

# 硝基和亚硝基化学

[美] H. 福伊尔 主编

李惠黎 高学勤 郑远洋 宁阳锁 等译

张明南 审校

国防工业出版社

# 硝基和亚硝基化学

〔美〕 H. 福伊尔 主编

李惠黎 高学勤 郑远洋 宁阳锁 等译

张明南 审校

国防工业出版社

1988

## 内 容 简 介

本书系大型有机化学丛书《官能团化学》之一卷，介绍了硝基和亚硝基化合物的制备、性质、反应、应用和鉴定等，是近代硝基和亚硝基化学的总结。

本书可供科研工作者、高等院校专业教师、研究生、有机化学工作者和工厂工程技术人员等阅读。

The chemistry of the nitro and nitroso groups

Edited by

Henry Feuer

(Part 1, 1968) (Part 2, 1970)

INTERSCIENCE PUBLISHERS

Copyright by John Wiley & Sons, Inc.

硝基和亚硝基化学

〔美〕 H. 福伊尔 主编

李惠霖 高学勤 郑远洋 宁阳锁 等译

张明南 审校

国防工业出版社出版、发行

(北京市车公庄西路老虎庙七号)

新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印刷

787 × 1092 1/16 印张26<sup>1</sup>/<sub>4</sub> 614千字

1988年12月第一版 1988年12月第一次印刷 印数：0,001—1,280册

ISBN 7-118-00152-X/TQ8 定价：12.90元

## 译 序

硝基和亚硝基化合物主要用于炸药、火药、推进剂、化工原料、医药和农药等，对一个国家的国民经济和国防来说，具有特殊的重要意义。

第二次世界大战期间，英、美、加拿大、德国和苏联等国加强了对火炸药的研究，推动了硝化反应的研究和硝基化合物的生产。战后时期，由于原子弹和导弹发展的需要，有些国家把硝基和亚硝基化合物的研究推向了高潮，形成了极盛时代。现在，这方面的科研工作主要集中在美苏等国。

我国是发明火药最早的国家。可是由于历史的原因，科学技术一直处于落后状态。新中国成立后，科学技术得到了蓬勃发展。硝基和亚硝基化合物的科研和生产也得到了迅速发展，已形成了一支有相当水平的科技队伍，为国民经济建设和国防现代化作出了贡献。

尽管如此，关于硝基和亚硝基化合物化学的专著，无论是国外或国内，还是寥寥无几。有的侧重工艺和生产，有的是讨论会的文集，系统论述硝基和亚硝基化学的专著几乎不可得。H. 福伊尔 (Henry Feuer) 教授主编的《硝基和亚硝基化学》是论述硝基和亚硝基化合物的专著，是大型《官能团化学》丛书中的一卷。本书各章由诸方面的著名专家写成，内容包括这类化合物的制备、性质、反应、应用和鉴定等。可以说本书是近代硝基和亚硝基化学的总结。尤其是近年来的主要进展论述详细。这是近代国际上关于硝基和亚硝基化合物化学不可多得的一本专著。

原书分上下两册，内容比较多。限于内容的需要情况及出版等方面的原因，我们只好从全书十五章中挑选出较为合适的九章献给读者。第一章（原书下册第一章）论述芳香族硝基化合物的制备，对硝化反应机理和硝化剂的选择评述较详；第二、三章为硝基和亚硝基光谱学，对化合物的鉴定评价、反应机理等均有意义；第四章为光化学，对硝基和亚硝基化合物的安定性，反应机理的探讨有一定价值；第五章（原书下册第五章）论述了高能基团的获得，火炸药工作者都瞩目；第六章论述了脂肪族硝基化合物的制备，较为全面；第七章详尽论述了硝基和酸式硝基物互变异构现象，对于这类化合物的安定性及设计有参考价值；第八章（原书下册第三章）论述了脂肪族硝基化合物的活化和定位效应等；第九章硝胺的制备、性质和反应很重要，这是火炸药工作者最活跃的研究对象。（在此说明，选择不一定完全合适。）本书可供科研工作者、高等院校专业教师、研究生和有机化学工作者、工厂工程技术人员等阅读。

参加本书翻译的还有曾德印、周鸿智、郑远洋、黄廷纪、宋秀菊、郝允科、温瑞远、李惠芳、丁自荣、张秀峻、胡运全、任维衡、李永馨、肖雪平等。

参与本书部分章节审阅的还有许怀瑜、吕广煜、徐成东等；陆宏钧校订译稿作了大量工作。

本书的出版并得到了兵器工业部和各单位的大力支持。在此对上述诸同志致以谢意。由于译者水平所限，错误和不足之处在所难免，希广大读者提出宝贵意见。

## 目 录

第一章 芳香族硝基化合物的制备..... 1	化学.....87
1 亲电硝化..... 1	1 引言.....87
2 在非酸性条件下的硝化.....18	2 硝基的光谱学.....88
3 氨基和亚硝基化合物被氧化 成硝基芳烃.....19	3 硝基化合物的初级光化学 过程.....89
4 用硝基取代重氮离子.....20	4 硝基芳烃的光引发亲核取代 ...111
5 用氮的氧化物进行硝化.....21	5 亚硝基化合物的紫外光谱 ...113
6 N-硝胺的重排 .....23	6 亚硝基化合物的初级光化学 过程 .....113
7 定位问题.....24	7 补遗 .....118
8 其他亲电硝化剂.....27	8 参考文献 .....118
9 参考文献.....28	第五章 三硝基甲基化合物的合成 和反应 .....122
第二章 硝基光谱学.....33	1 引言 .....122
1 引言.....33	2 三硝基甲基的一般特征 .....123
2 红外和拉曼光谱.....34	3 三硝基甲基化合物的合成 途径 .....125
3 电子吸收光谱.....40	4 三硝基甲基的鉴定 .....140
4 微波波谱.....50	5 三硝基甲基的反应 .....140
5 核磁共振波谱.....50	6 参考文献 .....145
6 关于各种硝基化合物波谱数 据的文献.....53	第六章 脂肪和脂环硝基化合物的 制备方法 .....148
7 氢键和酮-烯醇平衡的光谱 研究.....53	1 引言 .....148
8 电荷转移络合物的光谱.....56	2 肟转化成硝基化合物 .....149
9 顺磁共振波谱.....58	3 胺的氧化 .....152
10 其他光谱研究.....60	4 活泼次甲基与硝化剂的反应 ...154
11 参考文献.....61	5 碳-碳双键的硝化 .....158
第三章 亚硝基光谱学.....69	6 亚硝酸根离子的取代反应 .....164
1 引言.....69	7 多硝基化合物 .....170
2 红外吸收光谱.....69	8 其他一些方法 .....174
3 电子吸收光谱.....75	9 参考文献 .....176
4 核磁共振波谱.....80	第七章 氮酸和氮酸酯 .....181
5 顺磁共振波谱.....84	1 引言 .....181
6 微波波谱.....84	2 酸式-硝基互变异构现象.....183
7 参考文献.....85	
第四章 硝基和亚硝基化合物的光	

3	氮酸 .....	201	7	参考文献 .....	355
4	氮酸酯 .....	231	<b>第九章 硝胺的制备、性质和反应</b> ...		366
5	氮酸的其他衍生物 .....	258	1	引言 .....	366
6	氮酸的分析方法 .....	266	2	伯硝胺 .....	367
7	参考文献 .....	268	3	伯异硝胺 .....	370
<b>第八章 脂肪族硝基的活化和定位</b>			4	伯硝酰胺 .....	373
	效应 .....	279	5	仲硝胺 .....	376
1	亨利加成及其有关反应 .....	279	6	仲异硝胺 .....	382
2	曼尼许反应 .....	306	7	仲硝酰胺 .....	383
3	迈克尔加成 .....	315	8	硝基亚胺 .....	388
4	狄尔斯—阿尔德反应 .....	328	9	多硝基亚胺 .....	391
5	硝基醇及其衍生物的一些 反应 .....	332	10	硝胺的物理性质 .....	404
6	亲核试剂对硝基烯的加成 .....	348	11	参考文献 .....	410
			附录：本书常见化学符号表 .....		414

# 第一章 芳香族硝基化合物的制备

韦 弗(W.M.Weaver)

俄亥俄州克利夫兰卡罗尔大学化学系

1. 亲电硝化 .....	1	成硝基芳烃 .....	19
1.1 理论 .....	2	4. 用硝基取代重氮离子 .....	20
1.2 实验条件的选择 .....	11	5. 用氮的氧化物进行硝化 .....	21
1.3 混酸的特性 .....	14	6. N-硝胺的重排 .....	23
1.4 副反应 .....	16	7. 定位问题 .....	24
2. 在非酸性条件下的硝化 .....	18	8. 其他亲电硝化剂 .....	27
3. 氨基和亚硝基化合物被氧化 .....		9. 参考文献 .....	28

制备芳烃硝基化合物采用能够产生硝酰正离子 ( $\text{NO}_2^+$ ) 的硝化剂最容易获得成功。能够产生这种正离子的硝化剂很多, 而硝化的条件则随被硝化的芳烃的不同而变化。除了普通的硝硫混酸能够产生硝酰正离子外, 氟硼酸硝鎓盐和其它的硝鎓盐、硝酸酯、四氧化二氮、五氧化二氮以及金属的硝酸盐加硫酸或路易斯酸等等, 都被认为是含有硝酰离子的硝化剂。

乍看起来, 硝酸在醋酐中也应有相似的作用。然而, 生成的乙酰硝酸酯的作用有些反常。此外, 硝酸在醋酐中形成的活泼硝化剂可能不是硝酰正离子, 而是质子化的乙酰硝酸酯, 但究竟是什么, 现还没有确定。

将硝基导入芳烃的非典型方法包括: 亚硝基和氨基化合物的氧化; 重氮离子的取代; 硝胺的重排; 芳烃阴离子对硝酸酯和其它适当试剂, 如四氧化二氮及四硝基甲烷的亲核取代; 以及含有  $\cdot\text{NO}_2$  自由基的硝化过程。这些方法常常用来解决定位问题。但是, 有些芳烃易被常用的硝化介质氧化, 必须采用其它方法制备硝基芳烃。

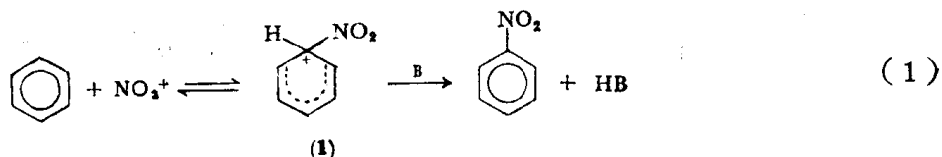
## 1. 亲电硝化

制备规模的亲电硝化可在许多不同的介质中进行。最常用的介质有混酸 (硝酸加硫酸)、含水硝酸、硝酸-醋酸和硝酸-醋酐。不过, 在研究硝化理论和机理时, 采用的亲电硝化剂和溶剂的种类就更多了。四氟硼酸硝鎓 (还有 P、As 和 Sb 的与此类似的盐) 和

五氧化二氮都是极好的硝化剂。如果这些硝化剂比较容易获得的话，它们的制备价值会更大。

### 1.1 理论

最常用的芳烃硝化方法是典型的硝酰正离子 ( $\text{NO}_2^+$ ) 的亲电取代 (见反应式 1)。 $\sigma$ -络合物 (1) 的形成是离子型的双分子过程，该过程对特定芳烃本身的反应性能及

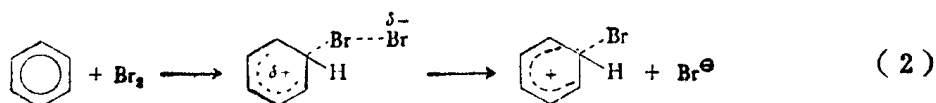


溶剂化作用较为敏感。亲电取代生成的实际产物，严格地服从于典型的定位规则；硝酰正离子的强烈的溶剂化作用降低了硝化速率。反应中形成  $\sigma$ -络合物的速度很快；在这一过程中，硝酰离子与硝化介质处于络合平衡，而  $\sigma$ -络合物的生成速率太快，不可能是速率的决定步骤。由于从  $\sigma$ -络合物失去质子的速率也非常快，甚至也不能成为部分的速率决定步骤，因此，在硝化中没有观测到第一级的氘同位素效应。梅赫(Myhre)<sup>[1]</sup>在硝化均-硝基-三丁基苯时发现了例外情形，在这一硝化过程中，空间位阻使形成的  $\sigma$ -络合物反应的逆反应足够强烈，使得有可能检测出同位素效应。

英果尔等在 1950 年首先提出了硝化经由硝酰正离子的主要证据；在这方面已做了一些资料总结<sup>[2~5]</sup>。英果尔本人深知，在四氯化碳中的五氧化二氮和乙酰基硝酸酯的作用是反常的，并且他也意识到有可能是硝酰正离子以外的某种基团引起了硝化作用。但是，有些作者<sup>[6~7]</sup>试图保持这种简单的图式，即硝化总是通过硝酰正离子进行的。看来这样一种简单概念是不切合实际的。我们不仅必须考虑到硝化剂要随硝化介质而发生变化，而且也必须较详细地考虑过渡到  $\sigma$ -络合物的问题。

$\sigma$ -络合物或魏兰德 (Wheland) 中间体<sup>[8]</sup>在能量-反应坐标图上代表了极小值，并且可在适当条件下分离出来。例如，从三氟甲基苯、硝酰氟和三氟化硼在  $-50^\circ\text{C}$ <sup>[9]</sup> 的反应中已分离出  $\sigma$ -络合物。甚至在  $\sigma$ -络合物形成之前，可能已形成较不稳定的中间体—— $\pi$ -络合物<sup>[10~11]</sup>，这是一个多中心体，而且不是由硝酰正离子与芳烃上的电子直接相互作用形成的<sup>[12]</sup>。奥拉 (Olah)<sup>[13]</sup>已经提出证据，认为用溶于丁 抱 砒 中的 氟 硼 酸 硝 磺 进行硝化， $\pi$ -络合物的形成可能由于速率决定步骤。

更确切地讲，硝化速率取决于活化能 (由过渡态的能量最大值决定)，而不是取决于处于能量最低值的中间体。虽然中间体的存在有助于阐明反应机理，但是它仅限制和暗示生成中间体<sup>[14]</sup>的动力学过程。在硝化反应中，这个动力学过程是亲电性的，但是它也必定是部分亲核性的，因为亲电体需从电子给予体 (即亲核体) 得到电子对。更重要的是，一个亲电体必须具有足够亲电能力以瓦解苯环的共振稳定能，才能同某些在形成  $\sigma$ -络合物的过程中必定被置换的富电子基团相缔合。例如，在芳烃的溴化中，采用质子化





的次溴酸溴化和用溴分子溴化之间有明显的区别，用溴分子溴化时芳烃的电子置换溴离子是过渡态<sup>(16)</sup>的主要部分（见反应式2）。从另一种观点来看，根据介质不同，亲电体能够处于不同的基态。这时有两种极端情况：（1）这种亲电体以共价键直接与碱配位，在本质上是分子实体；（2）这种亲电体是‘游离’的阳离子，通过间接的静电相互作用被一些碱性离子团所包围，就好象晶体中的阳离子或在水溶液中的碱金属离子那样。介于这两个极端之间的中间物是离子对，以及亲电体与电子给予体之间由弱到强、由间接到直接的相互作用。

现在对三组分硝化体系已进行了充分的研究，因此可以得出确切结论，至少有三种不同的亲电硝化剂：

（1）复合的氟阴离子-硝鎓盐类，特别是溶于丁抱砜的氟硼酸硝鎓，丁抱砜起溶剂化离子对的作用。

（2）醋酐-硝酸相互作用产生乙酰基硝酸酯，这种硝酸酯经由其质子化形式进行硝化。

（3）硝酸-浓硫酸（即混酸），它在高介电常数的质子介质中生成溶剂化的硝酰正离子。

这三组硝化体系含有不同的硝化实体，这在它们对芳烃的选择性和对硝化位置的选择性上各有不相同的表现。

苯的竞争硝化反应表明，氟硼酸硝鎓和混酸对于被硝化物的选择性都差。而速率比接近1（见表1.1）<sup>(16)</sup>。但是，在醋酐中硝化对于被硝化物的选择性就大得多，甲苯比苯的反应快27倍，联苯比苯快16倍。奥拉认为，氟硼酸硝鎓对于被硝化物的选择性低是过渡到 $\pi$ -络合物这一步骤是速率控制步骤的证据。如果假设硝化实体处于高的基态，那末控制速率的过渡态就比较接近于原料的能态，这样上述解释就比较合理。而在醋酐中，

表1.1 用氟硼酸硝鎓、混酸和质子化乙酰基硝酸酯硝化时，同分异构体的分布情况和相对速率<sup>(16)</sup>

		NO <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> (25°C)/ 丁抱砜	HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (25°C)	HNO <sub>3</sub> /Ac <sub>2</sub> O(0°C)
邻-二甲苯	% 3 (邻和间)	79.7 <sup>(16a)</sup>	55 <sup>(16c)</sup>	33 <sup>(16d)</sup>
	% 4 (对和间)	20.3	45	67
	$K_{Ar}/K_B$	1.75 <sup>(16b)</sup>	1.02 <sup>(16e)</sup>	—
联苯	% 2	75 <sup>(16b)</sup>	37 <sup>(16e)</sup> (35~40°C)	68 <sup>(16f)</sup> (58 <sup>(16g)</sup> , 53°C)
	% 4	23.8	63	32(42, 53°C)
	$K_{Ar}/K_B$	2.08 <sup>(16b)</sup>	—	16 <sup>(16f)</sup>
甲苯	% 2	65.4 <sup>(16a)</sup>	56.4 <sup>(16c)</sup>	61.4 <sup>(16b)</sup>
	% 4	31.8	38.8	37.0
	$K_{Ar}/K_B$	1.67 <sup>(16b)</sup>	1.24 <sup>(16c)</sup>	27.0
氯苯	% 2	22.7 <sup>(16a)</sup>	30 <sup>(16i)</sup>	10 <sup>(16j)</sup>
	% 4	76.6	70	90
	$K_{Ar}/K_B$	0.14 <sup>(16a)</sup>	—	0.033 <sup>(16k)</sup>
乙酰基苯胺	% 2	—	19 <sup>(16l)</sup>	68 <sup>(16l)</sup> (20°C)
	% 4	—	79(20°C)	30(20°C)
苯甲醛	% 2	69 <sup>(16m)</sup>	31 <sup>(16n)</sup>	71 <sup>(16o)</sup>
	% 4	31	67	28

实际硝化剂是处于低得多的能态，控制速率的过渡态类似于 $\sigma$ -络合物。图 1-1 形象地表示了这种观念。

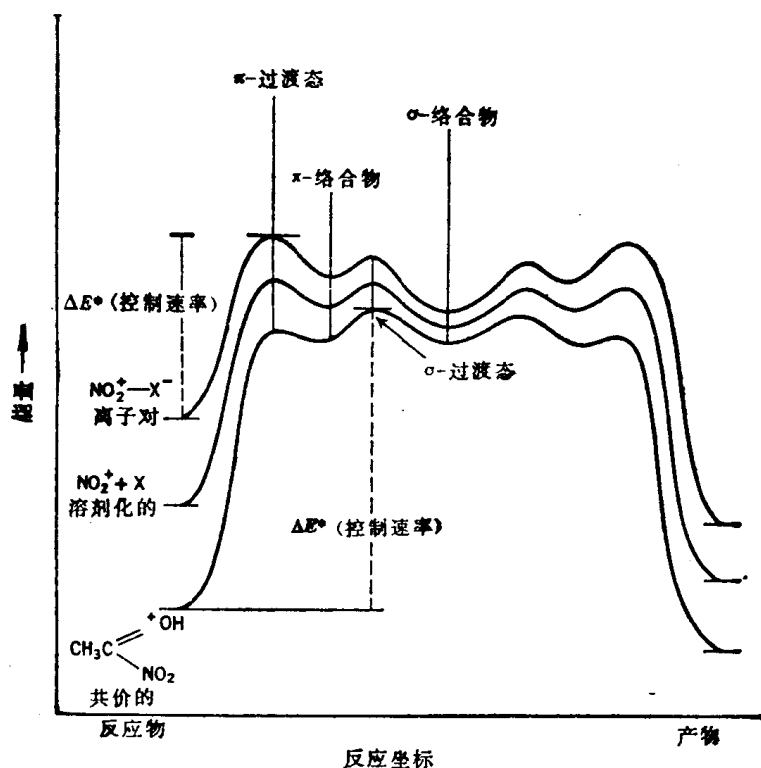
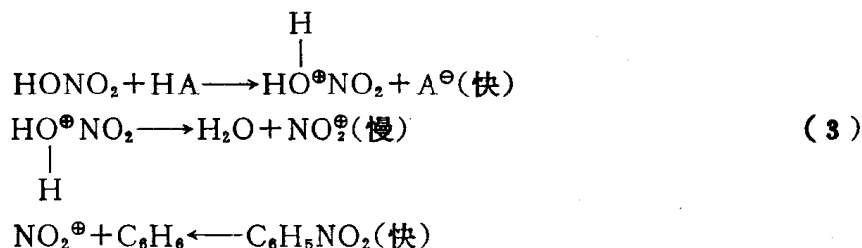


图1-1 改变硝化剂对控制速率过渡态的影响

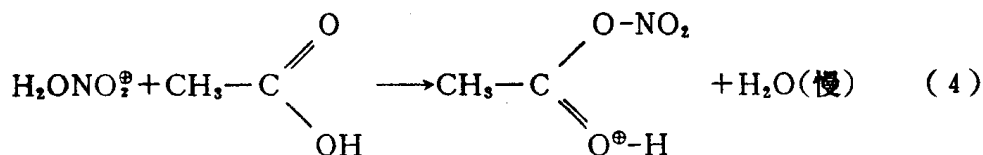
硝化产物中同分异构体的分布情况随着硝化剂的不同也有很大差别。在邻二甲苯的硝化反应中，各种硝化介质对于取代位置的选择性是十分明显的，但在甲苯的硝化中就不明显。甲苯硝化产物中同分异构物的分配比例基本上保持不变<sup>[17]</sup>，人们往往把这种情况用来证明只有单一的一种活泼的硝化实体（即硝酰正离子）。不过，甲苯对所有的亲电取代基不敏感是一种通性，这也是所有的单烷基苯的特性。诺尔斯（Knowles）、诺曼（Norman）和拉达（Radda）<sup>[18]</sup>把甲苯的这种不敏感性归因于烷基的低极化度，即对亲电试剂的电子要求不高。所以，甲苯用不同硝化剂硝化总是得到大约60%的邻硝基甲苯，这个事实说明产物与硝化剂是不相干的。

用硝酸-醋酐或硝酸-硝基甲烷硝化烷基苯时，由反应动力学研究证明硝酰正离子是活性硝化剂。在过量的硝酸中，反应速率是零级，能用强无机酸催化或通过加入硝酸离子来减慢，但不改变其零级反应的性质。有人认为，这些实验结果说明反应中生成硝酰正离子是较为缓慢的一步<sup>[19]</sup>（见反应式3）。



如果硝酸合氢阳离子  $\text{H}_2\text{O}^{\oplus}\text{NO}_2$  与醋酸反应生成质子化的乙酰基硝酸酯，也会发现

相同的动力学结果（见反应式4）。



氟硼酸硝鎓与醋酸<sup>[20]</sup>发生爆炸性的猛烈反应。看来，硝酰正离子不能那样存在于醋酸中，把质子化的乙酰基硝酸酯看作是由硝酸在醋酸中形成的活性硝化剂更为合理。硝酸-醋酸对硝化物的选择性与乙酰基硝酸的选择性相似。但是，除甲苯外，还没有找到一个不起溶剂化作用而又有适当反应性的被作用物，借以比较硝化产物同分异构体的分布情况。因此，对邻二甲苯进行更多的研究是必要的。

费希尔 (Fisher)、帕克 (Packer) 和沃恩 (Vaughan)<sup>[164]</sup>用硝酸-醋酐硝化邻二甲苯时，证明了质子化的乙酰基硝酸酯是活性硝化剂，并指出系统中还可能存在第二种较不活泼的硝化剂。在硝化较活泼的间二甲苯的动力学方程中要求有第二项，表明存在一种较不活泼的硝化剂。

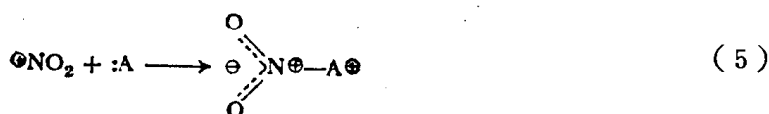
茂并芳庚是高活性的芳烃，可以用硝酸铜-醋酐<sup>[22]</sup>成功地进行硝化。这一体系本来不含有氢质子，好象不是以质子化的乙酰基硝酸酯作为硝化剂。可是乙酰基硝酸本身就是一个合适的硝化剂，只能同高活性的芳烃如茂并芳庚和间二甲苯等起反应。

布朗 (Brown)<sup>[23]</sup>最近指出，三氟醋酸是亲电取代反应的有效溶剂。甲苯是典型的被硝化物，尽管它对硝化介质的变化最不敏感，但随着溶剂的改变，甲苯的选择性和取代位置的选择性都确实有小的变化。表1.2<sup>[24]</sup>包括溴化和硝化的数据。溶剂由醋酸改为三氟醋酸时，对溴化反应产生较大的影响，而对硝化反应的影响却很小。这种对硝化

表1.2 甲苯硝化和溴化时的相对速率和同分异构物的分布情况<sup>[24]</sup>

	$K_T/K_B$	%邻	%间	%对
溴化:				
85%HOAc, 25°C <sup>(24a)</sup>	605	32.9	0.3	66.8
CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H, 25°C <sup>(24b)</sup>	2580	17.6	0	82.4
硝化:				
90%HOAc, 45°C <sup>(24c)</sup>	24	56.5	3.5	40.0
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> , 30°C <sup>(24d)</sup>	21	58.5	4.4	37.1
Ac <sub>2</sub> O, 30°C <sup>(24d)</sup>	23	58.4	4.4	37.2
Ac <sub>2</sub> O, 0°C <sup>(24d)</sup>	27	58.1	3.7	38.2
CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H, 25°C <sup>(24b)</sup>	28	61.5	2.6	35.8

反应的低敏感性可能是由于氮处于正五价氧化态的特殊性造成的：因为不论硝酰正离子是络合的还是游离的，氮原子总带形式正电荷。而溴正离子的情况就不同，与溶剂络合的溴分子是活泼的溴化剂，进到芳烃上的卤原子一点也不带正电荷（见反应式5和6）。



其结果是硝化反应比溴化反应快 $10^5 \sim 10^6$ 倍, 在醋酸中溴化的速率是 $10^{-10}$ 克分子/升·秒\*, 而在醋酸中<sup>[26]</sup>用质子化乙酰基硝酸酯硝化的速率达 $10^{-4}$ 克分子/升·秒。

奥拉 (Olah) 研究了竞争速率, 确定了氟硼酸硝鎓对被硝化物的敏感性很低, 这一结果受到一些人的非议<sup>[5, 28, 29]</sup>。在氟硼酸硝鎓与烷基苯的快速反应中, 两者混合的速率看来会影响竞争速率比。但是, 对奥拉的数据可靠性的怀疑不应当掩盖被硝化物的选择性确实随着硝化介质而变化的事实。英果尔发现, 甲苯和苯的硝化相对速率差别不大, 用硝酸-醋酐硝化 $K_T/K_B=23$ ; 用硝酸-硝基甲烷硝化 $K_T/K_B=21$ <sup>[24d]</sup>。这10%的差值可认为是实验误差。但若在同一介质里比较甲苯和叔丁基苯, 其活性几乎相同, 而在两种溶剂中其硝化相对速率百分比的差值却较大, 而且方向一致: 在醋酐中的速率比 ( $K_T/K_{t-BuB}=2.0$ ) 大于在硝基甲烷中的速率比 ( $K_T/K_{t-BuB}=1.4$ )<sup>[27]\*\*</sup>。

芳烃的取代基如果有可极化的非成键电子的强活性取代基 (如苯甲醚及其醚类、胺类和N-芳基酰胺), 这类芳烃进行硝化时, 同分异构物的分布情况将随硝化介质的不同而发生很大变化。用混酸硝化时, 对-硝基产物比邻-硝基产物多; 在醋酐中硝化时则邻位产物的比例很高, 与邻/对活化的统计预测数相比, 有时会超过67%。

为了解释在醋酐中硝化时产生的这种‘邻位效应’, 提出了环状<sup>[28]</sup>(2, 3)和线性<sup>[29]</sup>配位(4→8)两种机理 (见反应式7)。

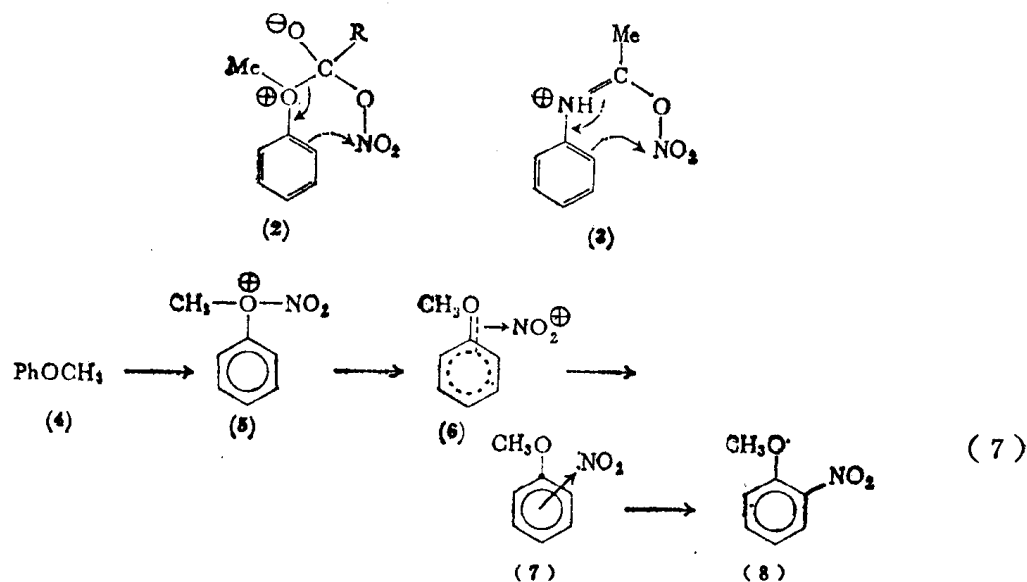


表 1.3 列出了用不同硝化剂硝化各种带碱性取代基的被作用物时, 得到的同分异构物的分布情况<sup>[30]</sup>。突出的事实是: 邻位产物的产率高是非质子溶剂的特征, 而在质子溶剂中对位产物的产率高。很显然, 质子化介质阻碍邻位进攻: 芳烃的富电子原子与溶剂形成氢键的溶剂化作用使邻位附近的体积增大, 因而对邻位进攻造成空间障碍。比较一下

\* 从下列数据计算得到: 苯在三氟醋酸中溴化反应速率是 $7.6 \times 10^{-7}$ 克分子/升·秒, 在三氟醋酸中和在醋酸<sup>[28]</sup>中的速率相差2500倍。

\*\* 最近, 据卡帕斯和皮尔逊报导, 温度为 $25^\circ\text{C}$ 以乙腈为溶剂时, 四氟硼酸(N-硝基吡啶鎓)是芳烃的有效硝化剂, 对被硝化物的选择性较高。对2, 6-二甲基吡啶盐:  $K_T/K_B=39$ , 邻位异构体的收率是63.9%<sup>[186]</sup>。

表1.3 硝化带碱性取代基的芳烃时所得同分异构物的分布情况

化合物	条件	% 邻	% 对	参考文献
苯甲醚	HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	31	67	30 a
	HNO <sub>3</sub>	40	58	30 a
	HNO <sub>3</sub> /HOAc	44	55	30 a
	NO <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> /丁抱磷	69	31	30 b
	HNO <sub>3</sub> /Ac <sub>2</sub> O	71	28	30 c
	BzONO <sub>2</sub> /MeCN	75	25	30 c
乙酰基苯胺	HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	19	79	30 d
	90%HNO <sub>3</sub>	24	77	30 e
	HNO <sub>3</sub> /Ac <sub>2</sub> O	68	30	30 d
甲基-苯乙基醚	HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	32	59	30 f
	HNO <sub>3</sub>	40	53	30 f
	HNO <sub>3</sub> /MeCN	41	56	30 f
	HNO <sub>3</sub> /Ac <sub>2</sub> O	62	34	30 f
	AcONO <sub>2</sub> /MeCN	66	30	30 f
	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /MeCN	69	28	30 f
苯基硼酸PhB(OH) <sub>2</sub> (间位定位)	HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	22	5	30 g
	HNO <sub>3</sub> /Ac <sub>2</sub> O	63	14	30 g
联苯	HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	37	63	30 h
	HNO <sub>3</sub> /HOAc	36	64	30 i
	HNO <sub>3</sub> /Ac <sub>2</sub> O	69	31	30 j

甲苯、异丙基苯和叔丁基苯硝化产物同分异构物的分布情况，就很容易看出空间因素的影响（见表1.4）<sup>(31)</sup>。

表1.4 一硝化单烷基苯的同分异构体的分布情况

	PhCH <sub>3</sub> <sup>(31a)</sup>	PhCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>(31b)</sup>	PhC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>(31a)</sup>
% 邻位	63	28	10
% 对位	34	68	80

硝化碱性较强的芳烃时，其行为和两可性阴离子的烷基化作用十分相似，而在硝化过程中表现出大的亲核作用。质子化溶剂阻碍两可性阴离子在最高电子密度中心发生烷基化作用<sup>(32)</sup>。因为在碱性芳烃中，电子密度集中在取代基附近，硝化首先发生在取代基上，而后是邻位，最后才是与溶剂不发生氢键的对位上。在胺类的硝化中这种情况最为明显和突出。用氟硼酸硝磺硝化吡啶，仅仅得到了氟硼酸N-硝基吡啶<sup>(33)</sup>。

在对质子惰性的介质中，苯胺类也发生N-硝化<sup>(34)</sup>，用五氧化二氮的四氯化碳溶液硝化或用固体苯胺硝酸盐在醋酐中于-10°C进行硝化，都得到N-硝基苯胺。如果苯环已被取代基钝化，如2,4-二硝基甲基苯胺，那末，即使在质子化溶剂中也发生N-硝化<sup>(35)</sup>。N-硝胺用硫酸或盐酸处理重排成环上带硝基的苯胺。在这些重排中硝基基本上进入胺基的邻位；用74%的硫酸于20°C下处理苯基硝胺得到95%的邻硝基苯胺<sup>(36)</sup>。英果尔和琼斯(Jones)<sup>(35)</sup>证明，用硝酸和85%硫酸进行硝化时，并不发生N-硝胺的重排，而是直接进行环上的硝化，分别生成59%的对位和34%的间位产物。这时，因为是在质子化介质中，邻位硝化(6%)又受阻了。应用科瓦契奇(Kovacic)和希勒(Hiller)<sup>(29)</sup>的线性配位模型(与富电子中心的质子溶剂化作用)能很好地解释混酸和硝酸-醋酐硝

化时定位作用之差别。

酚类的硝化，异构物的分配同样也随硝化介质不同而有相当大的变化。在水介质中，用0.5M硝酸和1.75M硫酸硝化得到75%的邻硝基苯酚；而在醋酸介质中，用3.2M硝酸硝化时仅仅得到44%的邻硝基苯酚。由于产物中没有检测到间硝基苯酚，所以两者之差应是对硝基苯酚。英果尔<sup>[37]</sup>的观点是，在水介质中使苯酚发生硝化的是硝酸合氢离子 $H_2NO_3^+$ 。在稀硝酸水溶液中硝化反应可通过先亚硝化后氧化来实现。由于酚类（胺类也同样）容易被氧化，故亚硝化剂很容易通过硝酸的还原获得。

上述酚的硝化产率是指基本上没有亚硝酸或四氧化二氮的反应而言的。值得提出，在水和醋酸这两种溶剂中，亚硝化反应的邻对位特征正好相反。在水介质中，亚硝化反应生成91%的对亚硝基苯酚；用1.0M亚硝酸和0.5M硝酸氧化硝化酚同样可得到91%的对硝基苯酚。但在0.5M硝酸水溶液中直接硝化酚仅得到27%的对硝基苯酚。在醋酸中氧化硝化（4.5M  $N_2O_4$ 和3.2M硝酸）只得到26%的对硝基苯酚；直接硝化则生成56%的对硝基苯酚。

概括起来说，在水中苯酚亚硝化比硝化生成更多的对位产物；而在醋酸中硝化比亚硝化生成更多的对位产物。这样，选择适当溶剂或机理，就可以高度控制硝化苯酚产物中邻/对的比例。表1.5中列出了亚硝化剂浓度不同时可得邻位产物的含量<sup>[37]</sup>。

表1.5 在水和醋酸<sup>[37]</sup>中酚的并存的硝化和氧化-亚硝化作用

H <sub>2</sub> O, 20°C		HOAc, 0°C	
[PhOH] = 0.45M, [HNO <sub>3</sub> ] = 0.5M, [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 1.75M		[PhOH] = 0.6M, [HNO <sub>2</sub> ] = 3.2M	
[HNO <sub>2</sub> ], M	% 邻硝基苯酚	[N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ], M	% 邻硝基苯酚
0.00	73	0.03	45
0.25	55	1.8	64
1.00	9	4.5	74

由于在这两种介质中活性硝化剂和亚硝化剂可能不同，这种介质差别的简单理论还不太明显。不过，上述结果本身表明，在水介质中由于溶剂分子的氢连到羟基上，在邻位附近形成较大的空间位阻，使一般为弱亲电体的亚硝化剂比更活泼的硝化剂（很可能是酸合氢离子）易进入邻位。酚在醋酸中硝化比在水中硝化生成更多的对位产物。可以这样来解释，即乙酰基硝酸酯的空间体积比硝酸合氢离子的更大。为了说明醋酸中邻位亚硝化作用，则需要假设芳烃被作用物的溶剂化程度和初始亚硝酰正离子与其离去基团的配位之间存在着精细平衡。不论亚硝化剂是什么，事实都表明醋酸对酚羟基的溶剂化作用太弱，以致不能阻止亚硝化剂与羟基取代基的配位。硝化硝基萘和其它带有间位定位取代基的芳烃时，也观察到了类似的效应。

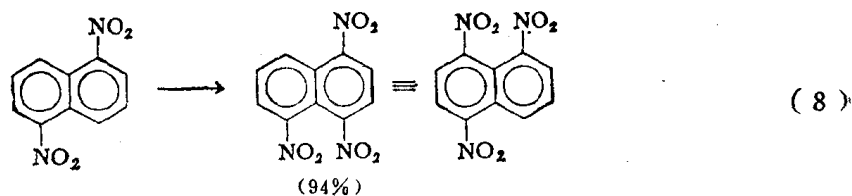
硝化硝基-对-二甲苯时，发现了另一种邻位效应：第二个硝基往往进入第一个硝基的邻位而很少进入硝基的对位<sup>[38]</sup>。2,3-二硝基-对-二甲苯与2,5-二硝基-对-二甲苯的比例是1.5~2.3/1。在溴代甲苯的二硝化中也观察到了类似的效应，2,3-二硝基-4-溴代甲苯是唯一的产物，但这个反应的物料平衡很差<sup>[39]</sup>。

邻/对比例高是含有间位定位基化合物的特征。从表1.6<sup>[40]</sup>可以看出，邻位硝基化合物的产率高与间位定位取代基有关。

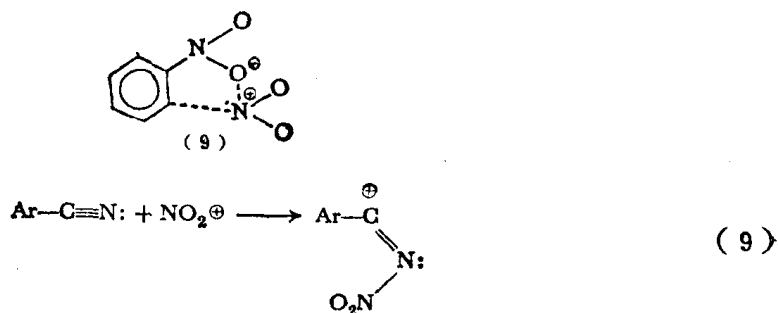
表1.6 间位定位芳烃的同分异构物的分布情况<sup>[40]</sup>

	%邻	%对	%间
PhNO <sup>(40a)</sup>	6.4	0.3	93.2
PhCN <sup>(40b)</sup>	17.1	2.2	80.7
PhCO <sub>2</sub> H <sup>(40a)</sup>	18.5	1.3	80.2
PhCHO <sup>(40c)</sup>	19	9	72
PhCONH <sub>2</sub> <sup>(40d)</sup>	27	<3	70
PhCO <sub>2</sub> Et <sup>(40a)</sup>	28.3	3.3	68.4

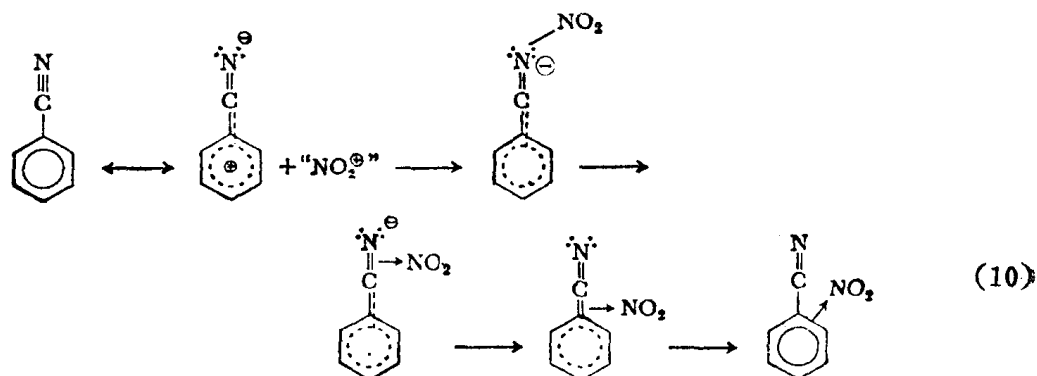
用混酸硝化1-硝基萘，特别是硝化1,5-二硝基萘时，观察到的现象与上述类似，但又不完全相同<sup>[41]</sup>。硝化1-硝基萘得到的1,8-二硝基萘远比1,5-二硝基萘为多，二者的比率为67:33。硝化1,5-二硝基萘生成94%的1,4,5-三硝基萘，1,3,5-三硝基萘只有6% (见反应式8)。



显然，环上原有的硝基将取代基优先定位在它的近邻。哈蒙德(Hammond)<sup>[42]</sup>早期曾认为，硝化带有间位定位基的苯时邻位产物的百分数比较高是由于硝酰正离子与环上间位定位基的电负性原子形成环状配位(9)。但后来发现，硝化苯腈时也得到高的邻/对比。因此，哈蒙德本人也感到上述解释不太妥当。反对这种解释是基于氰基具有线性结构；不过，氰基中氮原子与硝酰正离子配位改变了碳原子的杂化，即将氰基中的碳杂化成亚胺式的碳，这样就可能按照环化机理来说明(见反应式9)。况且，如果认为在间



位定位基和芳环之间有 $\pi$ -电子相互作用，那末就可以应用线性配位模型，硝酰正离子只是沿着 $\pi$ -电子‘云流动’(见反应式10)。



在致钝位置上也有一定量的取代。我们应该这样来理解，反应速率不完全由于导致生成低能态中间体的过渡态活化所能控制的，而且还受几率和熵这两个因素所支配。

有人曾试图将许多化合物按哈密特型关联式<sup>[44]</sup>来处理，但都不合适。这许多不相符<sup>[45]</sup>的结果清楚地表明，活化能不是决定取代位置的唯一因素。其中突出的例子是对-

甲氧基乙酰基苯胺在醋酸水溶液中的硝化。从 $\sigma$ -常数 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\sigma = -0.268$ ;  $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ ,  $\sigma = -0.015$ )<sup>[46]</sup>来看，硝基会进入甲氧基的邻位，事实上，乙酰氨基起着定位作用，主要产物 (79%) 是4-甲氧基-2-硝基-乙酰基苯胺<sup>[47]</sup>。

溶剂对硝基萘的硝化也有影响<sup>[41]</sup>。硝化1-硝基萘若溶剂由混酸改为70%的硝酸 (普通的浓硝酸) 时，生成的1,5-二硝基萘也稍有增加，从33%增加到41%。硝化1,5-二硝基萘时这种变化更为明显，产物中1,3,5-三硝基萘与1,4,5-三硝基萘之比，用混酸时为6:94；用70%硝酸时为58:42。用92.5%硝酸水溶液和用混酸硝化都得到相同的收率，这表明发烟硝酸和混酸都含有相同的活性硝化剂，即‘游离的’硝酰正离子，它能同取代基中的碱性原子配位；但是，在较稀的硝酸中含有不易与硝基萘的氧配位的硝化剂，即硝酸合氢阳离子—— $\text{H}_2\text{ONO}_2^+$ 。

从统计结果来看，好象邻位硝化一般要超过对位硝化。但是，空间效应和溶剂化作用等因素适与这个结论相反。看来，富森(Fuson)<sup>[48]</sup>具有这样的观点，即在邻-对位定位的芳烃中对位取代的可能性一般较大。不过，造成对位取代比例较大的原因不是电子因素，而是通用硝化剂的质子特性或空间因素。只有硝化卤苯时生成高比例的对位产物不能用溶剂化和空间因素来解释。那些控制过渡态稳定性的电子因素必然控制着定位作用，电子因素是卤素的负诱导效应决定的。表 1.7<sup>[49]</sup>恰好说明卤苯的对位定位情况。某些负性 $\alpha$ -取代甲苯也以对位硝化为主，硝化乙基苯时，虽然存在有 $-I$ 效应，但邻/对的比例也与此相当，表明空间效应在这里起了作用。

表 1.7 用硝酸-醋酐硝化卤苯和苄基化合物同分异构物的分布情况<sup>[49]</sup>

	%邻	%对	%间	[邻/对]
PhF <sup>(49a)</sup>	9	91	—	0.1
PhCl <sup>(49b)</sup>	10	90	—	0.11
PhBr <sup>(49b)</sup>	25	75	—	0.33
PhI <sup>(49c)</sup>	38.6	59.5	1.8	0.65
PhCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et <sup>(49d)</sup>	54.4	32.6	12.9	1.62
PhCH <sub>2</sub> H <sup>(49d)</sup>	56.1	41.4	2.5	1.36
PhCH <sub>2</sub> OMe <sup>(49d)</sup>	51.3	41.9	6.7	1.22
PhCH <sub>2</sub> Me <sup>(49a)</sup>	46.0	50.8	3.4	0.91
PhCH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> <sup>(49d)</sup>	22	23	55	0.96
PhCH <sub>2</sub> Cl <sup>(49d)</sup>	33.6	42.9	13.9	0.78
PhCH <sub>2</sub> CN <sup>(49d)</sup>	24.2	55.5	20.3	0.44

在硝化反应中，由于存在着溶剂、空间和电子效应，很难鉴别出活性硝化剂。只有在浓硫酸中可以肯定活性硝化剂是硝酰正离子。英果尔<sup>[87]</sup>把硝酰正离子的载体排列为： $\text{NO}_2^+$ 、 $\text{H}_2\text{NO}_3^+$ 、 $\text{N}_2\text{O}_5$  和  $\text{BzNO}_3$ 。当然不限于这些。乙酰基硝酸酯、质子化的乙酰基硝酸酯和氟硼酸硝磺显然都是特殊的硝化剂。然而，硝化反应的定位作用对硝化剂的依



赖性甚小，主要地取决于其它因素。道理多么简单！

### 1.2 实验条件的选择

将某个特定的芳烃硝化到适当的程度，除了定位问题外，还应当选择反应时间、温度、溶剂、浓度、硝化剂等实验条件。看一看表 1.8 就会了解这些条件<sup>[50]</sup>是何等重要。该表总结了八乙基卟啉(10)在不同硝化条件下单、双和三硝基化合物的收率。可以看出，发烟硝酸-醋酸是比浓硝酸-浓硫酸活性较小的硝化剂。在所列硝化剂中，除浓硝酸外，硝酸-醋酸不仅是最温和的硝化剂，而且在醋酸中发烟硝酸的氧化性能同样也消失了。即使用脲素处理过的发烟硝酸仍然有一些分解作用，但采用较高温度有可能降低硝化的收率。氟硼酸硝磺与卟啉的反应可能与它和吡啶的反应<sup>[33]</sup>相似，即在氮原子上硝化，接着是亲核开环。有趣的是，八乙基克洛琳(octaethylchlorin)(11，由还原八乙基卟啉的一个异吡咯环中一个双键而成)用氟硼酸硝磺硝化获得成功；而发烟硝酸-醋酸虽然能硝化卟啉，收率达92%，但硝化克洛琳则使之完全分解。用氟硼酸硝磺硝化克洛琳的温度影响是很显著的。

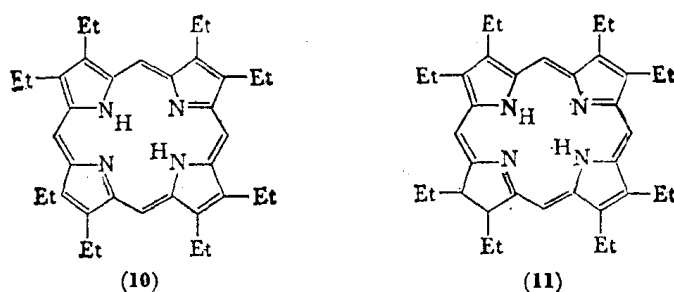


表1.8 八乙基卟啉在不同条件下的硝化作用<sup>[50]</sup>

条 件	时间(分)	检定产物方法	产物, (%) <sup>a</sup>		
			一硝基	二硝基	三硝基
HOAc-发烟硝酸, 0°→室温	1.5	分离	92	—	—
	12	薄层色谱	×××	×	—
	30	薄层色谱	—	×××	—
	160	薄层色谱	—	×××	×
浓硫酸-浓硝酸, 0°C→室温	0.5	分离	痕量	38	4
	1	分离	痕量	12	22
	1.5	分离	—	痕量	20
发烟硝酸, 20°C	0.03	分离	26	痕量	—
	0.5	分离	—	4	—
脲素处理过的发烟硝酸, 22°C	2	分离	72	—	—
	12	分离	2	46	—
	30	分离	—	5	8
浓硝酸, 室温	10	薄层色谱 <sup>b</sup>	××	—	—
NO <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> -丁酰胺, 100°C	60	薄层色谱 <sup>b</sup>	痕量?	—	—
NO <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 18°C	60	薄层色谱 <sup>b</sup>	××	—	—

说明: a. %产率是指一次重结晶后的收率; 目测估计的各组分比例: ×××表示较多; ××表示中等量的; ×表示较少的; b. 表示尚未测出八乙基卟啉。

在24°C硝化两小时，得到了44%的一硝基化合物和9%的二硝基化合物。时间相同、温度从7°C升高到31°C就只生成二硝基化合物(44%)；在这两个温度下，分解的程度大致相同(48~56%)。