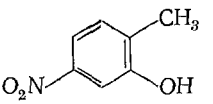
$$ArN_2^+ HSO_4^- + H_2O \longrightarrow ArOH + N_2 + H_2SO_4 \qquad (32)$$

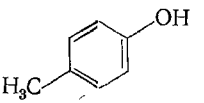
При диазотировании и последующем разложении диазосоединений следует избегать присутствия галогеноводородных кислот, так как в противном случае возможно образование галогензамещенных гидроксисоединений.

При разложении раствора диазосоединения, получающегося при диазотировании сульфата анилина, возможно образование *п*-нитрозофенола, окисление которого дает так называемые диазосмолы. Во избежание этого диазотирование следует вести при температуре ниже 3 °С, удалять избыток азотистой кислоты после окончания диазотирования, получать разбавленный раствор диазосоединения и вести непрерывное удаление образующегося гидроксисоединения (отгонка с паром, экстракция растворителем и т. д.). Иногда бывает полезна добавка катализатора, например сульфата меди.

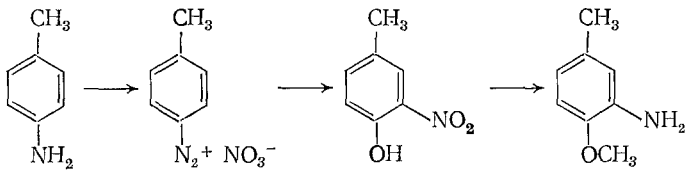
Методом замещения диазогруппы гидроксигруппой могут быть получены, например, 3-гидроксибензол-1-сульфокислота (3), 5-нитро-*о*-крезол (4), *п*-крезол (5).


(3)


(4)


(5)

При диазотировании *п*-толуидина в азотной кислоте и последующем превращении диазосоединения наряду с образованием гидроксигруппы в ароматическое ядро вступает нитрогруппа. Это используют в промышленности для получения 3-амино-4-метокситолуола (крезидина) (схема 33).


(33)

Замещение диазогруппы атомом галогена. Наибольшее значение имеет замещение диазогруппы атомом хлора, реже атомом брома. Таким способом получают ряд хлорзамещенных ароматических соединений, которые не удается получать иным путем.

Обычно обмен диазогруппы на атом галогена осуществляют с помощью реакции Зандмейера — взаимодействием солей диазония с галогенидом меди(I) в форме комплексного аниона, например $CuCl_2^-$, образующегося по реакции (34), равновесие которой в водном растворе практически сдвинуто вправо.

$$CuCl + Cl^- \rightleftharpoons CuCl_2^- \qquad (34)$$

Диазотирующей частицей является N_2O_3. Скорость реакции определяется медленной стадией образования N_2O_3.

Если ароматический амин мало реакционноспособен, то его взаимодействие с N_2O_3 в среде несколько более разбавленной кислоты происходит медленно и реакция описывается уравнением третьего порядка (16).

$$\frac{d[ArN_2^+]}{dt} = k_3[ArNH_2][HNO_2]^2 \qquad (16)$$

При диазотировании слабоосновных ароматических аминов (схема 17) активной частицей является нитрозоний-катион NO^+, образующийся при проведении реакции в концентрированной серной кислоте. Нитрозоний-катион вследствие его большой электрофильности и координационной ненасыщенности является более активным диазотирующим агентом, чем N_2O_3, NOCl и NOBr.

$$ArNH_2 + NO^+ \longrightarrow \overset{+}{ArNH_2}NO \xrightarrow[-H^+]{} ArNHNO \qquad (17)$$

10.2. ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

Диазосоединения являются одними из наиболее реакционноспособных соединений. Они способны к различным превращениям, которые можно разделить на две группы: реакции без выделения азота с образованием азотсодержащих продуктов реакции и реакции с выделением азота, в ходе которых диазогруппа замещается другим заместителем. Из реакций первой группы большое практическое значение имеют реакции азосочетания, приводящие к образованию азокрасителей, и реакции получения арилгидразинов. Во второй группе превращений наибольший интерес представляют реакции замещения диазогруппы атомом водорода, галогена, гидрокси- или цианогруппой, арильным остатком, серусодержащими группами.

Восстановление диазосоединений с образованием арилгидразинов. Арилгидразины получаются при действии на соли диазония различных восстановителей (уравнение 18).

$$ArN_2^+ X^- \xrightarrow{+4H} \overset{+}{ArNHNH_3}\ X^- \qquad (18)$$

Хорошие результаты получаются при использовании хлорида олова(II) (2—2,5 моль на 1 моль диазосоединения), однако этот способ не экономичен. Обычно для получения арилгидразинов соль диазония обрабатывают солями сернистой кислоты, большей частью смесью сульфита и гидросульфита натрия.

При действии на ароматическое диазосоединение сульфита натрия образуется арендиазосульфонат натрия (1), по двойной связи N=N которого затем присоединяется молекула гидро-

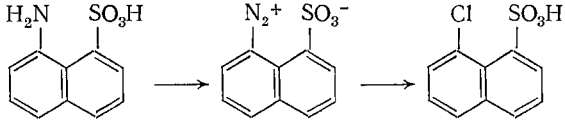
Первоначально комплексный ион галогенида меди образует с диазосоединением комплекс, который затем быстро распадается с образованием арильного радикала (схема 35). Образование комплекса является медленной стадией и определяет скорость всего процесса. Образование арильного радикала происходит в результате переноса электрона, сопряженного с выделением азота. Арильный радикал затем образует арилгалогенид.

$$ArN_2^+ + CuCl_2^- \rightleftharpoons [ArN_2^+\ CuCl_2^-] \xrightarrow[-N_2]{} Ar\cdot + CuCl_2 \longrightarrow ArCl + CuCl \qquad (35)$$

В данном процессе цепная реакция не реализуется, так как взаимодействие с радикалом не приводит к образованию нового радикала. Рекомбинация образующихся радикалов приводит к образованию побочного продукта — биарила ($2Ar\cdot \longrightarrow Ar—Ar$). Кроме биарилов в качестве побочных продуктов образуются азосоединения $ArN=NAr$, а при проведении реакции в водном растворе — гидроксисоединения.

Согласно кинетическим данным, скорость образования арилгалогенида прямо пропорциональна концентрации диазокатиона и концентрации Cu^+ и обратно пропорциональна квадрату концентрации галогенид-иона. Скорость образования побочных продуктов обратно пропорциональна четвертой степени концентрации галогенид-иона. С увеличением концентрации хлорид-иона уменьшается скорость образования продукта реакции ArCl, но одновременно еще в большей степени уменьшается скорость образования побочных продуктов. Уменьшение скорости реакции с увеличением концентрации хлорид-аниона объясняется образованием анионов $CuCl_4^{3-}$, не способных реагировать с диазосоединениями.

На практике эту реакцию осуществляют, прибавляя раствор соли диазония в раствор галогенида меди(I) в соответствующей галогеноводородной кислоте. На 1 моль диазосоединения применяют 0,2—0,3 моль хлорида (или бромида) меди(I). Реакцию обычно проводят при 50—80 °С. Таким путем получают *м*-хлортолуол, 2,6-дихлортолуол, а также 8-хлорнафталин-1-сульфокислоту (уравнение 36), используемую в синтезе тиоиндигоидных красителей. Ранее с помощью этой реакции из *о*- и *п*-толуидинов получали соответственно *о*- и *п*-хлортолуолы.



(36)

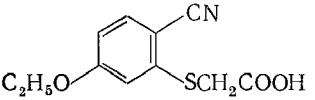
Замещение диазогруппы цианогруппой. Аналогично введению атома галогена по реакции Зандмейера осуществляют замещение диазогруппы цианогруппой — взаимодействием диазосоединения с щелочным раствором цианида меди(I) в растворе

NaCN, реже KCN. В реакционной массе содержатся комплексы CuCN с NaCN состава $Na[Cu(CN)_2]$ или $Na_2[Cu(CN)_3]$, образующиеся при действии избытка цианида натрия на хлорид меди(I) (уравнение 37). Практически на 1 моль соли меди(I) берут 2–3,5 моль цианида натрия.

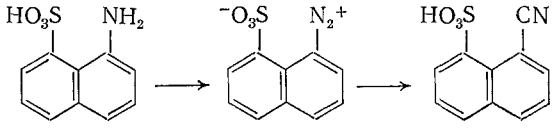
$$2NaCN + CuCl \longrightarrow Na[Cu(CN)_2] + NaCl \qquad (37)$$

Реакция протекает обычно при температуре < 100 °C. Перед смешением с раствором цианидов раствор соли диазония должен быть нейтрализован во избежание выделения циановодорода, являющегося чрезвычайно токсичным соединением. Обычно используют эквимольное количество комплекса цианида. Так как хлорид меди не расходуется в ходе этой реакции, то реакционную массу можно использовать повторно, добавляя цианид натрия. После окончания реакции для обезвреживания сточных вод их обрабатывают полисульфидами Na_2S_x. При этом цианиды превращаются в безвредные тиоцианаты (например, NaSCN), а медь осаждается в виде сульфида CuS.

Описанное замещение диазогруппы цианогруппой широко используют для получения *о*-цианофенилтиогликолевых кислот, например *S*-(2-циано-5-этоксифенил)тиогликолевой кислоты (6), используемых в производстве тиоиндигоидных красителей, а также 8-цианонафталин-1-сульфокислоты (схема 38), используемой для синтеза кубовых красителей.



(6)



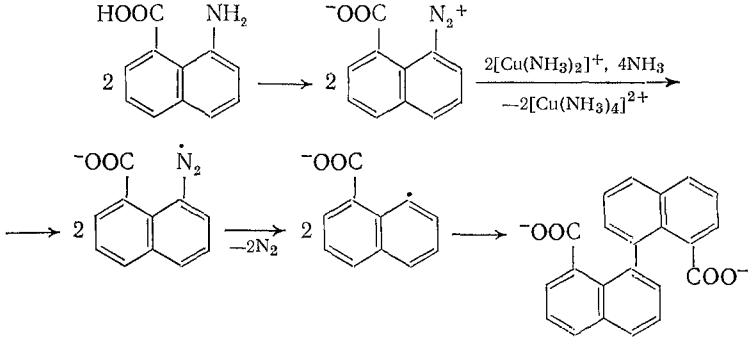
(38)

Замещение диазогруппы арильным остатком. При обработке диазосоединения некоторыми восстановителями происходит отщепление молекулы азота с возникновением связи C—C между двумя остатками ароматического соединения и образованием симметричных биарилов (уравнение 39).

$$2ArN_2^+ X^- \xrightarrow{2H} Ar{-}Ar + 2N_2 + 2HX \qquad (39)$$

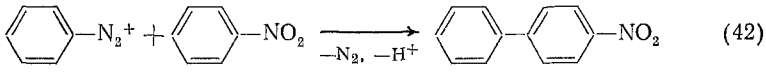
На практике в качестве восстановителя используют аммиачный раствор оксида меди(I) (из расчета 1 моль Cu_2O на 1 моль ArN_2X) при обычной температуре или сульфат меди(I) в аммиаке $[Cu(NH_3)_2]_2SO_4$. Таким образом получают технически важную 1,1′-бинафтил-8,8′-дикарбоновую кислоту (схема 40) — исходное вещество для синтеза кубового красителя. Замещение диазогруппы арильным остатком происходит как радикальный процесс с переносом электрона.

С помощью диазосоединения можно ввести в ароматическое кольцо другой арильный остаток, что позволяет получать несимметричные биарилы (уравнение 41). Для проведения этой реакции целесообразно применять диазосоединения в виде двойных солей с ароматическими сульфокислотами или хлоридом цинка. При наличии заместителей в молекуле Ar'H арильный остаток вступает в *пара*-положение (преимущественно) или *орто*-положение к заместителю. Реакция протекает по радикальному механизму. С помощью этой реакции можно получать замещенные бифенилы, арилнафталины и т. д. Например, при взаимодействии диазобензола с нитробензолом образуется 4-нитробифенил (уравнение 42).



(40)

$$ArN_2X + Ar'H \longrightarrow Ar{-}Ar' + N_2 + HX \qquad (41)$$



(42)

Замещение диазогруппы серусодержащими группировками. При действии на ароматическое диазосоединение *О*-этилдитиокарбоната (ксантогената) щелочного металла с последующим омылением продукта реакции нагреванием со спиртовым раствором щелочи диазогруппу можно заместить меркаптогруппой SH (схема 43). *О*-Этилдитиокарбонат натрия легко получается при действии этоксида натрия на сероуглерод (уравнение 44).

$$ArN_2X + NaS{-}\underset{\underset{S}{\|}}{C}{-}OC_2H_5 \xrightarrow[-N_2]{} ArS{-}\underset{\underset{S}{\|}}{C}{-}OC_2H_5 \xrightarrow{NaOH}$$

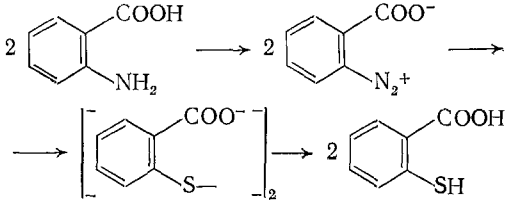
$$\longrightarrow ArSNa \longrightarrow ArSH \qquad (43)$$

$$C_2H_5ONa + S{=}C{=}S \longrightarrow C_2H_5O{-}CSSNa \qquad (44)$$

На практике тиофенолы получают более простым и дешевым способом — взаимодействием ароматического диазосоединения с дисульфидом натрия (схема 45). Этот способ применяют для получения из антраниловой кислоты *о*-меркаптобензойной (тиосалициловой) кислоты (схема 46), являющейся исходным продуктом для производства тиоиндигоидных красителей.

Диазосоединение, полученное из антраниловой кислоты, гладко реагирует с дисульфидом натрия. Однако при использовании диазосоединений, полученных из ароматических аминов, которые не содержат карбоксильную или сульфогруппу (например, *о*-нитроанилин, *м*-хлоранилин, 2-амино-4-хлортолуол) реакция протекает со взрывом.

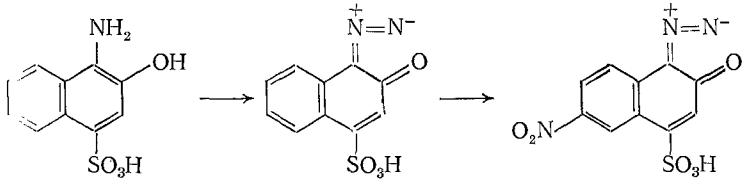
$$ArN_2X \xrightarrow{Na_2S_2} ArN{=}N{-}S{-}S{-}N{=}NAr \xrightarrow[-2N_2]{} ArSSAr \xrightarrow{2H} 2ArSH \quad (45)$$



(46)

Электрофильное замещение в ароматических диазосоединениях. Несмотря на чрезвычайно высокую реакционную способность и малую устойчивость в определенных условиях некоторые диазосоединения могут вступать в реакции электрофильного замещения.

В промышленности нитрованием меланжем в олеуме диазосоединения, образующегося при диазотировании 4-амино-3-гидроксинафталин-1-сульфокислоты, получают соответствующее нитрозамещенное (схема 47) — важный продукт для синтеза черных хромовых красителей. Аналогично, при хлорировании в среде хлорсульфоновой кислоты при комнатной температуре образуется хлорзамещенное.



(47)

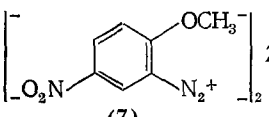
10.1. СТОЙКИЕ ФОРМЫ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

Как уже отмечалось, диазосоединения обладают большой реакционной способностью и не могут сохраняться в течение длительного времени. Однако для нужд текстильной промышленности (при использовании диазосоединений для холодного крашения), для изготовления диазотипных материалов требуются диазосоединения в стойких формах.

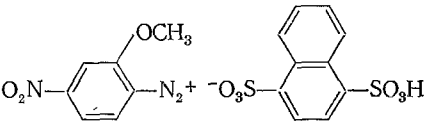
Стойкие формы диазосоединений могут быть активными и пассивными. Активные стойкие диазосоединения (диазоли) представляют собой двойные соли диазония и соли металла или соли диазония с различными анионами.

Наиболее распространенными диазолями являются двойные соли диазония и хлоридов или сульфатов металла. Для получения таких диазолей ароматический амин диазотируют в возможно более концентрированном растворе. В профильтрованный от загрязнений диазораствор добавляют избыток хлорида цинка, а также хлорид натрия. Образуется двойная соль $(ArN_2Cl)_2 \cdot ZnCl_2$, которую отфильтровывают, смешивают с сухим сульфатом натрия (наполнитель) и сушат в вакууме при температуре не выше 50 °С. Так получают, например, Диазоль алый К (**7**).

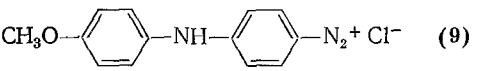
Большое значение имеют диазоли, представляющие собой соли диазония, в которых анионом является анион ароматической сульфокислоты, например нафталин-1,5-дисульфокислоты; к ним относится, например, Диазоль розовый О (**8**). В некоторых случаях достаточно устойчивыми оказываются хлориды и сульфаты диазония, например Диазоль синий О (**9**). Иногда диазоли могут быть получены в виде солей с HBF_4 (фторборатов).



(**7**)



(**8**)



(**9**)

При растворении в воде диазоли способны вступать в реакцию азосочетания с образованием азокрасителей.

К пассивным формам стойких диазосоединений относятся диазоаминосоединения (диазамины) (**10**), диазотаты (**11**), диазосульфонаты (**12**).

$ArN{=}N{-}NHAr'$ (**10**) $\quad ArN{=}NONa$ (**11**) $\quad ArN{=}NSO_3Na$ (**12**)

10.4. КОНТРОЛЬ В ПРОЦЕССЕ ДИАЗОТИРОВАНИЯ И АНАЛИЗ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

Образование диазосоединения определяется качественно по появлению окрашивания при взаимодействии полученного раствора диазосоединения на фильтровальной бумаге с какой-нибудь азосоставляющей (Р-соль, Аш-кислота, И-кислота и др.). Количественно содержание диазосоединения определяют титрованием пробы раствором азосоставляющей, чаще всего Р-соли. Содержание диазосоединения может быть определено также разложением его в водном растворе и определении количества выделяющегося при этом азота.

10.5. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯМИ

При проведении реакции диазотирования используют и получают ряд токсичных, горючих и взрывоопасных веществ. Токсичными соединениями являются ароматические амины (см. разд. 6.9), нитрит натрия, а также оксиды азота, образующиеся в процессе диазотирования. Некоторые амины, например бензидин, 3,3′-дихлорбензидин, β-нафтиламин, обладают канцерогенной активностью. При работе с этими веществами следует исключить возможность попадания их на тело и одежду, а также в атмосферу производственных помещений. Для транспортировки их необходимо использовать трубопроводы, в крайнем случае контейнеры, загрузка и выгрузка должны быть механизированы, должны быть обеспечены хорошая приточно-вытяжная вентиляция, поддержание чистоты на рабочих местах.

При нарушении режима диазотирования (значительное повышение температуры, быстрое прибавление нитрита натрия) происходит бурное выделение токсичных оксидов азота.

Диазосоединения в сухом виде чрезвычайно взрывчаты. Причиной взрыва могут быть нагревание, удар, электрический разряд. С учетом этого следует полностью исключить возможность попадания растворов, суспензий, паст диазосоединений в места, где они могут подвергаться высушиванию. Стойкие формы диазосоединений могут взорваться при повышенной температуре, поэтому при работе с ними и их хранении следует избегать перегревания.

При проведении реакции замещения диазогруппы атомом водорода, осуществляемой нагреванием диазосоединения со спиртом, возможно возгорание спирта, а также образование взрывоопасной смеси выделяющегося ацетальдегида с воздухом. При замещении диазогруппы цианогруппой используют высокотоксичные цианиды. При этом следует строго выполнять все правила и инструкции работы с цианидами. Сточные воды этих производств обезвреживают обработкой полисульфидами натрия, при этом цианиды превращаются в безвредные тиоцианаты.

ГЛАВА 11

АРАМИНИРОВАНИЕ

В результате реакции араминирования образуются вторичные ароматические амины ArNHAr′ (уравнение 1). Вторичные ароматические амины могут быть получены взаимодействием двух первичных ароматических аминов, ароматического гидроксисоединения с первичным ароматическим амином или взаимодей-

ствием арилгалогенидов с первичными ароматическими аминами (замещение атома галогена ариламиногруппой; см. разд. 8.1).

$$Ar—Y + H_2N—Ar' \longrightarrow Ar—NH—Ar' + HY \quad (1)$$

$$Y = NH_2,\ OH,\ Cl; \qquad Ar' = C_6H_5,\ n\text{-}CH_3C_6H_4,\ 1\text{-}C_{10}H_7$$

Реакцию ариминирования можно было бы рассматривать как замещение атома водорода в аминогруппе ароматического амина $Ar'NH_2$ арильным остатком. Однако арильный остаток этого амина обычно имеет более простое строение, чем арильный остаток в исходном соединении ArY, поэтому говорят об ариминировании аминов, ариминировании гидроксисоединений.

11.1. АРАМИНИРОВАНИЕ АМИНОВ

При ариминировании аминов чаще всего используют два различных первичных ароматических амина (уравнение 2). В этом случае обычно более низкокипящий амин (анилин, *п*-толуидин) применяется в избытке (в двух — трехкратном, а иногда и более). В реакционную массу вводят кислые агенты [хлороводородную кислоту, хлорид фосфора(III), аренсульфокислоту] в количестве от каталитического до эквимольного. Роль кислотной добавки заключается, очевидно, в образовании ариламмониевого катиона, который легче вступает в реакцию нуклеофильного замещения со свободным ароматическим амином (уравнение 3) вследствие понижения электронной плотности у атома углерода, связанного с атомом азота в ариламмониевом катионе.

$$ArNH_2 + Ar'NH_2 \longrightarrow Ar—NH—Ar' + NH_3 \quad (2)$$

$$\overset{+}{Ar}NH_3 + H_2NAr' \longrightarrow Ar—NH—Ar' + \overset{+}{N}H_4 \quad (3)$$

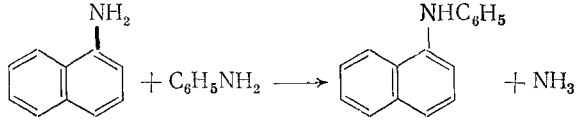
Эту реакцию используют для промышленного получения дифениламина (уравнение 4). По одному из способов дифениламин получают при нагревании эквимольных количеств анилина и его гидрохлорида (анилиновой соли) в автоклаве (240—270 °С и 0,5—0,9 МПа). Непрореагировавший анилин отгоняют из реакционной массы, а последнюю промывают последовательно хлороводородной кислотой, водой и щелочью. Продукт реакции перегоняют в вакууме.

$$C_6H_5NH_3Cl + C_6H_5NH_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2NH + NH_4Cl \quad (4)$$

Известен другой способ получения дифениламина, по которому анилин нагревают продолжительное время в автоклаве при 300—325 °С и давлении 1,0—1,1 МПа в присутствии 0,3% PCl_3. В ходе реакции выделяется аммиак, который выводится из автоклава через специальный вентиль. В настоящее время разработан способ получения дифениламина в газовой фазе при атмосферном давлении. Пары анилина пропускают при

температуре выше 400 °С над катализатором, состоящим из оксида алюминия с добавками ряда металлов. Выход дифениламина по этому способу почти количественный, считая на анилин, вступивший в реакцию, однако степень конверсии составляет лишь 20—35%.

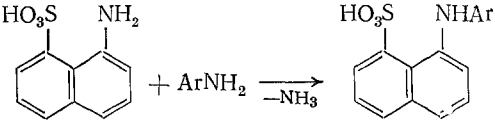
При взаимодействии анилина с α-нафтиламином в присутствии сульфаниловой кислоты получают 1-фениламинонафталин (нафтам-1, неозон А) (уравнение 5). В реакторе анилин, расплавленный α-нафтиламин и сульфаниловую кислоту нагревают до 180 °С. При этом отгоняется вода, содержащаяся в исходном сырье. Основная реакция протекает при 190—220 °С. Избыточное количество анилина отгоняется и температуру поднимают до 240 °С. Выделяющийся аммиак поглощают водой в специальных скрубберах. Плав 1-фениламинонафталина направляют на разгонку в вакууме и кристаллизацию (чешуирование). Неозон А применяют в качестве стабилизатора синтетических каучуков, резин и полиэтилена, а также смазочных масел.



(5)

Араминирование аминонафталинсульфокислот. Значительный практический интерес представляет получение вторичных ароматических аминов взаимодействием аминонафталинсульфокислот с первичными ароматическими аминами (анилином, *п*-толуидином).

Араминирование аминонафталинсульфокислот проводят в аппаратах с обратным холодильником при атмосферном давлении при температуре кипения амина, который используют в избытке. Указанный способ применяют для получения 8-фениламинонафталин-1-сульфокислоты (*N*-фениламиноперикислоты) и 8-(*п*-толиламино)нафталин-1-сульфокислоты [*N*-(*п*-толил)аминоперикислоты] (уравнение 6).



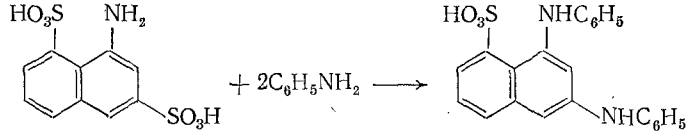
(6)

Ar = C_6H_5, $C_6H_4CH_3$-*п*

N-Арилирование 8-аминонафталин-1-сульфокислоты может быть осуществлено нагреванием ее с соответствующим амином в отсутствие минеральной кислоты (роль кислотной добавки выполняет сульфогруппа в молекуле аминоперикислоты). Однако чаще реакцию проводят с добавлением гидрохлорида или сульфата соответствующего амина, что позволяет вести процесс при несколько более низкой температуре (до 150 °С) и повысить выход целевого продукта. После окончания реакции к реакцион-

ной массе добавляют карбонат натрия и с паром отгоняют непрореагировавший первичный амин. Избыток амина может быть также удален из реакционной массы экстракцией бензолом после предварительной обработки массы аммиаком; иногда большую часть амина отгоняют в вакууме, а остаток отгоняют с паром. После удаления избытка амина продукт реакции выделяют подкислением. Для очистки *N*-фенил- и *N*-(*n*-толил)перикислот от продуктов окисления амина их переводят в магниевые, кальциевые или аммониевые соли.

При нагревании с первичными ароматическими аминами аминонафталинсульфокислот, сульфогруппа которых находится в *мета*-положении к аминогруппе, наблюдается не только арилирование аминогруппы, но и замещение сульфогруппы ариламиногруппой. Так, при нагревании 8-аминонафталин-1,6-дисульфокислоты с анилином образуется 6,8-ди(фениламино)нафталин-1-сульфокислота (дифенил-ε-кислота) (уравнение 7).



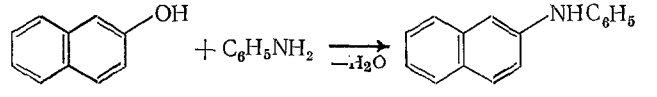
(7)

11.2. АРАМИНИРОВАНИЕ ГИДРОКСИСОЕДИНЕНИЙ

Вторичные ароматические амины могут быть получены взаимодействием ароматического гидроксисоединения с амином (уравнение 8). Этот метод применяют в том случае, когда гидроксисоединение (например, β-нафтол) более доступно, чем соответствующий ароматический амин.

$$Ar—OH + H_2N—Ar' \longrightarrow Ar—NH—Ar' + H_2O \qquad (8)$$

Так, взаимодействием β-нафтола с анилином получают 2-фениламинонафталин (нафтам-2, неозон Д) (уравнение 9).

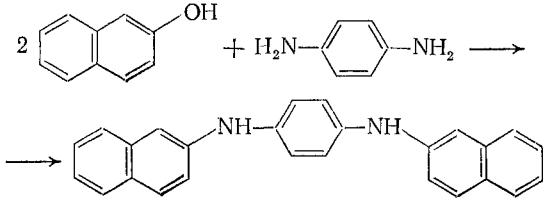


(9)

В промышленности этот процесс проводят при атмосферном давлении в присутствии бензолсульфокислоты. К анилину, нагретому до 145—150 °С, прибавляют расплавленный β-нафтол; смесь направляют в реактор, в который предварительно загружают бензолсульфокислоту. Реакционную массу нагревают до 240—250 °С. В ходе реакции выделяется вода, которая отгоняется с анилином. Смесь паров анилина и воды через дефлегматор поступают в конденсатор, а затем в сепаратор, где анилин отделяется от воды. После окончания реакции добавлением щелочи нейтрализуют катализатор и полностью отгоняют оставшийся анилин. Расплавленный неозон Д подают на кристаллизацию («чешуирование») в барабанном кристаллизаторе, охлаждаемом водой.

Неозон Д — широко распространенный стабилизатор синтетических каучуков, резин, термостабилизатор полиэтилена, полиизобутилена, а также смазочных масел.

Аналогично, взаимодействием β-нафтола с *п*-фенилендиамином при 220—300 °С получают *N*,*N*′-ди-(нафтил-2)-*п*-фенилендиамин (диафен НН) (уравнение 10).

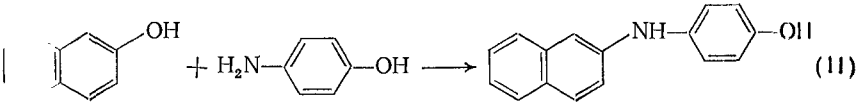


(10)

11.3. АРАМИНИРОВАНИЕ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ СЕРНИСТОЙ КИСЛОТЫ

Взаимодействие с ароматическими аминами как гидрокси-, так и аминосоединений может быть осуществлено в присутствии солей сернистой кислоты (сульфитный метод ариминирования). Это позволяет вести реакцию при относительно невысоких температурах (100—135 °С) и при атмосферном или несколько повышенном давлении.

Таким путем получают 2-(4-гидроксифениламино)нафталин (*п* оксинеозон, нафтам О) (уравнение 11). В реактор загружают растворы сульфита и гидросульфита натрия, а затем β-нафтол и *п*-аминофенол и нагревают при 130—135 °С и 0,25—0,30 МПа. После окончания реакции верхний слой, представляющий собой расплавленный 2-(4-гидроксифениламино)нафталин отделяют, промывают водой, обезвоживают и подают на кристаллизацию.

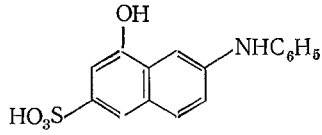


(11)

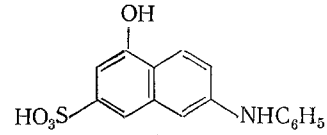
Ариминирование в присутствии солей сернистой кислоты имеет ограниченное применение. Оно дает хорошие результаты при получении замещенных 2-ариламинонафталинов. Однако в 1-гидроксинафталинсульфокислотах гидроксигруппа не замещается ариламиногруппой.

При реакциях гидрокси- и аминонафталинсульфокислот (см. также раздел 9.1.2 и 9.2) сульфогруппа, находящаяся в *мета*-положении к гидрокси- или аминогруппе, препятствует их замещению ариламиногруппой. Это позволяет, например, нагреванием 6-амино-4-гидроксинафталин-2-сульфокислоты (Гамма-кислоты) с анилином в присутствии сульфита и гидросульфита натрия заместить фениламиногруппой только аминогруппу с образованием 6-фениламино-4-гидроксинафталин-2-сульфокислоты (*N*-фенил-Гамма-кислоты) (**1**). Аналогично, из 7-амино-4-

гидроксинафталин-2-сульфокислоты (И-кислоты) получают 7-фениламино-4-гидроксинафталин-2-сульфокислоту (фенил-И-кислоту) (2).

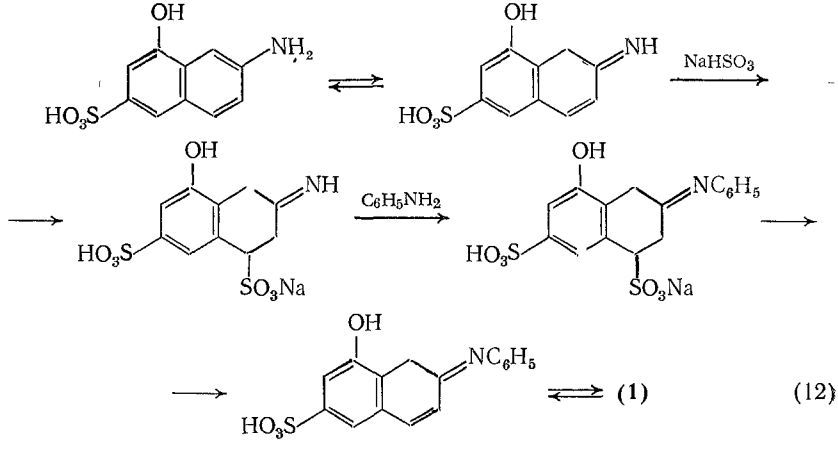


(1)



(2)

Ариминирование в присутствии солей сернистой кислоты (схема 12) протекает аналогично рассмотренным ранее реакциям в присутствии гидросульфита натрия (см. разд. 9.1.2). 6-Амино-4-гидроксинафталин-2-сульфокислота реагирует в таутомерной хининиминной форме. Мезомерное влияние иминогруппы способствует присоединению молекулы гидросульфита натрия по двойной связи между атомами С-7 и С-8, причем сульфогруппа присоединяется к атому С-8, имеющему пониженную электронную плотность. Продукт присоединения молекулы гидросульфита натрия взаимодействует с анилином с образованием фениламинопроизводного. После гидролитического отщепления сульфогруппы от С-8 образуется *N*-фенил-Гамма-кислота (1), также существующая в двух таутомерных формах хининиминной и аминной.

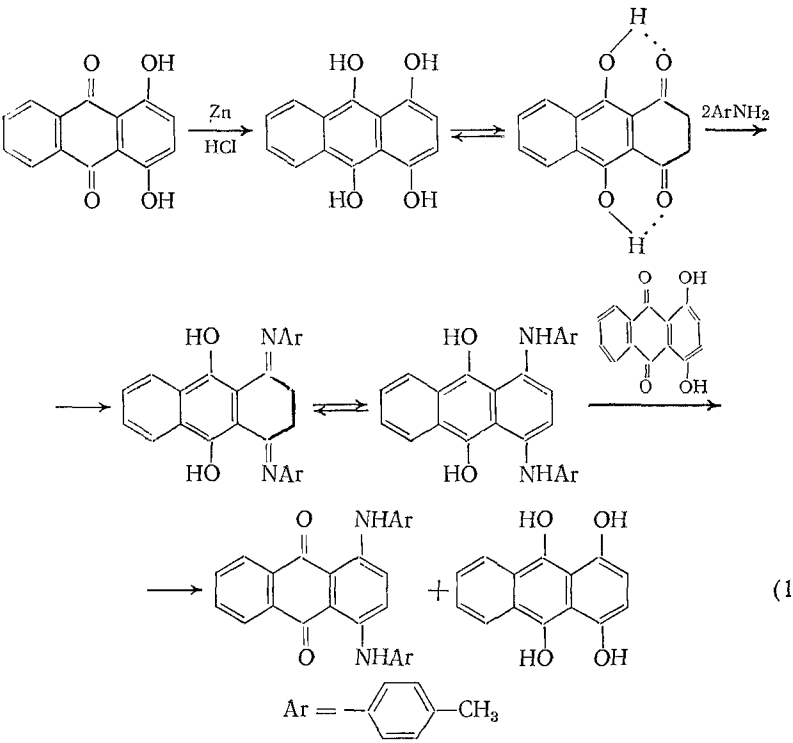


(12)

11.4. АРАМИНИРОВАНИЕ В РЯДУ АНТРАХИНОНА

Реакция ариминирования имеет важное значение для получения ариламиноантрахиноновых красителей. В качестве исходного соединения широко используется 1,4-дигидроксиантрахинон (хинизарин), который более доступен, чем 1,4-диаминоантрахинон. Взаимодействие 1,4-дигидроксиантрахинона с *п*-толуидином приводит к 1,4-бис(*п*-толиламино)антрахинону (схема 13).

В реакцию ариминирования с ароматическими аминами легче вступают лейкосоединения гидроксиантрахинонов. Лейкосоединение 1,4-дигидроксиантрахинона существует и реагирует в более стабильной (за счет образования внутримолекулярных водородных связей) таутомерной форме 9,10-дигидрокси-2,3-ди-



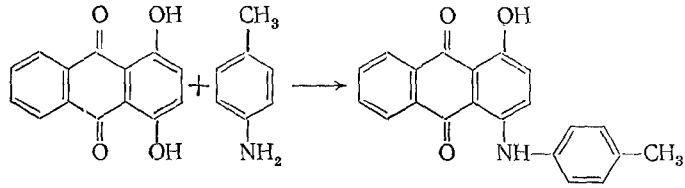
(13)

гидро-1,4-антрахинона. Лейкосоединение образуется при введении в реакционную массу восстановителя, обычно цинковой пыли в хлороводородной кислоте. Количество вводимого восстановителя составляет менее 0,5 моль на 1 моль хинизарина. Остальное количество хинизарина восстанавливается за счет образующегося лейкосоединения диариламиноантрахинона, которое при этом окисляется до 1,4-диариламиноантрахинона.

Реакцию ариминирования ведут с большим избытком ароматического амина (>10 моль на 1 моль хинизарина) в присутствии борной кислоты при 100 °С. При добавлении борной кислоты, по-видимому, образуются бораты лейкосоединения, которые более реакционноспособны, чем лейкосоединение.

Лейкосоединение хинизарина, образующееся при восстановлении, взаимодействует с *п*-толуидином. Образовавшееся при этом лейкосоединение 1,4-ди(*п*-толиламино)антрахинона окисляется под действием исходного хинизарина в 1,4-ди(*п*-толиламино)антрахинон.

Меняя условия проведения реакции, в хинизарине можно заместить ариламиногруппой только одну гидроксигруппу. Для этого смесь хинизарина, хлороводородной кислоты и цинковой пыли нагревают с *п*-толуидином и борной кислотой в кипящем этаноле (схема 14). В этом случае получают 1-гидрокси-4-(*п*-толиламино)антрахинон.



(14)

11.5. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ПРОЦЕССОВ АРАМИНИРОВАНИЯ

Процессы ариминирования в технологии промежуточных продуктов находят ограниченное применение, тем не менее с точки зрения техники безопасности они требуют большого внимания, принятия необходимых мер предосторожности. Это связано с использованием в качестве реагентов (а также и растворителей) первичных ароматических аминов (анилин, *п*-толуидин, α-нафтиламин и др.), являющихся очень токсичными соединениями (см. разд. 6.8). Следует отметить, что образующиеся в реакции вторичные ароматические амины [дифениламин, неозон Д, неозон А, 2-(4-гидроксифениламино)нафталин] также токсичны. В реакциях ариминирования, протекающих в присутствии солей сернистой кислоты, при нарушениях ведения процесса (например, при попадании кислоты) может выделяться токсичный диоксид серы SO_2.

Во избежание возможных аварий и отравлений необходимо точно соблюдать технологический регламент и инструкции по технике безопасности, обеспечивать нормальную, бесперебойную работу вентиляционных установок, чтобы содержание паров аминов и других вредных веществ в производственных помещениях не превышало установленных норм.

ГЛАВА 12

АЛКИЛИРОВАНИЕ

Алкилирование — это реакция замещения атома водорода алкильным остатком. В зависимости от того, замещается ли атом водорода в амино-, гидрокси- или меркаптогруппах ароматических соединений или атом водорода в ароматическом кольце, различают *N*-алкилирование, *O*-алкилирование, *S*-алкилирование и *C*-алкилирование.

В данной главе рассмотрено алкилирование ароматических аминов (*N*-алкилирование), ароматических гидроксисоединений (*O*-алкилирование) и ароматических тиолов (*S*-алкилирование).

12.1. *N*-АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

Алкилирование ароматических аминов приводит к жирноароматическим аминам. Так, из первичных ароматических аминов при алкилировании могут быть получены имеющие важное значение вторичные и третичные жирноароматические амины (схема 1). В качестве алкилирующих агентов RX используют алифатические спирты, алкилгалогениды, простые эфиры, эфиры серной кислоты, эфиры ароматических сульфокислот, алкиленоксиды (например, этиленоксид).

$$ArNH_2 \xrightarrow[-HX]{RX} ArNHR \xrightarrow[-HX]{RX} ArNR_2 \qquad (1)$$

$R = CH_3$, C_2H_5, C_4H_9, CH_2COOH, $CH_2C_6H_5$, C_2H_4OH, $C_2H_4SO_3H$ и др.;

$X = OH$, Cl, Br, OAlk, RSO_4, O_3SAr, $HC(O)CH_2$

Алкилирование спиртами. Алкилирование ароматических аминов спиртами проводят обычно с добавлением небольших количеств кислых агентов [минеральная кислота, хлорид фосфора(III)] при 200 °С в автоклавах под давлением (до 3 МПа и выше). Обычно используют метиловый и этиловый спирты, реже бутиловый и высшие спирты; в качестве минеральной кислоты применяют хлороводородную и серную кислоты (0,05—0,3 моль на 1 моль амина). Так как введение в реакционную массу воды не желательно, то вместо хлороводородной кислоты применяют гидрохлориды соответствующих ароматических аминов.

Под действием кислоты происходит протонирование спирта, например метилового, с образованием метоксониевого иона, который далее диссоциирует с образованием метил-катиона, проявляющего электрофильные свойства и способного атаковать атом азота аминогруппы (уравнения 2, 3).

$$CH_3OH + H^+ \rightleftharpoons \overset{+}{C}H_3OH_2 \rightleftharpoons {}^+CH_3 + H_2O \qquad (2)$$

$$ArNH_2 + {}^+CH_3 \rightleftharpoons Ar\overset{+}{N}H_2CH_3 \rightleftharpoons ArNHCH_3 + H^+ \qquad (3)$$

Первоначально образующийся вторичный амин подвергается действию метил-катиона с образованием третичного амина, который также атакуется метил-катионом с образованием катиона четвертичной аммониевой соли (схема 4).

$$ArNHCH_3 + {}^+CH_3 \rightleftharpoons Ar\overset{+}{N}H(CH_3)_2 \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} ArN(CH_3)_2 \overset{+CH_3}{\rightleftharpoons} Ar\overset{+}{N}(CH_3)_3 \qquad (4)$$

Реакцию алкилирования трудно остановить на какой-то определенной стадии. Изменяя количество исходного спирта, можно сдвинуть реакцию в сторону образования вторичного или третичного амина. Так, для получения *N,N*-диметиланилина (уравнение 5) применяют 3—4 моль метилового спирта на 1 моль анилина и добавляют 0,1—2 моль серной кислоты; реакцию ведут при 205—215 °С и давлении 3 МПа. В этих условиях образуется также соль четвертичного аммониевого основания и в незначительном количестве *N*-метиланилин (монометиланилин).

$$C_6H_5NH_2 + 2CH_3OH \longrightarrow C_6H_5N(CH_3)_2 + 2H_2O \qquad (5)$$

Для превращения образовавшейся соли четвертичного аммониевого основания в целевой продукт — *N,N*-диметиланилин — после окончания алкилирования содержимое автоклава обрабатывают щелочью и нагревают при 130—170 °С. *N,N*-Диметиланилин при этом не претерпевает изменений, а соль четвертичного аммониевого основания превращается в *N,N*-диметиланилин (уравнение 6). Продукт реакции отделяют от водного слоя и очищают перегонкой.

$$C_6H_5\overset{+}{N}(CH_3)_3 + {}^-OH \longrightarrow C_6H_5N(CH_3)_2 + CH_3OH \qquad (6)$$

Изучение кинетики алкилирования ароматических аминов спиртами показало, что реакция обратима. Значение константы равновесия, например, при метилировании анилина и *N*-метиланилина при 200 °С очень велико (>200), поэтому в этих условиях реакция протекает практически до конца — до образования *N,N*-диметиланилина. При этилировании анилина получить *N,N*-диэтиланилин, свободный от *N*-этиланилина, практически не удается, в то же время легко образуются смеси со значительным содержанием *N*-этиланилина. Это объясняется тем, что константы равновесия при этилировании анилина и особенно *N*-этиланилина значительно меньше, чем при метилировании, и равны соответственно 30 и 2,7. Равновесная смесь, получаемая при алкилировании анилина при 200 °С этиловым спиртом (3 моль на 1 моль анилина), содержит около 1% анилина, 29% *N*-этиланилина и 60% *N,N*-диэтиланилина.

При уменьшении количества спирта и увеличении продолжительности реакции повышается выход моноалкиланилина. Иногда алкилирование анилина ведут, используя около 2 моль спирта на 1 моль анилина, до исчезновения в реакционной массе анилина. В ряде случаев количество применяемого спирта составляет менее 1 моль; при этом реакционная масса содержит анилин и моноалкиланилин и не содержит третичный амин.

Для получения *N,N*-диэтиланилина процесс ведут при 180—200 °С и давлении около 3 МПа. В качестве кислотного агента обычно вводят гидрохлорид анилина.

Разработан непрерывный метод алкилирования анилина этиловым спиртом в присутствии PCl_3. Смесь анилина, этило-

ного спирта и PCl_3 (0,9%) подают под давлением 7—10 МПа в систему из трех автоклавов. Процесс ведут так, чтобы температура в первом автоклаве поддерживалась 200 °С, а в третьем автоклаве 280—290 °С; время пребывания реакционной массы в каждом из автоклавов составляет 1 ч. Образующаяся смесь содержит 20% анилина, 65% *N*-этиланилина и 15% *N*,*N*-диэтиланилина. *N*,*N*-Диэтиланилин возвращают в процесс (вместо этилового спирта) и при его взаимодействии с анилином в результате диспропорционирования получается *N*-этиланилин (уравнение 7).

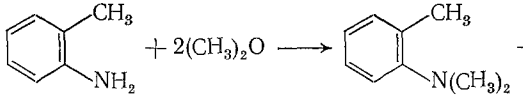
$$C_6H_5N(C_2H_5)_2 + C_6H_5NH_2 \longrightarrow 2C_6H_5NHC_2H_5 \qquad (7)$$

Алкилирование ароматических аминов спиртами может быть осуществлено в паровой фазе, как гетерогенно-каталитический процесс. В качестве катализаторов используют обычно Al_2O_3, а также его смеси с ThO_2, TiO_2, ZrO_2. Пары амина и спирта пропускают над катализатором при 300—400 °С. Следует отметить, что при парофазном алкилировании ароматических аминов спиртами возможно *С*-алкилирование — вступление алкильной группы в ароматическое кольцо.

Алкилирование простыми эфирами. В качестве алкилирующего агента при алкилировании ароматических аминов может быть использован, например, диметиловый эфир CH_3OCH_3, побочно образующийся в производстве метилового спирта. Процесс осуществляется в паровой фазе, как гетерогенно-каталитический. В испарителе пары анилина смешиваются с парами диметилового эфира; смесь паров поступает в контактный аппарат трубчатого типа, в который загружен катализатор (активный оксид алюминия); процесс ведут при 230—295 °С. Из контактного аппарата выходит смесь аминов, содержащая 94—96% *N*,*N*-диметиланилина и метиловый спирт (уравнение 8). После отделения метилового спирта смесь аминов с диметиловым эфиром поступает во второй контактный аппарат. В результате двухкратного контактирования получают *N*,*N*-диметиланилин (99,5—99,6%).

$$C_6H_5NH_2 + 2(CH_3)_2O \longrightarrow C_6H_5N(CH_3)_2 + 2CH_3OH \qquad (8)$$

Аналогично ведут метилирование *о*-толуидина с образованием *N*,*N*-диметил-*о*-толуидина (уравнение 9).



(9)

Алкилирование алкилгалогенидами. Алкилгалогениды применяют для алкилирования ароматических аминов (уравнение 10) в тех случаях, когда последние не могут быть проал-

$$ArNH_2 + RX \longrightarrow ArNHR + HX \qquad (10)$$
$$X = Cl,\ Br$$

килированы спиртами или когда алкилгалогениды более доступны, чем соответствующие спирты.

Для связывания выделяющегося галогеноводорода берут избыток амина или добавляют в реакционную массу вещества основного характера (гидроксид натрия, карбонат натрия или кальция, гидроксид кальция и др.). При использовании низкокипящих алкилгалогенидов (например, метилхлорида, этилхлорида) реакцию проводят под давлением в автоклавах. Если применяют алкилгалогениды с т. кип. $>100\,^{\circ}C$ (например, бензилхлорид, монохлоруксусную кислоту), то реакцию ведут при атмосферном давлении, в аппаратах, снабженных обратными холодильниками.

В качестве алкилгалогенидов обычно используют более дешевые и доступные алкилхлориды. Так, действием этилхлорида на анилин при 190—200 °C может быть получен в основном *N*,*N*-диэтиланилин. Дополнительная обработка этилбромидом позволяет получать *N*,*N*-диэтиланилин, практически свободный от примеси *N*-этиланилина.

С помощью бензилхлорида в аминогруппу вводят бензильный остаток $C_6H_5CH_2$. Так, при действии 1 моль бензилхлорида на 2 моль анилина при 140 °C получают *N*-бензиланилин (уравнение 11). Алкилирование бензилхлоридом позволяет получать несимметричные третичные жирноароматические амины. Например, при взаимодействии *N*-этиланилина с бензилхлоридом образуется *N*-бензил-*N*-этиланилин (уравнение 12), применяющийся в синтезе трифенилметановых красителей. Для связывания хлороводорода в этом случае в реакционную массу добавляют щелочные агенты (карбонат натрия или кальция, гидроксид кальция).

$$2C_6H_5NH_2 + C_6H_5CH_2Cl \longrightarrow C_6H_5NHCH_2C_6H_5 + C_6H_5NH_3Cl \qquad (11)$$

$$C_6H_5NHC_2H_5 + C_6H_5CH_2Cl \longleftarrow C_6H_5\overset{C_2H_5}{\overset{|}{N}}CH_2C_6H_5 + HCl \qquad (12)$$

Бензилхлорид удобно применять для алкилирования *N*-этиланилина, находящегося в смеси с *N*,*N*-диэтиланилином. Образующуюся при этом смесь *N*,*N*-диэтиланилина и *N*-бензил-*N*-этиланилина разделить легче, чем смесь исходных вторичного и третичного аминов, так как разница в температурах кипения образующихся третичных аминов значительно больше.

При алкилировании сульфаниловой кислоты бензилхлоридом в водном растворе щелочи при 80 °C получают смесь *N*-бензил- и *N*,*N*-дибензилсульфанилатов натрия и исходного сульфанилата натрия. Эту смесь («солюционная соль») используют при крашении и печати кубовыми красителями в текстильной промышленности.

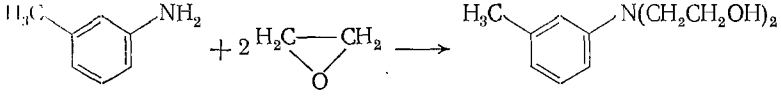
Действием монохлоруксусной кислоты вводят карбоксиметильную группу CH_2COOH.

Важное значение имеет получение *N*-фениламиноуксусной кислоты (фенилглицина). При действии монохлоруксусной кислоты на анилин в присутствии гидроксида железа(II) образуется плохо растворимая железная соль *N*-фениламиноуксусной кислоты (уравнение 13), которая выпадает в осадок. Гидроксид железа(II) связывает также и выделяющийся хлороводород. Выпадение в осадок железной соли *N*-фениламиноуксусной кислоты препятствует введению второй карбоксиметильной группы. Железную соль *N*-фениламиноуксусной кислоты отфильтровывают и обрабатывают КОН. Образующуюся при этом калиевую соль *N*-фениламиноуксусной кислоты фильтруют для отделения гидроксида железа(II) и упаривают. Ее используют в производстве Индиго; гидроксид железа(II) возвращают в процесс.

$$2C_6H_5NH_2 + 2ClCH_2COOH \xrightarrow[-Fe/Cl_2,\ -4H_2O]{2Fe(OH)_2} \longrightarrow (C_6H_5NHCH_2COO)_2Fe \xrightarrow[-Fe(OH)_2]{2KOH} 2C_6H_5NHCH_2COOK \qquad (13)$$

Введение в аминогруппу гидроксиэтильной группы CH_2CH_2OH может быть осуществлено действием на ароматический амин водного раствора этиленхлоргидрина (уравнение 14) или этиленоксида. При использовании этиленоксида в основном образуется третичный амин. Так, взаимодействие *м*-толуидина с этиленоксидом приводит к *N,N*-ди(гидроксиэтил)-*м*-толуидину (уравнение 15).

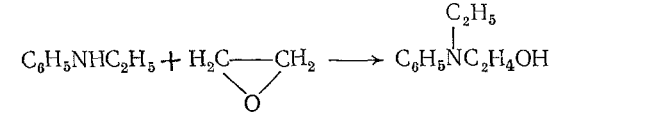
$$C_6H_5NH_2 + ClCH_2CH_2OH \longrightarrow C_6H_5NHCH_2CH_2OH + HCl \qquad (14)$$



(15)

Этиленоксид с воздухом образует взрывоопасные смеси. Поэтому перед реакцией аппарат и все трубопроводы тщательно продувают азотом. Этиленоксид (с небольшим избытком) вводят постепенно, в токе азота. Реакцию ведут при 120—140 °С и давлении 0,5—0,6 МПа.

Этиленоксид может быть применен и для алкилирования вторичных аминов, например *N*-этиланилина (уравнение 16).



(16)

Алкилирование ароматических аминов можно осуществить действием на амин алкиловых эфиров серной кислоты (диметилсульфата, диэтилсульфата) (уравнение 17) или метиловых эфиров ароматических сульфокислот (например, метилового эфира

$$ArNH_2 + (CH_3)_2SO_4 \longrightarrow ArNHCH_3 + CH_3OSO_3H \qquad (17)$$

$$ArNH_2 + Ar'SO_2OCH_3 \longrightarrow ArNHCH_3 + Ar'SO_3H \qquad (18)$$

бензолсульфокислоты $C_6H_5SO_2OCH_3$ или *n*-толуолсульфокислоты *n*-$CH_3C_6H_4SO_2OCH_3$) (уравнение 18). Однако этот метод применяется сравнительно редко.

12.1.1. Контроль при проведении процессов *N*-алкилирования

Как было указано, при алкилировании ароматических аминов в большинстве случаев образуется смесь вторичного и третичного аминов, иногда с примесью первичного амина. Поэтому важной задачей является проведение анализа получающейся смеси аминов. Знание состава смеси аминов позволит выбрать наиболее удобный и рациональный путь разделения аминов и выделения целевого продукта. Анализ смеси аминов обычно проводят по следующей схеме.

Титрованием нитритом натрия в кислой среде можно определить суммарное содержание первичных, вторичных и третичных аминов, так как каждый из них количественно взаимодействует с нитритом натрия, образуя соответственно диазосоединение, *N*-нитрозосоединение и *C*-нитрозосоединение (уравнения 19—21). По количеству образующегося диазосоединения может быть определено содержание первичного ароматического амина. Методы определения диазосоединения были описаны ранее (см. разд. 10.4).

$$ArNH_2 + NaNO_2 + 2HX \longrightarrow ArN_2X + NaX + 2H_2O \qquad (19)$$

$$ArNHR + NaNO_2 + HX \longrightarrow \underset{\displaystyle NO}{\overset{\displaystyle |}{ArNR}} + NaX + H_2O \qquad (20)$$

$$ArNR_2 + NaNO_2 + HX \longrightarrow ON{-}ArNR_2 + NaX + H_2O \qquad (21)$$

При действии на смесь аминов уксусного ангидрида реагируют первичные и вторичные амины (уравнения 22, 23). Зная количество взятого уксусного ангидрида и определив количество образовавшейся уксусной кислоты, можно определить суммарное содержание первичного и вторичного аминов.

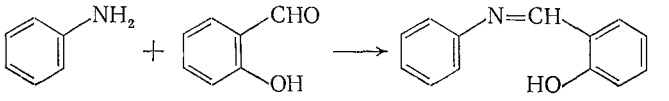
$$ArNH_2 + (CH_3CO)_2O \longrightarrow ArNHCOCH_3 + CH_3COOH \qquad (22)$$

$$ArNHR + (CH_3CO)_2O \longrightarrow \underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle |}{ArNCOCH_3}} + CH_3COOH \qquad (23)$$

Определив суммарное количество всех трех аминов, количество первичного амина и суммарное содержание первичного и вторичного аминов, легко вычислить содержание вторичного и третичного жирноароматических аминов.

Для анализа смеси аминов можно использовать трехкратное титрование в неводных растворителях. Сначала титрованием пробы раствором хлорной или хлороводородной кислоты в каком-либо неводном растворителе (ледяная уксусная кислота, гликоли, спирты, кетоны и др.) определяют суммарное содержание первичных, вторичных и третичных аминов. Затем смесь

аминов обрабатывают уксусным ангидридом, который ацилирует первичный и вторичный амины. Титрованием полученной смеси в неводном растворителе определяют содержание третичного амина, который не реагирует с уксусным ангидридом. И, наконец, смесь аминов обрабатывают салициловым альдегидом. При этом взаимодействует только первичный амин, образуя основание Шиффа (уравнение 24). Титрованием определяют смесь вторичных и третичных аминов.



(24)

12.1.2. Разделение смеси *N*-алкиламинов

Смесь аминов обычно разделяют с помощью ректификации. Однако этот метод может быть использован в том случае, если температуры кипения аминов, входящих в состав смеси, заметно отличаются друг от друга. Так, смесь *N*-этиланилина и *N*,*N*-диэтиланилина (т. кип. 206 и 216 °С соответственно) можно разделить, а разделение смеси *N*-метиланилина и *N*,*N*-диметиланилина (т. кип. 196 и 194 °С соответственно) трудно осуществить. Методом ректификации можно разделить продукты этилирования *о*-толуидина.

Для получения индивидуальных моно- и диалкиланилинов можно применять химические методы разделения. При этом используется способность ангидридов и хлорангидридов кислот давать различные продукты взаимодействия с первичными и вторичными аминами. Для разделения вторичного и третичного аминов пригоден карбонилдихлорид (фосген) $COCl_2$. При обработке смеси фосгеном в водном растворе карбоната натрия на холоду, а затем при нагревании вторичный амин образует в итоге *N*,*N*′-диалкил-*N*,*N*′-диарилмочевину (схема 25), которая отделяется от третичного амина.

$$ArNHR \xrightarrow{COCl_2} Ar(R)NCOCl \xrightarrow{ArNHR} [Ar(R)N]_2CO \qquad (25)$$

Если в смеси вторичного и третичного аминов содержится и первичный амин, то при действии фосгена на холоду первичный амин образует *N*,*N*′-диарилмочевину (уравнение 26), а вторичный амин — хлорангидрид алкиларилкарбаминовой кислоты (уравнение 27). Диарилмочевину и хлорангидрид арилалкилкарбаминовой кислоты отделяют и гидролизуют для выделения аминов. При гидролизе разбавленной кислотой при температуре ниже 100 °С гидролизуется только хлорангидрид алкиларилкарбаминовой кислоты. Диарилмочевина гидролизуется только при действии перегретого водяного пара в щелочной среде.

При обработке сухой смеси аминов хлорсульфоновой кислотой первичный и вторичный амин образуют сульфамидовые

кислоты (уравнения 28, 29). Добавляя щелочь, сульфамидовые кислоты переводят в соли, а третичный амин отгоняют с паром. Полученные соли сульфамидовых кислот действием минеральной кислоты гидролизуют до аминов.

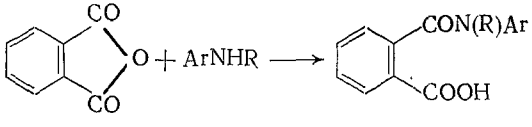
$$2ArNH_2 \xrightarrow[-2HCl]{COCl_2} (ArNH)_2CO \xrightarrow[H_2O]{^{-}OH} 2ArNH_2 \qquad (26)$$

$$ArNHR \xrightarrow[-HCl]{COCl_2} Ar(R)NCOCl \xrightarrow[H_2O]{H^+} ArNHR \qquad (27)$$

$$ArNH_2 \xrightarrow[-HCl]{ClSO_3H} ArNHSO_3H \xrightarrow[-H_2SO_4]{H_2O} ArNH_2 \qquad (28)$$

$$ArNHR \xrightarrow[-HCl]{ClSO_3H} Ar(R)NSO_3H \xrightarrow[-H_2SO_4]{H_2O} ArNHR \qquad (29)$$

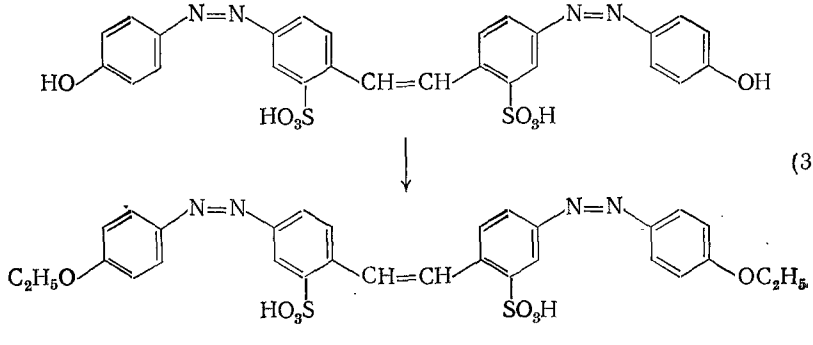
Для отделения вторичного амина от третичного смесь обрабатывают фталевым ангидридом. При этом реагирует только вторичный амин, образуя соответствующую фталаминовую кислоту (уравнение 30), которая при действии разбавленного раствора щелочи образует соль и переходит в раствор. Третичный амин не взаимодействует с фталевым ангидридом и не растворяется в растворе щелочи.



(30)

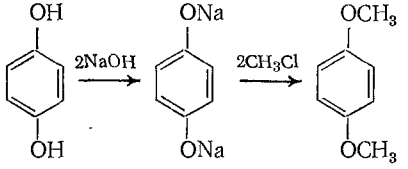
12.2. *O*-АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ГИДРОКСИСОЕДИНЕНИЙ

Алкилирование гидросоединений имеет меньшее значение, чем алкилирование аминов. Это связано с тем, что алкоксигруппу обычно вводят замещением атома хлора, активированного сильной электроноакцепторной нитрогруппой. Алкилирование гидроксигруппы в готовых красителях повышает их устойчивость к действию растворов щелочей. Так, при действии этилхлорида в спиртовом растворе в присутствии NaOH и Na_2CO_3 в автокла-



ве при 120—125 °С и 1,1—1,3 МПа краситель Яркий желтый, имеющий свободные гидроксигруппы, превращается в золотисто-желтый краситель Хризофенин (уравнение 31), используемый для крашения хлопка, вискозного волокна, бумаги и образующий устойчивые к стирке и свету окраски.

При нагревании гидрохинона с метилхлоридом в щелочной среде при температуре выше 100 °С и давлении до 1 МПа образуется диметиловый эфир гидрохинона (уравнение 32), который используют для синтеза диазосоставляющих.

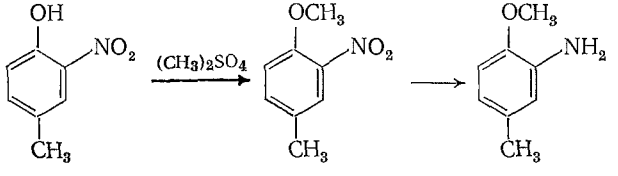


(32)

Для алкилирования гидроксисоединений применяют также эфиры серной кислоты (диметилсульфат, диэтилсульфат). Реакция с диметилсульфатом протекает при температуре около 100 °С при атмосферном давлении в щелочной среде (уравнение 33). Образующийся моноэфир серной кислоты также может алкилировать гидроксисоединение, но в этом случае реакция протекает при более высокой температуре (до 150 °С) и небольшом давлении (уравнение 34). Алкилирование диметилсульфатом используют в процессе получения 3-амино-4-метокситолуола (крезидина) (схема 35).

$$ArONa + (CH_3)_2SO_4 \longrightarrow ArOCH_3 + CH_3SO_4Na \qquad (33)$$

$$ArONa + CH_3SO_4Na \longrightarrow ArOCH_3 + Na_2SO_4 \qquad (34)$$



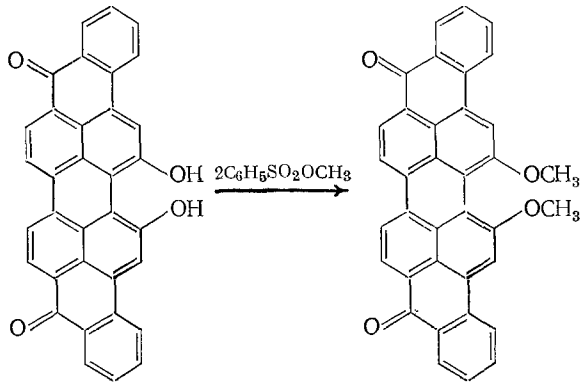
(35)

В качестве алкилирующего агента для алкилирования гидроксисоединений можно использовать эфиры ароматических сульфокислот. Например, действием метилового эфира бензолсульфокислоты на 16,17-дигидроксидибензантрон (дигидроксивиолантрон) в среде трихлорбензола при 212—214 °С получают краситель Кубовый ярко-зеленый С (уравнение 36).

Для получения карбоксиметоксипроизводных гидроксисоединения алкилируют монохлоруксусной кислотой в водощелочной среде при ~100 °С. Так получают 2,4-дихлорфеноксиуксусную кислоту и другие замещенные феноксиуксусные кислоты. Их патриевые соли и эфиры являются гербицидами и широко применяются в сельском хозяйстве.

Взаимодействием *о*-нитрофенола с монохлоруксусной кислотой в щелочной среде получают *о*-нитрофеноксиуксусную кисло-

лоту, которая при восстановлении и последующей перегруппировке образует дизамещенный бензидин (схема 37) — исходный продукт для синтеза металлсодержащих красителей.



Для введения в гидроксигруппу гидроксиэтильной группы в качестве реагента используют этиленхлоргидрин или этиленоксид. Реакция с этиленхлоргидрином (уравнение 38) протекает обычно при нагревании с обратным холодильником эквимольных количеств реагентов в водном растворе в присутствии щелочи. При использовании этиленоксида (схема 39) реакцию ведут в присутствии небольших количеств соответствующего феноксида и NaOH при 150—180 °С в автоклаве под давлением.

$$ArONa + ClCH_2CH_2OH \longrightarrow ArOCH_2CH_2OH + NaCl \qquad (38)$$

$$ArO^- + H_2C\!-\!CH_2 \longrightarrow ArOCH_2CH_2O^- \xrightarrow[-ArO^-]{ArOH} ArOCH_2CH_2OH \qquad (39)$$

(O — мостик между H_2C и CH_2)

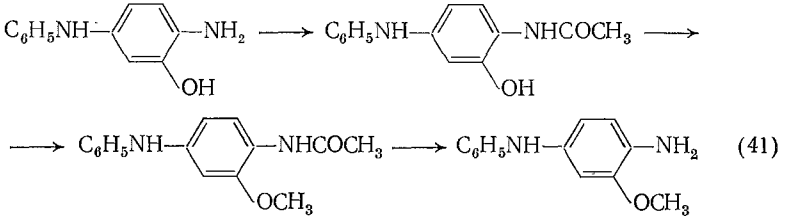
При применении большого избытка этиленоксида образующийся первоначально алкоксид-анион реагирует далее с этиленоксидом с образованием ариловых эфиров полиэтиленгликоля (уравнение 40). Образующиеся продукты являются ценными неионогенными поверхностно-активными веществами (ОП-7, ОП-10 и др.), применяемыми в текстильной промышленности.

$$ArOH + nH_2C\!-\!CH_2 \longrightarrow ArO(CH_2CH_2O)_{n-1}CH_2CH_2OH \qquad (40)$$

(O — мостик между H_2C и CH_2)

$$n = 7 - 10$$

При алкилировании гидроксигруппы в соединениях, содержащих одновременно гидроксигруппу и аминогруппу, аминогруппу предварительно «защищают» ацилированием. После алкилирования гидроксигруппы удаляют ацильную группу из ациламиногруппы путем гидролиза. Таким путем получают, например, 4-амино-3-метоксидифениламин (уравнение 41).

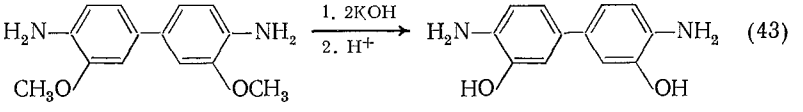


(41)

Дезалкилирование алкоксисоединений. В ряде случаев возникает необходимость превращения алкоксигруппы в гидроксигруппу (уравнение 42). Это превращение обычно проводят нагреванием с галогеноводородной кислотой; наиболее активна иодоводородная кислота, менее активна бромоводородная кислота. В качестве дезалкилирующего агента может быть использован хлорид алюминия при нагревании до 100—250 °С, а также KOH в достаточно жестких условиях.

$$ArOR + HX \longrightarrow ArOH + RX \qquad (42)$$

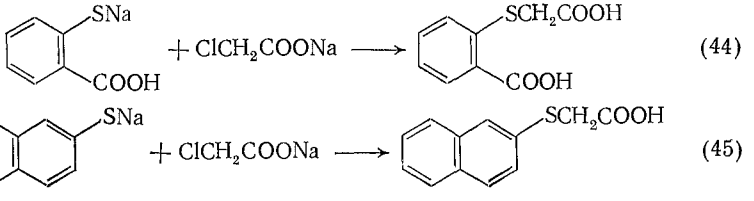
Так, например, при нагревании дианизидина (4,4′-диамино-3,3′-диметоксибифенила) с KOH при 230—240 °С и давлении 3—4 МПа получают 4,4′-диамино-3,3′-дигидроксибифенил (уравнение 43).



(43)

12.3. *S*-АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ТИОЛОВ

Алкилированием меркаптогруппы ароматических тиолов получают некоторые арилтиогликолевые (арилтиоуксусные) кислоты, используемые в производстве тиоиндигоидных красителей. В качестве алкилирующего агента применяют монохлоруксусную кислоту. Алкилирование ведут при нагревании около 100 °С в водно-щелочном растворе. Как правило, свободные



(44)

(45)

арилтиогликолевые кислоты выделяются при подкислении. Так, например, получают *S*-(*о*-карбоксифенил)тиогликолевую и *S*-(нафтил-2)тиогликолевую кислоты (уравнения 44, 45).

12.4. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ АЛКИЛИРОВАНИИ АМИНО- И ГИДРОКСИСОЕДИНЕНИЙ

При алкилировании амино- и гидроксисоединений используют токсичные, легковоспламеняющиеся, образующие взрывоопасные смеси вещества (ароматические амины, диметил- и диэтилсульфаты, метил- и этилгалогениды, бензилхлорид, этанол, метанол, этиленоксид и др.). В ряде случаев (например, при алкилировании анилина и *о*-толуидина) процесс протекает в автоклавах под давлением и при повышенной температуре. Так как пары этилгалогенида и этиленоксида образуют с воздухом взрывоопасные смеси, то перед загрузкой автоклав необходимо продуть азотом во избежание образования взрывоопасной смеси внутри аппарата.

Эфиры серной кислоты (диметил- и диэтилсульфаты) токсичны. Их пары, проникая в организм через органы дыхания, оказывают сильное действие на нервную систему. При работе следует соблюдать все необходимые меры предосторожности; помещения должны быть оборудованы мощной системой вентиляции. Продукты алкилирования (монометил-, моноэтил-, диметил-, диэтиланилины, этилбензиланилин, этилгидроксиэтиланилин и др.) также чрезвычайно токсичны.

При проведении процессов алкилирования особое значение приобретают комплексная механизация и автоматизация этих производств. Важное значение имеют создание хорошей приточно-вытяжной вентиляции производственных помещений, а также условий, при которых невозможны отравления токсичными веществами при чистке аппаратуры, коммуникаций, при выгрузке и упаковке продуктов.

ГЛАВА 13

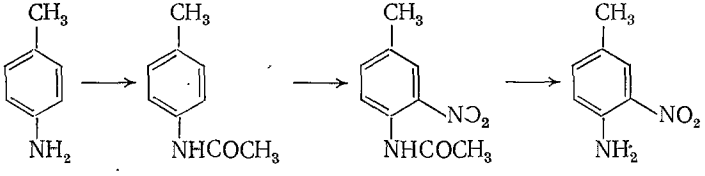
АЦИЛИРОВАНИЕ

Реакция ацилирования — это замещение атома водорода ацильным остатком (остатком кислородсодержащей минеральной кислоты, карбоновой кислоты или сульфокислоты). Ацильную группу можно ввести в аминогруппу (*N*-ацилирование), гидроксигруппу (*O*-ацилирование) или в ароматическое кольцо (*C*-ацилирование).

13.1. *N*-АЦИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

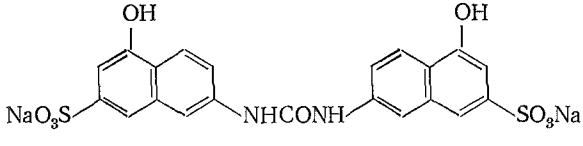
Реакцию ацилирования ароматических аминов широко используют в производстве промежуточных продуктов и красителей. В качестве ацилирующих агентов применяют кислоты, их ангидриды, хлорангидриды, сложные эфиры, эфиры β-оксокарбоновых кислот, кетен, дикетен. Наиболее часто в процессе ацилирования вводят остатки следующих кислот: уксусной (CH_3CO; ацетил), муравьиной (HCO; формил), бензойной (C_6H_5CO; бензоил), бензолсульфокислоты ($C_6H_5SO_2$; бензолсульфонил), угольной кислоты (CO), серной (SO_3H), ацетоуксусной (CH_3COCH_2CO; ацетоацетил).

Иногда ацильный остаток вводится в аминогруппу ароматических соединений временно, для придания им определенной реакционной способности (соответствующей ориентации при электрофильном замещении), для защиты аминогруппы (в том числе и для предотвращения окисления амина), а затем удаляется. В этом случае для ацилирования применяют наиболее простые и дешевые ацилирующие агенты — муравьиную или уксусную кислоту. Так, например, с использованием временного ацилирования из *п*-толуидина получают 4-амино-3-нитротолуол (схема 1).



(1)

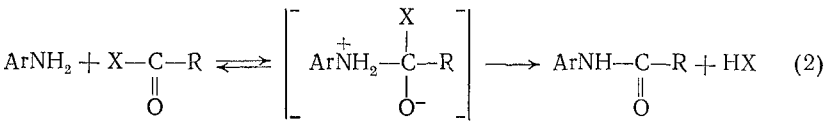
В ряде случаев ацильный остаток сохраняется в продукте реакции, придавая ему определенные свойства. Например, ацилируя 7-амино-4-гидроксинафталин-2-сульфокислоту (И-кислоту) карбонилдихлоридом (фосгеном), получают так называемую алую кислоту (**1**), которая используется в производстве красителей. Для получения ациламиносоединений, в которых ациламиногруппа в дальнейшем не гидролизуется, наряду с муравьиной и уксусной кислотами применяют уксусный ангидрид, фосген, бензоилхлорид, бензолсульфонилхлорид, *п*-толуолсульфонилхлорид, ацетоуксусный эфир, амид ацетоуксусной кислоты, дикетен.



(1)

Реакция ацилирования ароматических аминов является реакцией электрофильного замещения атома водорода в аминогруппе (схема 2). Первоначально атом углерода карбонильной группы, имеющий пониженную электронную плотность, атакует

атом азота аминогруппы, несущий неподеленную пару электронов, с образованием промежуточного продукта. Эта стадия определяет скорость всей реакции ацилирования, поэтому на скорость ацилирования влияет природа как ароматического амина, так и ацилирующего агента.

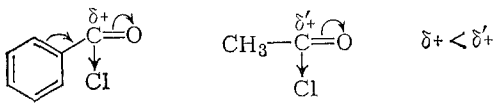


(2)

$R = Ar, Alk;$ $X = OH, Cl, OCOR, OAlk$

Реакционная способность ацилирующих агентов RCOX (при одинаковых R) зависит от природы группы X и уменьшается в ряду: $RCOCl > (RCO)_2O > RCOOH > RCOOAlk$. Это связано с различным влиянием индуктивных и мезомерных эффектов группы X, изменяющих частичный положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы. Последнее (при прочих равных условиях) определяет легкость атаки атома азота аминогруппы, а следовательно, и скорость ацилирования.

Влияние группировки R хорошо видно при сравнении скоростей ацилирования бензоилхлоридом и ацетилхлоридом. За счет мезомерного эффекта в молекуле бензоилхлорида (2) частичный положительный заряд на карбонильном атоме углерода будет меньше, чем заряд на соответствующем атоме углерода в молекуле ацетилхлорида (3), в которой отсутствует мезомерный эффект. Вследствие этого производные ароматических кислот менее реакционноспособны, чем соответствующие производные алифатических кислот.



(2) (3)

Для ацилирования слабоосновных аминов (динитроанилин, аминоантрахиноны и др.) следует применять наиболее активные ацилирующие агенты. Слабоосновные амины практически не ацилируются кислотами (даже уксусной кислотой) и с трудом ацилируются ангидридом кислоты (например, уксусным ангидридом). При добавлении небольшого количества серной кислоты (а также хлорной или фосфорной кислоты) скорость ацилирования при использовании в качестве ацилирующего агента уксусного ангидрида увеличивается. Например, при ацилировании уксусным ангидридом 2,4-динитроанилина и 4-бром-1-метиламиноантрахинона в реакционную массу добавляют около 1% (от массы амина) серной кислоты. Влияние серной кислоты объясняется образованием в этих условиях наиболее электрофильного ацилирующего агента — ацетил-катиона (уравне-

ция 3—5), который энергично реагирует с амином (уравнение 6).

$$(CH_3CO)_2O + H^+ \rightleftharpoons (CH_3CO)_2\overset{+}{O}H \rightleftharpoons CH_3COOH + CH_3\overset{+}{C}{=}O \quad (3)$$

$$CH_3COOH + H^+ \rightleftharpoons CH_3\overset{+}{C}(OH)_2 \quad (4)$$

$$CH_3\overset{+}{C}(OH)_2 + (CH_3CO)_2O \rightleftharpoons 2CH_3COOH + CH_3\overset{+}{C}{=}O \quad (5)$$

$$ArNH_2 + CH_3\overset{+}{C}{=}O \longrightarrow ArNHCOCH_3 + H^+ \quad (6)$$

Сравнительно недавно было показано, что ацилирование слабоосновных ароматических аминов может быть проведено и алифатическими кислотами, но в присутствии гексахлорциклотрифосфазена (фосфонитрилхлорида), также способствующего образованию ацетил-катиона.

Ацилирование аминосоединений с последующим гидролизом ацильной группы. Для временного введения формильной или ацетильной группы обычно используют муравьиную или уксусную кислоту. Реакция ацилирования кислотами обратима (уравнение 7), поэтому для ее успешного проведения применяют большой избыток (до 4 моль) кислоты или удаляют воду, образующуюся в ходе реакции.

$$ArNH_2 + RCOOH \rightleftharpoons ArNHCOR + H_2O \quad (7)$$
$$R = H,\ CH_3$$

Так, для введения ацетильной группы используют уксусную кислоту, лучше 98—100%-ную, которую применяют с небольшим избытком (10—15%). Ацетилирование проводят при кипении реакционной массы. Вода, выделяющаяся в реакции, постепенно отгоняется вместе с избыточным количеством кислоты, а температура в массе повышается до 150—170 °С и ацетилирование оканчивается.

Если для ацилирования применяют ангидриды кислот (в частности, уксусный ангидрид), то реакция необратима (уравнение 8). Количество уксусного ангидрида близко к эквимольному. Уксусный ангидрид с ароматическими аминами реагирует легко, уже на холоду. Однако в промышленности для временного ацилирования уксусный ангидрид применяется редко.

$$ArNH_2 + (CH_3CO)_2O \longrightarrow ArNHCOCH_3 + CH_3COOH \quad (8)$$

Для временного введения ацильной группы в группу NH_2 иногда применяют хлорангидриды ароматических сульфокислот. Например, для защиты аминогруппы перед нитрованием *о*-анизидин ацилируют *п*-толуолсульфонилхлоридом. Образующееся *п*-толуолсульфонильное производное нитруют, и после гидролиза 90%-ной серной кислотой получают 2-метокси-4-нитроанилин (*п*-нитро-*о*-анизидин) (см. разд. 4.1.5).

Для защиты аминогруппы можно использовать ацилирование хлорсульфоновой кислотой; при этом образуются *N*-арилсульфамидовые кислоты. Так, при обработке ароматического амина хлорсульфоновой кислотой в пиридине сначала образуется пиридинийсульфотриоксид, который затем взаимодействует с амином, давая соль пиридина и арилсульфамидовой кислоты. При обработке полученной соли раствором карбоната натрия получается натриевая соль соответствующей сульфамидовой кислоты (схема 9). *N*-Арилсульфамидовые кислоты легко гидролизуются разбавленными растворами кислот (уравнение 10), но устойчивы к действию растворов щелочей.

$$2C_5H_5N \xrightarrow[-C_5H_5\overset{+}{N}H\ Cl^-]{HSO_3Cl} C_6H_5\overset{+}{N}{-}SO_3^- \xrightarrow{ArNH_2}$$

$$\longrightarrow ArNHSO_3^-\ H\overset{+}{N}C_5H_5 \xrightarrow{Na_2CO_3} ArNHSO_3Na + CO_2 + C_5H_5N + H_2O \quad (9)$$

$$ArNHSO_3H + H_2O \longrightarrow ArNH_2 + H_2SO_4 \quad (10)$$

Для удаления ацильной группы осуществляют щелочной или кислотный гидролиз полученных *N*-ациламинов (уравнение 11). Щелочной гидролиз проводят путем нагревания *N*-ациламина при 70—100 °С с 5—10%-ным раствором NaOH, взятого в избытке. Кислотный гидролиз обычно осуществляют нагреванием с 10—30%-ной серной кислотой.

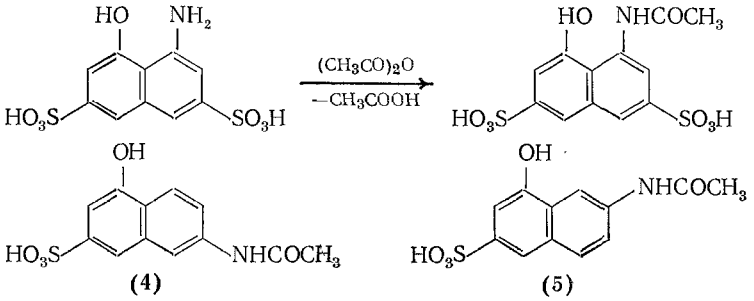
$$ArNHCOR + H_2O \longrightarrow ArNH_2 + RCOOH \quad (11)$$

Ацилирование аминосоединений без последующего гидролиза. Получаемые при ацилировании многих ароматических аминов *N*-ацилпроизводные являются промежуточными продуктами и без последующего отщепления ацильного остатка применяются в дальнейших синтезах, например, в качестве азо- или диазосоставляющих в синтезе азокрасителей и для получения кубовых красителей. Ряд *N*-ациламинов используют в синтезе фармацевтических препаратов. При ацилировании ряда аминов с использованием дисульфида углерода (сероуглерода) получают различные продукты, применяемые как ускорители вулканизации каучуков.

Для получения ациламиносоединений, не подвергаемых в дальнейшем гидролизу, обычно используют ангидриды и хлорангидриды кислот. Амины, нерастворимые в воде, ацетилируются смешиванием с уксусным ангидридом или с применением растворителя. При ацетилировании реакционноспособных аминов уксусным ангидридом скорость реакции обычно регулируют охлаждением реакционной массы.

N-Ацетильные производные аминосульфокислот, аминокарбоновых кислот и других растворимых в воде соединений получают постепенным прибавлением к водному раствору их натриевых солей уксусного ангидрида, взятого с небольшим избытком (10—30%), в слабощелочной среде. Реакция идет гладко уже

при комнатной температуре, иногда применяют нагревание до 70—90 °С. Так, например, нагреванием Аш-кислоты с уксусным ангидридом при 70—90 °С получают *N*-ацетил-Аш-кислоту (уравнение 12). Аналогично, ацетилированием И- и Гамма-кислот получают соответственно *N*-ацетил-И-кислоту (**4**) и *N*-ацетил-Гамму-кислоту (**5**).



(12)

(**4**) (**5**)

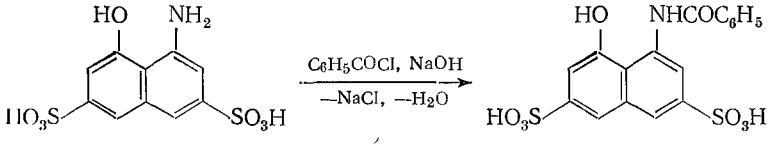
При ацилировании аминосоединений с применением хлорангидридов кислот для связывания выделяющегося хлороводорода (уравнение 13) в реакционную массу вводят щелочные агенты (карбонат натрия, гидроксид натрия, ацетат натрия и др.). В ряде случаев (например, при получении *N*-бензоиламиноантрахинонов) реакцию проводят в среде органического растворителя (нитробензол, полихлорбензолы).

$$ArNH_2 + RCOCl \longrightarrow ArNHCOR + HCl \qquad (13)$$

С применением хлорангидридов получают также *N*-ацилпроизводные аминосульфокислот, аминогидроксисоединений. Реакцию проводят в водном растворе с добавлением карбоната или ацетата натрия.

Наиболее часто осуществляют *N*-бензоилирование ароматических аминов, обычно действием бензоилхлорида при нагревании в среде растворителя (уравнение 14); в этом случае HCl не связывается. Бензоилирование аминосульфокислот обычно осуществляют в водном растворе с добавкой щелочных реагентов (уравнение 15).

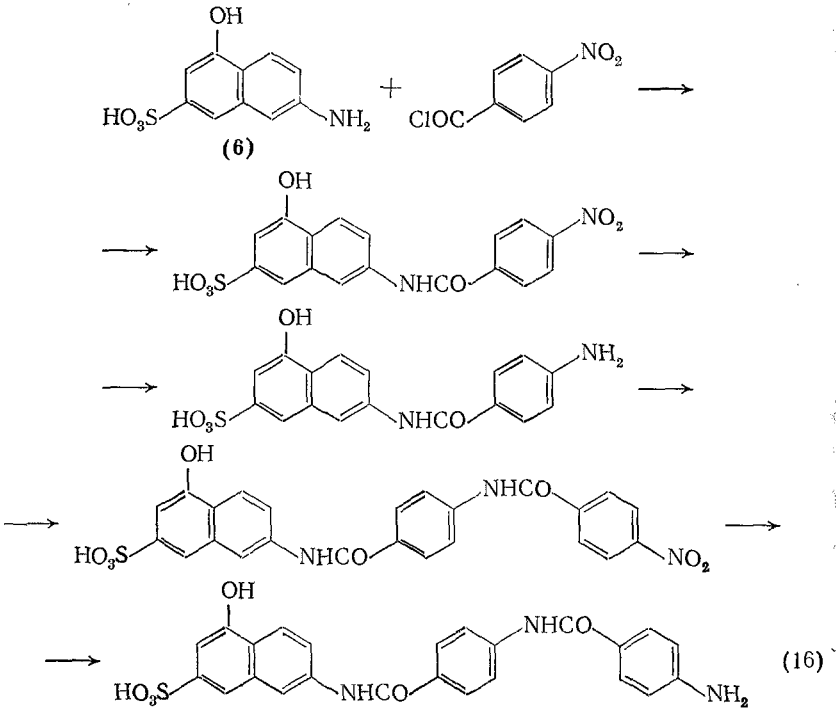
$$ArNH_2 + C_6H_5COCl \longrightarrow ArNHCOC_6H_5 + HCl \qquad (14)$$



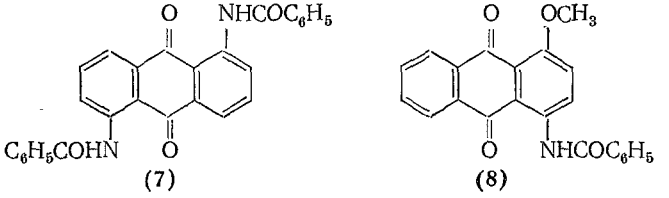
(15)

В качестве ацильного остатка используют также остаток *п*-нитробензойной кислоты. Так, И-кислоту (**6**) ацилируют *п*-нитробензоилхлоридом. После восстановления нитрогруппы может быть проведено повторное ацилирование аминогруппы в ацильном остатке и восстановление нитрогруппы (схема 16).

При этом образуется *N*-[4-(4-аминобензоиламино)бензоил]-И-кислота, применяемая для синтеза азокрасителей.

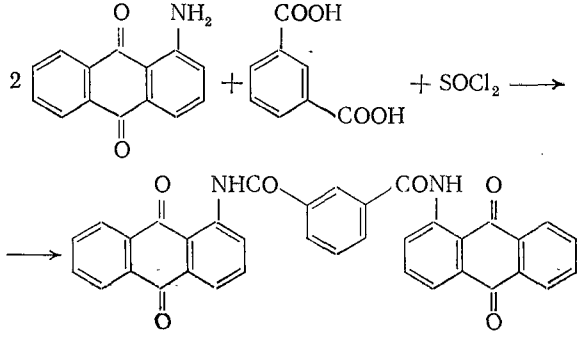


Большое значение имеет ацилирование аминоантрахинонов. *N*-Бензоиламиноантрахиноны, например (**7**) и (**8**), используют в качестве кубовых красителей. Введение бензоильного остатка в аминогруппу аминоантрахинона осуществляют действием бензоилхлорида в среде высококипящего растворителя (*о*-дихлорбензол, нитробензол и др.) при температуре кипения реакционной массы. Выделяющийся хлороводород связывают (но не всегда) каким-либо щелочным агентом.



В молекулу аминоантрахинона можно ввести остаток двухосновной кислоты. Например, при нагревании 1-аминоантрахинона с изофталевой кислотой и тионилхлоридом в среде полихлорбензолов происходит ацилирование с образованием красителя Кубовый желтый 23Х (схема 17).

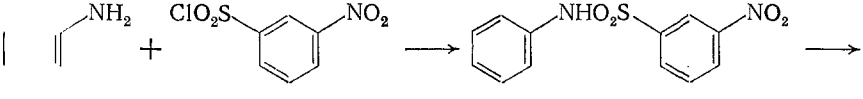
Широко применяется ацилирование аминосоединений хлорангидридами ароматических сульфокислот (аренсульфонилхлоридами) (уравнение 18).



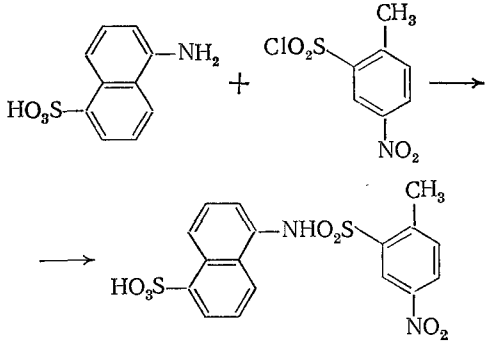
(17)

$$ArNH_2 + ClO_2SAr' \longrightarrow ArNHSO_2Ar' + HCl \qquad (18)$$

При ацилировании жидких или низкоплавких аминов для связывания выделяющегося хлороводорода можно использовать избыток амина. Однако обычно применяют эквимольное количество реагентов, реакцию ведут в водной среде и хлороводород связывают добавлением щелочных агентов (карбонат или ацетат натрия). Часто применяют сульфонилхлориды, содержащие в молекуле нитрогруппу, которую в дальнейшем восстанавливают в аминогруппу. Так, при взаимодействии *м*-нитробензолсульфонилхлорида с анилином и последующем восстановлении получают *м*-аминобензолсульфонанилид (схема 19), который применяют в качестве диазосоставляющей в синтезе азокрасителей. Используя аренсульфонилхлориды, можно провести ацилирование аминосульфокислот (схема 20).

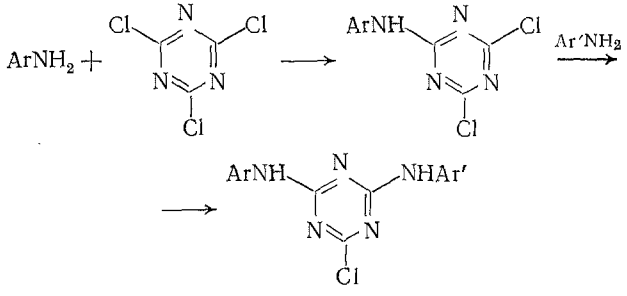


(19)



(20)

Ацилирование аминогруппы в ароматических аминах осуществляют также 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазином (цианурхлоридом), являющимся хлорангидридом трехосновной циануровой кислоты (схема 21). Атомы хлора в цианурхлориде обладают различной подвижностью; первый атом хлора замещается при низкой температуре (0—5 °С), остальные — при более высокой (20—40 и 70—100 °С соответственно). Ацилирование проводят в водном растворе или в суспензии в присутствии щелочных агентов. Этот метод используют при получении активных красителей.



(21)

Для введения остатка угольной кислоты применяют хлорангидрид угольной кислоты (фосген) $COCl_2$. В результате взаимодействия фосгена с аминами образуются *N,N'*-замещенные мочевины (уравнение 22). Реакцию обычно ведут в водном растворе при низких температурах в присутствии Na_2CO_3 или NaOH (для связывания HCl).

$$2ArNH_2 + COCl_2 \longrightarrow ArNHCONHAr + 2HCl \qquad (22)$$

Этим способом при ацилировании И-кислоты (**6**) получают алую кислоту (**1**) (уравнение 23), используемую в качестве азосоставляющей в синтезе красителей.

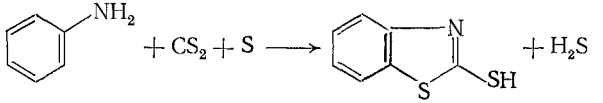
$$2\,(\mathbf{6}) + COCl_2 + NaOH \longrightarrow (\mathbf{1}) \qquad (23)$$

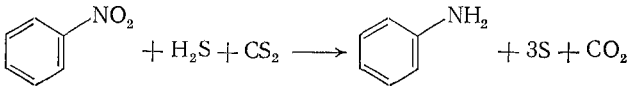
Практическое значение, особенно в качестве ускорителей вулканизации каучука, имеют замещенные тиомочевины. Наиболее простой и часто применяемый представитель этой группы соединений — *N,N'*-дифенилтиомочевина, получаемая взаимодействием сероуглерода с анилином. Эту реакцию проводят в водном растворе в присутствии щелочи и гидросульфита натрия (схема 24). Для более полного использования сероуглерода используют 2 моль анилина на 1 моль сероуглерода.

$$4C_6H_5NH_2 + 2CS_2 + 2NaOH + 4NaHSO_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2(C_6H_5NH)_2CS + 3Na_2S_2O_3 + 5H_2O \qquad (24)$$

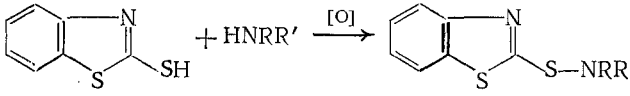
Взаимодействие сероуглерода и серы с анилином при температуре выше 200 °С приводит к образованию 2-меркаптобензотиазола (каптакса) (схема 25), используемого в качестве ускорителя вулканизации резиновых смесей. Для связывания обра-

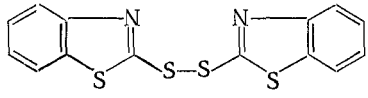
ующегося H_2S в реакционную массу добавляют нитробензол, который при этом восстанавливается, а сероводород окисляется до свободной серы (уравнение (26).


(25)

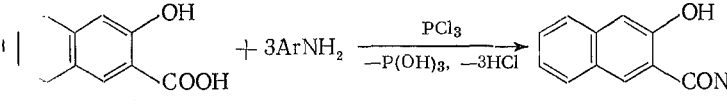

(26)

Окисление 2-меркаптобензотиазола гипохлоритом натрия в водном растворе в присутствии вторичных аминов приводит к замещенным сульфенамидам (амидам сульфеновой кислоты) (схема 27). Так, в присутствии диэтиламина или морфолина получают соответственно сульфенамиды БТ и М, используемые как ускорители вулканизации резины. При окислении 2-меркаптобензотиазола нитритом натрия в среде серной кислоты и отсутствие вторичного амина получают ди(бензотиазолил-2)дисульфид(альтакс) (**9**), также применяемый в качестве ускорителя вулканизации резиновых смесей.


(27)


(**9**)

Важное значение имеет ацилирование ароматических аминов 3-гидроксинафталинкарбоновой-2 (3-гидроксинафтойной-2) кислотой (**10**) (схема 28). Образующиеся при этом арилиды 3-гидроксинафталинкарбоновой-2 кислоты (**11**) (азотолы, нафтолы AS) широко используют для так называемого холодного крашения. Так, ацилированием этой кислотой анилина получают азотол А, ацилированием *п*-толуидина — азотол ПТ.

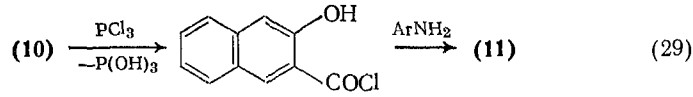

(28)

(**10**) (**11**)

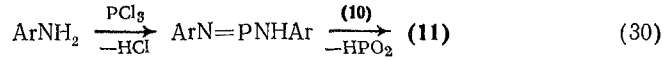
При получении азотолов взаимодействие 3-гидроксинафтойной 2 кислоты с ароматическим амином проводят в присутствии хлорида фосфора(III) в среде растворителя (обычно хлорбензол, реже толуол) при кипении реакционной массы. После окончания реакции (о чем судят по прекращению выделения хлороводорода) в реакционную массу добавляют карбонат натрия и с водяным паром отгоняют растворитель, а также не-

прореагировавший амин. Образовавшийся азотол отфильтровывают, промывают раствором карбоната натрия и водой для удаления непрореагировавшей 3-гидроксинафтойной-2 кислоты и сушат.

Полагают, что PCl_3 либо первоначально взаимодействует с 3-гидроксинафтойной-2 кислотой, образуя ее хлорангидрид, который далее ацилирует амин (схема 29), либо взаимодействует с амином, образуя фосфазосоединение, которое затем реагирует с кислотой (схема 30).

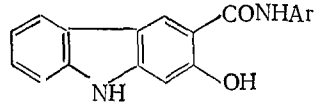


(29)

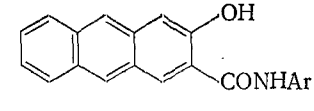


(30)

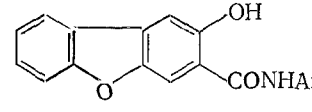
Аналогично получают ариламиды 2-гидроксикарбазолкарбоновой-3 кислоты (**12**), 2-гидроксиантраценкарбоновой-3 кислоты (**13**), 3-гидроксибензофуранкарбоновой-2 кислоты (**14**) и др.



(12)



(13)

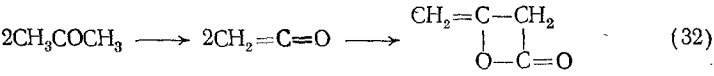


(14)

Ариламиды β-оксокарбоновых кислот получают ацилированием ароматических аминов эфирами β-оксокарбоновых кислот, например ацетоуксусным эфиром. Синтез ариламидов ацетоуксусной кислоты осуществляют взаимодействием ароматического амина с ацетоуксусным эфиром или с дикетеном (схема 31). Дикетен получают димеризацией кетена, образующегося при пиролизе ацетона при 700 °С (схема 32).



(31)



(32)

Получение ариламидов ацетоуксусной кислоты с использованием дикетена экономически более выгодно, чем с применением ацетоуксусного эфира. Реакцию проводят при низкой температуре (около 0 °С) в водном растворе, или водной уксусной кислоте, или в хлорбензоле. Образующийся амид выпадает

в осадок и его отфильтровывают. Ариламиды ацетоуксусной кислоты применяют в качестве азосоставляющих в синтезе азокрасителей. Азосочетание в этом случае идет по активной метиленовой группе.

13.2. *О*-АЦИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ГИДРОКСИСОЕДИНЕНИЙ

Для ацилирования гидроксисоединений обычно применяют хлорангидриды и ангидриды карбоновых кислот в водно-щелочной среде (схема 33).

$$ArOH + RCOX \longrightarrow ArOCOR \qquad (33)$$
$$X = Cl,\ OCOR$$

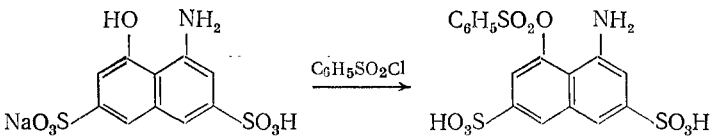
При использовании хлорангидридов карбоновых кислот или сульфокислот добавляют щелочные агенты, например NaOH, для связывания выделяющегося хлороводорода. Кроме того, под действием NaOH гидроксисоединение превращается в более реакционноспособный анион, что повышает скорость реакции.

О-Ацилирование гидроксисоединений может быть проведено в среде пиридина, который, частично ионизируя гидроксисоединение, образует с хлорангидридами очень реакционноспособные соединения типа *N*-бензоилпиридинийхлорида, которые затем реагируют с анионом ArO^- (схема 34).

$$C_5H_5N + ClCOC_6H_5 \longrightarrow C_5H_5\overset{+}{N}{-}COC_6H_5\ Cl^- \xrightarrow[-C_5H_5N]{+ArO^-} ArOCOC_6H_5 \qquad (34)$$

О-Ацилирование, хотя и имеет меньшее значение, чем *N*-ацилирование аминосоединений, тем не менее применяется для получения важных промежуточных продуктов.

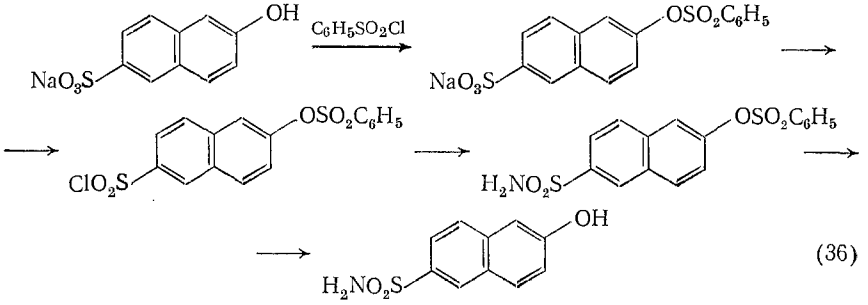
В сильнощелочной среде возможно избирательное *О*-ацилирование аминогидроксисоединений. В этих условиях гидроксигруппа ионизирована; образовавшийся анион обладает большей нуклеофильностью, чем аминогруппа, и ацилируется в первую очередь. Так, в сильнощелочной среде при низких температурах взаимодействием бензолсульфонилхлорида с Аш-кислотой (1-амино-5-гидроксинафталин-2,7-дисульфокислотой) получают 1-амино-5-фенилсульфонилоксинафталин-2,7-дисульфокислоту (схема 35).



(35)

В ряде случаев *О*-ацилирование применяют для защиты гидроксигруппы, например, при получении амида 6-гидроксинафталин-2-сульфокислоты (кислоты Шеффера) (схема 36).

Образующиеся при *О*-ацилировании сложные эфиры сульфо- или карбоновых кислот при нагревании с 5—10%-ным водным раствором щелочи легко гидролизуются.



(36)

При взаимодействии хлорсульфоновой кислоты с гидроксисоединениями в нейтральном растворителе в присутствии третичного амина, связывающего выделяющийся хлороводород, образуются эфиры гидроксисоединений и серной кислоты, которые выделяют в виде натриевых солей после добавления карбоната натрия (схема 37).

$$ArOH + ClSO_3H \xrightarrow[-HCl]{} ArOSO_3H \xrightarrow{Na_2CO_3} ArOSO_3Na \qquad (37)$$

Этот способ *О*-ацилирования нашел практическое применение для получения растворимых солей кислых сернокислых эфиров лейкосоединений кубовых красителей (кубозолей). Восстановление кубовых красителей в лейкосоединения и обработка последних хлорсульфоновой кислотой с образованием кубозолей могут быть проведены в две стадии или в одну (см. разд. 15.1).

13.3. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ПРОЦЕССОВ АЦИЛИРОВАНИЯ

В процессах ацилирования применяют ароматические амины (см. разд. 6.9), а также хлорангидриды кислот — вещества весьма токсичные, раздражающие слизистые оболочки. В ряде процессов применяются пожаро- и взрывоопасные растворители (хлорбензол, нитробензол, полихлорбензолы).

Особое внимание должно быть уделено при работе с фосгеном и сероуглеродом. Фосген в 3,5 раза тяжелее воздуха и в случае утечки может накапливаться в низких местах помещения. Сероуглерод — легковоспламеняющаяся жидкость, с воздухом образует взрывоопасные смеси. В больших концентрациях сероуглерод обладает наркотическим действием, в малых концентрациях приводит к тяжелым заболеваниям нервной системы. При работе с сероуглеродом следует соблюдать специальные меры предосторожности: хранят и перевозят CS_2 под слоем

воды; следует исключить попадание его в канализацию, так как он может воспламеняться, а это будет сопровождаться взрывами по всей трассе канализационной системы. Перед загрузкой CS_2 в автоклав последний продувают инертным газом (N_2 или CO_2). После окончания процесса при спуске давления в автоклаве и направлении избыточного сероуглерода и образовавшегося сероводорода на улавливание необходимо устранить возможность попадания паров и газов в атмосферу и производственные помещения.

Дикетен, применяемый для ацилирования, также токсичен, раздражает слизистые оболочки верхних дыхательных путей и глаз.

Гарантией безопасного ведения процесса является строгое выполнение правил и инструкций по работе с опасными веществами, полная герметизация оборудования и трубопроводов.

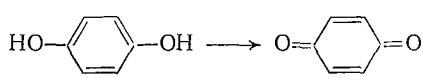
ГЛАВА 14

ОКИСЛЕНИЕ

Реакции окисления находят достаточно широкое применение в технологии продуктов тонкого органического синтеза. Реакции окисления можно подразделить на реакции, происходящие без изменения углеродного скелета молекулы, и реакции, протекающие с разрушением углеродного скелета молекулы, с разрывом связей углерод — углерод. К первой группе реакций относятся превращения ароматических соединений, связанные с введением в них атома кислорода: окисление алкильных групп в алкилароматических соединениях (схема 1), образование гидроксигруппы (уравнение 2), отщепление атомов водорода (уравнение 3).

$$ArCH_3 \xrightarrow[-H_2O]{2O} ArCHO \xrightarrow{O} ArCOOH \qquad (1)$$

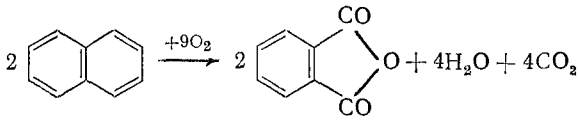
$$ArH \longrightarrow ArOH \qquad (2)$$



(3)

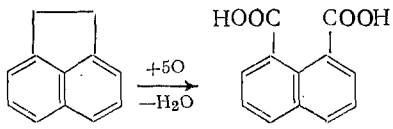
Ко второй группе реакций окисления относятся реакции, протекающие с разрушением углеродного скелета молекулы и уменьшением числа атомов углерода в соединении или реакции, протекающие с разрывом связей углерод — углерод, но без изменения числа атомов углерода. Так, при окислении нафталина до фталевого ангидрида (**1**) происходит разрыв связей С—С и уменьшение числа атомов углерода (уравнение 4), а при окислении аценафтена (**2**) с образованием нафталиндикарбоновой-1,8 (нафталевой) кислоты (**3**) происходит

разрыв связи С—С, но число атомов углерода остается прежним (уравнение 5).



(4)

(1)

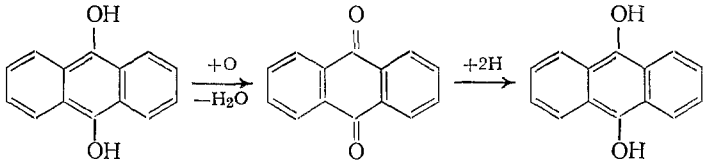


(5)

(2) (3)

В качестве окислителей чаще всего используют неорганические соединения [гептаоксодихромат(VI) (бихромат) натрия или калия, перманганат калия, оксид марганца(IV), хлориды железа (III), меди (II), оксид свинца(IV), азотную кислоту, пероксид водорода]. В некоторых случаях в качестве окислителя могут выступать и органические кислородсодержащие соединения (например, нитросоединения). В крупнотоннажных производствах (в производстве фталевого ангидрида, малеинового ангидрида, антрахинона и др.) окисление проводят действием кислорода воздуха в присутствии катализатора.

Все реакции окисления, применяемые в анилинокрасочной промышленности, практически необратимы. В ряде случаев можно осуществить обратную реакцию, но для этого необходимы восстановители. Например, 9,10-дигидроксиантрацен (лейкосоединение антрахинона) при окислении превращается в антрахинон (4), который может быть восстановлен до 9,10-дигидроксиантрацена (схема 6).



(6)

(4)

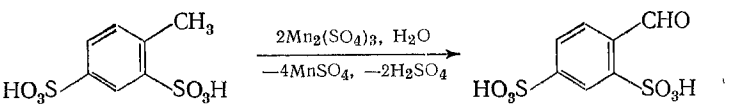
В процессах окисления выделяются большие количества тепла. Так, при окислении толуола до бензойной кислоты кислородом воздуха выделяется 567,4 кДж/моль, а при окислении нафталина до фталевого ангидрида выделяется 1807 кДж/моль и до малеинового ангидрида 3655 кДж/моль тепла. Тепловой эффект реакции окисления возрастает с повышением глубины окисления; при полном сгорании нафталина до CO_2 количество выделяющегося тепла составляет 5152 кДж/моль. Выделение в реакциях окисления большого количества тепла требует создания хорошего теплообмена при осуществлении технологического процесса.

14.1. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ С СОХРАНЕНИЕМ УГЛЕРОДНОГО СКЕЛЕТА МОЛЕКУЛЫ

14.1.1. Получение альдегидов и карбоновых кислот

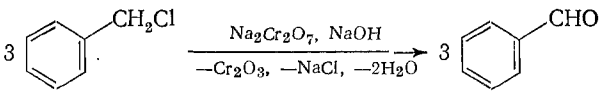
Среди реакций окисления, происходящих без разрушения углеродного скелета молекулы, определенное значение в технологии продуктов тонкого органического синтеза имеет окисление метильной группы в ароматических соединениях с образованием соответствующего ароматического альдегида или ароматической кислоты (см. схему 1).

Окисление метильной группы до альдегидной имеет ограниченное применение, так как реакция легко протекает и дальше, до карбоновой кислоты. Поэтому для окисления метильной группы до альдегидной используют мягкие окислители — кислородсодержащие соединения марганца: MnO_2 в водной H_2SO_4 (обычно при температуре не выше 40 °С) или в концентрированной H_2SO_4, сульфат марганца(III). При окислении толуол-2,4-дисульфокислоты $Mn_2(SO_4)_3$ в концентрированной H_2SO_4 при 60—120 °С получают 4-формилбензол-1,3-дисульфокислоту (бензальдегид-2,4-дисульфокислоту) (схема 7), являющуюся исходным продуктом для синтеза трифенилметановых красителей.



(7)

Образование альдегидной группы происходит гладко при окислении соединений с хлорметильной группой CH_2Cl. В качестве окислителя в этом случае используют бихроматы натрия или калия в щелочной среде. Так, при кипячении бензилхлорида с водным раствором $Na_2Cr_2O_7$ в среде NaOH образуется бензальдегид (уравнение 8), который отгоняют из реакционной массы с водяным паром и очищают через бисульфитное соединение. Для превращения хлорметильной группы в альдегидную удобно использовать гексаметилентетрамин (уротропин).

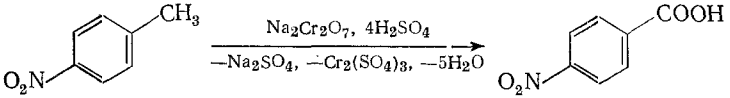


(8)

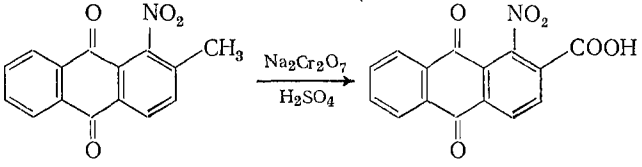
При окислении метильной группы до карбоксильной используют более сильные окислители: $Na_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, HNO_3. Особый интерес представляет использование в качестве окислителя кислорода воздуха — наиболее дешевого окислителя.

Для получения ряда ароматических кислот, применяемых в небольших количествах, используют $Na_2Cr_2O_7$ в среде разбавленной серной кислоты. Так, например, получают *п*-нитробензойную кислоту (уравнение 9) и 1-нитроантрахинонкарбоновую-2 кислоту (уравнение 10).

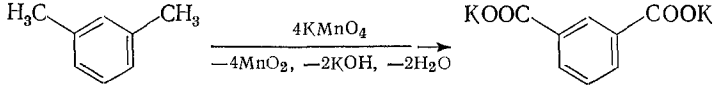
Перманганат калия в качестве окислителя применяется реже, так как он более дорогой. Окисление обычно ведут при кипении водного раствора, в нейтральной или щелочной среде. Таким путем из *м*-ксилола получают бензолдикарбоновую-1,3 (изофталевую) кислоту (уравнение 11).



(9)



(10)



(11)

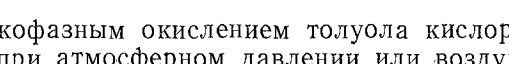
Для получения ароматических карбоновых кислот представляет интерес жидкофазное окисление алкилароматических углеводородов кислородом воздуха при 130—200 °С в присутствии солей металлов переменной валентности, чаще всего нафтената кобальта. Реакция протекает по радикальному механизму (уравнения 12—15). Первоначально происходит отрыв атома водорода, например, от метильной группы с образованием радикала бензильного типа, который далее реагирует с кислородом воздуха с образованием пероксид-радикала. При взаимодействии этого радикала с исходным углеводородом образуется гидропероксид и радикал бензильного типа. Образовавшийся гидропероксид затем разлагается практически полностью до альдегида, который в этих условиях быстро превращается в кислоту.

$$ArCH_3 \longrightarrow Ar\dot{C}H_2 + H\cdot \qquad (12) \qquad Ar\dot{C}H_2 + O_2 \longrightarrow ArCH_2OO\cdot \qquad (13)$$

$$ArCH_2OO\cdot + ArCH_3 \longrightarrow ArCH_2OOH + Ar\dot{C}H_2 \qquad (14)$$

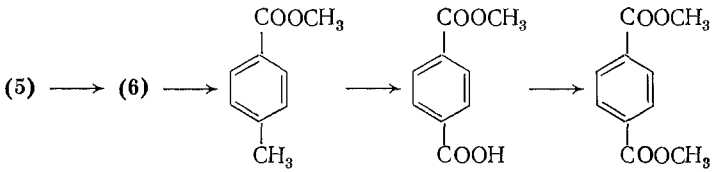
$$ArCH_2OOH \xrightarrow[-H_2O]{} ArCHO \longrightarrow ArCOOH \qquad (15)$$

Так, жидкофазным окислением толуола кислородно-воздушной смесью при атмосферном давлении или воздухом при давлении ~0,6 МПа при 160—180 °С в присутствии катализатора (карбонат марганца или кобальта в смеси с бромидом натрия) получают бензойную кислоту. При окислении *п*-ксилола (**5**) в этих же условиях окисляется только одна группа CH_3 и образуется *п*-толуиловая кислота (**6**) (уравнение 16).



(5) (6) (16)

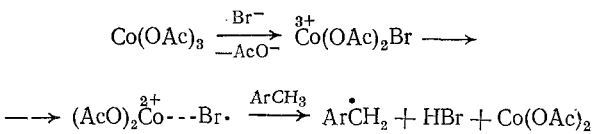
В более жестких условиях (260—280 °С, 7 МПа) можно окислить и вторую группу CH_3, но выход терефталевой кислоты при этом не велик (40—60%). Однако если образовавшуюся группу COOH в *п*-толуиловой кислоте превратить в сложноэфирную группу, то ее дезактивирующее действие снимается. На этой основе был разработан процесс получения диметилового эфира терефталевой кислоты (диметилтерефталата) окислением *п*-ксилола в *п*-толуиловую кислоту, этерификацией последней метиловым спиртом, последующим окислением и повторной этерификацией до диметилтерефталата (схема 17).



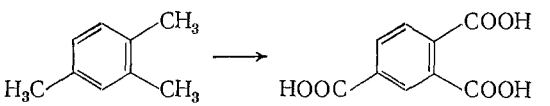
(17)

Этот многостадийный процесс был освоен промышленностью. Однако в дальнейшем оказалось возможным получать терефталевую кислоту в одну стадию, без промежуточной этерификации *п*-толуиловой кислоты. Для этого окисление *п*-ксилола ведут с использованием уксусной кислоты (растворитель), катализатора [соли металлов переменной валентности (обычно кобальта и марганца)] и бромидов щелочных металлов (промотирующая добавка), например NaBr. Окисление проводят кислородом воздуха при 125—275 °С (лучше при 150 °С) и давлении до 4 МПа.

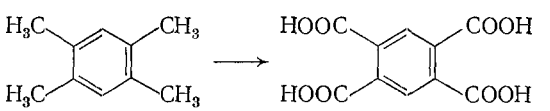
Механизм действия катализатора еще недостаточно ясен. По-видимому, катализатор вступает в реакцию за счет переноса электрона через бромид-ион. При этом образуется арилметиленовый радикал (схема 18) и далее окисление протекает по обычной схеме (см. уравнения 13—15).



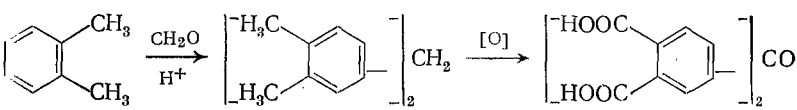
(18)



(19)



(20)



(21)

Аналогично могут быть окислены и другие полиметилароматические соединения. Из псевдокумола и дурола образуются соответственно тримеллитовая и пиромеллитовая кислоты (уравнения 19, 20). Жидкофазным окислением бис(3,4-диметилфенил)метана, полученного из *о*-ксилола, получают бензофенонтетракарбоновую кислоту (схема 21).

Терефталевую кислоту используют для получения полиэфирного волокна лавсан, другие поликарбоновые кислоты являются исходными материалами для производства термостойких полимеров.

14.1.2. Получение гидроксисоединений

Окисление ароматических углеводородов до гидроксисоединений может представлять интерес для разработки одностадийного способа получения таких соединений, как фенол, крезол, нафтолы соответственно из бензола, толуола, нафталина.

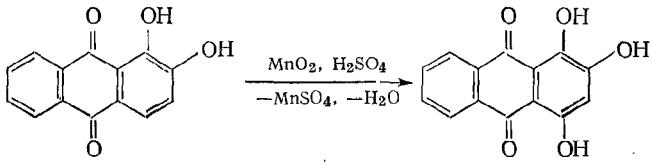
В научной и патентной литературе описан ряд способов прямого окисления бензола до фенола. Окисление бензола может быть проведено при 400—800 °С в газовой фазе, однако выход фенола составляет 20—50% при конверсии бензола лишь 5%. Жесткие условия окисления приводят к образованию значительного количества побочных продуктов. Попытки увеличить выход фенола при использовании гетерогенных катализаторов не дали положительных результатов. При использовании в качестве катализатора оксида ванадия при 316—430 °С выход фенола составил всего 1,9%. Несколько лучшие результаты были получены при окислении бензола в присутствии оксидов бора, кремния и алюминия; при 700—800 °С выход фенола достигал 6% при степени превращения бензола 50%.

Окисление в жидкой фазе происходит в более мягких условиях, что уменьшает образование побочных продуктов, особенно продуктов деструкции. Так, при окислении бензола при 220—250 °С кислородом воздуха в присутствии циклогексана выход фенола составил 64%, степень превращения бензола около 5%. Окисление бензола может быть проведено в водном растворе в присутствии ионов меди и железа. При 200 °С в присутствии ионов Cu^{2+} конверсия бензола достигает 66%, а выход фенола составил 68% (на превращенный бензол).

В настоящее время все предложенные способы получения фенола еще далеки от промышленного внедрения. Каталитическое окисление фенола является перспективным способом производства гидрохинона.

Были предприняты попытки синтеза α-нафтола жидкофазным окислением нафталина кислородом воздуха в присутствии катализатора. При парофазном окислении нафталина выход α-нафтола был равен 45%. Однако практического осуществления эти методы не получили.

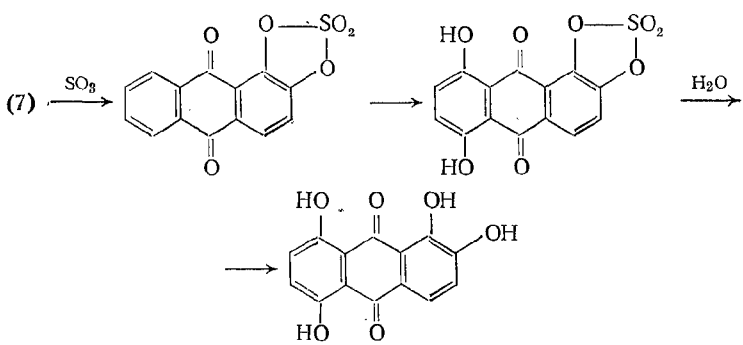
Окисление с образованием гидроксигруппы практически используют в ряду антрахинона. В этом случае окислителями являются триоксид серы (в виде олеума) и диоксид марганца в серной кислоте. Так, при постепенном добавлении MnO_2 в концентрированной H_2SO_4 к раствору 1,2-дигидроксиантрахинона (ализарина) (7) в 93%-ной H_2SO_4 кислоте при 10—15 °С образуется 1,2,4-тригидроксиантрахинон (пурпурин) (уравнение 22).



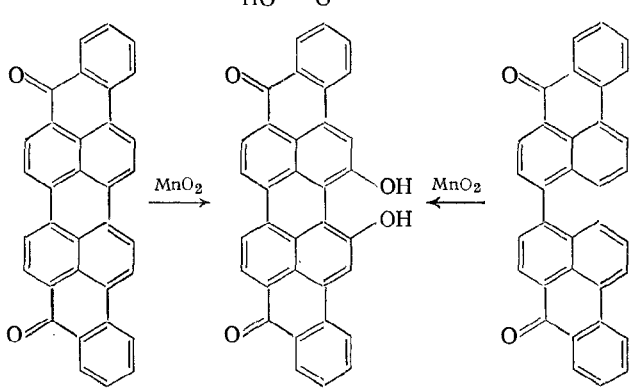
(22)

(7)

Иногда окисление 1,2-дигидроксиантрахинона (7) проводят олеумом в присутствии борной кислоты. При этом окислению подвергается незамещенное кольцо антрахинона, так как олеум образует с *орто*-расположенными гидроксигруппами циклические эфиры серной кислоты, что приводит к уменьшению электронодонорного влияния этих групп. При этом образуется 1,2,5,8-тетрагидроксиантрахинон (схема 23).



(23)



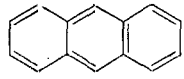
(24)

Окислением дибензантрона (Кубовый темно-синий О) диоксидом марганца в серной кислоте при 25—30 °С может быть получен 16,17-дигидроксидибензантрон (схема 24). Однако его удобнее получать окислением 4,4′-бибензантронила действием MnO_2 в 84%-ной H_2SO_4 при 15—35 °С (см. схему 24). Краситель, образующийся при окислении дибензантрона, обладает более глубоким цветом и более устойчив к действию окислителей, чем исходный дибензантрон.

14.1.3. Получение хинонов и кетонов

Окисление ароматическиих углеводородов используют для получения некоторых хинонов, главным образом антрахинона. Окислением бензола можно получить бензохинон, окислением нафталина $Na_2Cr_2O_7$ в среде уксусной кислоты — нафтохинон.

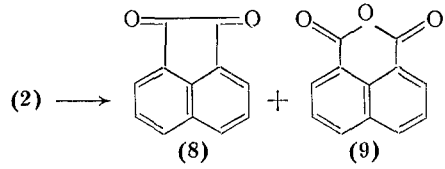
При окислении антрацена легко образуется антрахинон (4). Раньше окисление антрацена до антрахинона проводили действием $Na_2Cr_2O_7$ в 25%-ной H_2SO_4 при кипении (уравнение 25). Однако промышленным методом получения антрахинона является окисление антрацена кислородом воздуха при 350—400 °С над катализатором [оксидом ванадия(V)] (выход 90%).



$$+ Na_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \textbf{(4)} + Cr_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 5H_2O \qquad (25)$$

Для превращения CH_2-группы в группу CO в качестве окислителей используют $KMnO_4$, $Na_2Cr_2O_7$, HNO_3. Так, при окислении аценафтена (2) $Na_2Cr_2O_7$ в уксусной кислоте образуется аценафтенхинон (8) и значительное количество ангидрида (9) нафталиндикарбоновой-1,8 (нафталевой) кислоты (схема 26).

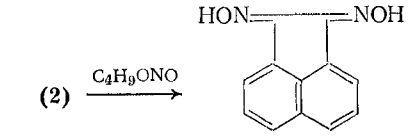


(2) → (8) + (9) (26)

Более гладко окисление аценафтена до аценафтенхинона идет под действием эфиров азотистой кислоты (например, бутилнитрита C_4H_9ONO) в спиртовом растворе хлороводородной кислоты (схема 27). В этом случае первоначально образуется аценафтенхинондиоксим (по другим данным, аценафтенхинонмонооксим), который затем при действии формальдегида в разбавленной серной кислоте превращается в аценафтенхинон. Для очистки аценафтенхинон обрабатывают гидросульфитом натрия; получающееся бисульфитное соединение растворяется в воде и после фильтрации его разлагают действием карбоната натрия.

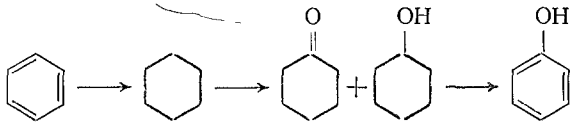
Окисление аценафтена до аценафтенхинона ведут также действием нитрита натрия и хлороводородной кислоты в среде

триэтиленгликоля. По-видимому, первоначально триэтиленгликоль образует эфир азотистой кислоты, который далее окисляет аценафтен аналогично бутилнитриту. Недавно было установлено, что при окислении аценафтена кислородом воздуха в среде соответствующего растворителя процесс можно вести достаточно селективно, получая или аценафтенхинон, или ангидрид нафталевой кислоты.

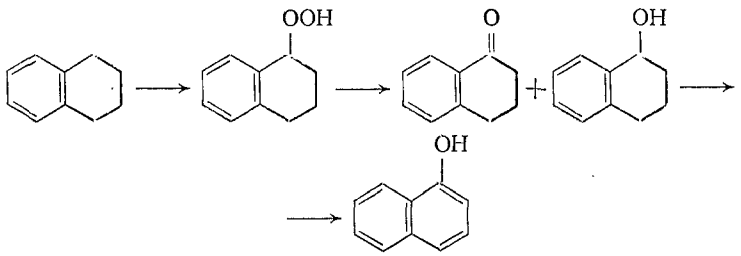


(27)

При окислении циклогексана и тетрагидронафталина (тетралина) образуются соответственно циклогексанон и тетралон-1. Эти реакции используют в процессах получения соответственно фенола и α-нафтола (схемы 28, 29).



(28)



(29)

Метод получения фенола из циклогексана (циклогексановый метод) в настоящее время приобретает все большее значение. При окислении циклогексана кислородом воздуха в жидкой фазе при температуре около 180 °С под давлением образуется смесь циклогексанона и циклогексанола. Завершающей стадией производства фенола в циклогексановом методе является каталитическое дегидрирование циклогексанола или его смеси с циклогексаноном над никелевым катализатором при 350 °С или над никелевым катализатором, активированным соединениями меди, хрома, платины, палладия и нанесенным на носители.

Тетралин также окисляют воздухом в жидкой фазе при 90 °С в присутствии катализатора (карбонат меди); при этом образуются в равных количествах тетралон-1 и тетралол-1. Окисление тетралина протекает через стадию образования тетралилгидропероксида, который под действием раствора NaOH превращается в продукты реакции. Смесь тетралона-1 и тетралола-1 дегидрируют пропусканием их паров над CaO при 500—650 °С в присутствии водяного пара. Сравнительно недавно создан процесс получения α-нафтола, в котором дегидрирование

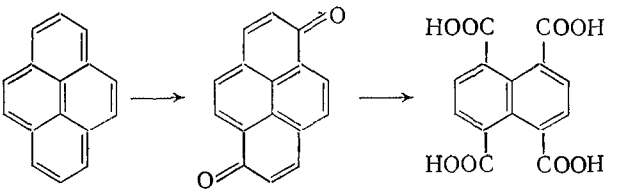
ведут в паровой фазе непрерывно в двух последовательно соединенных контактных аппаратах. Этот способ получения α-нафтола имеет значительные преимущества перед применяющимся способом гидролиза α-нафтиламина.

14.2. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ С ИЗМЕНЕНИЕМ УГЛЕРОДНОГО СКЕЛЕТА МОЛЕКУЛЫ

14.2.1. Получение карбоновых кислот

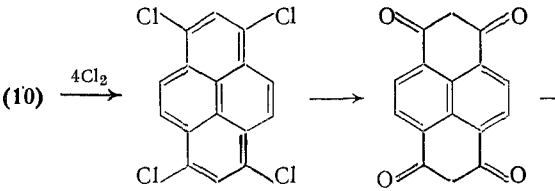
При окислении аценафтена (2) избытком $Na_2Cr_2O_7$ в среде уксусной кислоты через промежуточное образование аценафтенхинона (8) получается нафталиндикарбоновая-1,8 кислота (3) (см. схему 5).

При окислении пирена (10) образуется нафталинтетракарбоновая-1,4,5,8 кислота, применяемая в синтезе красителей, люминофоров, термостойких полимеров. Окисление проводят действием $Na_2Cr_2O_7$ в среде серной кислоты, используя большой избыток окислителя, или действием $Na_2Cr_2O_7$ в серной кислоте предварительно получают пиренхинон (11), который затем окисляют перманганатом калия в щелочной среде до нафталинтетракарбоновой-1,4,5,8 кислоты (12) (схема 30).



(10) (11) (12) (30)

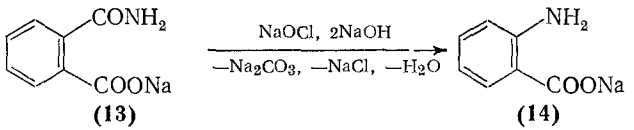
Эту кислоту получают также из тетрахлорпирена, образующегося при хлорировании пирена хлором в растворителе (тетрахлорэтан, трихлорбензол) (схема 31). При обработке тетрахлорпирена 20%-ным олеумом при 100 °С и последующем нагревании при 120 °С с дополнительным количеством серной кислоты образуется дигидротетрапиренхинон, который при окислении азотной кислотой при 160 °С превращается в нафталинтетракарбоновую кислоту (12).



(31)

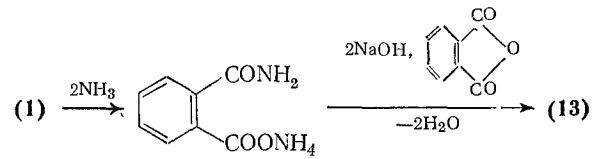
При окислении моноамида фталевой кислоты (13) гипохлоритом (или гипобромитом) натрия в щелочной среде образуется 2-аминобензойная (антраниловая) кислота (14) (схема 32).

Реакция идет с разрывом связи углерод—углерод и выделением монооксида углерода.



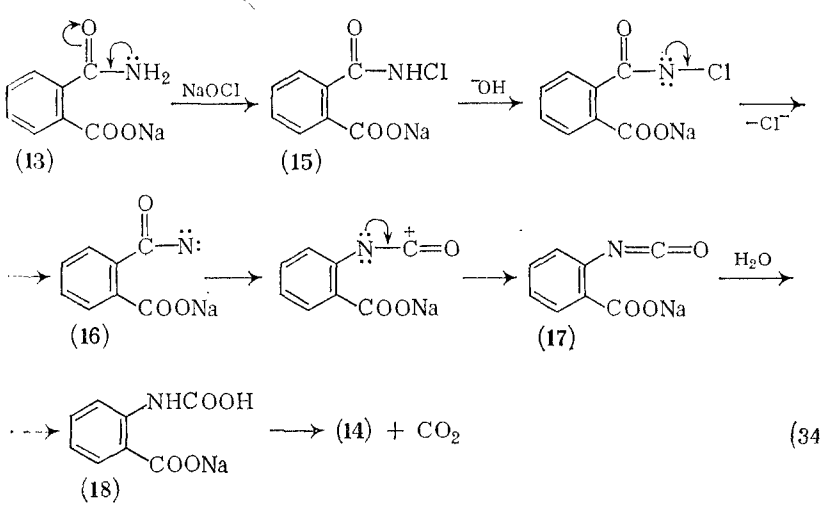
(13) (14) (32)

Моноамид фталевой кислоты получают гидратацией фталимида или действием водного аммиака на фталевый ангидрид (**1**) (схема 33).



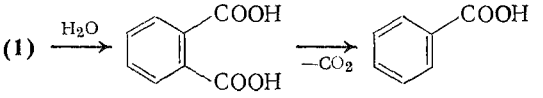
(33)

Превращение амида в амин под действием гипохлорита (реакция Гофмана) протекает по схеме (34). Первоначально под действием гипохлорита (или гипобромита) натрия в водно-щелочном растворе моноамид фталевой кислоты (**13**) превращается в *N*-хлорамид (**15**). Под действием избытка NaOH *N*-хлорамидная группировка легко теряет атом водорода. Атом азота, получивший отрицательный заряд, вытесняет атом хлора в виде аниона. Атом азота в соединении (**16**), хотя и остается нейтральным, обладает дефицитом электронов. В результате последующей перегруппировки образуется изоцианат (**17**), который гидролизуется до *N*-арилкарбаминовой кислоты (**18**), не существующей в свободном виде. Эта кислота, теряя молекулу CO_2, переходит в первичный амин (**14**).



(34)

Разрыв связи С—С с отщеплением CO_2 в карбоновых кислотах может идти и в отсутствие окислителя. Примером такого превращения является получение из фталевого ангидрида (1) бензойной кислоты. Практически образование бензойной кислоты происходит при каталитическом декарбоксилировании фталевого ангидрида (1) в паровой фазе, для чего смесь паров фталевого ангидрида и воды пропускают при 330—400 °С над катализатором ($CaCO_3$, Al_2O_3, Al_2O_3+ZnO и др.) (схема 35). Следует отметить, что бензойная кислота, получаемая из фталевого ангидрида, отличается высокой чистотой.



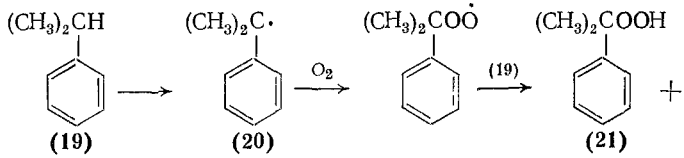
(35)

14.2.2. Получение гидроксисоединений

Получение гидроксисоединений из гидропероксидов. Большой практический интерес представляет окисление алкилароматических углеводородов до гидропероксидов с последующим разрывом связи углерод — углерод и замещением алкильной группы гидроксигруппой. Эта реакция лежит в основе кумольного метода получения фенола.

Метод окисления изопропилбензола (кумола) до гидропероксида и последующего его превращения в фенол и ацетон был разработан П. Г. Сергеевым, Б. Д. Кружаловым и Р. Ю. Удрисом. Первая промышленная установка была создана в СССР в 1949 г. В США аналогичная установка была пущена в 1954 г.

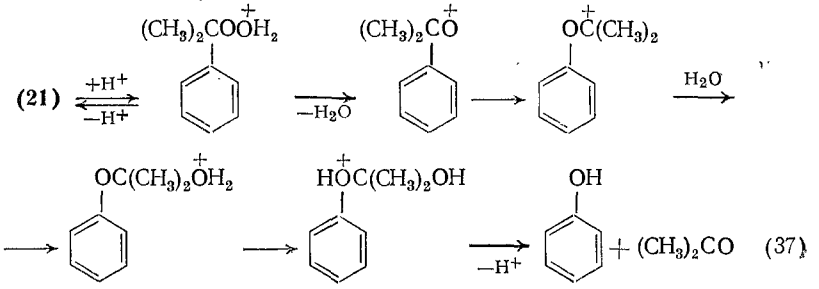
Изопропилбензол (19) окисляют кислородом воздуха при 105—120 °С. В результате многократной ректификации получают α,α-диметилбензилгидропероксид (21) с концентрацией 88—92%. Образующийся гидропероксид достаточно стабилен, что определяется наличием в молекуле третичного атома углерода. Реакция окисления протекает по радикальному механизму (схема 36).



(36)

Разложение этого гидропероксида (21) проводят при 50—60° С в присутствии 0,05—1% (масс.) серной кислоты (в расчете на гидропероксид). Скорость разложения гидропероксида очень высока; при этом выделяется большое количество тепла. Во избежание бурного протекания реакции используют разбавленную кислоту и создают условия для эффективного отвода тепла. После нейтрализации и ректификации получают товарный фенол и

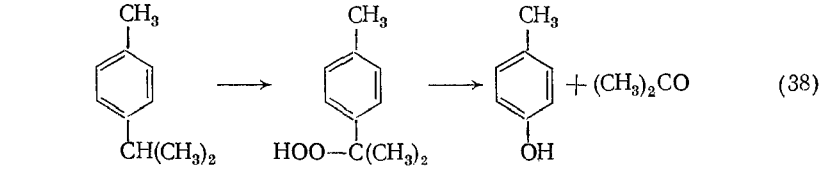
ацетон, а также побочно образующийся α-метилстирол. Механизм разложения гидропероксида (21) весьма сложен (схема 37). Образующийся первоначально положительно заряженный ион претерпевает перегруппировку с миграцией фенильного кольца к атому кислорода. В результате дальнейших превращений образуются фенол и ацетон.



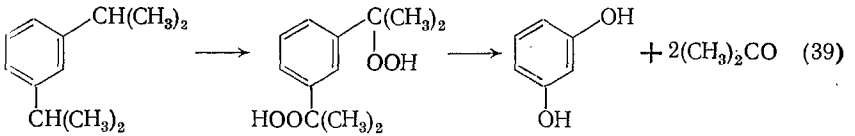
(37)

В настоящее время кумольный метод является основным промышленным методом получения фенола. Преимуществом этого метода является малый расход и доступность исходных продуктов, небольшое количество отходов, одновременное получение двух продуктов.

Аналогично, окислением и последующим разложением гидропероксидов получают *n*-крезол и резорцин (схемы 38, 39).

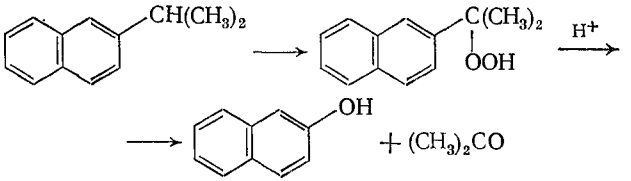


(38)



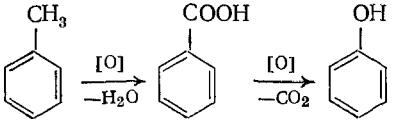
(39)

Большой интерес представляет разработанный новый метод получения β-нафтола окислением 1-изопропилнафталина и последующим разложением образующегося гидропероксида (схема 40). β-Нафтол является одним из важнейших промежуточных продуктов анилинокрасочной промышленности и широко применяется для синтеза других промежуточных продуктов и красителей.



(40)

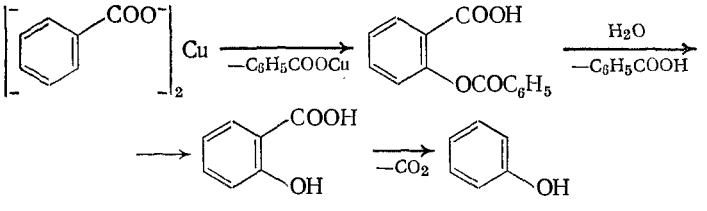
Получение гидроксисоединений из карбоновых кислот. Сравнительно недавно разработан и реализован в промышленности способ получения фенола, в котором исходным сырьем является толуол, менее дефицитный, чем бензол. Толуол окисляют в жидкой фазе в присутствии катализатора до бензойной кислоты; затем бензойную кислоту жидкофазным окислением кислородом воздуха (в смеси с водяным паром) при 230 °С в присутствии бензоатов меди и магния превращают в фенол (схема 41).



(41)

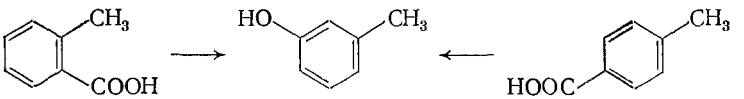
В определенных условиях при разложении бензоата меди(I) в протонных растворителях основным продуктом является фенол. Как было показано с помощью меченых соединений, гидроксильная группа образуется в *орто*-положении к тому атому углерода, у которого находилась группа COOH. В качестве протонного растворителя была использована вода (температура выше 200 °С, давление), а также бензойная кислота. Процесс протекает при 220—250 °С при пропускании в реакционную массу воздуха и водяного пара.

В ходе реакции бензоат меди(II) перегруппировывается, образуя *о*-бензоилоксибензойную кислоту и бензоат меди(I). *о*-Бензоилоксибензойная кислота в присутствии водяного пара гидролизуется с образованием салициловой кислоты, при последующем декарбоксилировании которой образуется фенол (схема 42). При взаимодействии бензоата меди(I) с бензойной кислотой регенерируется бензоат меди(II) (уравнение 43).

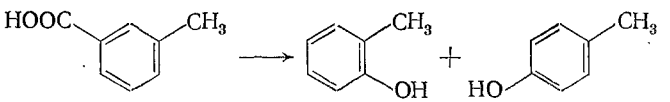


(42)

$$C_6H_5COOCu + C_6H_5COOH \xrightarrow{[O]} (C_6H_5COO)_2Cu + H_2O \qquad (43)$$



(44)



(45)

В этом процессе соединения меди не расходуются, т. е. имеет место гомогенный катализ. Добавляемые соли магния промоти-

руют действие ионов меди. Так как реакция протекает при температуре более высокой, чем температура кипения фенола, то последний непрерывно отгоняется из реакционной массы с водяным паром. Выход фенола составляет 95%.

Указанный метод применим и для окисления гомологов бензойной кислоты. Так, из *о-* и *п*-толуиловых кислот образуется *м* крезол (схема 44), а из *м*-толуиловой кислоты — смесь *о-* и *п* крезолов (схема 45) в соотношении примерно 40 : 60.

Технико-экономическое сравнение различных методов получения фенола. В настоящее время основное количество фенола (более 90%) получают синтетически. Ранее были рассмотрены различные методы его получения: щелочное плавление бензолсульфокислоты (сульфурационный метод), взаимодействие хлорбензола с гидроксидом натрия (хлорбензольный метод) или с парами воды над катализатором (метод Рашига), из циклогексана через циклогексанон и циклогексанол (циклогексановый метод), из толуола через бензойную кислоту и ее медную соль (толуольный метод), кумольный метод и метод прямого окисления бензола (бензольный метод).

Данные о производстве фенола указанными методами и технико-экономическое сравнение этих методов представлены в табл. 14.1 и 14.2. Исходя из данных, приведенных в табл. 14.1 и 14.2 и тенденций развития производства фенола можно сделать вывод о неэффективности развития сульфурационного и хлорбензольного методов, которые характеризуются высокими расходами сырья, а также высокой себестоимостью продукта. Значительные капитальные вложения в хлорбензольном методе и методе Рашига также делают их развитие малоперспективным. Перспективы циклогексанового и толуольного методов окончательно не определены. Эти процессы, разработанные в конце 60-х — начале 70-х годов, характеризуются простотой технологии, низкими капиталовложениями и отсутствием побочных продуктов.

В настоящее время основным методом производства фенола является кумольный метод. Об этом свидетельствуют как тех-

Таблица 14.1. Производство фенола различными методами за рубежом

Метод пронзводства	Произведено фенола, %		
	1963 г.	1967 г.	1970 г.
Сульфурационный	7,4	5,2	4,2
Хлорбензольный	11,9	7,7	5,1
Метод Рашига	9,0	9,1	6,1
Кумольный	48,9	57,5	71,1
Циклогексановый	5,3	3,9	2,1
Толуольный	5,0	5,3	3,6
Бензольный	0,6	0,5	0,3
Прочие	11,9	10,8	7,5

Таблица 14.2. Сравнение различных методов получения фенола

Показатели	Сульфурационный метод	Хлорбензольный метод	Метод Рашига	Кумольный метод	Циклогексановый метод	Толуольный метод
Удельный расход сырья, т на 1 т фенола	4,05	3,05	1,17	1,45	0,82	1,35
В том числе						
бензол	0,9	0,95	1,0	0,95	0,82	—
толуол	—	—	—	—	—	1,35
серная кислота	1,6	—	—	—	—	—
гидроксид натрия	1,55	1,25	—	—	—	—
хлор	—	0,85	—	—	—	—
хлороводород	—	—	0,17	—	—	—
пропилен	—	—	—	0,5	—	—
Удельные капиталовложения, усл. ед. на 1 т фенола	52	92	96	49	19	44
Себестоимость 1 т фенола, усл. ед.	81,7	78,3	57,1	45,7	51,5	59,5

нико-экономические показатели, так и доля этого метода в общем объеме производства фенола. Кумольный метод отличается от других методов получения фенола более мягкими условиями производства, относительно небольшим расходом сырья. Эффективность процесса обуславливается также получением наряду с фенолом второго ценного продукта — ацетона. В Советском Союзе кумольный метод также является основным методом получения фенола.

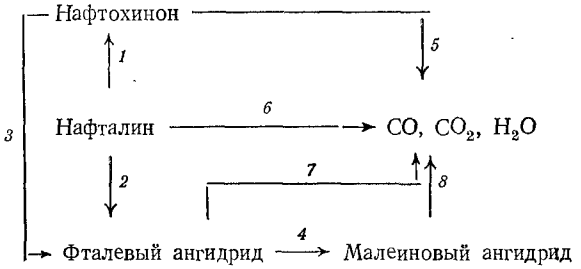
14.2.3. Гетерогенно-каталитическое окисление в паровой фазе

Среди реакций окисления большое практическое значение имеют реакции парофазного гетерогенно-каталитического окисления.

Эти реакции лежат в основе процессов получения таких важных промежуточных продуктов, как фталевый ангидрид, малеиновый ангидрид, а также антрахинон.

Получение фталевого ангидрида. Фталевый ангидрид является одним из многотоннажных продуктов. Производство фталевого ангидрида осуществляется парофазным каталитическим окислением нафталина кислородом воздуха (см. уравнение 4). Смесь паров нафталина и воздуха пропускают при 325—450 °С над катализатором, содержащим оксиды ванадия. Кроме фталевого ангидрида (основной продукт) образуются 1,4-нафтохинон и малеиновый ангидрид.

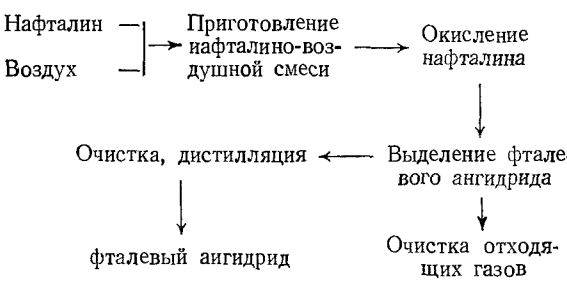
Окисление нафталина — это сложный ряд последовательно-параллельных реакций (схема 46).



(46)

Реакции, представленные на этой схеме, характеризуются разными энергиями активации: энергии активизации (а следовательно, и скорости) реакций *1* и *2* соизмеримы, а скорость полного окисления нафталина (реакция *6*) очень мала. Скорость реакции окисления 1,4-нафтохинона до фталевого ангидрида (реакция *3*) значительно выше, чем скорость его полного окисления (реакция *5*). Наконец, скорость реакции *7* в 2—4 раза меньше, чем скорость реакции *4* — превращения фталевого ангидрида в малеиновый ангидрид. Фталевый ангидрид сравнительно стабилен к дальнейшему окислению, поэтому реакцию ведут практически до полной конверсии нафталина. В процессе окисления нафталина выделяется большое количество тепла. Тепловые эффекты отдельных реакций в процессе окисления нафталина представлены в табл. 14.3. Суммарный тепловой эффект в значительной мере зависит от степени превращения исходного нафталина в различные продукты окисления. При степени превращения нафталина во фталевый ангидрид, равной 0,85, в малеиновый ангидрид — 0,02, в 1,4-нафтохинон — 0,03 и при степени полного сгорания 0,10 тепловой эффект процесса окисления 1 кг нафталина составит 17 214,8 кДж. В виду выделения большого количества тепла одной из основных проблем при конструировании контактных аппаратов и ведении процесса окисления является максимальная интенсификация отвода тепла из зоны катализатора и обеспечение в ней изотермичности.

Принципиальная схема производства фталевого ангидрида представлена на схеме (47).



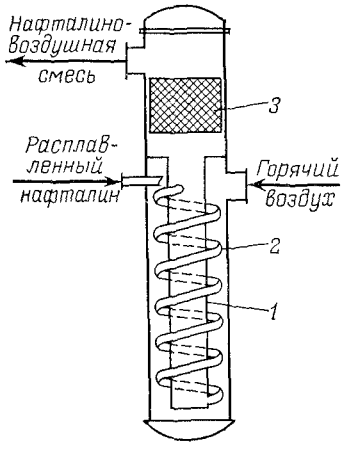
(47)

Таблица 14.3. Тепловые эффекты реакции окисления нафталина до различных продуктов (отнесено к 20 °С)

Продукты окисления	Тепловой эффект, кДж/моль
1,4-Нафтохинон	551,4
Фталевый ангидрид	1880,3
Малеиновый ангидрид	3762,3
Диоксид углерода, вода	5160,2

Приготовление нафталино-воздушной смеси. Нафталино-воздушную смесь готовят в испарителях. Для окисления 1 кг нафталина до фталевого ангидрида требуется 2,64 кг воздуха. Однако практически воздух используют в большом избытке — до 35 кг на 1 кг нафталина. Пары нафталина с воздухом образуют взрывоопасные смеси. Взрывоопасные концентрации нафталина в смеси с воздухом составляют 0,88—5,9% (об.). В испарителе практически получают нафталино-воздушную смесь с концентрацией нафталина ниже взрывоопасной. Если сначала получают смесь с концентрацией нафталина выше взрывоопасной, то перед контактным аппаратом, добавляя дополнительное количество воздуха, эту концентрацию снижают до взрывобезопасной.

В производстве фталевого ангидрида применяют испарители двух типов: ленточные и поверхностно-пленочные (рис. 25, 26). В ленточном испарителе в центре аппарата расположена тру-



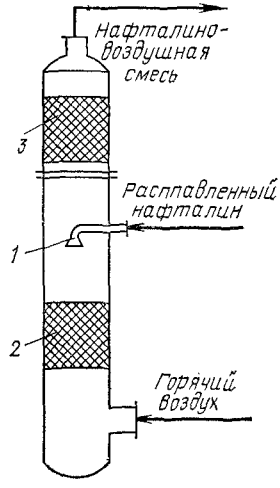


Рис. 25. Ленточный испаритель:
1 — труба; *2* — лента; *3* — насадка

Рис. 26. Поверхностно-пленочный испаритель:
1 — разбрызгивающее устройство; *2, 3* — насадки

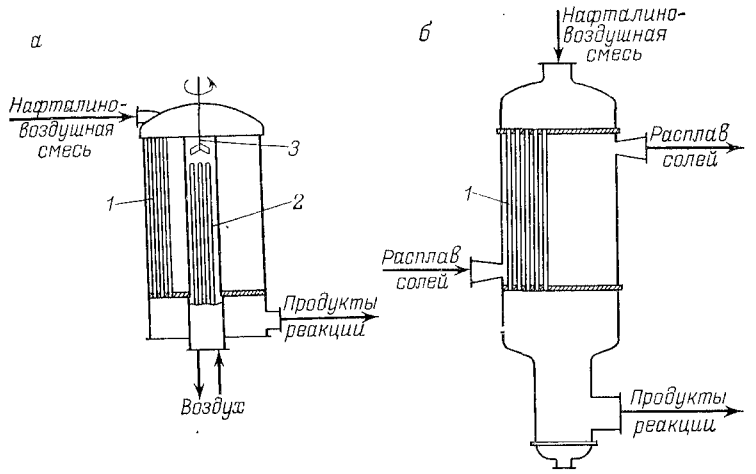


Рис. 27. Конверторы (*а* и *б*) со стационарным слоем катализатора:
1 — трубки с катализатором; *2* — охлаждающие элементы; *3* — мешалка

ба *1*, вокруг которой по спирали, подобно винтовой лестнице, навита лента *2*. Расплавленный нафталин поступает через штуцер на верхнюю часть ленты и стекает по ней, испаряясь в токе горячего воздуха. Образующаяся нафталино-воздушная смесь поднимается по центральной трубе в верхнюю часть испарителя, проходит насадку *3*, служащую брызгоуловителем, и выходит из испарителя через боковой штуцер.

Поверхностно-пленочный испаритель представляет собой насадочную колонну, в нижнюю часть которой вводится горячий воздух, а в центральную часть через разбрызгивающее устройство *1* — расплавленный нафталин. Жидкий нафталин, стекая вниз, орошает насадку *2* и испаряется на ее поверхности, насыщая движущийся вверх воздух. Насадка *3* служит брызгоуловителем. Образующаяся нафталино-воздушная смесь через верхний штуцер выходит из аппарата.

Полученная нафталино-воздушная смесь после дополнительного подогрева до 270—290 °С направляется на окисление, которое происходит в контактном аппарате (конверторе) над катализатором.

Окисление нафталина. Аппаратурно-технологическое оформление процесса производства фталевого ангидрида имеет ряд различных инженерно-технических решений. Каталитическое окисление нафталина проводят в аппаратах — конверторах со стационарным или псевдоожиженным слоем катализатора.

Конверторы со стационарным слоем катализатора выполняются в виде вертикальных трубчатых аппаратов (рис. 27). В конверторе имеется около 3000 трубок *1*, заполняемых катализатором, который удерживается в трубках специальными ко-

нусными пружинами. Межтрубное пространство заполняют теплоносителем для отвода тепла реакции.

В промышленности применяют катализаторы, в состав которых в качестве активного компонента входит V_2O_5 или соли ванадия. Из-за низкого выхода фталевого ангидрида от применения чистого пентаоксида ванадия отказались. Известно применение катализатора, представляющего собой пентаоксид ванадия ($\sim 10\%$), осажденный на носителе (пемза, кизельгур и др.). Лучшие результаты дает использование смешанного катализатора, приготовленного пропиткой силикагеля раствором $VOSO_4$ и K_2SO_4. Заполнение трубок катализатором — это очень ответственная и трудоемкая работа. От равномерности распределения катализатора по сечению и длине трубки зависит успешное ведение процесса. Гидравлическое сопротивление газовому потоку во всех контактных трубках должно быть одинаковым.

В конверторах одного типа (рис. 27, *а*) для отвода выделяющегося при реакции тепла в межтрубное пространство помещают теплоноситель, а в центральную трубу реактора — охлаждающие элементы *2*, в которые поступает воздух. Воздух для охлаждения подается также и в рубашку аппарата. В качестве теплоносителя применяют нитрит-нитратную смесь — расплав смеси нитрита натрия (45%) и нитрата калия (55%). Для равномерного отвода тепла и выравнивания температуры расплав солей размешивают мешалкой *3*.

В конверторах несколько иной конструкции (рис. 27, *б*) отвод тепла реакции осуществляется теплоносителем, прокачиваемым через межтрубное пространство. При этом горячий расплав теплоносителя направляется в котел-утилизатор, где он отдает тепло воде, которая превращается в пар. Полученный пар с давлением 0,6—1,2 МПа используется для технологических целей.

Совершенствование процесса получения фталевого ангидрида заключается в создании контактных аппаратов большой мощности. В настоящее время известны контактные аппараты с производительностью 30 тыс. т в год. По мере роста производительности конверторов увеличивается и число трубок в одном аппарате (до 5 400 и более).

Окисление нафталина до фталевого ангидрида может быть осуществлено также в конверторе с псевдоожиженным (кипящим) слоем катализатора. Для псевдоожиженного слоя катализатора характерна высокая скорость перемещения твердых частиц, а это приводит к усреднению дисперсионного состава системы и выравниванию температуры в реакционном пространстве. Вследствие этого для псевдоожиженного слоя катализатора характерен высокий коэффициент теплопроводности. Псевдоожиженный (кипящий) слой катализатора образуется при пропускании восходящего потока нафталино-воздушной смеси через слой измельченного катализатора. При определенном гидравлическом режиме (определенная скорость газового потока)

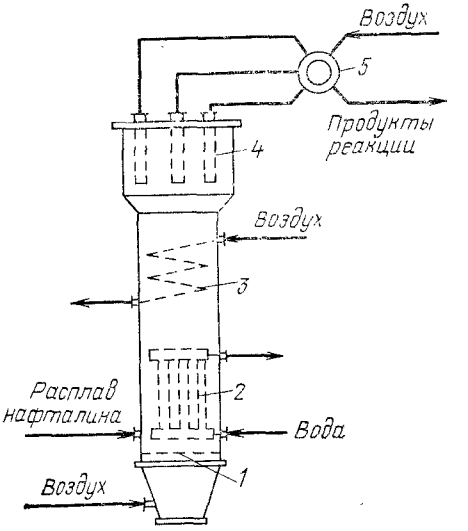


Рис. 28. Конвертор с псевдоожиженным слоем катализатора:

1 — газораспределительная решетка; *2, 3* — теплообменники; *4* — секционный фильтр; *5* — многоходовой кран

состояние системы твердый катализатор — газовый поток напоминает состояние кипящей жидкости.

Основными преимуществами применения псевдоожиженного слоя катализатора в производстве фталевого ангидрида являются возможность более точного регулирования температуры в зоне реакции, улучшение условий отвода тепла, уменьшение расхода энергии и капитальных затрат. Недостаток этого метода — продольное перемешивание газовой фазы, что приводит к выравниванию концентрации реагентов, а следовательно, к снижению скорости реакции. Кроме того, при этом происходит истирание катализатора, что сокращает срок его службы.

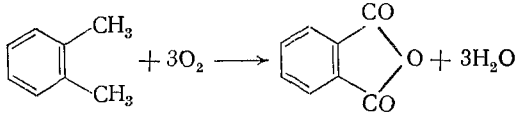
Конверторы с псевдоожиженным слоем катализатора относительно просты по конструкции. Как правило, это аппарат колонного типа, внутри которого размещается контактная камера, заполненная катализатором (рис. 28). Воздух поступает в нижнюю часть конвертора через газораспределительную решетку *1*, над которой находится псевдоожиженный слой катализатора. В слой катализатора вводится жидкий нафталин. В зоне катализатора помещен теплообменник *2*, в змеевик которого подается вода. В верхней части конвертора имеется воздушный теплообменник *3* для охлаждения контактных газов воздухом, поступающим в контактный аппарат. В конверторах с псевдоожиженным слоем катализатора имеется пылеотделительные устройства. Над теплообменником *3* располагается секционный фильтр *4* из пористой керамики, секции которого периодически продуваются воздухом, поступающим через многоходовый кран *5*.

В последнее время наметилась тенденция к установке конверторов вне производственных помещений. Управление процессом осуществляется с центрального щита, который обычно монтируется в закрытом помещении. При установке конверторов на открытых площадках сокращаются затраты на их монтаж, на строительство здания, а также улучшаются санитарно-гигиенические условия труда. Для сокращения тепловых потерь в окружающую среду и ускорения разогрева системы конверторы и все газовые линии тщательно изолируют.

Выделение фталевого ангидрида является одной из основных стадий в процессе парофазного каталитического окисления нафталина. Оновным методом, широко используемым в промышленности, стал метод сублимационной конденсации. При использовании этого метода фталевый ангидрид выделяется не в жидком виде, а в виде кристаллов. Это происходит потому, что давление паров фталевого ангидрида при охлаждении ниже точки росы достаточно высоко. В промышленности процесс сублимации осуществляют в конденсаторах намораживания, внутри которых размещаются охлаждающие элементы с развитой поверхностью теплообмена.

Контактные газы с температурой 180 °С входят в конденсатор и проходят между ребристыми трубами, по которым подают хладоагент (масло) с температурой ~40 °С. При этом газы охлаждаются и из них выделяются кристаллы фталевого ангидрида, которые оседают на трубах. После кристаллизации на поверхности труб значительного количества фталевого ангидрида, поток контактных газов переключают на параллельно установленный конденсатор. В трубы, на которых осели кристаллы фталевого ангидрида, подают теплоноситель (масло) с температурой 180—200 °С. При этом кристаллы плавятся, расплавленный фталевый ангидрид стекает в нижнюю часть конденсатора, а затем в сборник. Несконденсировавшиеся отходящие газы, содержащие фталевый и малеиновый ангидриды, 1,4-нафтохинон, диоксид углерода, пары воды и другие вещества, подлежат очистке. Для очистки отходящих газов в промышленности применяют два способа: абсорбционный (промывка водой в скрубберах) и дожигание органических примесей в печах.

Фталевый ангидрид, получаемый из конденсаторов и содержащий побочные продукты реакции и смолистые вещества (3—8%), подвергают очистке. Очистка фталевого ангидрида заключается в термической обработке сырого продукта в присутствии окислителей или конденсирующих агентов и в последующей дистилляции. В промышленности широко применяется нагревание расплавленного фталевого ангидрида-сырца с концентрированной серной кислотой, после чего фталевый ангидрид подвергают дистилляции в вакууме при 220—225 °С и остаточном давлении 13—733 Па (10—100 мм рт. ст.). Полученный после дистилляции расплавленный фталевый ангидрид направляют либо на кристаллизацию в барабанных кристаллизаторах, либо потребителю.

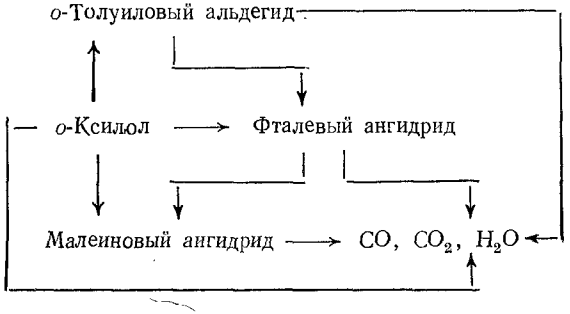


(48)

В связи с дефицитом нафталина и доступностью *о*-ксилола в последнее время для производства фталевого ангидрида все

большее применение находит менее дорогой *о*-ксилол (схема 48).

Промышленный метод окисления *о*-ксилола до фталевого ангидрида по аппаратурно-технологическому оформлению аналогичен методу производства фталевого ангидрида парофазным окислением нафталина. Окисление *о*-ксилола может быть представлено как ряд последовательно-параллельных реакций (схема 49). В качестве побочных продуктов образуются *о*-толуиловый альдегид, малеиновый ангидрид, а также бензойная кислота, бензальдегид и формальдегид.

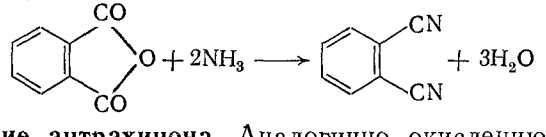


(49)

Для окисления используют катализаторы на основе пентаоксида ванадия. В промышленности окисление *о*-ксилола осуществляют в основном на стационарном слое катализатора.

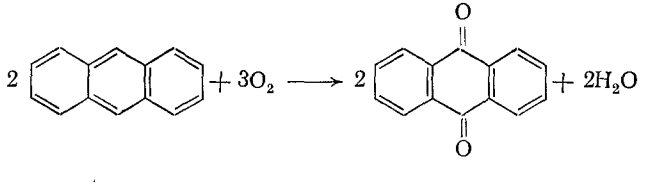
Фталевый ангидрид является одним из многотоннажных продуктов, широко используемых в промышленности полимеров, лаков и красок. В анилинокрасочной промышленности фталевый ангидрид применяется для производства антрахинона и его замещенных, антраниловой и бензойной кислот, красителей.

Одним из путей практического применения фталевого ангидрида является также получение фталодинитрила (уравнение 50). Взаимодействие осуществляется пропусканием нагретого до 340 °С аммиака в испаритель фталевого ангидрида. Смесь паров фталевого ангидрида и аммиака нагревается до 400—430 °С и направляется в контактный аппарат; в качестве катализатора используют боксит.



(50)

Получение антрахинона. Аналогично окислению нафталина до фталевого ангидрида осуществляют окисление антрацена до антрахинона кислородом воздуха в паровой фазе при 320—390 °С с применением в качестве катализатора оксидов ванадия и молибдена (уравнение 51).

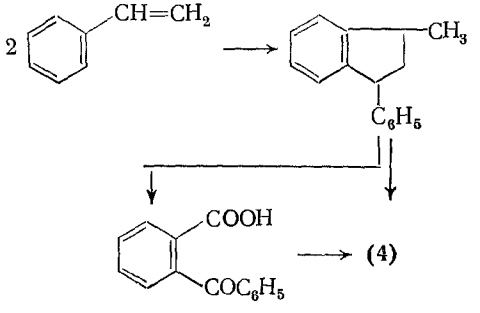


(51)

Технологический процесс получения антрахинона аналогичен процессу получения фталевого ангидрида каталитическим окислением нафталина и состоит из тех же стадий — получение антрацено-воздушной смеси, окисление ее в контактном аппарате над катализатором, выделение антрахинона из контактных газов. При каталитическом окислении антрацена кислородом воздуха большое значение имеет чистота исходного антрацена. Для нормального течения процесса и получения качественного продукта необходимо применять антрацен с содержанием основного продукта не менее 93%. Такой антрацен получают специальной очисткой сырого антрацена.

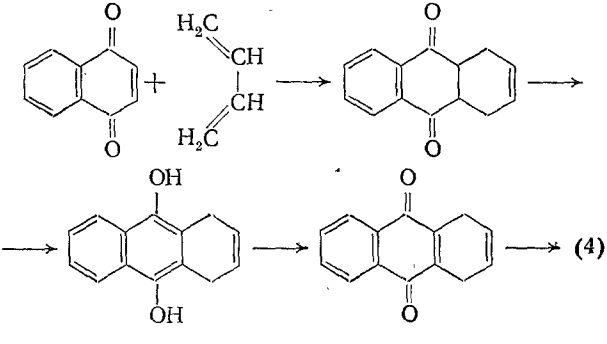
В связи с дефицитом антрацена разрабатываются и другие способы получения антрахинона. Так, успешно осуществляется получение антрахинона из фталевого ангидрида и бензола с использованием $AlCl_3$ (см. гл. 16).

В последние годы большое внимание уделяется разработке метода синтеза антрахинона из стирола. Димеризацией стирола в присутствии серной или фосфорной кислоты получают 1-метил-3-фенилиндан, при каталитическом окислении которого в паровой фазе с выходом 70% образуется антрахинон (4) (схема 52). Окисление 1-метил-3-фенилиндана в жидкой фазе в присутствии соединений ванадия, кобальта, марганца приводит к *о*-бензоилбензойной кислоте, которую действием моногидрата превращают в антрахинон.



(52)

Одним из промышленных методов получения антрахинона является диеновый синтез (реакция Дильса — Альдера) путем

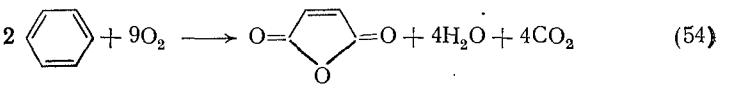


(53)

взаимодействия 1,4-нафтохинона с бутадиеном-1,3 (схема 53). Бутадиен-1,3 присоединяется к 1,4-нафтохинону с образованием тетрагидроантрахинона, который затем под действием кислот или щелочей превращается в 1,4-дигидроантрагидрохинон. Последовательным окислением последнего получают 1,4-дигидроантрахинон, а затем антрахинон (4).

Разработаны различные варианты осуществления этого метода получения антрахинона.

Получение малеинового ангидрида. Каталитическое окисление в паровой фазе применяется для получения малеинового ангидрида. Наиболее распространенным видом сырья для получения малеинового ангидрида является бензол; более 90% малеинового ангидрида получают окислением бензола (уравнение 54).



(54)

Технологический процесс получения малеинового ангидрида включает стадии получения бензоло-воздушной смеси, окисления бензола над катализатором, конденсации и выделения готового продукта. Пары бензола смешивают с воздухом и подают в контактный аппарат со стационарным слоем катализатора. В качестве катализатора используют пентаоксид ванадия на инертном носителе. Процесс протекает при 350—450 °С. Концентрация бензола в бензоло-воздушной смеси составляет 1,2% (об), что меньше нижнего предела взрываемости. При окислении бензола выделяется большое количество тепла, которое отводят при помощи теплоносителя, циркулирующего в межтрубном пространстве, и используют для генерирования водяного пара.

Контактные газы поступают на выделение малеинового ангидрида. Эта стадия отличается от аналогичной стадии в производстве фталевого ангидрида. Обычно только около 50% малеинового ангидрида охлаждается и конденсируется; остальное количество поглощается водой. Полученный раствор малеиновой кислоты упаривают, затем кислоту дегидратируют. Полученный малеиновый ангидрид очищают ректификацией.

В последнее время развивается другой способ получения малеинового ангидрида — каталитическое окисление углеводородов C_4 (бутан-бутеновой фракции). При окислении углеводородов C_4 реакция протекает с меньшей селективностью и образуется больше побочных продуктов, чем при окислении бензола. Тепловой эффект этой реакции ниже, чем тепловой эффект реакции окисления бензола, однако суммарный тепловой эффект высок вследствие сгорания побочных продуктов реакции до CO и CO_2. Разработка процесса производства малеинового ангидрида из углеводородов C_4 в основном сводится к поиску высокопроизводительного и селективного катализатора.

14.3. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ

При проведении процессов окисления, как и в других химических производствах, используют и получают токсичные, пожаро- и взрывоопасные вещества. О токсичности, пожаро- и взрывоопасности исходных веществ (бензола, толуола, ксилола, нафталина, пирена, антрацена и др.) и мерах предосторожности при работе с ними см. разд. 1.3.

Особо следует рассмотреть процессы окисления в паровой фазе, протекающие при высоких температурах. На первой стадии производства получают смеси исходного вещества с воздухом (бензоло-воздушная, нафталино-воздушная, ксилоло-воздушная, антрацено-воздушная смеси и т. д.). Так как эти смеси взрывоопасны, то необходимо знать их пределы взрываемости и использовать смеси с концентрациями ниже или выше этих пределов. На аппаратах устанавливают предохранительные взрывные мембраны, а на трубопроводах — огневзрывопреградители.

Пожаро- и взрывоопасность некоторых каталитических процессов окисления в паровой фазе увеличивается за счет накопления в испарителях исходных веществ (нафталина, антрацена) или накопления в системах охлаждения и конденсации смолообразных веществ, способных к самовозгоранию. Поэтому все аппараты и коммуникации, где возможно образование смолистых веществ, периодически очищают от них механически или промывкой горячим раствором щелочи. В то же время необходимо исключить контакт горячей смолы с воздухом. Для этого аппараты, находящиеся под вакуумом, заполняют азотом или диоксидом углерода.

Источником загорания может быть нитрит-нитратная смесь, используемая в качестве теплоносителя. При контакте расплава солей, нагретого до 450 °С, с органическим веществом происходит воспламенение, поэтому необходимо обеспечить полную герметичность аппаратуры и коммуникаций расплава солей, а также герметичность крепления трубок в трубной решетке контактного аппарата.

Многие вещества, образующиеся в процессах окисления, обладают токсичностью. Фталевый ангидрид вызывает головные боли, усталость, раздражает слизистые оболочки верхних дыхательных путей и глаза. Еще более токсичен малеиновый ангидрид. При попадании на кожу эти ангидриды вызывают ожоги и экзему.

Высокотоксичным продуктом является 1,4-нафтохинон, образующийся в производстве фталевого ангидрида. Он также раздражает слизистые оболочки верхних дыхательных путей и глаза, действует на нервную систему, поражает почки. Токсичен и пентаоксид ванадия, вызывающий катары верхних дыхательных путей, конъюктивиты. Силикагель, используемый при при-

готовлении катализатора, вызывает поражение дыхательных путей и даже силикоз.

Учитывая высокую токсичность многих веществ, участвующих в процессе, не следует допускать попадания этих веществ в атмосферу производственных помещений. Это достигается, в первую очередь, герметизацией производственного оборудования и коммуникаций, механизацией ряда операций, установлением аппаратов на открытых площадках и очисткой отходящих газов до вывода их в атмосферу. Кроме того, необходимо применение средств личной защиты.

ГЛАВА 15

ВОССТАНОВЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ С ГРУППАМИ, НЕ СОДЕРЖАЩИМИ АЗОТА

Реакции восстановления широко применяют для восстановления нитро- и нитрозосоединений (см. гл. 6), диазосоединений (см. гл. 10), карбонильных соединений (кетонов, альдегидов, хинонов), а также серусодержащих соединений (дисульфидов, сульфонилхлоридов).

15.1. ВОССТАНОВЛЕНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

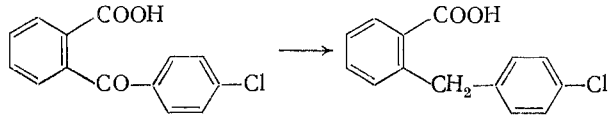
При восстановлении ароматических кетонов и альдегидов легко получаются соответствующие гидроксисоединения, а иногда даже углеводороды (схема 1). В качестве восстановителей используют металлы (цинк, свинец, железо), амальгаму натрия или цинка в щелочной или кислой среде. Так, например, действием цинковой пыли в щелочном водно-спиртовом растворе бензофенон превращают в соответствующий вторичный спирт — дифенилметанол (уравнение 2).

$$Ar-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R \xrightarrow{+2H} Ar-\overset{\overset{OH}{|}}{C}HR \xrightarrow{+2H} Ar-CH_2R \qquad (1)$$

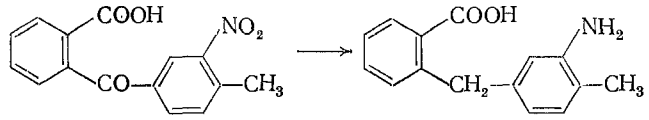
$$(C_6H_5)_2CO \xrightarrow{Zn,\ H_2O} (C_6H_5)_2CHOH \qquad (2)$$

Кетоны, в которых оксогруппа непосредственно связана с ароматическим кольцом, могут быть восстановлены до углеводородов. Большой практический интерес представляет получение *о*-бензилбензойной кислоты и ее замещенных из *о*-бензоилбензойной кислоты и ее соответствующих замещенных. Например, при восстановлении 2-(4-хлорбензоил)бензойной кислоты цинковой пылью в 20%-ном водном растворе аммиака в присутствии сульфата меди образуется 2-(4-хлорбензил)бензойная кислота (уравнение 3).

В ряде случаев восстановление кетонов может быть осуществлено действием водорода в присутствии катализатора. При взаимодействии водного раствора натриевой соли 2-(4-метил-3-нитробензоил)бензойной кислоты с водородом в присутствии никелевого катализатора при 80—90 °С и давлении 0,8—1,0 МПа наряду с восстановлением оксогруппы происходит восстановление нитрогруппы и образуется 2-(3-амино-4-метилбензил)бензойная кислота (уравнение 4).

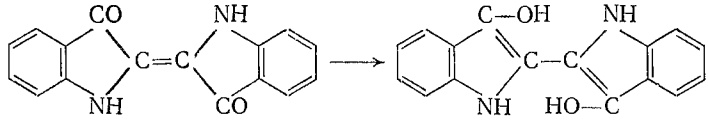


(3)



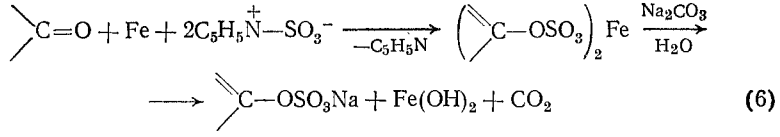
(4)

Восстановление оксогрупп используют для перевода кубовых и индигоидных красителей в растворимое состояние. Восстановление оксогрупп в этих красителях приводит к образованию соответствующих лейкосоединений и является одной из стадий при получении индигозолей и кубозолей — солей кислых сернокислых эфиров лейкосоединений таких красителей. Так, при восстановлении Индиго образуется его лейкосоединение (уравнение 5). В качестве восстановителя обычно используют дитионит натрия $Na_2S_2O_4$ в щелочной среде.



(5)

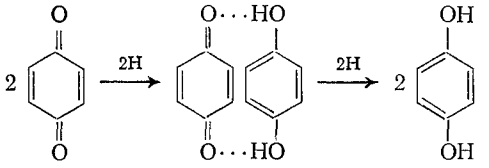
Восстановление кубовых красителей часто проводят действием железа в среде пиридина в присутствии олеума или хлорсульфоновой кислоты, которые взаимодействуют с пиридином, образуя пиридинийсульфотриоксид, участвующий в восстановлении красителя. Образующаяся при восстановлении гидроксигруппа при 40—60 °С ацилируется пиридинийсульфотриоксидом (схема 6).



(6)

Практически в производстве кубозолей образующиеся при восстановлении лейкосоединения не выделяют, восстановление кубового красителя и последующее ацилирование лейкосоединения проводят в одну стадию.

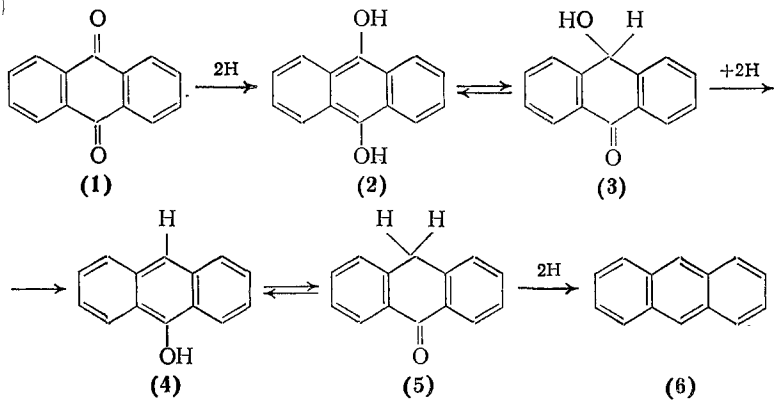
При восстановлении хинонов образуются соответствующие дигидроксисоединения. Так, образующийся при окислении анилина *п*-бензохинон может быть восстановлен до гидрохинона (схема 7). Восстановление проводят действием сернистой кислоты в водной суспензии бензохинона. Промежуточными продуктами одноэлектронного восстановления хинонов являются анион-радикалы (семихиноны). При взаимодействии исходного хинона с образовавшимся гидрохиноном образуется хингидрон — стабильное окрашенное соединение, представляющее собой комплекс с переносом заряда. Поскольку это соединение устойчиво к действию сернистой кислоты, дальнейшее восстановление до гидрохинона проводят действием металлического железа или солей железа(II). Практически гидрохинон получают восстановлением *п*-бензохинона порошкообразным железом в водной среде при 70—80 °С.



(7)

Определенное практическое значение имеет восстановление антрахинона и его замещенных. При этом в зависимости от условий проведения реакции образуются различные продукты.

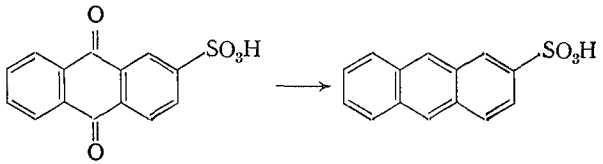
При действии на антрахинон (**1**) цинка в присутствии гидроксида натрия или аммиака (чаще, дитионита натрия $Na_2S_2O_4$ в щелочной среде) и последующем подкислении образуется антрагидрохинон (**2**), который медленно превращается в таутомерную форму — гидроксиантрон (**3**); таутомерное равновесие сдвинуто в сторону антрагидрохинона. Под действием цинка в уксусной кислоте гидроксиантрон (**3**) превращается в антранол (**4**), находящийся в таутомерном равновесии с антроном (**5**). В полярных растворителях (уксусная кислота, пиридин) преобладает енольная форма (антранол) (**4**), а в непо-



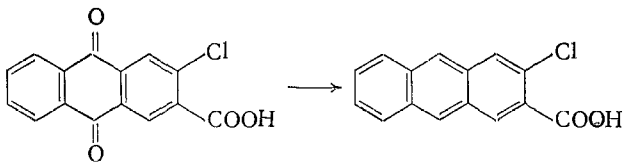
(8)

лярных растворителях (ацетон, хлороформ) — оксоформа (антрон). Сдвигу таутомерного равновесия в сторону оксоформы способствует присутствие следов хлороводородной кислоты. При восстановлении антрона (5) цинком в уксусной кислоте образуется антрацен (6) (схема 8).

Эта реакция может быть использована для синтеза некоторых замещенных антрацена, которые непосредственно из антрацена не получаются или получаются с большим трудом, например для получения 2-хлорантраценкарбоновой-3 кислоты, антрацен-2-сульфокислоты (уравнения 9,10) и др. На практике восстановление антрахинона и его замещенных до антрацена и соответствующих замещенных осуществляют действием цинка в водном растворе аммиака.

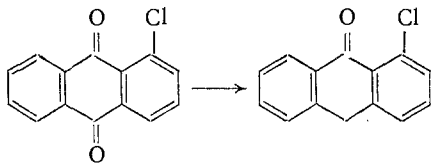


(9)



(10)

Антрон и его замещенные образуются при восстановлении антрахинона и его замещенных дитионитом натрия. 1-Хлорантрон получают восстановлением антрахинона порошком алюминия в 95%-ной серной кислоте (уравнение 11).

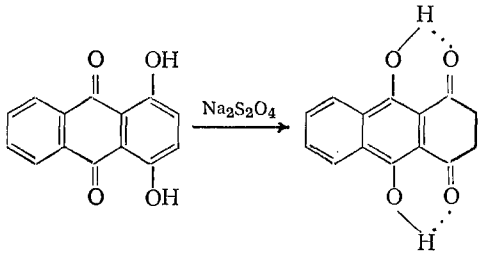


(11)

Незамещенный антрон образуется в качестве промежуточного соединения в процессе получения бензантрона — важного промежуточного продукта, используемого в синтезе кубовых красителей. Наиболее часто восстановление антрахинона до антрона проводят с использованием медных стружек (или порошка алюминия) в концентрированной серной кислоте при 30—40 °С. Весьма эффективными восстановителями являются сульфат меди и цинковая пыль.

Большое практическое значение имеет восстановление 1,4-дигидроксиантрахинона (хинизарина), которое проводят в процессах получения 1,4-диаминоантрахинона, 1,4-диариламиноантрахинона, 1-амино-4-гидроксиантрахинона и др. Именно

в продукте восстановления — лейкохинизарине — происходит замещение гидроксигрупп аминогруппами и ариламиногруппами (см. гл. 9). Восстановление 1,4-дигидроксиантрахинона проводят действием дитионита натрия в щелочной среде или цинка в хлороводородной кислоте. Образующийся лейкохинизарин, как было установлено с помощью спектроскопии ЯМР, имеет строение 2,3-дигидро-9,10-дигидрокси-1,4-антрахинона (уравнение 12). 2,3-Дигидро-9,10-дигидрокси-1,4-антрахинон стабилен вследствие наличия внутримолекулярных водородных связей.



(12)

15.2. ВОССТАНОВЛЕНИЕ СУЛЬФОНИЛХЛОРИДОВ И ДИСУЛЬФИДОВ

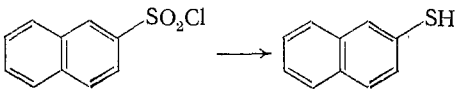
Сульфонилхлориды обычно получают из сульфокислот или действием хлорсульфоновой кислоты на ароматические углеводороды.

Ароматические сульфонилхлориды могут быть восстановлены до сульфиновых кислот $ArSO_2H$ или тиолов ArSH. Для превращения сульфонилхлоридов в сульфиновые кислоты в качестве восстановителя используют сульфит натрия или цинковую пыль в водном или спиртовом растворе. Так, при действии на бензолсульфонилхлорид сульфита натрия в щелочной среде при температуре не выше 50 °С получают бензолсульфиновую кислоту, выделяемую при охлаждении в виде натриевой соли (уравнение 13).

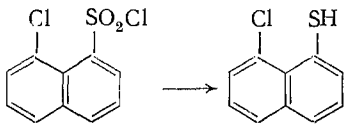
$$C_6H_5SO_2Cl + Na_2SO_3 + 2NaOH \longrightarrow C_6H_5SO_2Na + Na_2SO_4 + NaCl + H_2O \quad (13)$$

Восстановление ароматических сульфонилхлоридов до тиолов идет через стадию образования сульфиновой кислоты $ArSO_2H$, арилового эфира арентиосульфокислоты $ArSSO_2Ar$ и дисульфида ArSSAr. В качестве восстановителя применяют обычно цинковую пыль в серной или концентрированной хлороводородной кислоте. Этот способ в основном применяется для получения меркаптозамещенных ряда нафталина. Так, восстановлением цинковой пылью в серной кислоте при 75 °С в хлорбензольном растворе из нафталин-2-сульфонилхлорида и 8-хлорнафталин-1-сульфонилхлорида получают соответственно β-тионафтол (нафталинтиол-2) и 8-хлор-α-тионафтол (8-хлорнафталинтиол-1) (уравнения 14, 15), используемые в производстве тиоиндигоидных красителей.

Арентиолы получают также восстановлением ароматических дисульфидов (уравнение 16), которые можно получить при действии дисульфида натрия Na_2S_2 на диазосоединения. В качестве восстановителей применяют сульфиды, гидросульфид натрия NaSH, железо или цинк в кислой среде, а также глюкозу в щелочной среде.



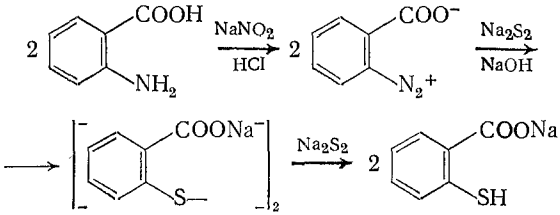
(14)



(15)

$$Ar—S—S—Ar \xrightarrow{+2H} 2ArSH \qquad (16)$$

Таким путем получают тиосалициловую (*о*-меркаптобензойную) кислоту. Диазосоединение, полученное при диазотировании антраниловой кислоты, при 0—5 °С приливают к смеси растворов NaOH и дисульфида натрия. Первоначально образуется диазодисульфид, который при нагревании превращается с выделением азота в соль дитиодибензойной кислоты [бис(*о*-карбоксифенил)дисульфида]. Нагревание этой соли при 90 °С с дисульфидом натрия в присутствии NaOH приводит к тиосалициловой кислоте (схема 17), которую затем используют в синтезе красителя Тиоиндиго красный С.



(17)

При наличии в молекуле дисульфида нитрогруппы восстановление дисульфидной группировки проводят осторожно, чтобы не подвергнуть восстановлению и нитрогруппу. Это осуществляют с применением такого мягкого восстановителя, как глюкоза.

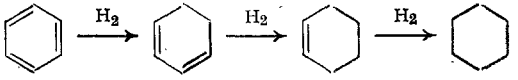
15.3. ВОССТАНОВЛЕНИЕ (ГИДРИРОВАНИЕ) АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ЗАМЕЩЕННЫХ

Восстановление (гидрирование) ароматических углеводородов — присоединение водорода по двойным связям ароматических колец — используют для получения таких соединений, как циклогексан, циклогексиламин, тетралин и др. Гидрирование осуществляют в жидкой фазе под давлением с применением катализаторов. Катализаторами гидрирования могут быть металлы

VIII группы Периодической системы элементов; в промышленности применяют главным образом никель на носителях, например на оксиде хрома(III). Реакцию проводят при температуре 120—200 °С и повышенном давлении (1—5 МПа).

Ароматические углеводороды более устойчивы и менее реакционноспособны при гидрировании, чем олефины. Так, скорость гидрирования бензола в ядро в 150 раз меньше, чем скорость гидрирования циклогексена.

Гидрирование бензола до циклогексана протекает через ряд стадий реакций (схема 18). Наиболее медленной является первая стадия; она протекает с поглощением тепла (23,8 кДж/моль), в то время как последующие стадии идут с выделением тепла (110,4 и 119,5 кДж/моль соответственно).



(18)

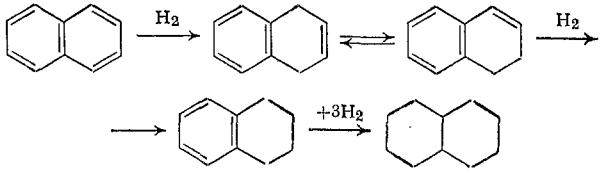
Ароматические углеводороды перед гидрированием должны быть очищены от серусодержащих соединений, которые являются контактными ядами и отравляют катализатор.

Гидрирование бензола, очищенного от тиофена, проводят при 140—200 °С и 1—5 МПа на никеле, нанесенном на оксид хрома(III). При наличии в бензоле серусодержащих примесей в качестве катализаторов следует использовать оксиды или сульфиды никеля и вольфрама; однако в этом случае процесс протекает при 320—360 °С и давлении до 30 МПа.

Получаемый циклогексан используют для получения циклогексанона, капролактама, адипиновой кислоты.

Гомологи бензола (толуол, ксилолы) гидрируются с меньшей скоростью, чем бензол. При наличии в молекуле ароматического соединения заместителя с ненасыщенными связями в первую очередь идет восстановление этих связей.

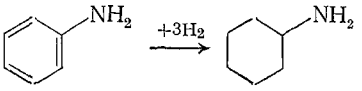
Гидрирование полиядерных ароматических углеводородов протекает через ряд стадий. При гидрировании нафталина (схема 19) в жидкой фазе при атмосферном давлении в присутствии никелевого катализатора с выходом до 76% получают тетрагидронафталин (тетралин). Гидрирование нафталина до тетралина и декагидронафталина (декалина) осуществляют также соответственно в паровой и жидкой фазах при 120—140 °С и 2,5 МПа над никелевым катализатором.



(19)

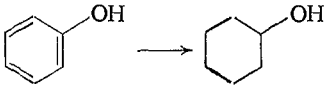
При гидрировании анилина (30—150 °С, 9,5 МПа) в присутствии никеля Ренея образуется циклогексиламин (схема 20).

При проведении гидрирования при ~150 °С образуется также до 25% дициклогексиламина.



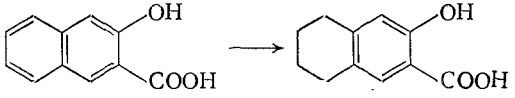
(20)

Гидрирование фенола на никелевом катализаторе (130—150 °С, 0,5—2 МПа) позволяет получать циклогексанол (схема 21).



(21)

Некоторое применение имеют продукты гидрирования бензойной и 3-гидроксинафталинкарбоновой-2 кислот. Присутствие в ароматическом кольце карбоксильной группы замедляет гидрирование. При гидрировании бензойной кислоты образуется циклогексанкарбоновая кислота. При гидрировании 3-гидроксинафталинкарбоновой-2 кислоты в первую очередь гидрируется кольцо, не содержащее заместителя, с образованием 3-гидрокси-5,6,7,8-тетрагидронафталинкарбоновой-2 кислоты (схема 22), которую в небольшом количестве используют для синтеза красителей.



(22)

ГЛАВА 16

РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ

Реакциями конденсации называют такие химические реакции, в результате которых образуются соединения с новой углерод-углеродной связью или новые гетероциклы. Таким образом, реакции конденсации обязательно должно сопровождаться усложнением углеродного скелета молекулы, увеличением числа атомов углерода, образованием новых карбоциклов и гетероциклов. В ходе реакции конденсации большей частью происходит отщепление молекул воды, аммиака, спирта и т. д.

При проведении реакции конденсации в реакционную массу иногда добавляют так называемые конденсирующие средства (минеральные кислоты, щелочи, соли, восстановители, окислители), в присутствии которых повышается скорость реакции. Механизм действия этих добавок в ряде случаев установлен. Некоторые конденсирующие средства добавляют в значительных количествах и в процессе реакции они претерпевают хими-

ческие превращения; в ряде случаев конденсирующие средства добавляют в небольших количествах и в процессе реакции они не изменяются.

Реакции конденсации можно разделить на реакции, протекающие без образования новых циклов (нециклическая конденсация) и реакции с образованием новых циклов (циклическая конденсация).

16.1. РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ, НЕ ПРИВОДЯЩИЕ К ОБРАЗОВАНИЮ НОВЫХ ЦИКЛОВ

В ходе этих реакций не происходит образования новых циклов, образуются лишь новые углерод-углеродные связи и происходит усложнение состава молекул. К этому типу реакций относятся многие реакции ароматических соединений с соединениями неароматического характера.

Конденсация с алифатическими альдегидами. Взаимодействие формальдегида с ароматическими углеводородами может протекать по двум направлениям: с образованием соответствующих арилметанолов (уравнение 1) или диарилметанов (уравнение 2). Второе направление является более важным для получения промежуточных продуктов, используемых в синтезе красителей и некоторых мономеров.

$$ArH + CH_2O \longrightarrow ArCH_2OH \qquad (1)$$

$$2ArH + CH_2O \longrightarrow ArCH_2Ar + H_2O \qquad (2)$$

Эти реакции обычно протекают в водной среде в присутствии минеральных или органических кислот. Первоначально в кислой среде протон присоединяется к атому кислорода альдегида, образуя карбокатион (схема 3), который затем взаимодействует с ароматическим соединением по схеме ароматического электрофильного замещения. Первоначально образуется арилметанол. На этом реакция может остановиться. Однако при действии кислоты образуется новый карбокатион, который при дальнейшем взаимодействии с ароматическим углеводородом дает диарилметан.

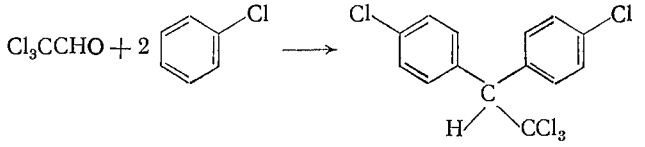
$$H_2C{=}O + H^+ \rightleftharpoons H_2C{=}\overset{+}{O}H \longleftrightarrow \overset{+}{C}H_2{-}OH \xrightarrow[-H^+]{ArH} ArCH_2OH \underset{-H^+}{\overset{+H^+}{\rightleftharpoons}}$$

$$\rightleftharpoons ArCH_2\overset{+}{O}H_2 \xrightarrow[-H_2O]{} Ar\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow[-H^+]{ArH} ArCH_2Ar \qquad (3)$$

Согласно кинетическим данным, образование спирта $ArCH_2OH$ протекает медленнее, чем последующее образование диарилметана $ArCH_2Ar$.

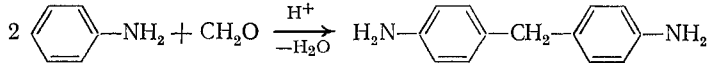
В аналогичные реакции конденсации с ароматическими соединениями могут вступать и другие алифатические альдегиды. Например, при взаимодействии трихлорацетальдегида (хлора-

ля) с хлорбензолом в присутствии концентрированной серной кислоты или слабого олеума образуется 2,2,2-трихлор-1,1-бис-(4-хлорфенил)этан (ДДТ) (схема 4). Этот инсектицид длительное время широко применялся для борьбы с вредными насекомыми в быту и в сельском хозяйстве. Однако вследствие высокой токсичности, способности накапливаться в организме животных, птиц, человека в настоящее время его использование сильно ограничено. Во многих странах, в том числе и в СССР, применение ДДТ запрещено.



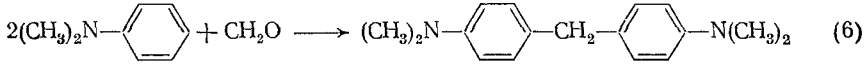
(4)

Практическое значение для синтеза промежуточных продуктов имеет получение замещенных дифенилметана взаимодействием формальдегида с ароматическими аминами в присутствии кислот. Так, при нагревании водного раствора формальдегида с водным раствором гидрохлорида анилина в качестве основного продукта получают бис(4-аминофенил)метан (уравнение 5).

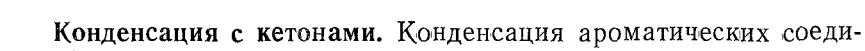


(5)

Конденсацией формальдегида с диметиланилином в присутствии сульфаниловой кислоты получают бис(4-диметиламинофенил)метан (уравнение 6), применяемый в синтезе красителей. При взаимодействии формальдегида с нафталином в серной кислоте получают диспергатор НФ (уравнение 7) — широко применяемое поверхностно-активное вещество.

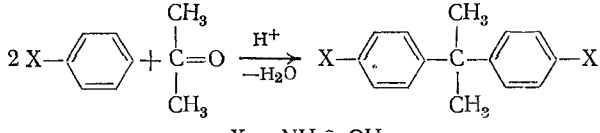


(6)



(7)

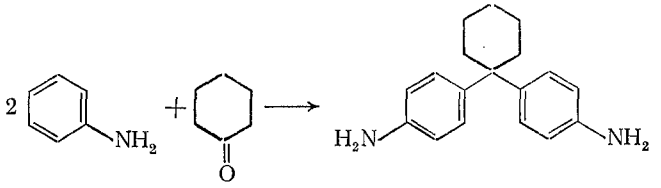
Конденсация с кетонами. Конденсация ароматических соединений с кетонами в присутствии кислот протекает аналогично реакции с формальдегидом. Так, при действии ацетона на анилин образуется 2,2-бис(4-аминофенил)пропан (уравнение 8; X=NH_2), а при взаимодействии с фенолом — 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан (уравнение 8; X=OH), применяемый в синтезе полимерных материалов.



(8)

X = NH_2, OH

В этой реакции могут быть использованы и циклические кетоны. Например, при взаимодействии циклогексанона с анилином образуется 1,1-бис(4-аминофенил)циклогексан (уравнение 9), используемый в качестве диазосоставляющей в производстве азокрасителей.



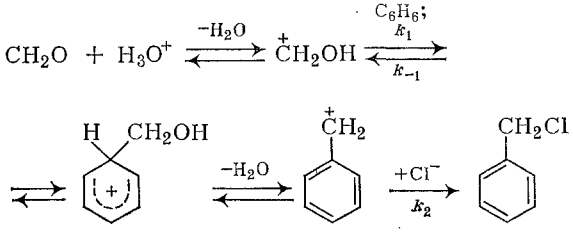
(9)

Хлорметилирование. Реакция хлорметилирования (введение в ароматическое кольцо хлорметильной группы CH_2Cl) осуществляется конденсацией ароматического углеводорода с формальдегидом или параформальдегидом (параформом) и хлороводородом в присутствии катализатора (хлорид цинка) (уравнение 10), а также с дихлордиметиловым эфиром (уравнение 11). Обычно реакцию (10) проводят пропусканием хлороводорода в смесь ароматического соединения с формалином (40%-ным раствором формальдегида в воде).

$$ArH + HCHO + HCl \longrightarrow ArCH_2Cl + H_2O \qquad (10)$$

$$2ArH + (ClCH_2)_2O \longrightarrow 2ArCH_2Cl + H_2O \qquad (11)$$

Реакция хлорметилирования протекает по механизму электрофильного замещения (S_E2-механизм) (схема 12). Наиболее вероятным агентом реакции является гидроксиметилкатион $^+CH_2OH$, образующийся при протонировании молекулы формальдегида. Наиболее медленной стадией, определяющей скорость всего процесса, является присоединение гидроксиметилкатиона к молекуле ароматического углеводорода. Увеличение концентрации кислоты приводит к усилению протонирования формальдегида, увеличению концентрации гидроксиметилкатиона, а следовательно, к увеличению скорости реакции хлорметилирования. Образовавшийся σ-комплекс затем превращается в бензилкатион, который при взаимодействии с хлорид-ионом дает бензилхлорид.



(12)

В зависимости от соотношения исходных реагентов и условий реакции можно получать моно- и дихлорметильные замещенные. Для получения монохлорметильного замещенного не-

обходимо применять четырех-пятикратный избыток исходного ароматического соединения.

В ходе реакции в результате конденсации образующегося хлорметильного замещенного с исходным ароматическим соединением побочно получаются диарилметаны и более сложные соединения (уравнения 13—15).

$$ArCH_2Cl + ArH \longrightarrow ArCH_2Ar + HCl \quad (13)$$

$$2ArCH_2Cl \longrightarrow ArCH_2ArCH_2Cl + HCl \quad (14)$$

$$ArCH_2Cl + ArCH_2Ar \longrightarrow ArCH_2ArCH_2Ar + HCl \quad (15)$$

Реакционная способность ароматических соединений в реакции хлорметилирования зависит от природы имеющихся заместителей. В соответствии с закономерностями электрофильного ароматического замещения присутствие в ароматическом кольце электронодонорных заместителей (алкильных, алкоксильных групп) ускоряет реакцию хлорметилирования, а наличие электроноакцепторных заместителей (нитро-, карбоксигруппы) замедляет эту реакцию.

Бензол подвергается хлорметилированию труднее, чем его гомологи. Реакция протекает в присутствии $ZnCl_2$ при 50—70 °С и соотношении реагентов $C_6H_6 : CH_2O : HCl : ZnCl_2 = 1 : 0{,}25 : 1 : 0{,}25$. При этом выход бензилхлорида составляет 75—80%. Проводя реакцию в CCl_4 и используя в качестве катализатора $ZnCl_2$, B_2O_3 и BPO_4 с выходом до 70% получают смесь бис(хлорметил)бензолов, содержащую 16% *орто*-изомера, 15 *мета*-изомера и 69% *пара*-изомера.

Хлорметилирование толуола протекает легче, в отсутствие катализатора, в водном растворе. Этому способствует активирующее влияние электронодонорной группы CH_3. Хлорметилирование ксилолов протекает еще легче, чем в случае толуола, и обычно проводится также в отсутствие катализатора. Хлорметилирование реакционноспособных соединений (анилина, фенола и др.) приводит к образованию соответствующих замещенных дифенилметана.

Изучение влияния различных факторов (концентрации HCl, температуры, соотношения реагентов) на скорость хлорметилирования показало, что наиболее важным фактором является концентрация хлороводородной кислоты. Это подтверждает и рассмотренный механизм реакции.

Хотя реакцией хлорметилирования могут быть получены хлорметильные замещенные бензола, толуола, ксилола, псевдокумола, тем не менее по ряду причин (образование смеси моно- и дизамещенных, протекание побочных реакций, быстрая дезактивация катализатора, сложность очистки сточных вод) широкого практического значения указанная реакция не получила. Так, получение бензилхлорида хлорметилированием бензола оказалось менее выгодным, чем хлорированием толуола. Однако реакция хлорметилирования является удобным препаративным лабораторным методом.

Конденсация со спиртами и олефинами. Большое практическое применение находят ароматические соединения с алкильными заместителями, имеющими от 2 до 12 (и даже до 18) атомов углерода. Сульфокислоты таких алкилбензолов и алкилнафталинов применяются как поверхностно-активные вещества (ПАВ). Для синтеза ценных поверхностно-активных веществ используют также алкилфенолы, алкильные группы которых содержат 4—18 атомов углерода. Ароматические амино- и гидроксисоединения с высшими алкильными остатками в ядре применяют для получения ряда ценных красителей.

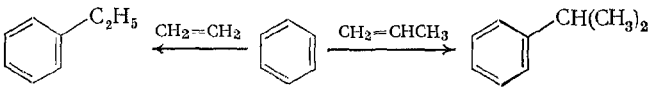
Однако соединения типа XC_6H_4R (где X=H, OH, NH_2, SO_3H; R=C_8H_{17}—$C_{12}H_{25}$ и выше) не содержатся в продуктах коксования каменного угля или в продуктах нефтепереработки; для их синтеза используют реакцию конденсации (*С*-алкилирование) спиртов, олефинов, алкилгалогенидов соответственно с ароматическими углеводородами и их гидрокси- и аминозамещенными.

Конденсация ароматических углеводородов со спиртами протекает с выделением воды в присутствии конденсирующих средств кислотного характера (серная, фосфорная или хлорсульфоновая кислоты, хлорид цинка) (уравнение 16). Эта реакция может быть проведена в паровой фазе над гетерогенным катализатором кислотного типа (алюмосиликат, Al_2O_3 и др.).

$$ArH + ROH \xrightarrow{H^+} Ar{-}R + H_2O \qquad (16)$$

Практический интерес представляет взаимодействие нафталина со спиртами состава C_3—C_5 (чаще всего с бутиловым спиртом) в H_2SO_4, которое приводит к алкилнафталинсульфокислотам. Так, продукт взаимодействия нафталина с 2 моль *н*-бутилового спирта в H_2SO_4 — смачиватель НБ — является текстильно-вспомогательным веществом (ТВВ) и применяется в текстильной промышленности при крашении.

Для получения алкилароматических углеводородов широко применяют непредельные углеводороды. *С*-Алкилирование ароматических углеводородов олефинами обычно проводят в присутствии $AlCl_3$ (см. разд. 16.1). Используя в качестве олефинов этилен и пропилен, получают этилбензол и изопропилбензол (кумол) (схема 17), которые применяют соответственно для получения стирола и фенола. (Алкильную группу вводят в ароматическое кольцо также действием алкилгалогенидов в присутствии $AlCl_3$.)



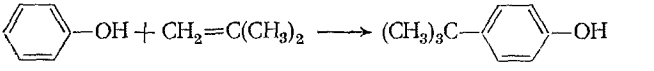
(17)

Конденсацией фенола с непредельными углеводородами [изобутен, 2,4,4-триметилпентен-1 (диизобутилен), тример и тетрамер пропилена и др.] в присутствии катализаторов (протон-

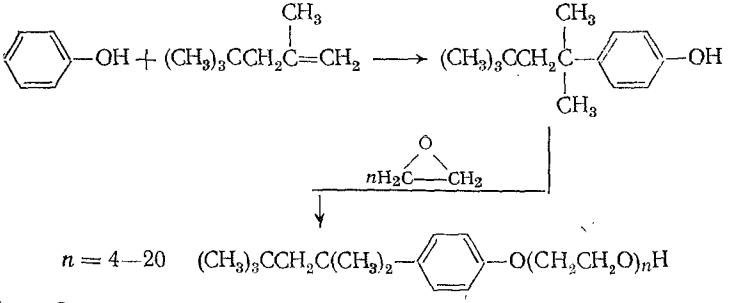
ные кислоты или металлоксидные катализаторы кислотного типа) получают алкилфенолы. При применении протонных кислот алкильная группа вступает в основном в *пара*-положение к гидроксигруппе. В промышленности чаще всего применяют серную кислоту; некоторое применение находят ароматические сульфокислоты, в частности *п*-толуолсульфокислота, которая, однако, менее активна и более дорога, чем серная кислота.

Реакция фенола с непредельными углеводородами протекает при 100—120 °С (иногда при более низкой температуре) в присутствии H_2SO_4, количество которой составляет не более 10%. После окончания реакции кислоту необходимо отмыть, что приводит к значительному количеству кислых сточных вод. Поэтому в качестве конденсирующих средств широкое применение нашли гетерогенные катализаторы, в частности катионообменные смолы (например, КУ-2), которые могут быть отделены простым фильтрованием.

Практический интерес представляет взаимодействие фенола с изобутеном. Получающийся при этом *п-трет*-бутилфенол (уравнение 18) широко применяют в производстве лакокрасочных покрытий. При взаимодействии фенола с 2,4,4-триметилпентеном-1 получают *п*-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенол (уравнение 19), используемый для синтеза неионогенных поверхностно-активных веществ. При оксиэтилировании этого соединения этиленоксидом (см. разд. 12.2) получают соответствующие эфиры полиэтиленгликоля (препараты ОП).



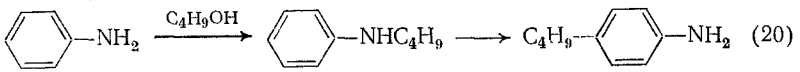
(18)



(19)

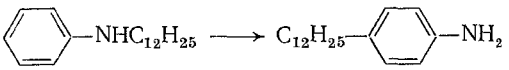
При *С*-алкилировании ароматических аминов обычно применяют соответствующие спирты. *N*-Алкилирование ароматических аминов спиртами протекает в присутствии кислотного катализатора при температуре ~200 °С с образованием *N*-алкил- или *N,N*-диалкилзамещенных ароматических аминов (см. разд. 12.1). При повышении температуры и увеличении продолжительности реакции протекает конденсация ароматического амина со спиртом с образованием *пара*-алкилзамещенного амина. При нагревании анилина с бутиловым спиртом в присутствии минеральной кислоты сначала образуется *N*-бутиланилин, ко-

торый при нагревании до 200—250 °С в присутствии катализатора (хлорид цинка или кобальта) превращается в *n*-бутиланилин (схема 20). Образующийся *n*-бутиланилин применяется в синтезе антрахиноновых красителей.



(20)

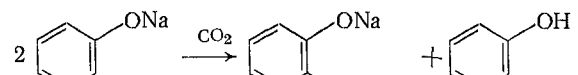
Протекание этой реакции в две стадии (образование *N*-алкиланилина и перегруппировка в *n*-алкиланилин) подтверждается также тем, что *N*-додециланилин, предварительно полученный алкилированием анилина додециловым спиртом, при нагревании выше 200 °С в присутствии $CoCl_2$ превращается в *n*-додециланилин (уравнение 21).



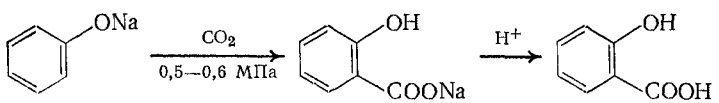
(21)

Карбоксилирование ароматических соединений. Реакция образования углерод-углеродной связи, в результате которой в ароматическое кольцо вступает карбоксильная группа, имеет практическое значение для получения ароматических *о*-гидроксиаренкарбоновых кислот. Эта реакция, известная как реакция Кольбе — Шмитта, протекает при действии на безводные щелочные соли ароматических гидроксисоединений диоксида углерода при высокой температуре и повышенном давлении. С помощью этой реакции получают салициловую (о-гидроксибензойную) и 3-гидроксинафталинкарбоновую-2 кислоты, находящие большое применение в синтезе красителей.

Реакция феноксида натрия с диоксидом углерода при атмосферном давлении и при повышенном давлении протекает поразному. При проведении реакции при атмосферном давлении используется только половинное количество феноксида (уравнение 22), поэтому практическое применение нашел способ ее проведения при повышенном давлении (уравнение 23).



(22)



(23)

В производстве салициловой кислоты сначала готовят раствор феноксида натрия, затем 65—70%-ный раствор феноксида натрия загружают в автоклав. При получении *о*-гидроксиаренкарбоновых кислот, в частности салициловой кислоты, в реакционной массе должна полностью отсутствовать влага. Для ее удаления раствор феноксида натрия упаривают при атмосферном давлении при 170—185 °С, а затем сушат в вакууме. Обработку феноксида натрия CO_2 (карбонизацию) ведут

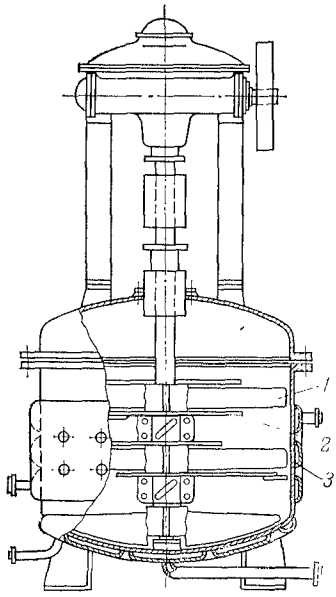
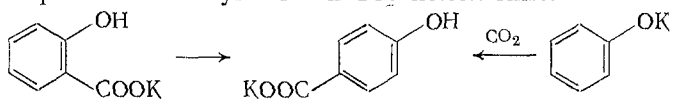


Рис. 29. Автоклав для получения салициловой кислоты:
1 — лопасти мешалки; *2* — режущие приспособления; *3* — рубашка

под давлением 0,6 МПа в несколько приемов: сначала при 150—165 °С, а затем при 185—190 °С с промежуточным отгоном небольшого количества фенола, который образуется несмотря на проведение процесса под давлением. После окончания реакции, которая продолжается 8—10 ч, содержимое автоклава растворяют в воде, подкисляют и получают салициловую кислоту.

Упаривание феноксида натрия, его сушку и обработку CO_2 проводят в одном и том же аппарате (автоклаве) (рис. 29), снабженном мощной лопастной мешалкой, которая не только размешивает реакционную массу, но и измельчает образующийся при упаривании твердый феноксид натрия. Для лучшего измельчения и перетирания массы на стенках внутри автоклава имеются специальные режущие приспособления.

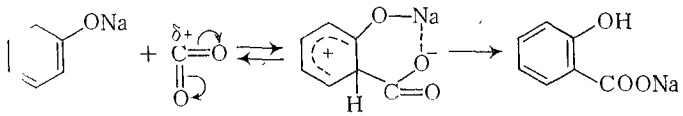
Если в реакцию с CO_2 вводят феноксид калия, приготовленный растворением фенола в растворе КОН, то при 200—220 °С и 0,4—0,5 МПа образуется калиевая соль *п*-гидроксибензойной кислоты. Эта же соль образуется при нагревании калиевой соли салициловой кислоты (салицилата калия) (уравнение 24) при 220 °С; установлено, что превращение салицилата калия в калиевую соль *п*-гидроксибензойной кислоты протекает межмолекулярно. Сначала отщепляется молекула CO_2, которая затем вступает в новое положение.



(24)

Объяснение влияния природы катиона металла на реакцию феноксида с CO_2 было дано в работах А. Н. Несмеянова и Н. Ф. Луценко. В реакцию с CO_2 вступает не феноксид-ион, а неионизированный феноксид натрия (или калия). Молекула CO_2 реагирует по месту повышенной электронной плотности за счет σ—σ-сопряжения (гиперконъюгации). Величина этого эффекта зависит от того, насколько связь кислород—металл в феноксиде металла приближена к ионной связи. Феноксид натрия реагирует с CO_2, образуя σ-комплекс (**1**), который стабилизируется в результате образования хелатного цикла с участием атома натрия (схема 25).

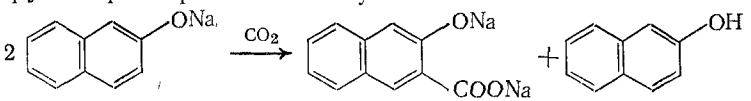
Атом калия, а также атомы более тяжелых металлов (рубидия, цезия) являются более слабыми хелатообразователями, чем атом натрия. Поэтому σ-комплекс, образующийся при атаке *орто*-положения феноксида калия менее стабилен, чем в случае феноксида натрия и молекула CO_2 атакует феноксид калия в *пара*-положение. Образовавшийся при взаимодействии CO_2 с феноксидом натрия σ-комплекс (**1**) затем обычным путем превращается в натриевую соль салициловой кислоты.



(25)

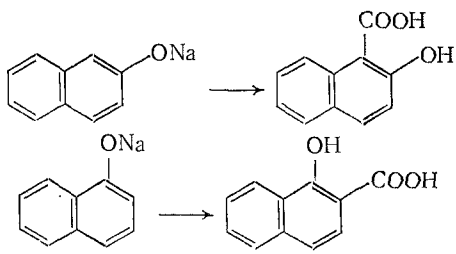
(**1**)

Указанный способ введения группы COOH в ароматическое кольцо используют для получения 3-гидроксинафталинкарбоновой-2 кислоты (3-гидроксинафтойной-2, БОН-кислоты) (уравнение 26). В основном этот процесс аналогичен процессу получения салициловой кислоты. Сначала готовят щелочной раствор β-нафтола, упаривают его при 170—180 °С, а затем сушат в вакууме при 220—230 °С. Процесс карбонизации диоксидом углерода ведут в несколько приемов (3—4) при 220—260 °С и давлении 0,45 МПа. Хотя карбонизацию нафтоксида натрия ведут под давлением, тем не менее образуется свободный β-нафтол, который периодически отгоняют в вакууме. После окончания реакции реакционную массу растворяют в воде, нейтрализуют хлороводородной кислотой до pH 6,8 и отделяют образовавшиеся смолистые продукты. При дальнейшем подкислении выделяют 3-гидроксинафталинкарбоновую-2 кислоту, которую отфильтровывают и сушат.



(26)

При проведении карбонизации β-нафтоксида натрия при более низкой температуре (120—140 °С) образуется 2-гидроксинафталинкарбоновая-1 кислота (уравнение 27). При взаимодействии безводного α-нафтоксида натрия с CO_2 при 120—140 °С образуется 1-гидроксинафталинкарбоновая-2 кислота (уравнение 28).

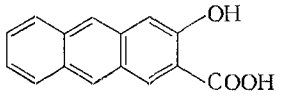


(27)

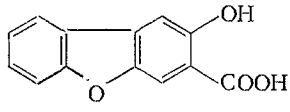
(28)

3-Гидроксинафталинкарбоновую-2 кислоту используют для ацилирования различных ароматических аминов; образующиеся при этом ариламиды (азотолы) (см. разд. 13.1) применяют для так называемого холодного крашения и для получения азопигментов.

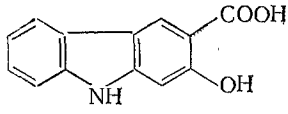
С помощью реакции карбоксилирования можно получить и другие *о*-гидроксиаренкарбоновые кислоты: 3-гидроксиантраценкарбоновую-2 (2), 3-гидроксидибензофуранкарбоновую-2 (3), 2-гидроксикарбазолкарбоновую-3 (4). Ариламиды этих кислот также применяют в качестве азосоставляющих.



(2)

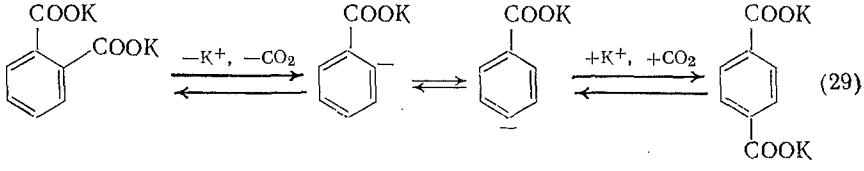


(3)



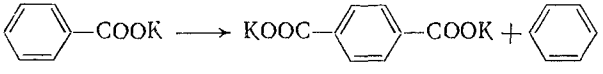
(4)

Изомеризация и диспропорционирование солей ароматических карбоновых кислот. Изомеризация и диспропорционирование солей карбоновых кислот имеют важное техническое значение. Соли бензойной и фталевой кислот вследствие положительного индуктивного эффекта иона COO^- достаточно реакционноспособны. Дикалиевая соль фталевой кислоты при нагревании отщепляет карбоксильную группу в виде CO_2, которая затем снова реагирует с образующимся анионом бензоата калия с образованием дикалиевой соли технически важной терефталевой кислоты (схема 29). Протекание реакции по такому пути было доказано с применением $^{14}CO_2$. Реакцию проводят при 420 °С; в качестве катализатора используют соли цинка и кадмия. Выход терефталевой кислоты составляет около 95%.



(29)

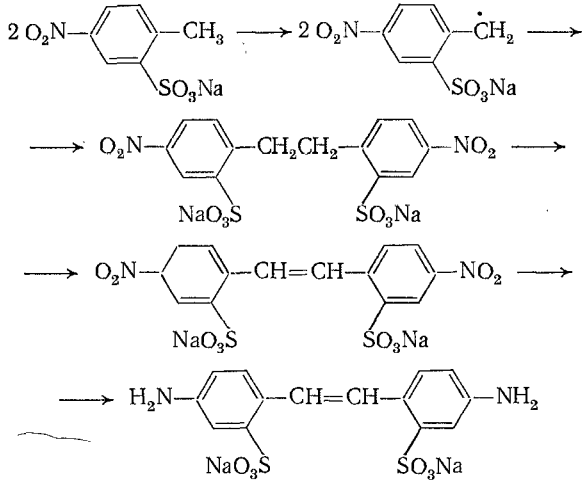
Аналогично происходит диспропорционирование калиевой соли бензойной кислоты с образованием дикалиевой соли терефталевой кислоты и бензола (уравнение 30).



(30)

На основе рассмотренных выше превращений фталевой и бензойной кислот было осуществлено промышленное производство терефталевой кислоты.

Конденсация с отщеплением атомов водорода. К этому типу реакций — реакций окислительной конденсации — относятся, например, реакции образования производных стильбена (1,2-дифенилэтилена). При пропускании воздуха через щелочной раствор натриевой соли 4-нитротолуол-2-сульфокислоты, содержащий сульфат марганца и эмульгатор (мыло), образуется 4,4′-динитростильбен-2,2′-дисульфокислота. Реакция протекает по радикальному механизму (схема 31) с рекомбинацией первоначально образующихся радикалов и последующим окислением. При последующем восстановлении нитрогрупп образуется 4,4′-диаминостильбен-2,2′-дисульфокислота, используемая в синтезе красителей и оптических отбеливателей.



(31)

Конденсация в присутствии $AlCl_3$. Среди многочисленных реакций ароматических соединений особого внимания заслуживают реакции, протекающие с участием $AlCl_3$ — реакции Фриделя — Крафтса. Эти реакции применяются для получения алкиларенов (*C*-алкилирование) и ациларенов (*C*-ацилирование). Например, при взаимодействии бензола с этилбромидом в присутствии $AlCl_3$ образуется этилбензол (уравнение 32), а при взаимодействии с ацетилхлоридом в присутствии $AlCl_3$ — ацетофенон (метилфенилкетон) (уравнение 33).

$$C_6H_6 + C_2H_5Br \longrightarrow C_6H_5C_2H_5 + HBr \quad (32)$$

$$C_6H_6 + CH_3COCl \longrightarrow C_6H_5COCH_3 + HCl \quad (33)$$

Следует отметить, что при проведении указанных реакций используют различные количества $AlCl_3$. При реакции ароматического углеводорода с алкилгалогенидами количество $AlCl_3$ составляет 0,1—0,2 моль на 1 моль ArH, при реакциях с галогенангидридами кислот используют не менее, чем эквимольное количество $AlCl_3$, а при получении алкиларилкетонов действием

ангидридов кислот количество $AlCl_3$ составляет не менее 2 моль на 1 моль углеводорода. Это отражает различие в механизмах этих реакций.

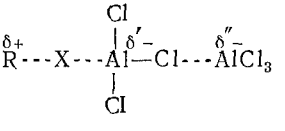
При взаимодействии жидких реагентов в присутствии $AlCl_3$ процесс часто ведут без растворителей. В этом случае для поддержания реакционной массы в подвижном состоянии вводят избыток реагирующего углеводорода. Если реакцию проводят в растворителе, он должен быть индифферентен к $AlCl_3$. В качестве растворителя применяют нитробензол, сероуглерод, легкие нефтяные погоны и др. Порядок смешения исходных компонентов может быть различным: иногда $AlCl_3$ добавляют в смесь реагентов, а в ряде случаев в раствор $AlCl_3$ в растворителе добавляют реагирующие вещества. При проведении реакций в присутствии $AlCl_3$ необходимо, особенно в начальный период реакции, строго выдерживать необходимую температуру. Для отвода тепла обычно используют внешнее охлаждение. Заканчивают реакции, как правило, при повышенной температуре.

Реакции Фриделя — Крафтса являются типичными реакциями электрофильного замещения в ароматическом ряду. Хлорид алюминия как кислота Льюиса играет роль переносчика галогена и обусловливает поляризацию реагента. Атом алюминия обладает сравнительно малостабильным секстетом электронов, имеет свободные орбитали и стремится принять еще два электрона, достраивая свою внешнюю электронную оболочку до восьми электронов.

Алкилгалогенид из-за наличия у атома галогена неподеленных пар электронов способен образовывать с кислотами Льюиса донорно-акцепторные комплексы, с одновременной поляризацией связи C—X. В предельном случае образуется ион карбения (карбокатион) (схема 34).

$$R{-}X + AlCl_3 \longrightarrow \overset{\delta+}{R}{-}\overset{\delta-}{X}\cdots AlCl_3 \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons \overset{\delta+}{R}\cdots X\cdots \overset{\delta-}{AlCl_3} \rightleftharpoons R^+ + \overline{AlCl_3X} \qquad (34)$$

Согласно имеющимся данным, наиболее вероятно, что в реакции Фриделя — Крафтса образуются комплексы типа $R^+\ {}^-AlCl_3X$. В образовании комплекса могут участвовать две молекулы кислоты Льюиса:



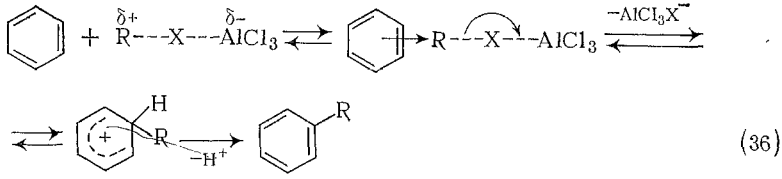
Склонность алкилгалогенидов к комплексообразованию с $AlCl_3$ уменьшается по мере увеличения объема атома галогена; алкилирующая способность алкилгалогенидов уменьшается в ряду: $RF > RCl > RBr > RI$.

Таким образом, реакционная способность алкилгалогенидов определяется легкостью поляризации связи C—X и стабильностью образующегося карбокатиона. В реакции Фриделя — Крафтса возможна изомеризация алкильных групп алкилгалогенида, протекающая с промежуточным образованием наиболее стабильного карбокатиона с перемещением реакционного центра (схема 35). Вследствие этого при использовании *н*-алкилхлоридов продукт реакции содержит смесь *втор*-алкиларенов. Так, при взаимодействии бензола с *н*-C_3H_7X и *н*-C_4H_9X образуются соответственно *изо*-$C_3H_7C_6H_5$ (~70%) и *изо*-$C_4H_9C_6H_5$ (65—80%).

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}X \xrightarrow[-AlCl_3X^-]{AlCl_3} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{+}{C}H_2 \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{+}{C}H{-}CH_3 \rightleftharpoons CH_3{-}CH_2{-}\overset{+}{C}H{-}CH_2{-}CH_3 \quad (35)$$

Сильно поляризованный комплекс алкилгалогенида с $AlCl_3$ (или карбокатион) атакует ароматическое кольцо с промежуточным образованием π-комплекса, который затем превращается в σ-комплекс. Последний быстро отщепляет протон, образуя алкилзамещенное ароматическое соединение (схема 36).



(36)

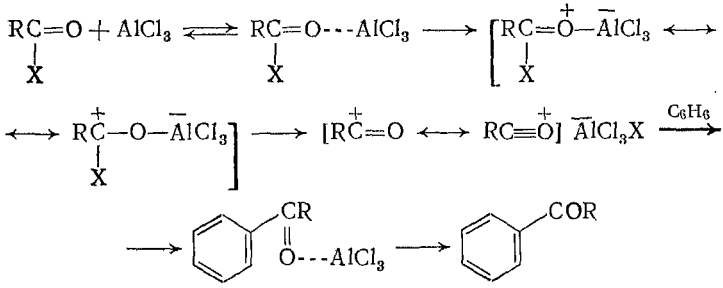
При алкилировании ароматических углеводородов олефинами катализирующее действие хлорида алюминия проявляется в присутствии сокатализатора — хлороводорода (уравнение 37). Первоначально образовавшийся карбокатион атакует молекулу ароматического соединения.

$$RCH{=}CH_2 + HCl + AlCl_3 \longrightarrow R\overset{+}{C}H{-}CH_3 + \overset{-}{A}lCl_4 \quad (37)$$

В промышленности большое значение имеет получение кетонов с применением $AlCl_3$. В качестве реагентов в этом случае используют галогенангидриды или ангидриды кислот. Как и в реакции Фриделя — Крафтса с алкилгалогенидами кислота Льюиса ($AlCl_3$) с хлорангидридом кислоты образует комплекс. Однако реакционная способность галогенангидридов кислот увеличивается в ряду: RCOF < RCOCl < RCOBr < RCOI, обратном ряду, в котором располагаются галогениды. Это свидетельствует о том, что активация галогенангидридов хлоридом алюминия осуществляется по другому механизму.

При применении галогенангидридов кислот атом алюминия в $AlCl_3$ образует донорно-акцепторную связь с атомом кисло-

рода галогенангидрида (схема 38). По данным ИК-спектров комплексообразование протекает с образованием ионной пары. Дальнейшее взаимодействие активной частицы с ароматическим углеводородом протекает как электрофильное ароматическое замещение.



(38)

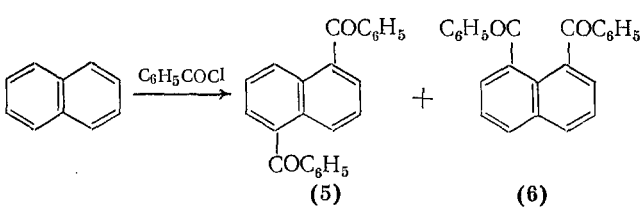
В отличие от реакции *С*-алкилирования в реакции *С*-ацилирования реагент (хлорангидрид кислоты) менее активен, чем реагент алкилирования; кроме того, основность карбонильной группы в продукте реакции ацилирования настолько велика, что молекула $AlCl_3$ остается связанной с ней. Отсюда следует, что необходимо использовать эквимольное количество катализатора.

Если в качестве реагента используют ангидрид кислоты, то он первоначально взаимодействует с $AlCl_3$ с образованием хлорангидрида кислоты и соли алюминия (уравнение 39). Образовавшийся хлорангидрид кислоты с участием второй молекулы $AlCl_3$ реагирует с ароматическим углеводородом по приведенной выше схеме. Вследствие этого при реакции с ангидридами кислот используют не менее 2 моль катализатора.

$$(RCO)_2O + AlCl_3 \longrightarrow RCOCl + RCOOAlCl_2 \qquad (39)$$

Практический интерес представляет синтез ароматических кетонов с использованием бензоилхлорида C_6H_5COCl.

При взаимодействии нафталина с бензоилхлоридом в присутствии $AlCl_3$ получают смесь 1,5- (**5**) и 1,8-дибензоилнафталинов (**6**) с преобладанием 1,5-изомера (уравнение 40). Обработкой полученной смеси хлорбензолом удаляют более растворимый 1,8-изомер и получают очищенный 1,5-дибензоилнафталин («дикетон», «транскетон»).



(40)

(5) **(6)**

При действии сероводорода на 2-амино-5-нитробензонитрил сначала присоединяется молекула H_2S, а затем в результате окислительной конденсации образуется 3-амино-5-нитробензизотиазол (схема 60). Аналогично может быть получен 3-амино-6-хлорбензизотиазол — взаимодействием сероводорода с 2-амино-4-хлорбензонитрилом, который получают из 2,5-дихлорнитробензола (схема 61).

ГЛАВА 17

ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ, ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД И ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ПРОИЗВОДСТВА ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

В Советском Союзе вопросам охраны окружающей среды уделяется большое внимание. Охрана природы в нашей стране стала государственной политикой, и это нашло отражение в принятой в 1977 г. новой Конституции СССР, в которой имеются положения, определяющие отношение государства к проблеме защиты окружающей среды.

«В интересах настоящего и будущих поколений в СССР принимаются необходимые меры для охраны и научно обоснованного, рационального использования земли и ее недр, водных ресурсов, растительного и животного мира, для сохранения в чистоте воздуха и воды, обеспечения воспроизводства природных богатств и улучшения окружающей среды человека» — говорится в статье 18 Конституции СССР. Мероприятия по охране природы отражены в решениях XXIV, XXV, XXVI и XXVII съездов КПСС, в ряде законов Верховного Совета СССР и в постановлениях ЦК КПСС и Совета Министров СССР.

Принятые законы обязывают все предприятия и организации организовывать работу таким образом, чтобы исключить возможность загрязнения как воздушного, так и водного бассейнов. Это ставит перед всеми промышленными предприятиями, научно-исследовательскими и проектными организациями задачу организации очистки сточных вод и отходящих газов промышленных предприятий, а также изменения технологических схем с целью уменьшения отходов производства и использования замкнутого водооборота.

Вопросы защиты окружающей среды, в первую очередь биосферы, приобрели огромное значение в связи с бурным развитием химической промышленности. Отходы химических производств являются одним из источников загрязнений и отравлений биосферы. Отходы производства — это побочные продукты реакций, продукты неполного и глубокого превращения исходных веществ, осмоления, это фильтраты, промывные воды,

воды с абсорбционных установок очистки отходящих газов, газообразные продукты превращений, не вступившие в реакцию вещества и т. д. Источником загрязнения окружающей среды являются также вспомогательные вещества и материалы, используемые в технологическом процессе. Загрязнение окружающей среды происходит и за счет механических потерь сырья, промежуточных продуктов, из-за негерметичности аппаратуры, коммуникаций, недостаточной герметизации процессов выгрузки продуктов и загрузки их в тару.

Практически во всех промышленных производствах анилинокрасочной промышленности образуются отходы, которые могут быть источниками загрязнений окружающей среды. О количестве образующихся отходов можно судить по материальному индексу производства, т. е. по суммарному расходу сырья и вспомогательных материалов на 1 т готовой продукции. При отсутствии отходов материальный индекс должен быть равен единице, но практически в современных производствах он всегда значительно больше. В анилинокрасочной промышленности материальный индекс производства красителей составляет в среднем 10—20, а для некоторых красителей доходит до 160—170. В производстве промежуточных продуктов материальный индекс несколько меньше, но тем не менее достаточно велик. Так, например, при получении ароматических аминов методом каталитического восстановления соответствующих нитросоединений водородом материальный индекс равен 1,5, при получении различных аминонафталинсульфокислот, аминогидроксинафталинсульфокислот он составляет 9—17. Даже при каталитическом окислении кислородом воздуха нафталина, *о*-ксилола и бензола в процессах получения фталевого ангидрида и малеинового ангидрида материальный индекс равен 35.

Вопрос переработки отходов — это вопрос защиты окружающей среды, более полного использования сырья и материалов. Работа по защите окружающей среды от образующихся в промышленности отходов должна проводиться по пути использования отходов в качестве товарных продуктов, уничтожения и обезвреживания токсичных отходов, исключения их образования в технологическом процессе. Применение отходов в качестве товарного продукта — это один из лучших вариантов решения этой проблемы. Например, малеиновый ангидрид, образующийся побочно в процессе производства фталевого ангидрида из *о*-ксилола, выделяют и выпускают как товарный продукт. Однако утилизация отходов обычно крайне затруднительна, поэтому при создании новых технологических процессов и совершенствовании существующих необходимо стремиться к созданию безотходных производств или к сведению образующихся отходов к минимуму.

Очистка сточных вод. К промышленным отходам следует отнести также сточные воды, количество которых в несколько раз превышает объем готовой продукции. В отдельных произ-

водствах количество сточных вод достигает 100 м³ на 1 т готового продукта.

Большим количеством сточных вод разнообразного состава характеризуется анилинокрасочная промышленность, в том числе производства промежуточных продуктов. Сточные воды анилинокрасочных заводов относятся к наиболее загрязненным и токсичным стокам химических предприятий. Сточные воды производств промежуточных продуктов характеризуются высоким содержанием неорганических солей, в основном солей щелочных металлов (хлориды, сульфаты). Во многих сточных водах содержатся соли железа, меди, алюминия, хрома, цинка, ртути и других металлов, соли мышьяковой и мышьяковистой кислот. Из органических загрязнений в сточных водах анилинокрасочных заводов присутствуют главным образом ароматические соединения различных классов (углеводороды, амины, нитросоединения, хлор-, гидроксизамещенные соединения и т. п.).

В анилинокрасочной промышленности только относительно небольшая часть сточных вод может быть очищена путем извлечения растворенных в них веществ. Основная масса сточных вод содержит очень сложную смесь загрязнений, многие из которых являются побочными продуктами производства. В производстве Аш-кислоты (4-амино-5-гидроксинафталин-2,7-дисульфокислоты) на 1 т готового продукта в сточные воды переходит до 1,5 т побочных продуктов — изомерных аминогидрокси-, амино-, дигидроксинафталинсульфокислот.

Выбор схемы очистки сточных вод того или иного производства зависит от количества, характера и состава сточных вод, от агрегатного состояния загрязнений, находящихся в стоках, от их концентраций, от возможности и экономической целесообразности извлечения примесей из сточных вод, от требований к качеству очищенной воды с целью использования ее в системах оборотного водоснабжения или сброса в водоемы и т. д. Схема очистки сточных вод должна обеспечивать минимальный сброс сточных вод в водоем, максимальное использование очищенных вод в технологическом процессе и системах оборотного водоснабжения, более полное извлечение ценных примесей.

Для очистки сточных вод применяют локальные (цеховые) или общие (заводские) очистные сооружения. Локальные очистные сооружения служат для очистки сточных вод непосредственно после технологического процесса, в цехе. На локальных установках очищают сточные воды, которые без очистки не могут быть направлены в системы повторного водоснабжения или на общезаводские очистные сооружения. Локальные очистные сооружения целесообразно создавать при очистке стоков относительно малотоннажных производств.

Общезаводские очистные сооружения включают сооружения первичной (механической), вторичной (биологической) и третичной (доочистки) очистки сточных вод.

Очистку сточных вод химических производств, в том числе и производств промежуточных продуктов, производят механическими, физико-химическими, химическими, биохимическими и термическими методами. Применяемые методы очистки стоков могут быть подразделены на регенеративные, связанные с извлечением примесей, и деструктивные, приводящие к разрушению примесей.

Механическую очистку применяют для выделения из стоков нерастворенных грубодисперсных примесей. Для этого сточные воды процеживают через решетки или сетки, тяжелые примеси отделяют в песколовках или путем отстаивания, твердые взвешенные частицы удаляют в гидроциклонах или фильтрованием.

Физико-химические методы (коагуляция, флотация, экстракция, адсорбция, ионный обмен, обратный осмос и ультрафильтрация) используют для удаления тонкодиспергированных частиц и растворенных газов с помощью специальных реагентов. Для коагуляции взвешенных частиц (соединения их в более крупные хлопья) используют флокулянты. В процессе флотации через сточные воды пропускают мелкие пузырьки воздуха, к которым прилипают взвешенные частицы и выносятся на поверхность, образуя пену. В качестве реагентов используют пенообразователи, вещества, гидрофобизирующие поверхность частиц; для создания оптимального значения pH добавляют гидроксид натрия, оксид кальция или кислоты. При очистке сточных вод методом экстракции в них добавляют экстрагент — вещество, в котором загрязняющие вещества растворяются лучше, чем в воде. Экстрагент с растворенным в нем загрязняющим веществом отделяют от воды, после чего регенерируют экстрагент. Извлеченные из стоков вещества могут быть использованы для технических целей или переданы на уничтожение. Подбором соответствующего экстрагента удается извлечь из сточных вод значительную часть органических соединений. Экстракция может быть экономически выгодным процессом в том случае, если стоимость извлекаемых веществ компенсирует затраты на ее проведение.

Очистку сточных вод от различных органических соединений, если другие способы малоэффективны, производят с помощью адсорбции. Адсорбцию целесообразно применять в локальных установках для удаления фенольных соединений, ароматических нитросоединений и т. д. Так, например, был разработан адсорбционный метод очистки сточных вод в производстве нитробензола, мононитрохлорбензола, мононитротолуола, *п*-нитрофенола, динитрохлорбензола с использованием в качестве адсорбента активированного угля. В качестве адсорбентов используют также синтетические цеолиты и алюмосиликаты. Адсорбенты должны обладать высокой адсорбционной емкостью, высокой селективностью, малой удерживающей способностью при регенерации, механической прочностью, лег-

костью регенерации, низкой стоимостью. Адсорбционная очистка может быть регенеративной, т. е. с извлечением вещества из адсорбента и его утилизацией, или деструктивной, при которой вещества, извлеченные из стоков, уничтожаются.

Для извлечения из сточных вод соединений металлов (хрома, никеля, меди, свинца, цинка, ртути, ванадия, марганца и др.), мышьяка, фосфора применяется ионообменная очистка. Ионообменные вещества, используемые для извлечения примесей, могут быть природного происхождения или полученные синтетически (ионообменные смолы).

Весьма перспективными для очистки сточных вод являются методы обратного осмоса и ультрафильтрации. Обратный осмос — фильтрование через полупроницаемую мембрану под давлением, превышающим осмотическое. При этом через мембрану проходит растворитель; в результате по одну сторону мембраны накапливается концентрат растворенного вещества, а по другую — чистый растворитель или более разбавленный раствор. Ультрафильтрация — это тоже фильтрация через полупроницаемую мембрану, при которой через мембрану проходят более низкомолекулярные вещества, а вещества с большой молекулярной массой задерживаются. Для обратного осмоса требуется давление 6—10 МПа, а для ультрафильтрации — значительно меньше, 0,1—0,5 МПа. Эффективность указанных способов зависит от свойств применяемых мембран. Обратный осмос может представить большой интерес для анилинокрасочной промышленности, в частности, для очистки минерализованных сточных вод с большим содержанием неорганических солей. При использовании мембран из ацетата целлюлозы при рабочем давлении 10 МПа при комнатной температуре и концентрации растворенного вещества 0,05 моль/л удается отделить 98—99% сульфата натрия, 96—97% хлорида натрия, 86% хлорида калия, 99—100% сульфата меди. Очищенная вода может быть возвращена в производство.

К *химическим методам* очистки сточных вод относят нейтрализацию, окисление, восстановление, конденсацию и т. д. Химическую очистку применяют в тех случаях, когда удаление вредных примесей из сточных вод возможно только путем проведения химической реакции между примесями и вводимыми реагентами с образованием веществ, которые менее токсичны и легко удаляются из стоков.

Сточные воды многих производств промежуточных продуктов (например, производства амино-, аминогидроксинафталинсульфокислот, антрахинона из фталевого ангидрида и др.) содержат свободные минеральные кислоты (серную кислоту, хлороводную кислоту, смесь серной и азотной кислот, реже фосфорную кислоту). Такие стоки нейтрализуют до pH 6,5—8,5. Для нейтрализации кислых стоков можно использовать щелочные стоки, но обычно применяют гидроксид кальция, карбонаты кальция, магния, натрия, аммиачную воду и др.

В ряде случаев для очистки сточных вод используют окислители (хлор, гипохлорит натрия, перманганат калия, бихромат калия, пероксид водорода, кислород воздуха, озон). Так, действием гипохлорита натрия в щелочной среде можно очистить стоки от цианидов; при этом цианиды окисляются до безвредных цианатов, которые легко гидролизуются до карбонатов. Газообразный хлор или гипохлорит натрия применяют также для доочистки сточной воды после биохимической очистки. В последнее время большое внимание уделяют применению для очистки сточных вод озона, обладающего высокой реакционной способностью и являющегося сильным окислителем.

Для очистки сточных вод от токсичных соединений, которые могут быть переведены в менее токсичную восстановленную форму и затем удалены, применяют процессы восстановления. Эти процессы используют для удаления из сточных вод соединений хрома, мышьяка и ртути. Этот способ может быть использован в локальных устройствах. Так, в относительно малотоннажном производстве динитро-*о*-крезола (ДНОК) сточные воды, содержащие 40—50 г/л серной кислоты и 2—3 г/л гидроксинитросоединений, пропускают через колонны с насадкой из железной стружки; при этом нитросоединения восстанавливаются до аминосоединений, которые адсорбируются на шламе и удаляются.

Все большее значение приобретает метод *биохимической очистки* сточных вод. Его применяют для очистки промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод. Он основан на способности некоторых микроорганизмов использовать растворенные в воде органические и некоторые неорганические вещества. Микроорганизмы, участвующие в процессе биологической очистки, формируются в виде активного ила или биопленки. Активный ил имеет вид буро-желтых мелких хлопьев, взвешенных в воде, и представляет собой колонии живых микроорганизмов, в том числе бактерий. Многие микроорганизмы способны окислять различные вещества, причем определенные виды микроорганизмов окисляют вещества определенного строения. На интенсивность и эффективность очистки сточных вод оказывают влияние температура, pH среды, скорость подачи воздуха.

Известны аэробные и анаэробные методы биохимической очистки сточных вод. Аэробный метод основан на использовании аэробных групп микроорганизмов, для жизнедеятельности которых необходим постоянный приток кислорода и температура 20—40 °С. При изменении кислородного и температурного режимов состав и количество микроорганизмов меняется. Аэробные методы очистки осуществляются в аэротенках, биологических фильтрах и биологических прудах. В аэротенках смесь воды и активного ила медленно движется по резервуарам и непрерывно насыщается подаваемым снизу воздухом. Биохимическое окисление органических веществ про-

исходит в две стадии: на первой стадии микроорганизмы в основном адсорбируют загрязняющие вещества, а на второй стадии окисляют их.

Интенсивность и эффективность биологического окисления различных органических веществ соединений зависит от многих факторов: структуры соединения, размера молекулы, наличия функциональных групп, а также от вида бактерий активного ила, длительности их адаптации. Бензол разрушается микроорганизмами после их длительной адаптации. Легко усваиваются микроорганизмами анилин, толуидины, антраниловая кислота, крезолы, толуол, *м*- и *п*-аминофенолы, α-нафтиламин, хуже — фенилендиамины, *о*-аминофенол, хлоранилины, нитроанилины. Нитросоединения обычно плохо окисляются микроорганизмами; нитробензол практически не разрушается, однако нитрофенолы, 2,4-динитрофенол окисляются. Хлорсодержащие органические соединения обладают различной устойчивостью к биологическому окислению. Так, хлорбензол, *о*-дихлорбензол, хлороформ и 1,2-дихлорэтан практически не разрушаются, а 2,4-дихлорфенол и этиленхлоргидрин окисляются. Очень медленно окисляются метаниловая кислота, дифениламин. Бензолсульфокислота, сульфаниловая кислота, 2-аминобензол-1-сульфокислота, азобензол практически не разрушаются микроорганизмами.

При высокой исходной концентрации загрязнений в сточных водах и при наличии в них соединений, способность которых к окислению различна, применяют двухступенчатую очистку, пропуская сточные воды последовательно через два аэротенка. Процесс очистки протекает более устойчиво и полно, когда ведут совместную очистку производственных и бытовых сточных вод.

После прохождения очищаемых сточных вод с активным илом аэротенка активный ил отделяют от очищенной воды. Часть его возвращается в процесс, а часть выводится из системы.

Анаэробные методы биохимической очистки протекают без доступа кислорода и используются главным образом для обезвреживания осадков, образующихся при биохимической очистке производственных сточных вод, а также как первая ступень очистки очень концентрированных сточных вод.

Очищенные биохимическим способом производственные сточные воды, отвечающие санитарно-гигиеническим требованиям, можно спускать в водоемы или использовать в оборотном водоснабжении. Биохимическая очистка обычно является заключительной стадией очистки сточных вод химического предприятия. Однако в ряде случаев очищенные таким способом сточные воды дополнительно обрабатывают хлором или гипохлоритом.

При очистке промышленных сточных вод анилинокрасочного предприятия от ароматических соединений на трехступен-

Таблица 16.1. Очистка промышленных сточных вод от ароматических соединений

Удаляемое соединение	Концентрация вещества в стоке, мг/л		
	до очистки	после I ступени очистки	после II ступени очистки
Анилин	86,0	27,0	0
о-Нитроанизол	32,9	13,3	0,94*
о-Нитрофенол	30,0	15,0	0
п-Нитрофенетол	14,7	1,08	0
Дифениламин	7,9	0,7	0
Фенол	5,5	1,5	0
Хлорбензол	5,0	1,5	0,08*
Нафталин	4,8	1,7	0,26*
п-Фенетидин	3,6	1,4	0,32*
Диметиланилин	2,2	0,5	0
п-Анизидин	2,0	0,8	0
п-Нитрохлорбензол	1,9	0,5	Следы*
п-Нитроанизол	1,6	0,84	0,48*
Нитробензол	1,5	0,9	0
о-Анизидин	1,5	0,3	0
β-Нафтол	0,8	0,4	0,03*

* Полностью удаляются после третьей ступени очистки.

чатой установке (табл. 16.1) большинство ароматических соединений полностью удаляется уже после второй ступени очистки, остальные — после третьей ступени очистки.

Способы *термической очистки* сточных вод — полное окисление загрязняющих веществ при высокой температуре с получением нетоксичных продуктов сгорания и твердого остатка — используют для обезвреживания минерализованных сточных вод. Этот метод позволяет выделить из них соли и получить условно чистую воду для оборотного водоснабжения. При термической очистке приходится испарять огромные количества воды, что связано с большим расходом тепла и применением аппаратов большого объема. Процесс обычно проводят в две стадии: концентрирование и получение сухого остатка.

В качестве термических методов очистки сточных вод могут быть использованы парофазное окисление, жидкофазное окисление, а также парофазное каталитическое окисление кислородом воздуха при повышенной температуре. Парофазное окисление («огневой» метод) заключается в том, что сточную воду вводят в распыленном состоянии в топочные газы с температурой 900—1000 °С, где она испаряется, органические примеси сгорают, образуя продукты полного сгорания. Минеральные примеси при этом образуют твердые или расплавленные частицы, которые удаляют из рабочей камеры печи. Метод жидкофазного окисления основан на окислении органических веществ в сточных водах кислородом воздуха при 100—350 °С и давлении 2—28 МПа. В основе метода па-

рофазного каталитического окисления лежит окисление летучих органических веществ кислородом воздуха при высоких температурах в присутствии катализатора.

Термические методы применяют в тех случаях, когда выделять и разделять органические отходы на компоненты экономически нецелесообразно.

В некоторых случаях для «уничтожения» сточных вод их закачивают в глубокие горизонты земли на глубину 700—800 м. Это возможно лишь при наличии в данном районе специальных геологических условий. Сточные воды предварительно нейтрализуют и освобождают от смол и осадков.

Очистка газообразных выбросов. Атмосфера подвергается загрязнению за счет выбросов в нее различных газообразных веществ, которые, как правило, весьма агрессивны. Попадающие в атмосферу вещества через некоторое время поступают в почву и водоемы.

К газообразным отходам химических производств, в частности производств промежуточных продуктов, относятся: газообразные продукты, выделяющиеся в ходе технологического процесса (сероводород, диоксид углерода, хлороводород, оксиды азота, оксиды серы и др.); газообразные вещества, не вступившие в реакцию (хлор, аммиак, фосген, диоксид серы); отработанный воздух окислительных процессов; воздух, применяемый для транспортировки продуктов, сушки, продувки осадков при фильтрации; газы, удаляемые из системы при создании вакуума и т. д. Газообразные выбросы могут содержать индивидуальные вещества или их смеси, а также твердые частицы, влагу.

В качестве мер по ограничению выбросов вредных веществ промышленными предприятиями установлены предельно допустимые концентрации (ПДК) различных веществ, ПДК — это такая концентрация химического соединения, при которой постоянное воздействие данного вещества на организм человека в течение длительного времени не вызывает каких-либо патологических изменений и заболеваний.

Предельно допустимые концентрации некоторых вредных веществ в воздухе рабочей зоны производственных помещений ($ПДК_{р.з.}$), в воздухе населенного пункта — максимальная разовая ($ПДК_{м.р.}$) и среднесуточная ($ПДК_{с.с.}$) и в воде водоемов ($ПДК_{в}$) приведены в табл. 16.2.

Очистка газовых выбросов от загрязнений осложняется тем, что во многих случаях выбросы несут с собой нагретые до высоких температур частицы пыли, сажу, золу, содержат несколько компонентов, которые необходимо удалять различными методами. Выбор способа очистки отходящих газов зависит от физико-химических свойств примесей, их агрегатного состояния и концентрации. Для очистки выбросов от примесей газов используют абсорбцию жидкостями, адсорбцию твердыми поглотителями и термическую обработку.

Таблица 16.2. Предельно допустимые концентрации некоторых соединений

Соединение	$ПДК_{р.з}$, мг/м³	$ПДК_{м.р}$, мг/м³	$ПДК_{с.с}$, мг/м³	$ПДК_{в}$, мг/л
Нафталин	20	0,003	0,003	0,05
Оксид углерода	20	3	1	—
Диоксид серы	10	0,5	0,05	—
Дихлорэтан	10	3	1	2,0
Сероводород	10	0,008	0,008	Отсутствие
Бензол	5	1,5	0,8	0,5
Нитробензол	5	0,008	0,008	0,2
Оксиды азота*	5	0,085	0,085	—
Диметиланилин	0,2	0,0055	0,0055	0,1
Анилин	0,1	0,05	0,03	0,1

* В пересчете на NO_2.

При применении абсорбции газы растворяются в жидкости или взаимодействуют с ней (хемосорбция). Например, в производстве азотолов (ариламидов 3-гидроксинафталинкарбоновой-2 кислоты) выделяющийся хлороводород поглощается (абсорбируется) водой с образованием хлороводородной кислоты. В производстве Аш-кислоты (4-амино-5-гидроксинафталин-2,7-дисульфокислоты) при денитрации выделяющиеся оксиды азота поглощаются раствором гидроксида натрия с образованием нитрит-нитратной смеси.

Адсорбция основана на поглощении примесей в отходящих газах твердым веществом с развитой поверхностью (активированный уголь, силикагель, другие пористые материалы). Поглощенные адсорбентом примеси затем удаляют десорбцией, осуществляя пропаривание. При этом регенерируется адсорбент, а уловленный продукт получают в виде водного раствора или гетерогенной смеси с водой. Следует отметить, что при таком способе улавливания примесей из отходящих газов мы получаем два новых отхода — загрязненную воду и адсорбент, который необходимо регенерировать.

Термическая обработка газообразных отходов заключается в дожигании органических примесей до безвредных продуктов сгорания. В этом случае уничтожаются все органические соединения, содержащиеся в газовых отходах. Этот метод может быть экономичным, если в газах содержится несколько веществ и содержание их мало. Так, в производстве фталевого ангидрида каталитическим окислением *о*-ксилола отходящие газы содержат до 20 различных органических соединений. Очистку таких газов осуществляют каталитическим дожиганием органических примесей. Оптимальным является дожигание всех примесей до диоксида углерода и воды. Однако если в газах присутствуют галогены, соединения фосфора или серы, то в этом случае образуются соответствующие окси-

гут быть получены замещением атома галогена в арилгалогенидах алкокси- и арилоксигруппами соответственно.

Характерными реакциями ароматических аминов является их превращение в диариламины $ArNHAr'$, алкилирование до вторичных и третичных аминов ($ArNHAlk$ и $ArNAlk_2$), ацилирование с образованием ациламинов $ArNHAc$. Специфической реакцией ароматических аминов является реакция диазотирования с образованием диазосоединений ArN_2X. Диазосоединения могут превращаться в азосоединения $ArN=NAr'$ и арилгидразины $ArNHNH_2$ (реакции без выделения азота), а также в ароматические углеводороды, гидрокси- и алкоксисоединения, арилгалогениды, арилцианиды $ArCN$, биарилы $Ar—Ar$ и тиолы $ArSH$ (реакции замещения диазогруппы различными заместителями с выделением азота). Диариламины могут быть также получены при взаимодействии ароматических аминов с арилгалогенидами и гидроксисоединениями. Арилгалогениды путем реакций нуклеофильного замещения превращают в первичные, вторичные и третичные амины, а также в ряд серусодержащих ароматических соединений — сульфиды $ArSR$, дисульфиды $ArSSR$, сульфоны $ArSO_2R$, сульфокислоты, тиолы.

Несколько обособленно находятся реакции восстановления групп, не содержащих азота, реакции окисления и конденсации.

Рассмотрение данной схемы позволяет выбрать тот или иной путь синтеза определенного ароматического соединения.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Ворожцов Н. Н.* Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М.: Госхимиздат, 1955. 840 с.
2. Химия синтетических красителей./Под ред. К. Венкатарамана: Пер. с англ./Под ред. Л. С. Эфроса. — Л.: Химия, 1974. Т. 3 С. 1740—1816.
3. *Эфрос Л. С., Горелик М. В.* Химия и технология промежуточных продуктов. Л.: Химия, 1979. 544 с.
4. *Лебедев Н. Н.* Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1981. 608 с.
5. *Доналдсон Н.* Химия и технология соединений нафталинового ряда: Пер. с англ./Под ред. А. И. Королева. М.: Госхимиздат, 1963. 655 с.
6. *Горелик М. В.* Химия антрахинонов и их производных. М.: Химия, 1983. 296 с.
7. *Беккер Г.* Введение в электронную теорию органических реакций: Пер. с нем. М.: Мир, 1977. 658 с.
8. *Днепровский А. С., Темникова Т. И.* Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1979. 520 с.,
9. *Соколов В. З. Харлампович Г. Д.* Производство и использование ароматических углеводородов. М.: Химия, 1980. 336 с.
10. *Беркман Б. Е.* Сульфирование и щелочное плавление в промышленности органического синтеза. М.: Госхимиздат, 1960. 268 с.
11. *Беркман Б. Е.* Промышленный синтез ароматических нитросоединений и аминов. М.: Химия, 1964. 344 с.

Исходные вещества (ароматические углеводороды ArH) в результате реакций электрофильного замещения превращают в сульфокислоты $ArSO_3H$, нитро- и нитрозосоединения $ArNO_2$ и ArNO и арилгалогениды ArX. Из сульфокислот щелочным плавлением получают ароматические гидроксисоединения. В то же время сульфогруппа в антрахинонсульфокислотах легко замещается аминогруппой или атомом хлора, что приводит к образованию аминов $ArNH_2$ или арилгалогенидов соответственно. В ряде случаев осуществляют гидролиз сульфогруппы, замещая ее атомом водорода. Нитро- и нитрозосоединения при восстановлении образуют амины $ArNH_2$. Возможны также взаимные превращения амино- и гидроксисоединений.

Гидроксисоединения ArOH, получающиеся из сульфокислот или из галогенидов, способны превращаться в алкокси-, арилокси- и ацилоксисоединения ArOAlk, ArOAr′, ArOAc соответственно. В то же время алкокси- и арилоксисоединения мо-

12. *Беркман Б. Е.* Промышленный синтез хлорбензола. М.: Госхимиздат, 1957. 144 с.
13. *Гуревич Д. А.* Фталевый ангидрид. М.: Химия, 1968. 232 с.
14. *Гуревич Д. А.* Переработка отходов в промышленности полупродуктов и красителей. М.: Химия, 1980. 160 с.
15. Техника защиты окружающей среды/Н. С. Торочешников, А. И. Родионов, Н. В. Кельцев, В. Н. Клушин. М.: Химия, 1981. 368 с.
16. *Каган С. С., Сегал А. Я.* Техника безопасности в производстве промежуточных продуктов анилинокрасочной промышленности. Л.: Химия, 1970. 240 с.
17. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде/ /Беспамятнов Г. П., Богушевская К. К. Беспамятнова А. В. и др. 2-е изд. Л.: Химия, 1975. 456 с.
18. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1966, т. 11, № 1, с. 2—104; 1974, т. 19, № 1, с. 2—92 (специальные выпуски, посвященные анилинокрасочной промышленности); 1976, т. 21, № 3, с. 242—327 (номер посвящен бензоидным ароматическим соединениям).
19. *Николаев Ю. Т., Якубсон А. М.* Анилин. М.: Химия, 1984, 152 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Азотолы 293
Азуриновая кислота 92
Алая кислота 285, 292
Ализарин 195
Альтакс 393
Аминоантрахинон(ы) 158, 160, 185 сл., 207 сл., 219, 222, 348
  сульфокислоты 161, 186
Аминобензойная кислота 173, 306, 324
Аминобензолсульфонанилид 100, 291
Аминодифениламины 221, 283
Амино-2,5-дихлорбензол-1-сульфокислота 81
Амино-4-метокситолуол 259, 281
Аминонафталин(ы) 185
  карбоновые кислоты 208
  сульфокислоты 48, 81, 92 сл., 96, 171, 203 сл., 205, 208, 248, 267 сл., 295
4-Амино-2-нитробензол-1-сульфокислота 173
4-Амино-3-нитротолуол 285
Аминоперикислота 96, 130, 171
2-Амино-1,3,5-триметилбензол 123
Аминотиазол 352
Аминофенолы 172, 185, 190
Амино-5-хлортолуол 153
Амино-Ц-кислота 92
Анизидин(ы) 8, 182, 185, 190, 231
Анилин(ы) 196, 274 сл., 337
Антрагидрохинон 325
Антраниловая кислота 306
Антранол 325
Антрахинон(ы) 50 сл., 96 сл., 132, 159, 298, 319 сл., 325, 346, 348
  сульфокислоты 96, 98, 195, 208, 238, 326
Антрацен 12, 101
Антрон 326, 348
Аценафтен 12, 297, 325
Ацетанилид 42
Ацетилхлорид 286
Ацетофенон 341
Аш-кислота 93, 172, 203, 289

Бензальхлорид 151
Бензантрон(ы) 161, 348 сл.
Бензидин(ы) 173, 182
  карбоновые кислоты 182
  сульфокислоты 182
Бензиловый спирт 233
S-Бензилтиурония соли 102
Бензилхлорид 151
Бензойные кислоты 233 сл., 262, 300, 308, 327, 345
Бензол 13, 28 сл., 44 сл., 81, 117, 239, 321, 340
  сульфокислоты 238
Бензотрихлорид 151
Бензофенонтетракарбоновые кислоты 302
Бинафтил-8,8′-дикарбоновая кислота 261

Бис(4-аминофенил)метан 332
1,1-Бис(4-аминофенил)циклогексан 333
БОН кислота 339
Бромаминовая кислота 161
Бромсатин 160

Гамма кислота 95, 205, 248, 289
Гексахлорциклогексан 143
Гидразинобензол(ы), сульфокислоты 257, 259, 351
Гидроксиантрахинон(ы) 196, 206, 327, 348
Гидроксиантрацен(ы) 206, 298
карбоновые кислоты 230, 294, 340
Гидроксибензофуранкарбоновые кислоты 294, 340
Гидроксикарбазолкарбоновая кислота, ариламиды 294
Гидроксинафталин(ы) 48, 92, 243 сл., 269
карбоновые кислоты 293, 330, 339 сл.
сульфокислоты 92 сл., 95, 195, 198 сл., 243 сл., 258, 295
Гидроксинафтойная кислота 126, 135, 293, 339
Гидрохинон 325
Г кислота 93, 95

ДДТ 332
Дегидробензол 225
Диазоаминосоединения 264
Диазосульфонаты 264
Диазотаты 264
Диаминобифенил(ы) 178, 182, 283
Диаминостильбен-2,2′-дисульфокислота 341
Дифен НН 269
Дибензантронилсульфид 236
Ди(бензотиазолил-2)дисульфид 293
Дибензофуран 12
Дигидроксибензол 202
4,4′-Дигидроксидифенилсульфон 85
Диметиламинобензолсульфокислота 81
Динитронафтол-1 129
Динитродифенилсульфид 235, 237
Динитростильбен-2,2′-дисульфокислота 341
Дисульфодифенилсульфон 84
Дифениламин(ы) 137, 221, 266
Дифенилин 178
Дифенилметанол 323
Дифенил-ε-кислота 268
ДНОК 127
Дихлор-1,4-нафтохинон 156

Изопропилбензол 335
4-Изопропилтолуол 40
Изофталевая кислота 300
И-кислота 94, 205, 248, 289
Индол 12, 17

Каптакс 292
Карбазол 12
Карбокатион 95
π(и σ)-Комплексы 25
Крезидин 259, 281, 310
п-Крезол 203, 259, 309 сл.
Кроцеиновая кислота 93
Ксилидины 169
п-Ксилол 300
Кумол 335

Малеиновый ангидрид 320 сл.
Мезидин 123
2-Меркаптобензотиазол 292
3-Метил-1-(4-сульфофенил)пиразолон-5 351
Метилфенилкетон 341

Нафталевая кислота 297, 304
Нафталин(ы) 17, 47 сл., 185, 249, 269, 329, 344
дикарбоновые кислоты 297, 304
дисульфокислоты 92, 203 сл., 243
карбоновые кислоты 306, 327, 330
сульфоновые кислоты 8, 48, 70 сл., 91 сл., 101, 130, 204 сл., 260 сл.
трисульфокислота 93, 132
Нафтам-1 267
Нафтиламин(ы) 85, 219, 248
Нафтолы 201, 243, 248, 269, 293, 305, 309, 327
Невиля — Винтера кислота 244
Неозоны 267 сл.
Нитроанилин 216 сл., 287
Нитроантрахинон(ы) 132 сл., 299 сл.
Нитробензол(ы) 37, 125, 239
Нитронафталин 129 сл.
Нитротиофенол 235
Нитротолуол 40 сл., 121
Нитрофенол(ы) 64, 127

Оксинеозон 269
5-Оксо-1-(4-сульфофенил)пиразолкарбоновая кислота 351
4-Оксотетралин-2-сульфокислота 246

Пирен 12, 306
Пиренхинон 306
Пурпурин 303

Резорцин 202, 309
Р-кислота 93, 95
Р-соль 95

Салициловая кислота 328, 337
Сахарин 100
С-кислота 92, 204
СС-кислота 92, 204
С-соль 95
1-(4-Сульфамоилфенил)-3-(4-хлорфенил)пиразолин 352
Сульфаниловая кислота 8, 81
Сульфеновая кислота 293
Сульфонамиды 100
Сульфоны 237

Терефталевая кислота 340
5,5′,7,7′-Тетраброминдиго 161
Тетралин 329
Тетрахлор-1,4-бензохинон 152
Тобиаса гидроксикислота 93
Толидин 182
N-(*п*-Толил)аминоперикислота 267
Толуидин(ы) 169, 275, 277
Толуилендиамины 190
п-Толуиловая кислота 300
Толуол(ы) 37, 40, 46, 153 сл., 285
2,2,2-Трихлор-1,1-бис(4-хлорфенил)этан 332
2,4,5-Трихлорфеноксид натрия 228

Фенантрен 12
Фенетидин 190, 231
N-Фениламиноуксусная кислота 277
Фениламмоний-катион 37 сл.
Фенилгидразин 237
Фенилендиамин 169, 190, 209, 219, 269, 336
N-Фениламиноперикислота 267
Фенол(ы) 85, 152, 156, 200, 225, 228, 305, 310
Флуорантен 12
Флуорен 12, 42
Формилбензол-1,3-дисульфокислота 237, 299
Фрейнда кислота 93, 244
Фталевая кислота 307
Фталевый ангидрид 297, 307, 312 сл., 345

Хинизарин 348
Хинолин 349 сл.
«Хлоранил» 152 сл.
Хлоранилин 169
Хлорантрахинон(ы) 156, 208, 219 346 сл.
(Хлорбензоил)бензотиазол 323
Хлорбензол 37, 86, 126, 146, 151, 239
Хлорбензотрифторид 162
Хлорнафталин(ы) 260, 327
Хлор-α-тионафтол 327
Хлортолуол 151 сл.
Хлорфенол 152, 348
Хризен 12
Хризофенин 281
Хромотроповая кислота 243

8-Цианонафталин-1-сульфокислота 261
S-(2-Циано-5-этоксифенил)тиогликолевая кислота 261
Циклогексанол 330
Циклогексиламин 329
Цимол 40

Чикаго-С-кислота 92, 204
Чикаго-СС-кислота 92, 204

Шеффера кислота 93, 95, 295

Этиланилин 275, 277