

编号: 007

多硝基化合物的 制备和反应

(讲学整理稿)

〔美〕 Henry Feuer 教授

北京工业学院

1980年1月

125606

28495

前言

美国普杜 (Purdue) 大学化学系的亨利菲耶 (Henry Feuer) 教授是硝基物化学方面的国际知名学者, 他从四十年代就开始从事硝基化合物的研究 (重点是脂肪族硝基化合物), 一九七九年十月菲耶教授应邀来我院讲学。这份讲课整理稿是我们根据菲耶教授讲课的课堂记录并参照反应类型编排顺序, 我们将原来讲课记录中某些次序作了适当地调整, 并根据手稿内容编排了一个目录, 以便查阅。

课堂记录和对照手稿整理工作是由兄弟单位王绍芳同志完成的。特此致谢。校阅和编排工作由丁绍民同志进行的。

由于时间仓促, 水平有限, 翻译和整理可能有错漏之处, 请读者来信指正。

北京工业学院六系

1980年1.22

208281

目 录

一、制备多硝基化合物的硝化反应	1-1
烷烃类	1-1
烯烃类	1-8
氮的衍生物的氧化及硝化	1-16
二、制备多硝基化合物的取代反应	2-1
Ter Meer 反应	2-1
Victor Meyer 反应	2-5
三、制备偕二硝基化合物的反应	3-1
氧化硝化	3-1
由 $C(NO_2)_4$ 制备偕二硝基化合物	3-7
由三硝基甲基还原制备偕二硝基化合物	3-12
二硝基甲基化合物的基化制法	3-16
四、多硝基化合物的水解反应	4-1
在酸中的水解反应 (Nef 反应)	4-1
在碱中的水解反应	4-4
a). 2,2-二硝基乙胺与碱的反应	4-6
b). 碱性条件下三硝基甲基化合物的分子内硝化	4-7
五、多硝基化合物的还原反应	5-1

六、多硝基化合物的反应 (非硝基上的反应)-----6-1

Henry 反应-----6-1

Mannich 反应-----6-8

a). 硝仿的Mannich 反应-----6-15

b). 一些其他多硝基化合物的Mannich 反应-----6-17

多硝基醚的制备及反应-----6-20

Michael 反应-----6-24

a). 硝仿的Michael 加成-----6-30

b). 在二硝基乙烯上的Michael 加成-----6-34

c). 在硝基烯上的Michael 加成-----6-37

多硝基醇的酯化-----6-43

多硝基羧酸的制备及反应-----6-43

硝仿、三硝基乙醇、二硝基乙烷反应图表-----6-45

七、多硝基化合物的烷基化反应-----7-1

硝仿银的烷基化反应-----7-1

硝仿汞的烷基化反应-----7-7

a). 与烯烃的反应-----7-8

b). 与含活泼氢化合物的反应-----7-10

氟二硝基硅烷及多聚氟二硝基硅氧烷的制备-----7-11

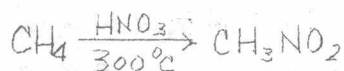
硅烷氨酸酯的制备及反应	7-15
八、硝胺的制备	8-1
九、芳香硝化	9-1
十、从硝基化合物生成杂环物	10-1
a). 嘌呤的制备及反应	10-1
b). 硝基六氢化嘌呤的制备	10-6
c). 硝基四氢化嘌呤的制备及反应	10-8
烷基硝基酯硝化 (Feuer 等人研究课题)	10-10
酯环酮的硝化	10-11
杂环酮的硝化	10-19
在 KNH_2 NH_3 体系中酯的硝化	10-31
磺酸酯的硝化	10-34
取代甲苯的硝化	10-37
杂环化合物的硝化	10-38
$\text{RCH}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 的硝化	10-39
$\text{R}-\overset{\text{NO}_2}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 的结构	10-43
$\text{R}-\overset{\text{NO}_2}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 的反应	10-45
脂肪族环酮亚胺的硝化	10-49
醛亚胺的硝化	10-55

一 制备多硝基化合物的硝化反应

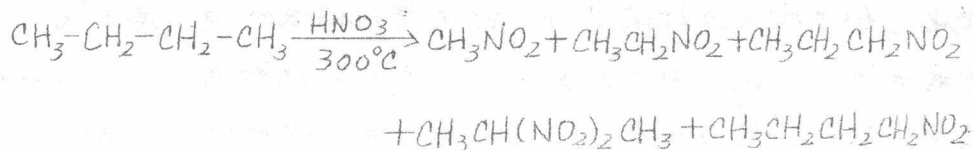
烷烃类

在烃类的硝化中，芳香烃的硝化比较容易，因此很早就开展了这方面的工作。脂肪烃的硝化则在1930年才开始，1935年脂肪烃的气相硝化获得成功，从此在美国就可利用这种便宜的方法制得脂肪族硝基化合物，这类硝基化合物不仅可用作炸药，而且其中的 $-NO_2$ 基团可以发生很多反应，从而制得许多具有多种用途的产品。

气相硝化所得的产品往往是许多化合物的混合物如甲烷硝化得硝基甲烷：

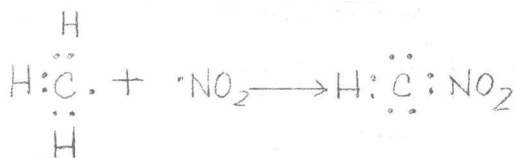


但丁烷硝化时却生成了下列反应式所示的一系列硝基化合物：



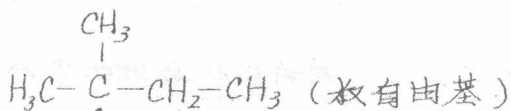
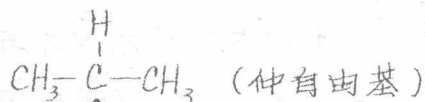
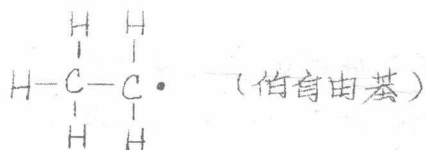
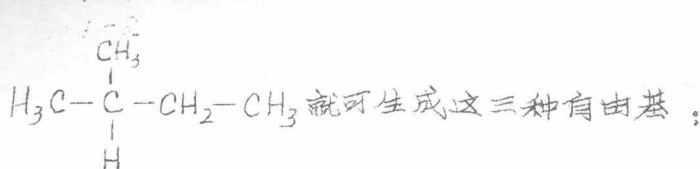
除了这些以外，还有它们的异构体， CO_2 以及一些氧化产品，这些混合物在工业上可以通过萃取分馏的方法进行分离，但对实验室制备来说，却不是一个可取的方法。

气相硝化的机理是自由基反应。



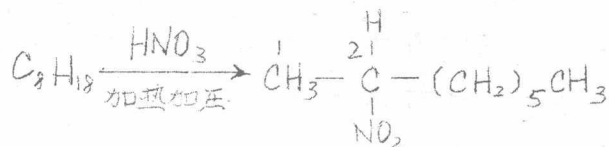
现在已经证明分别有伯、仲、叔碳的自由基。如异戊烷

— 1-2 —

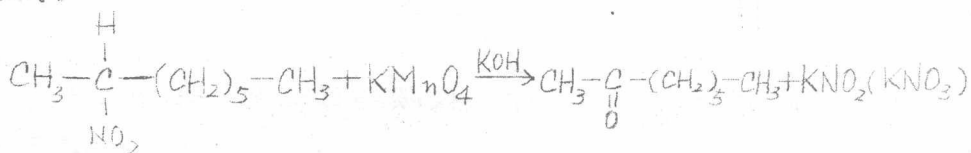


这三种自由基的稳定性，以伯、仲、叔的顺序递增，在叔碳自由基中，由于三个烷基的推电子作用，因而最稳定。

现在可以将烷烃用稀硝酸在加热、加压的情况下进行液相硝化。如己烷在这样的条件下硝化得到硝基己烷，得率为60%。而若在常压下硝化得率只有2%。当用浓硝酸硝化时，容易发生氧化反应，并且生成多硝基化物。很多研究工作曾经认为，所生成的硝基烷烃，其硝基主要在2位上，如：

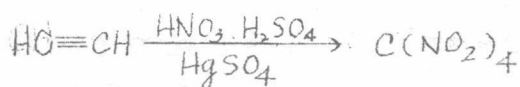


其它位置的硝基化物则很少，他们的这种观点是根据下列的事实得出的。即将所得的硝化产品进行氧化时，大易获得的是在2位的酮。

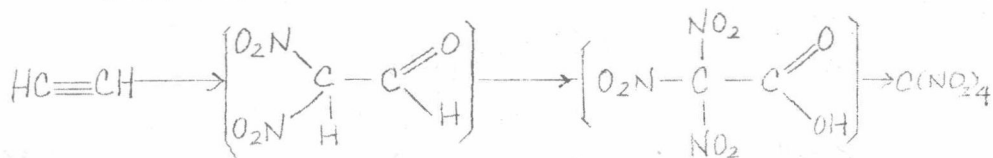


从而认为硝化产品主要也是2-位的硝基化物。德国学者 Asinger [Chem. Ber, 90, 114 (1957)] 研究了在 10°C 时, 硝基苯在不同位置上的硝基苯的氧化反应, 从中发现硝基苯在2-位上的氧化比在3-位上的氧化快2.5倍。Asinger 又将辛烷在不同条件下进行硝化, 最终得出结论, 所有可能生成硝基辛烷是以统计比例生成的, 它们的氧化产品中之所以大部分是2-位的酮, 只是因为2-位上的氧化速度快。[Chem. Ber, 90, 1987 (1957)]。这项工作在1957年已经弄清楚了。此后再没有进行研究。若现在则可用气相色谱, 核磁等现代分析工具进行鉴定。

将乙炔用硝酸混酸在硫酸汞催化下进行反应, 可制得四硝基甲烷



反应过程的中间体不稳定, 无法分离, 可以推测中间生成了二硝基乙醛, 三硝基乙醛, 三硝基乙酸, 在三硝基乙酸这个分子中, α 碳上有三个硝基, 很不稳定, 当有少量水存在时, 就脱羧生成四硝基甲烷。



[K. F. Hager. Ind. Eng. Chem. 41 2168 (1949)]

四硝基甲烷的另一个实验室制法是将 Ac_2O 与硝酸 (b.p. $82-88^{\circ}\text{C}$) 反应, 得率为 30% [P. Liang. Org. Synth 21 105 (1941)] 推测在反应过程中生成了硝基醋酸, 三硝基醋酸。由 Ac_2O 制四硝基甲烷是一个既方便又安全的方法。

G. Darzens 在1949年利用乙烯酮制四硝基甲烷，得率为90% [G. Darzens, Compt. Rend. 229, 1091 (1949)]。

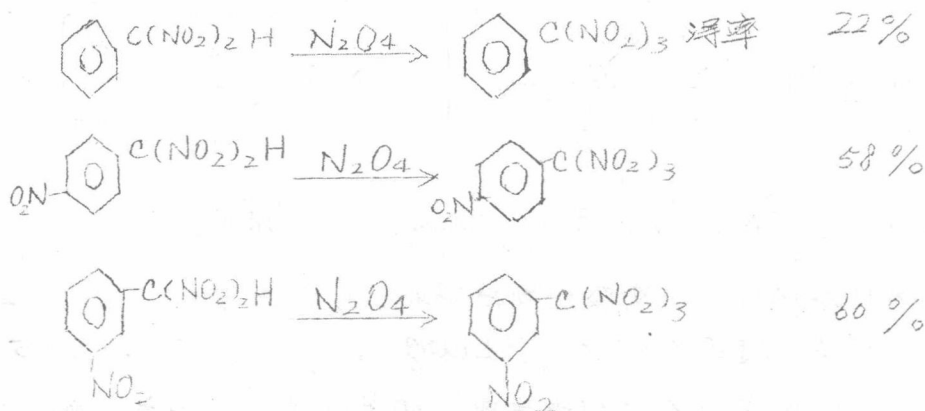
硝仿的制备方法有很多，最方便的方法是将四硝基甲烷与氢氧化钾反应而后再硝化得硝仿，精制硝仿的最好方法是升华。贮存时最好放在冰箱中，温度不能高，干的硝仿放在冰箱中是无色的，当有水时，由于生成硝仿离子而呈黄色。

从乙炔出发也可以制得硝仿，但此法不出于实验室运用，瑞士学者 A. Wetterholm [Tetrahedron, 19 Suppl. 1, 155 (1963)] 在1963年发明由乙炔制硝仿的工业制备方法，此法的要点是将硝仿，硝酸和水的共沸物通过蒸馏，将硝仿分离出来，硝仿的得率为73%。

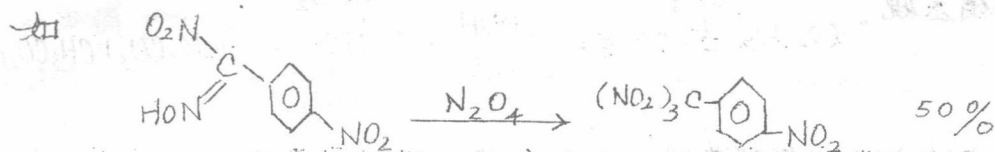
制备多硝基化物的几种方法

具有酸性氢的化合物，可以直接硝化为多硝基化物 HOBn KOB (ИЗВ. АКАД. Наук. СССР. Сер. ХИМ., 1783 2019 (1960))

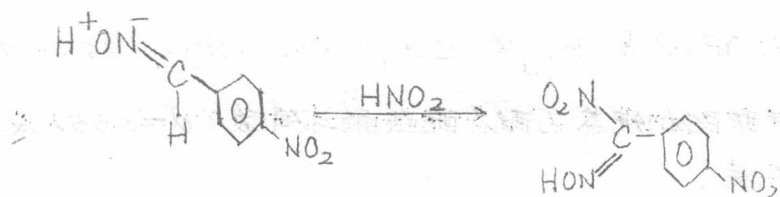
将几个取代的苯基四硝基甲烷用 N_2O_4 硝化为相应的苯基三硝基甲烷：



HOBNKOB 用硝酐酸也同样可以制得三硝基的衍生物。



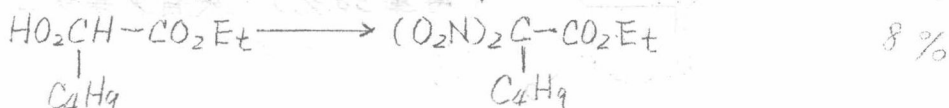
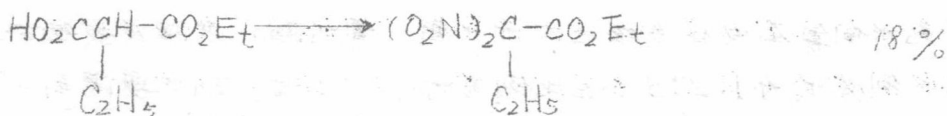
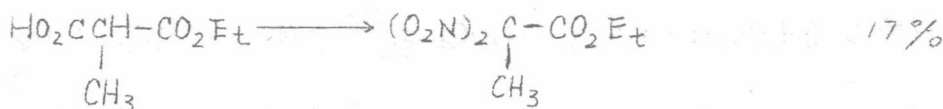
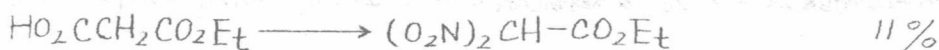
所用的硝酐酸由酐与亚硝酸反应制得。



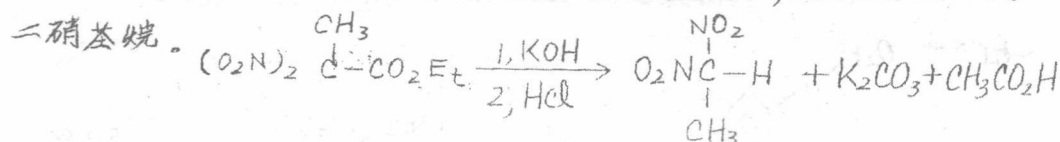
必须注意，硝酐酸是不稳定的，只是在芳环上带有硝基才较为稳定，因而这个反应只适用于硝基苯基硝酐酸。

制备三硝基化物的另一个方法是将二硝基盐用四硝基甲烷作硝化剂而制得，如 Plummer 将 1,1-二硝基乙烷的钠盐与四硝基甲烷反应生成 1,1,1-三硝基丙烷，得率为 32% [U.S. 2991315 (Ang. 15, 1956); CA. 56. 2330e (1962)]。

Kissinger [J. org. chem. 23. 1340 (1958)] 将丙酸半酯与 70% 硝酸反应，制得一系列二硝基羧酸酯：



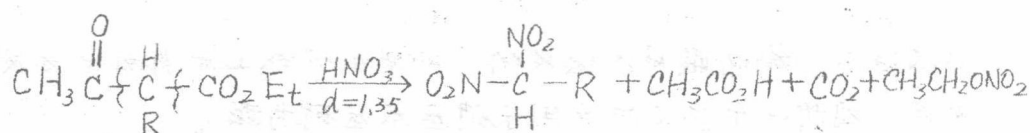
可以将生成的二硝基羧酸酯先与氢氧化钾反应，而后再酸化得二硝基烷。



用这种方法制多硝基烷，由于在硝化时不可避免地发生氧化反应，硝化得率低，没有什么实用意义。

Беликов [Изв. Наук. СССР сер. хим. 943 (1959)]

将乙酰基醋酸酯和烷基乙酰基醋酸酯与硝酸 ($d=1.35$) 反应，制得多硝基烷。



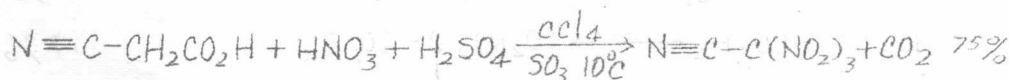
在与羧基相连处断裂，生成二硝基烷。

$R = C_2H_5$ (6%); C_3H_7 (7%); C_4H_9 (8%); C_5H_{11} (8%);

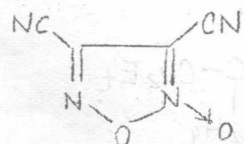
C_9H_{19} (5%); 若 $R = H$, 则生成 $O_2NCH_2CO_2Et$, 得率 5%。

这个方法得率很低，没有实用的价值。

Emmos [Tetrahedron 17, 79 (1962)] 将氯基乙酸用无色的发烟硝酸及 27% 发烟硫酸在 $10^\circ C$ 反应，制得三硝基乙腈。



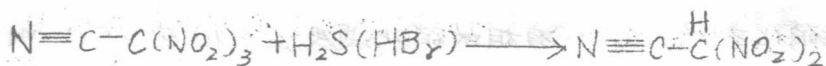
在硫酸中加入 SO_3 的目的，是为除去任何在反应中生成的水，以避免水向氯基发生亲核进攻而水解。氯乙酸、硝酸及发烟硫酸的比例必须为 1:2:3，若比例变为 1:1:3 时，则主要得到二氯基氯化呋喃，



(得率 38%)，只有少量的三

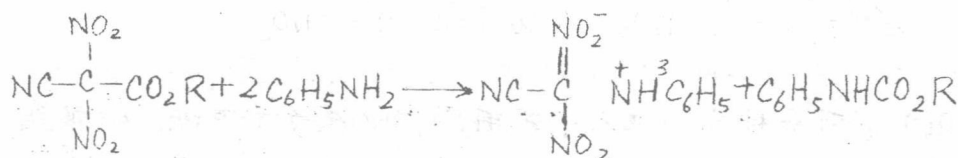
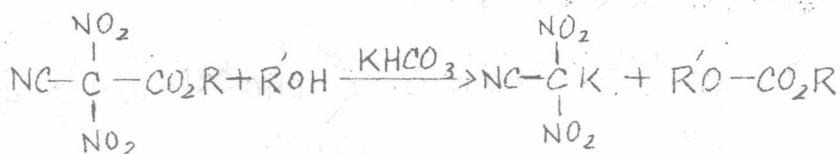
硝基乙腈。反应采用 CCl_4 作溶剂，生成的三硝基乙腈，保存在 CCl_4 中不分离。

三硝基乙腈可以在乙醇中用 H_2S 或 HB_r 还原得二硝基乙腈，



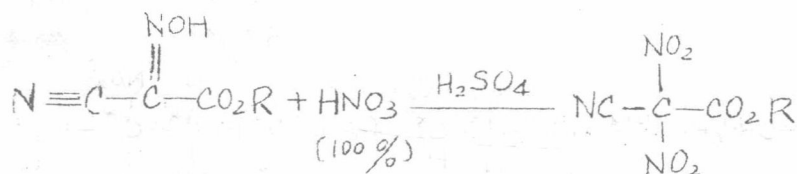
所生成的二硝基乙腈易于生成含有 3-4 克分子水的稳定水合物。此水合物不溶于非极性溶剂，但能在非极性溶剂中发生反应。

二硝基乙腈的盐用二硝基乙腈醋酸酯和酯或者胺反应而得。这些盐是稳定的，但处理时必须小心。



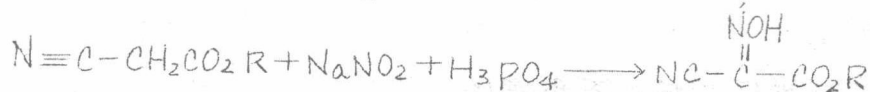
这些可以作为推进剂的组分。

二硝基氰基乙酸酯易于由相应的腈基氰基醋酸酯制得 [Parker, Tetrahedron 17, 109 (1962)]



$R = C_4H_7$; 环己基时得率为 95 %

而腈基氰基醋酸酯可以用氰基醋酸酯亚硝化制得

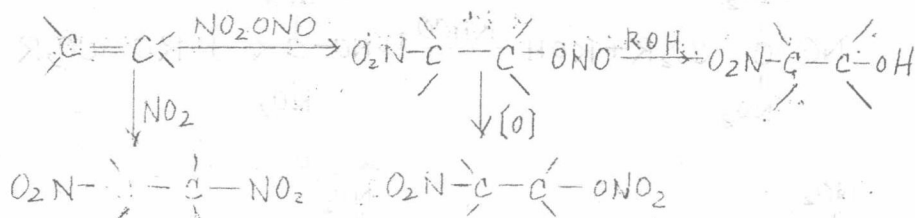


这样，制备二硝基乙腈的原料是氰基乙酸酯，其价格较便宜，而且制备时的收率也高，因而是一个较好的制备方法。

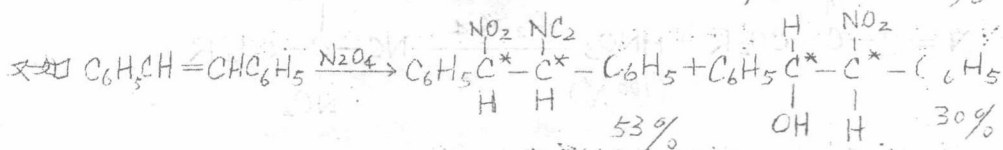
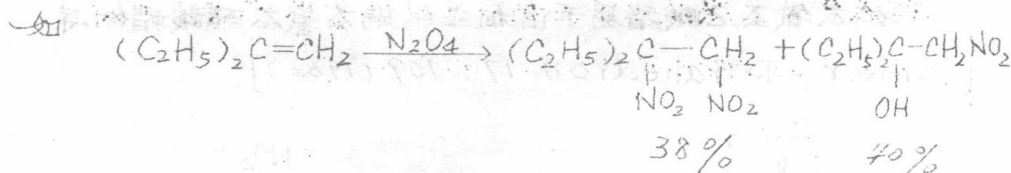
烯烃类

烯烃的硝化剂为 N_2O_4 ，液相的硝化温度在 -10° 到 $25^\circ C$ 时效果最好 (Levy, Scaife J. chem. Soc. 1093, 1096, 100 (1946); 52 (1948); 2627 (1949))。在反应试剂中必须避免 N_2O_3 的存在，否则将产生付产物。为了解决这个问题，或者用过量的 N_2O_4 ，或者通入空气使 N_2O_3 氧化为 N_2O_4 。

烯烃硝化的一般反应式为：

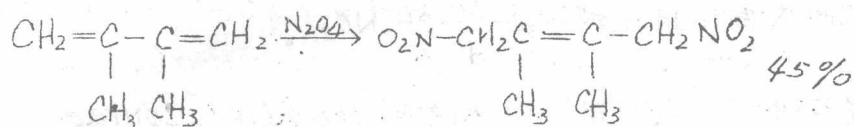


(N_2O_4) 可用各种方式表示，采用 NO_2ONO 是为了说明亚硝酸酯的生成)，当不对称的烯烃进行硝化时，硝基进入含氢较多的碳上。



硝化产物中无论二硝基化物，还是硝基醇化物都具有旋光异构的混合物。

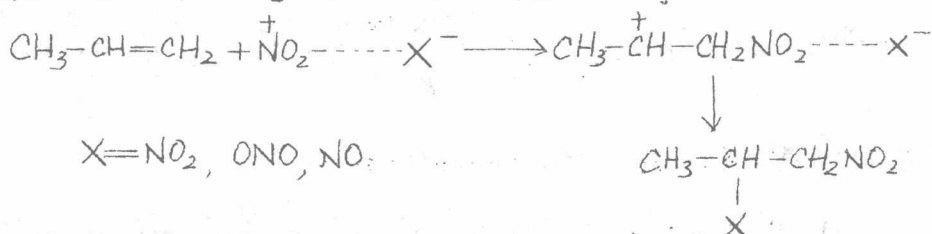
两个双键的烯烃也可被硝化。



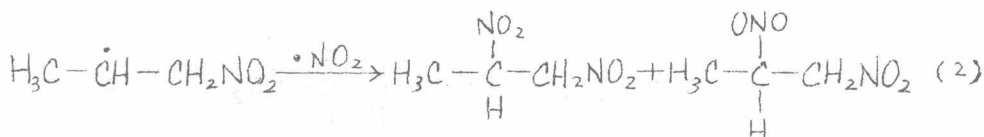
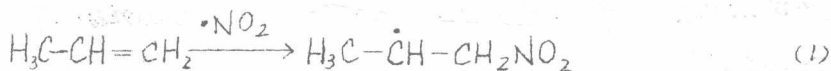
反应生成的二硝基烯，还可以再反应上两个硝基，但反应条件苛刻，得率很低。

烯烃的硝化机理目前有两种观点，一种认为是离子型；另一种认为是游离基型，似乎后者较为合理。

离子型的反应机理认为 N_2O_4 中，电正性的硝基首先进攻，而后剩下的基团以 NO_2^- 或 ONO^- 形式解离下来。



硝基进入含氢较多的碳上，是因为从丙烯可以生成两种碳正离子，伯碳正离子 $\text{CH}_3-\overset{\text{H}}{\underset{+}{\text{C}}}-\text{CH}_2$ 及仲碳正离子 $\text{CH}_3-\overset{\text{H}}{\underset{+}{\text{C}}}-\text{CH}_2$ ，仲碳正离子的电子非定域化比较稳定，因而硝基与仲碳正离子中的 $-\text{CH}_2$ 结合。按照离子型反应机理，与仲碳正离子中 $-\overset{\text{H}}{\underset{+}{\text{C}}}-$ 相连的可以是硝基，也可以是亚硝酸酯基，但实际在 $-\overset{\text{H}}{\underset{+}{\text{C}}}-$ 上并没有生成亚硝酸酯，只有硝基，这一点用离子型机理是无法解释的。但可以用自由基机理来解释，按照自由基机理反应经历了 (1), (2) 式：



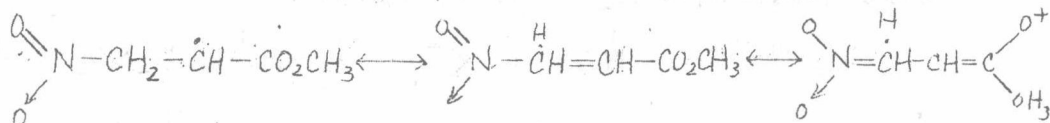
在反应式 (2) 中 $\cdot\text{NO}_2$ 与仲碳以 C-N 键相结合比以 C-O 键相结合更

为稳定，因而实际上只生成 $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{NO}_2}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{NO}_2$ 。

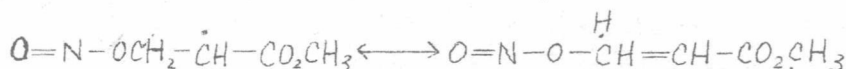
这种稳定性的差异可用下例来说明 [Shechter, Conrad J. Am. Chem. Soc. 75 5610 (1953)] 当 N_2O_4 与丙烯酸甲酯反应时，自由基 1 比自由基 2 的稳定性大。



这是因为在 1 式中具有超共轭作用，因而有较大的稳定性：



而在自由基 2 中，则没有这种共轭作用：



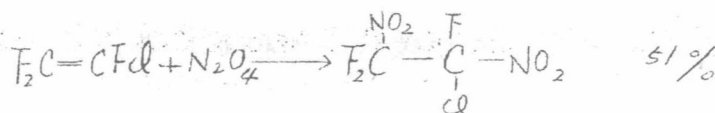
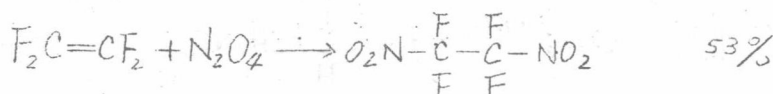
这样生成 1 的活化能比 2 小，当然在反应产品中就没有硝酸酯。

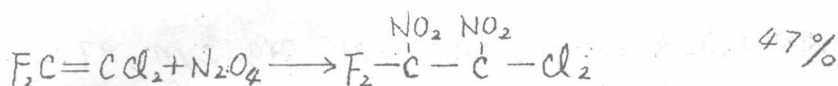
二氧化氮是一个相当稳定的自由基，可用共振形式表示如下：



关于共振的概念，早在 1925 年就建立了，但至今有些化学家往往将共振与互变异构混淆起来，其实共振只有电子的转移，而互变异构却是分子和原子的转移。

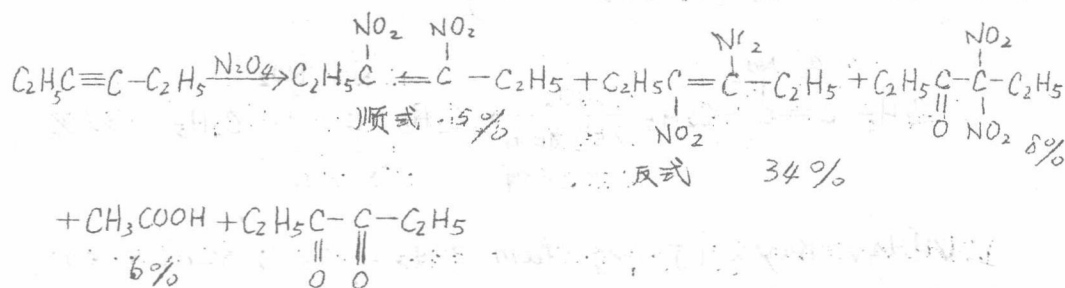
N_2O_4 还可以与卤代烯烃发生加成反应 [R. Hareldine J. Chem. Soc. 2075 (1953)]。



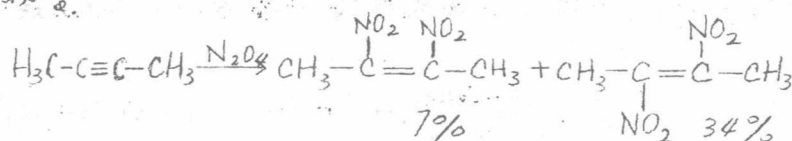


Freeman 和 Emmos [J. Am. Chem. Soc., 79, 1712 (1957)]

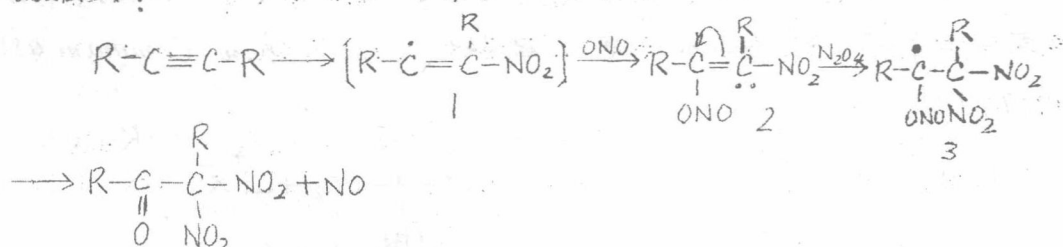
研究了 N_2O_4 与烷基炔的反应，当烷基为乙基时，除了生成具有顺，反异构的二硝基烯的衍生物外，还生成了 α, α -二硝基酮， α -酮及乙酸；后两个是氧化产物。



但当 R 为甲基时，则只生成具有顺，反异构的二硝基烯的衍生物。

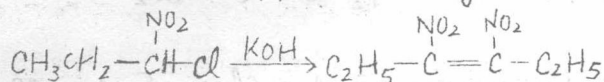


当二乙基乙炔与 N_2O_4 反应时， α, α -二硝基酮的生成，可作如下的推测：

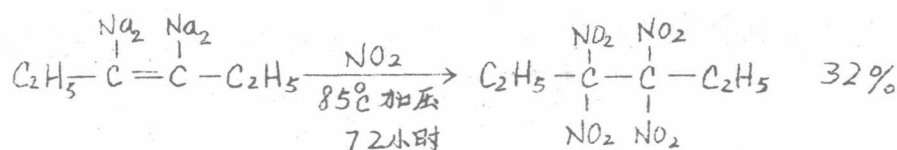


首先生成自由基 1，它与 ONO 反应生成自由基 2，自由基 2 的 C₁ 与 NO_2 反应得 3，3 经过电子转移解离下 NO 生成酮，顺式的 3:4 二硝基乙炔-3 除了上述方法制得外，还可以由 1-氯代

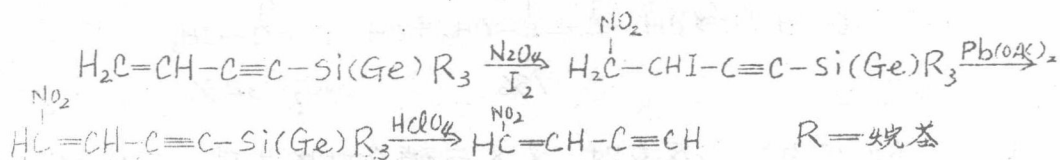
1-硝基丙烷与碱反应而得 [Clapp et al, org Syn, 37, 23 (1957)]



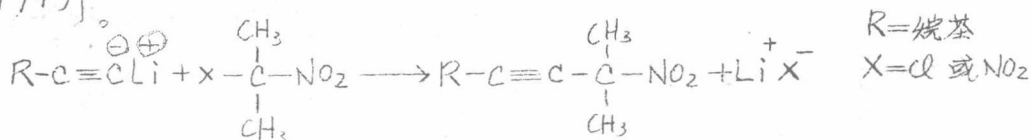
3,4-二硝基乙烯-3, 在低温下不再能和 N_2O_4 进一步反应, 若在加压, 加热的情況下与 N_2O_4 (在这种条件下, N_2O_4 大部分以二氧化氮存在) 反应 72 小时, 则进一步加成得四硝基化物 (J. Am Chem Soc 77 1293 (1955))



Vildavskaya [J. org chem 3 434 (1967) ycnEX xnm 44 374 (1975)] 用带有烯键及炔键的硅(锗)烷与 N_2O_4 反应, 并且加入碘在双键处发生加成反应, 产物中的碘可用醋酸铅除去, 然后用 HClO_4 除去硅键, 从而制得 1-硝基-1-丁烯-炔-3.



最近发表了炔基锂与 2-氯代-2-硝基-丙烷的反应, 反应以 THF 或二甲氧基乙烷作溶剂, 得 α -硝基炔 (Russel, Chem Commun 488 1979)]



反应在 55°C 进行 5 小时: $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{13}$ $\text{X}=\text{Cl}$ 得率 21%
 $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$ $\text{X}=\text{Cl}$ 得率 46%

得率虽然不高, 但这类反应是有意义的, 因为通过脱 LiCl 就可