

0623

1021

脂肪族和脂环族 硝基化合物化学

〔苏〕C.C. 诺维科夫 等著

张厚生 宁扬锁 译

国防工业出版社

脂肪族和脂环族硝 基化合物化学

【苏】 C. C. 诺维科夫 等著
张厚生 宁杨锁 译

国防工业出版社

内 容 简 介

本书是苏联科学院通讯院士С. С. 诺维科夫(Новиков)等编写的专著。书中按官能团特点,把脂肪族和脂环族硝基化合物进行了分类:硝基烷、硝基醇、卤代硝基烷、硝基醛和硝基酮、硝基羧酸及其衍生物、不饱和硝基化合物、硝胺、硝基环烷和元素有机硝基化合物;叙述了它们的合成方法,物理性质、化学性质及应用途径;讨论了应用物理方法研究它们的结构。脂肪族和脂环族硝基化合物广泛应用于炼油,制药、聚合物材料、农药和火炸药等工业。本书可供从事硝基化合物合成及加工等方面的科技人员、高等院校化学专业的师生参考。

ХИМИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ И
АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ
С. С. Новиков Г. А. Пивхегеймер
В. В. Севосьянова В. А. Плялочников
ИЗДАТЕЛЬСТВО «Химия» МОСКВА 1974

*

脂肪族和脂环族硝基化合物化学

[苏] С. С. 诺维科夫 等著

张厚生 宁杨锁 译

*

国防工业出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

850×1168 $1/32$ 印张 14 $3/4$ 386 千字

1984年4月第一版 1984年4月第一次印刷 印数: 0,001—3,100册

统一书号: 15034·2672 定价: 2.20元

译 者 的 话

本书是根据苏联科学院通讯院士С. С. 诺维科夫(НОВИКОВ)等编著的《脂肪族和脂环族硝基化合物化学》翻译的。全书共分十章,总结了脂肪族和脂环族硝基化合物——硝基烷、硝基醇、卤代硝基烷、硝基醛、硝基酮、硝基羧酸及其衍生物、不饱和硝基化合物、硝胺、硝基环烷和元素有机硝基化合物的合成方法、性质和应用途径;并论述了物理方法在脂肪族硝基化合物结构研究中的应用。书中还引用了有关方面的丰富文献。

本书弥补了H. 福伊尔(Feuer)主编的《硝基和亚硝基化学》(The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups)以及其他有关专著的不足,是一部有价值的参考书。

脂肪族和脂环族硝基化合物广泛应用于石油、制药、聚合物材料、火炸药和其它工农业领域。

本书可供从事硝基化合物合成及加工的科研人员和工程技术人员使用,也可供化学专业的大学生、研究生、教师及火炸药工作者参考。

翻译中,发现原著有多处明显的错误,本书中已予更正,有的做了补充。原著中不够明确的地方,附注中做了说明,供读者参考。

本书的序言和1~5章由宁杨锁同志翻译,6~10章由张厚生同志翻译。

由于译者水平有限,书中定有不妥之处,欢迎批评指正。

译 者

序 言

1837年, E. 米彻利希 (Mitscherlich) 首次合成了硝基苯, 而经过 10 年之久, 才建立了芳香族硝基化合物的工业生产。在 H. H. 齐宁 (Зинин) 发现硝基苯还原成苯胺的反应之后, 芳香族硝基化合物化学才开始蓬勃发展。基于这些研究, 建立了当时最新式的苯胺染料工业和芳香族炸药工业。

奇怪的是, 脂肪族和脂环族硝基化合物化学直至本世纪三十年代, 才开始发展。Ф. Ф. 别力什坦 (Белбштейн)、М. И. 科诺瓦洛夫 (Коновалов)、В. В. 马尔科夫尼科夫 (Марковников) 的工作指出了合成脂肪族和脂环族硝基衍生物的可能性。然而, 在这些工作之后, 为了找到制取硝基烷和硝基环烷的工业方法, 又经过了 40~50 年。直到不久以前, 脂肪族硝基化合物化学主要还是硝基烷的化学, 只是在硝基烷达到工业化规模之后, 才开展了其官能团衍生物合成方法的研究, 并且特别有说服力的是, 硝基烷及其衍生物结构和反应能力的基础研究, 有着显而易见的必要性。硝基醇及其酯的合成方法已经找到。卤代硝基烷在农业上用作农药, 引起了重视。用硝基化合物制取相应氨基衍生物的方法研究, 受到了极大的注意。硝基烷、硝基酸和硝基醇的还原, 建立起了合成胺、氨基酸和氨基醇的新方法。

研究先前难于实现的硝基化合物的合成方法时, 曾广泛地运用了著名的迈克尔 (Michael)、亨利 (Henry)、曼尼希 (Mannich) 反应和其他反应。一系列硝基化合物新反应的研究, 对这个化学领域的发展, 同样也有着巨大的意义。例如, 前不久发现, 氮羧酸酯与不饱和化合物能发生 1, 3-环化加成反应, 从而为合成先前不知道的杂环体系提供了广泛的可能性。

近些年来, 关于脂肪族和脂环族多硝基化合物的合成, 有了很大的发展。在这些工作中, 除了已知的重要性外, 还承担了寻

求新炸药和火箭推进剂组份的任务。这是因为，许多脂肪族和脂环族多硝基衍生物，就其物理-化学性质的总合来说，要比其他类型的化合物优越得多。

经过详细研究的芳香族化合物的硝化理论，不能完整地搬用于解释烷烃和环烷烃的硝化过程。硝化机理的离子-自由基或分子-自由基概念，是近几十年才发展起来的，这些概念从本质上扩展了我们对这些反应的认识，也因此而导致了新型硝化剂的发现，各种硝鎓盐即属此例。

用元素有机化合物化学中广泛采用的方法合成硝基化合物，便可以制得以前未知的元素有机硝基和多硝基化合物。同时含有 $C-NO_2$ ， $N-NO_2$ 和 $O-NO_2$ 基团的化合物已经制得。这类化合物无论作为各种合成的原料，或者作为炸药和火箭推进剂的组份，都是很有价值的。

本书并不是按章节把硝基化合物化学的有关文献毫无遗漏的加以综述，而是对最基本的和经过时间考验的那些研究进行了归纳。在书中，对硝基环烷及其衍生物只给予有限的注意，是因为对这类化合物的研究还很少。本书与现有的硝基化合物化学的专著不同，书中的全部资料，均按官能团的特点进行分类。这样分类是合理的，且便于查清楚硝基化合物化学方面的丰富文献，也同样便于详细地了解官能团或硝基反应能力的有规律的变化与其位置和数目的关系。

目 录

第一章 硝基烷	1
§ 1.1 硝基烷的制备方法	1
§ 1.1.1 一硝基烷的合成	1
§ 1.1.2 多硝基烷的合成	11
§ 1.2 硝基烷的物理性质	18
§ 1.3 硝基烷的化学性质	19
§ 1.3.1 硝基烷阴离子的双重反应能力	19
§ 1.3.2 氮羧酸	25
§ 1.3.3 氮羧酸酯	27
§ 1.3.4 硝基烷与醛和酮的缩合 (亨利反应)	33
§ 1.3.5 硝基烷向活泼双键化合物的加成 (迈克尔反应)	34
§ 1.3.6 硝基烷与醛和胺的缩合 (曼尼希反应)	38
§ 1.3.7 无机酸的作用	40
§ 1.3.8 碱的作用	41
§ 1.3.9 硝基烷的卤化	42
§ 1.3.10 硝基烷的还原	42
§ 1.3.11 硝基烷的氧化	43
§ 1.3.12 硝基的取代	44
§ 1.3.13 其他反应	45
参考文献	46
第二章 硝基醇	53
§ 2.1 硝基醇的制备方法	53
§ 2.1.1 向羟基化合物引入硝基	53
§ 2.1.2 向硝基化合物引入羟基	53
§ 2.1.3 同时引入硝基和羟基	57
§ 2.1.4 硝基化合物与醛和酮的缩合 (亨利反应)	60
§ 2.2 硝基醇的物理性质	74
§ 2.3 硝基醇的化学性质	75
§ 2.3.1 硝基参加反应	75
§ 2.3.2 羟基参加反应	77
§ 2.3.3 α -氢原子参加反应	103
§ 2.3.4 几个反应中心参加的反应	106

§ 2.3.5 硝基醇的裂解	108
§ 2.3.6 硝基醇的分解	109
§ 2.4 硝基醇的应用	110
参考文献	111
第三章 卤代硝基烷	125
§ 3.1 α -卤代硝基烷	125
§ 3.1.1 制备方法	125
§ 3.1.2 α -卤代硝基烷的物理性质	131
§ 3.1.3 α -卤代硝基烷的化学性质	133
§ 3.2 β -和 γ -卤代硝基烷	139
§ 3.2.1 制备方法	139
§ 3.2.2 β -和 γ -卤代硝基烷的物理性质	144
§ 3.2.3 β -和 γ -卤代硝基烷的化学性质	145
§ 3.3 卤代硝基化合物的应用	149
参考文献	149
第四章 硝基醛和硝基酮	156
§ 4.1 制备方法	156
§ 4.1.1 向羰基化合物引入硝基	156
§ 4.1.2 向硝基化合物引入羰基	159
§ 4.1.3 其他方法	161
§ 4.2 硝基醛和硝基酮的物理性质	169
§ 4.3 硝基醛和硝基酮的化学性质	169
§ 4.3.1 硝基参加反应	169
§ 4.3.2 羰基参加反应	171
§ 4.3.3 其他反应中心参加反应	175
§ 4.3.4 几个反应中心参加的转化	176
§ 4.3.5 裂解反应	180
§ 4.4 硝基醛和硝基酮的应用	181
参考文献	181
第五章 硝基羧酸及其衍生物	186
§ 5.1 制备方法	186
§ 5.1.1 向羧酸及其衍生物引入硝基	186
§ 5.1.2 向硝基化合物引入羧基或其衍生的基团●	189
§ 5.1.3 硝基化合物与 α , β -不饱和酸及其衍生物的加成	191

§ 5.1.4 其他方法	194
§ 5.2 硝基羧酸及其衍生物的物理性质	196
§ 5.3 硝基羧酸及其衍生物的化学性质	197
§ 5.3.1 硝基参加反应	197
§ 5.3.2 羧基(或其衍生基团)参加反应	198
§ 5.3.3 α -氢原子参加反应	206
§ 5.3.4 其他反应中心参加反应	212
§ 5.3.5 几个反应中心参加反应	213
§ 5.4 硝基羧酸及其衍生物在自然界的存在和应用	221
参考文献	221
第六章 不饱和硝基化合物	232
§ 6.1 制备方法	232
§ 6.1.1 向双键化合物引入硝基	232
§ 6.1.2 向硝基化合物引入双键	235
§ 6.1.3 其他方法	241
§ 6.1.4 硝基炔的合成	247
§ 6.2 不饱和硝基化合物的物理性质	248
§ 6.3 不饱和硝基化合物的化学性质	248
§ 6.3.1 硝基参加的反应	248
§ 6.3.2 重键参加反应	249
§ 6.3.3 其他反应中心参加的反应	282
§ 6.3.4 几个反应中心参加的反应	285
§ 6.3.5 硝基烯的裂解	292
§ 6.4 不饱和硝基化合物的应用	293
参考文献	294
第七章 硝胺	305
§ 7.1 制备方法	305
§ 7.1.1 硝基烷基胺的合成	305
§ 7.1.2 伯N-硝胺的合成	309
§ 7.1.3 仲硝胺的合成	316
§ 7.2 物理性质	319
§ 7.2.1 硝基烷基胺的物理性质	319
§ 7.2.2 硝胺的物理性质	320
§ 7.3 化学性质	323
§ 7.3.1 硝基烷基胺的化学性质	323
§ 7.3.2 硝胺的化学性质	325

§ 7.4 硝胺及硝基烷基胺的应用	334
参考文献	335
第八章 硝基环烷	339
§ 8.1 制备方法	339
§ 8.2 硝基环烷的物理性质	348
§ 8.3 硝基环烷的化学性质	351
§ 8.4 硝基环烷的应用	353
参考文献	354
第九章 元素有机硝基化合物	357
§ 9.1 制备方法	357
§ 9.2 元素有机硝基化合物的物理性质	364
§ 9.3 元素有机硝基化合物的化学性质	366
§ 9.3.1 C—元素键的裂解反应	366
§ 9.3.2 与C—元素键无关的反应	370
§ 9.4 元素有机硝基化合物的应用	373
参考文献	373
第十章 应用物理方法研究脂肪族硝基化合物的结构	376
§ 10.1 电子衍射图和微波光谱	376
§ 10.2 X-光结构研究	378
§ 10.3 理论构象分析	382
§ 10.3.1 一硝基化合物	383
§ 10.3.2 二硝基化合物	385
§ 10.3.3 三硝基化合物	386
§ 10.4 振动光谱	388
§ 10.4.1 一硝基烷	388
§ 10.4.2 多硝基烷	393
§ 10.4.3 α -卤代硝基烷	399
§ 10.4.4 不饱和硝基化合物	400
§ 10.4.5 硝胺	402
§ 10.4.6 一硝基和多硝基化合物的盐	407
§ 10.4.7 硝基化合物振动光谱的一些共同规律	429
§ 10.4.8 应用振动光谱研究分子间的相互作用	433
§ 10.5 电子吸收光谱	437
§ 10.6 射频光谱	439
§ 10.6.1 质子磁共振	440

X

§ 10.6.2 异核磁共振	445
§ 10.7 偶极矩	450
§ 10.7.1 一硝基化合物	451
§ 10.7.2 多硝基化合物	451
§ 10.7.3 不饱和硝基化合物	453
参考文献	454

第一章 硝基烷

硝基烷的化学，只是在找到了硝基烷的工业合成方法及其在化学和石油工业各领域的应用途径之后，才于最近几十年间开始蓬勃发展。

脂肪烃不同于芳香烃，它们对硝酸作用极不活泼，以致多年来设法使烷烃上引入硝基，未能取得正结果。只是在上世纪末，M. И. 科诺瓦洛夫才成功地指出了，直接硝化烷烃制备硝基烷的可能性。这些工作，以及B. B. 马尔科夫尼科夫的研究，可以阐明烷烃硝化反应的基本规律——硝酸的浓度、温度、压力、烷烃结构及其他因素的影响。这些工作促进了对硝基烷和硝基环烷的研究，而根据个别石油馏分硝化产物的特性，寻找测定石油成分的方法，则受到了重视。上述作者们对烷烃硝化所作的深入研究，实际上就是哈斯 (Hass) 等人^[1~8]提出气相硝化饱和烃的工业方法的科学基础。

不过，硝基烷化学还处在发展的初始阶段。例如，有记载的硝基烷稍多于100个，而硝基环烷总共只有40个左右。但以硝基烷为原料的许多硝基衍生物，已经开始广泛应用在各个工业部门（炸药、农药、医药、提纯润滑油的选择性溶剂等）。

§ 1.1 硝基烷的制备方法

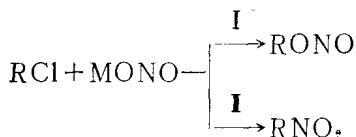
§ 1.1.1 一硝基烷的合成

V. 迈耶 (Meyer) 反应 (1876 年)——卤代烷与亚硝酸银相互作用，是历史上第一个在实验室条件下合成一硝基烷的简便方法^[4]：



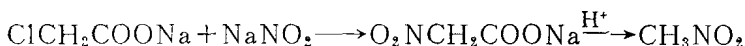
这里进行着两种竞争反应，其中那一个占优势，主要取决于

烷烃和金属亚硝酸盐的性质。按照方向 I 形成亚硝酸酯，按照有反应中心移动的方向 II，则形成氮原子直接与碳原子相联的硝基烷：



只有使用伯卤代烷时，此法才能得到良好的收率。现在改进了这个方法^[5]：不用亚硝酸银，而用亚硝酸钠和具有很好溶剂化性能的溶剂——二甲基甲酰胺和二甲基亚砷——既易溶解卤代烷，又易溶解亚硝酸盐。应当指出，在此条件下，用伯和仲卤代衍生物使亚硝酸盐烷基化，获得了良好的收率，根据动力学测定，反应是按 S_N2 机理进行的。叔卤代化合物却只按照 S_N1 机理反应，而且硝基产物的收率非常低。

科尔比 (Kolbe) 反应广泛用于制备硝基甲烷 (收率 50%)：



1. 用硝酸硝化饱和烃

上世纪末，许多研究者〔拜尔 (Baeyer)，弗列金 (Вреден)，别力什坦等〕研究了饱和环烷的硝化。使用浓硝酸进行硝化时，得到的大都是氧化产物，却只以极低的收率形成硝基化合物。M. И. 科诺瓦洛夫在约 150°C 温度下，用稀硝酸成功地实现了饱和烃的硝化^[6]。例如，己烷就是用比重为 1.075 克/厘米³ 的硝酸，在 140°C 进行 4 ~ 6 小时的硝化，制得了收率为 40% 的硝基己烷。

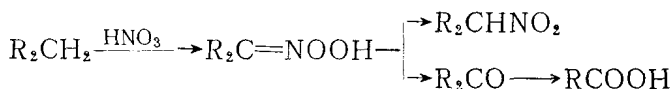
根据这些工作可以断定，影响硝基烷收率和硝化速度的基本条件是硝酸的浓度、温度、反应时间、压力和被硝化烷烃的结构。

叔氢原子容易被硝基取代，仲氢原子就比较困难，而在同样的条件下，伯氢原子几乎不发生取代。有趣的是，在正构烷烃中，硝基只取代 2 位上的氢原子。在 M. И. 科诺瓦洛夫提出的饱和烃

硝化条件下，氧化副反应进行得非常激烈，他认为这是二级特征过程；硝酸与所形成的硝基化合物相互作用。

后来的许多研究发现，在同样的条件下，异构烷硝化要比正构烷容易得多。甚至使用发烟硝酸时，也保持这个规律性^[7]。

C. C. 纳麦特京 (Наметкин)^[8]的基础研究证明，对饱和烃硝化过程的效率有决定性影响的是硝酸的相对用量，而不是其浓度（在一定范围内）。讨论氧化副反应过程的特征时，提出了如下假设：硝酸作用于饱和烃，形成异硝基化合物（酸式），它在酸性介质中不稳定，或者变成稳定的硝基化合物形式，或者经过醛或酮，进而氧化成羧酸：



这些假设在后来的工作中^[9,10]得到了证实。

在 168°C，用浓 HNO₃ 和 N₂O₄ 硝化 1-硝基或 2-硝基正辛烷，1-氯或 1-溴正辛烷和 1-氯正癸烷的研究证明^[11]：在此条件下，伯氢原子与仲氢原子相对反应能力是 1:20。在 180°C 和常压下，用 HNO₃ 液相硝化烷烃时，形成了 75% 有相同碳原子数目的异构硝基烷和 25% 酮的混合物，其转化率为 25~30%^[12]。

哈斯等人^[3]提出了烷烃气相硝化合成硝基烷的工业方法之后，出现了大量气相硝化脂肪烃的详细研究。与 M. И. 科诺瓦洛夫介绍硝化条件所不同的是，作者们提出了在极高温度和常压下的流动体系内，实现反应。自然，在这样的条件下，除了硝化外，还发生烷烃热解，形成分子量较低的化合物，也因此而得到了碳原子数目少于原料烷烃碳原子数目的硝基烷。

用 2:1 的摩尔比，把乙烷、丙烷、丁烷或异丁烷气体通入到浓硝酸中，然后把烷烃气体和硝酸的混合物加热到 420°C，随后迅速冷却，并经过蒸馏。在此情况下形成了相当复杂的硝基化合物的混合物（表 1.1）。

按照 M. И. 科诺瓦洛夫的方法，在 150°C 下硝化异丁烷，只得

表1.1 烷烃气相硝化

原料烷烃	反 应 产 物 (%)								总收率, % (以原料计)
	硝基 甲烷	硝基 乙烷	1-硝基 丙烷	2-硝基 丙烷	1-硝基 丁烷	2-硝基 丁烷	1-硝基 异丁烷	2-硝基 异丁烷	
乙 烷	10~20	80~90	—	—	—	—	—	—	9
丙 烷	9	26(?)	32	33	—	—	—	—	21
正 丁 烷	6	12	5	—	27	50	—	—	28
异 丁 烷	3	—	—	20	—	—	65	7	25

到 2-硝基异丁烷。

把这两个方法进行对比可以看出, 温度越高, 反应的选择性就越小。

由于气相硝化饱和烷合成一硝基烷的方法是近代制备硝基烷的重要工业方法, 因而有必要对这个方法的特点做出概括性的归纳:

(1) 在常压或高压 ($3 \sim 7$ 公斤/厘米²) 和 $400 \sim 450^{\circ}\text{C}$ 温度下, 进行烷烃的气相硝化。

(2) 使用该方法所进行的硝化是无选择性反应, 所以生成了一系列一硝基烷。而且, 大部分硝基烷含有的碳原子数要比原料烷烃的碳原子数少。

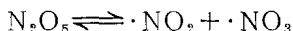
(3) 反应产物中除了一硝基烷外, 还发现了烷烃和硝基烷被氧化而形成的醇、醛和羧酸。

(4) 甲烷最难硝化, 丙烷最容易硝化。当硝化大分子量的烷烃时, 没有发现烷烃的反应能力与其碳链的长度有关。

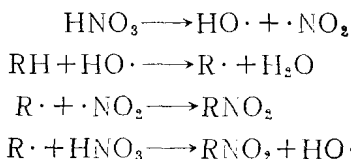
饱和烃硝化机理的详细研究, 应归功于 A. И. 季托夫 (Титов) ^[18]。他认为, 硝化过程中类似自由基的单分子二氧化氮是活性化学试剂, 而硝酸仅只是氧化氮的来源。反应具有均裂链锁的特征。单分子二氧化氮与原料烷烃相互作用产生烷基自由基, 是最初的化学行为。

反应速度不受介质极性和强质子酸或无质子酸 (H_2SO_4 , AlCl_3 等) 存在的影响, 这就是均裂反应特征的证据。

已指出^[14]，用硝酸和二氧化氮混合物硝化烷烃时，特别是在高温下，按下式形成的 $\cdot\text{NO}_2$ 基也必然参加反应：

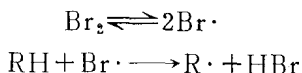


在季托夫工作之前不久，其他作者^[15]研究了饱和烃气相硝化的机理。他们得出的结论是：硝酸在这个过程中首先断裂为 $\cdot\text{NO}_2$ 基和 $\cdot\text{OH}$ 基， $\cdot\text{OH}$ 基与烷烃反应形成烷基，烷基再与 $\cdot\text{NO}_2$ 基或硝酸反应：



作者认为，形成碳原子数目少的硝基烷，是因为在高温下烷基发生断裂，热解产物接着又进行了硝化。

用硝酸硝化丁烷和丙烷时，曾研究了加入氧或卤素对产物收率的影响，得到了关于自由基参加烷烃硝化反应的有价值的资料^[16~18]。发现了氧的引入（1摩尔 HNO_3 中引入2摩尔氧），以硝酸计算时硝基烷的收率提高了，但以转化的烷烃计算时收率却降低了。这一点可以用烷基自由基浓度的提高加以解释，一部分烷基自由基与 $\cdot\text{NO}_2$ 化合，生成了硝基烷，而另一部分与氧反应，生成了氧化产物。在反应区内引入溴（1摩尔 HNO_3 中引入0.015摩尔溴），以转化的丁烷计算，将能把硝基烷的收率从23%提高到50%。补充引入氧时也提高了收率，以反应了的丁烷计算为57%。溴的正影响同样可以用其产生自由基的性能来解释：



也研究了氯作为催化剂时丙烷的气相硝化^[18]。通常丙烷气相硝化时，形成了由25%的1-硝基丙烷、40%的2-硝基丙烷、10%的硝基乙烷和25%的硝基甲烷组成的混合物。当以氯和氧的混合物作为催化剂时，硝基烷的收率提高到32%，而使用单一的氯时收率达46%。在这个过程中，硝酸的最佳使用率达到40%。

既然烷烃的气相硝化必然伴随有氧化反应发生，氧化反应中所形成的氧化氮得到了再生，那末以硝酸计算时硝基烷的收率就可大大提高。就是在工业规模中，每 100 摩尔的硝酸也能够生成90摩尔的硝基烷。

在400℃下，将戊烷和硝酸（摩尔比为2.3:1）的蒸汽混合物通入反应器中进行戊烷硝化时，制得了以下硝基化合物：1-硝基、2-硝基和3-硝基戊烷（占全部硝基烷收率的65%）、1-硝基丁烷、1-硝基丙烷、硝基乙烷和硝基甲烷。以参加反应的硝酸计算，硝基烷的总收率为31%^[19]。在同样条件下，以异戊烷和硝酸的摩尔比为1.7:1，进行戊烷的硝化^[20]，得到了9种硝基烷：1-硝基-3-甲基丁烷、1-硝基-2-甲基丁烷、2-硝基-3-甲基丁烷、2-硝基-2-甲基丁烷、2-硝基丁烷、1-硝基-2-甲基丙烷、2-硝基丙烷、硝基乙烷和硝基甲烷。反应温度降低到380℃，使得收率明显的降低。

最简单的饱和烃气相硝化时，不能形成二硝基化合物^[21]。在400~430℃下硝化2,3-二甲基丁烷，除了烷烃的氧化产物和热解产物外，只制得一硝基烷。

如果认为离子硝化机理对于芳香族化合物普遍适用，并且非常可靠，那末在脂肪烃的情况下，还不能做出这样的断定。正如已经指出的那样，许多研究者都认为烷烃的硝化是分子-自由基过程，这个过程包括自由基（R·和·NO₂）的形成及其随后的复合，也因此发生链的终止。假如硝化过程中的自由基得到测定和鉴定，就能用确切的证据支持这种观点。但是，在文献中尚未见到有关这方面工作的任何报导。事实上，关于烷烃硝化动力学规律方面的资料（时间、温度、压力等对反应级数、活化能、速度变化的影响）也是缺乏的。

同时，大量的实验资料可以认为，硝基烷的形成是烷基自由基与硝化剂相互作用的结果。例如，四乙基铅的气相硝化研究^[22]，就是烷烃硝化自由基机理确实有说服力的实验。在这些实验中制得了硝酸铅、硝基乙烷和硝酸乙酯。众所周知，四乙基