

O nitrowaniu normalnych węglowodorów parafinowych II.

Sur la nitration des hydrocarbures paraffiniques.

(Otrzymano 13. III. 1937 r.)

W dalszym ciągu doświadczeń nad nitrowaniem węglowodorów parafinowych dwutlenkiem azotu w fazie gazowej¹⁾ zbadaliśmy możliwość nitrowania węglowodorów parafinowych o łańcuchu dłuższym: od *n*-pentanu do *n*-nonanu.

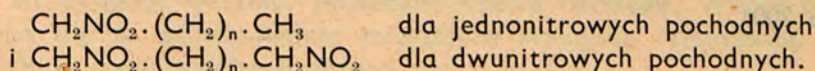
Badania wykazały, że wszystkie te węglowodory dają się nitrować dwutlenkiem azotu w temperaturze bliskiej 200°.

Reakcję wykonywano w sposób w zasadzie identyczny do sposobu, podanego w pracy poprzedniej, opisującej nitrowanie propanu i metanu¹⁾. Pary węglowodoru mieszano z parami NO₂ i wprowadzano do wieży ogrzewanej elektrycznie. Produkty reakcji razem z dwutlenkiem azotu i nieprzereagowanym węglowodorem skraplały się w chłodnicy. Po odpędzeniu dwutlenku azotu przemywano kilkakrotnie wodą pozostałość, osuszano siarczanem sodu i oddestylowywano niezmieniony węglowódor.

Pozostałość, składającą się z jedno- i dwu-nitrowej pochodnej węglowodoru, frakcjonowano następnie pod próżnią.

Zarówno jedno- jak i dwu-nitrowe pochodne pod wpływem dwutlenku azotu w wodnym roztworze (lub kwasu azotawego) wykazują zupełnie wyraźną obecność kwasu nitrolowego — czerwone zabarwienie po zadaniu NaOH.

Na podstawie tych spostrzeżeń (a w przypadku nitroheksanu bardziej szczegółowych badań) doszliśmy do wniosku, że otrzymywane nitrozwiązki prawie wyłącznie składają się z nitrozwiązków pierwszorzędowych, o ogólnych wzorach:



Prócz tych substancyj stwierdziliśmy obecność ubocznych produktów: aldehydów, kwasów tłuszczowych oraz kwasów nitrolowych. Usunięcie niemal całkowite tych substancyj dawało się osiągnąć przez wielokrotne przemywanie wodą.

Wydajność zależała w wysokim stopniu od warunków prowadzenia reakcji: od temperatury, stosunku ilościowego węglowodoru do dwutlenku azotu, szybkości przepływu przez nitrator i od długości nitratora. Zależnie też od tych warunków osiągnęto wydajność od 30 do 80% teorii.

Substancje wyjściowe — węglowodory parafinowe pochodziły z ropy naftowej. Czystość ich sprawdzono przez destylację. Osiągnięto wyniki następujące:

	Pochodzenie	Temperatura wrzenia
<i>n</i> -pentan	Kahlbaum	35—36°
<i>n</i> -heksan	„	69°
<i>n</i> -heptan	„	95—96°
<i>n</i> -oktan	Schuchard	126°
<i>n</i> -nonan	„	149—151°

Na podstawie tych wyników można było uznać, że produkty są dostatecznie czyste do tego rodzaju pracy, mającej na celu wyjaśnienie przede wszystkim warunków możliwości prowadzenia wspomnianej reakcji.

Nitrowanie *n*-pentanu.

W warunkach, przez nas stosowanych, otrzymaliśmy mieszaninę jedno- i dwunitro-pentanu, która wykazała zawartość azotu 14,05% N (metodą Dumasa). Teoretycznie ta zawartość azotu odpowiadać winna mieszaninie: 60,7% jednonitro-pentanu i 39,3% dwunitro-pentanu. Produkt ten rozdestylowano pod ciśnieniem 12 mm Hg.

Frakcja I zebrana w granicach 47—50° stanowiła około 60% całości. Wykazała zawartość azotu — 12,16% (dla nitropentanu obliczamy ze wzoru 11,96% N). Jest to więc nitropentan: $\text{CH}_2\text{NO}_2\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{CH}_3$. Substancja wrzała pod ciśnieniem 750,3 mm w temperaturze 164—165°, co odbiega od liczby, podanej przez Henryego³⁾ (172—173°) dla produktu, otrzymanego z kwasu α -bromokapronowego. Możliwe, że przyczyny rozbieżności szukać należy w tym, że stosowaliśmy odmienny sposób oznaczania temperatury wrzenia — w skali bardzo małej.

Frakcji II, pozostałości po destylacji frakcji I, nie destylowano, gdyż ulegała przy destylacji rozkładowi. Zawierała 17,03% azotu (dla dwunitro-pentanu obliczamy 17,27% N). Otrzymaliśmy więc dwunitropentan: $\text{CH}_2\text{NO}_2\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{CH}_2\text{NO}_2$.

Temperatury wrzenia nie udało się określić wskutek rozkładu w pobliżu 200°.

Nitrowanie *n*-heksanu.

Produkt nitrowania rozdzielono na 2 części pod ciśnieniem 14 mm Hg.

Frakcja I — destylowała w 66—72°. Stanowiła 62,5% całości. Znalaziono w niej zawartość azotu 11,25% (z obliczenia nitroheksan zawiera 10,68% N). Jest to więc prawdopodobnie nitroheksan, zawierający pewną ilość dwunitroheksanu.

Konowatow³⁾ i Worstall⁴⁾, otrzymując nitroheksan działaniem kwasu azotowego, podają rozbieżne dane co do położenia grupy

nitrowej w łańcuchu. K o n o w a ł o w podaje, że otrzymał nitrozwiązek drugorzędowy (a więc zawierający grupę $=\text{CHNO}_2$) natomiast W o r s t a l l, stosując nieco odmienny sposób nitrowania, znalazł nitrozwiązek pierwszorzędowy (z grupą $-\text{CH}_2\text{NO}_2$).

Wobec takiej rozbieżności zbadaliśmy dokładniej otrzymaną substancję. Poza stwierdzeniem wyraźnej reakcji na powstawanie kwasu nitrolowego zastosowano redukcję cynkiem i kwasem octowym. Otrzymano tą drogą roztwór, dający wyraźne reakcje na aldehyd (K o n o w a ł o w otrzymywał przy redukcji — keton). Świadczyłoby to o istnieniu grupy $-\text{CH}_2\text{NO}_2$, a więc $\text{CH}_2\text{NO}_2 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}_3$. Temperatura wrzenia pod ciśnieniem 750,3 mm wynosiła 185° (W o r s t a l l podaje $193-194^\circ$ przy 765 mm).

Frakcja II — pozostałość po odpędzeniu frakcji I. Zawiera 14,89% N, co odpowiada dwunitroheksanowi, zanieczyszczonemu nitroheksanem (dla dwunitroheksanu obliczamy 15,90% N). Lepsze rozdzielenie obu składników było trudne ze względu na niemożliwość przedestylowania frakcji II nawet pod zmniejszonym ciśnieniem wskutek łatwego rozkładu. Połączeniu przypisujemy wzór: $\text{CH}_2\text{NO}_2 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}_2\text{NO}_2$.

Nitrowanie *n*-heptanu.

Frakcję I odpędzono w $80-92^\circ$ pod ciśnieniem 20 mm Hg. Stanowiła ona około 69% całości. Zawartość azotu — 10,01% (dla nitroheksanu znajdujemy z obliczenia 9,66% N). Pod ciśnieniem 750,3 mm substancja wrzała w $199-200^\circ$. (W o r s t a l l podaje dla nitroheptanu $193-195^\circ$).

Na podstawie tych danych i reakcji na kwas nitrolowy przypuszczamy, że wzór substancji jest: $\text{CH}_2\text{NO}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}_3$.

Frakcja II, pozostałość po odpędzeniu frakcji I, zawiera 13,65% N (dwunitroheptan z obliczenia 14,73%) co wskazuje na dwunitroheptan zanieczyszczony nitroheptanem. Podobnie jak poprzednio w przypadku dwunitroheksanu, substancji nie można było oczyścić destylacją wskutek łatwości rozkładu. Jej wzór: $\text{CH}_2\text{NO}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}_2\text{NO}_2$.

Nitrowanie *n*-oktanu.

Ponieważ pod próżnią (ciśnienie 12 mm Hg w temperaturze do 100°) nie udało się osiągnąć wrzenia, zachodziła obawa rozkładu. Wobec tego ograniczono się do zanalizowania mieszaniny wymytej, wysuszonej, po oddestylowaniu niezmiennego oktanu.

Znaleziono 9,74% azotu, co odpowiada mieszaninie 81% jednonitro- (azot teoretyczny 8,80%) i 19% dwunitrooktanu (teoretycznie 13,72% N).

Nitrowanie *n*-nonanu.

Nitrowanie przebiegało z wielką łatwością i dużą wydajnością już w 190° .

Otrzymano oleistą ciecz, która się nie destylowała pod próżnią (ciśnienie 12 mm Hg) w temperaturze do 100° . W obawie rozkładu temperatury

nie podwyższono, zadawalając się analizą zawartości azotu. Zawartość azotu wyniosła 9,58% N, co odpowiada ok. 68% jednonitro- (8,08% N według obliczenia) i ok. 32% dwunitrononanu — (12,83% N z obliczenia).

Streszczenie.

W dalszym ciągu badań¹⁾ nad nitrowaniem węglowodorów parafinowych dwutlenkiem azotu w fazie gazowej zbadano możliwość znitrowania węglowodorów normalnych — od *n*-pentanu do *n*-nonanu włącznie. Reakcję prowadzono w pobliżu 200°, uzyskując mieszaninę jednonitrowych i dwunitrowych pochodnych pierwszorzędowych o ogólnym wzorze: $\text{CH}_2\text{NO}_2 \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{CH}_3$ i $\text{CH}_2\text{NO}_2 \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{CH}_2\text{NO}_2$, z wydajnością 30—80% zależnie od warunków reakcji. Otrzymano więc jednonitrowe i dwunitrowe pochodne pentanu, heksanu, heptanu, oktanu i nonanu.

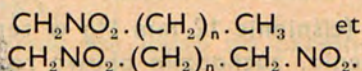
Zakład Technologii Materiałów Wybuchowych
Politechniki Warszawskiej

Résumé.

Comme suite aux recherches exécutées antérieurement sur la nitration du propane et du méthane¹⁾ nous avons constaté dans notre travail présent la possibilité d'obtenir des dérivés mono- et di-nitrés des hydrocarbures paraffiniques normaux de C_5H_{12} jusqu'à C_9H_{20} par seule action du protoxyde d'azote en phase gazeuse.

La réaction s'effectue à la proximité de 200° avec un rendement de 30 à 80 p. ct., suivant les conditions d'exécution. On obtient par cette méthode des mélanges de mononitro- et dinitro-pentane, -hexane, -heptane, -octane, -nonane.

Nous avons établi pour ces composés des formules générales qui correspondent à des nitrocomposés primaires:



Laboratoire des Explosifs de
l'Ecole Polytechnique de Varsovie.

P R Z Y P I S Y.

1) T. Urbański i M. Słoń, Roczniki Chem. **16**, 466 (1936); 2) Henry, Rec. trav. chim. **24**, 352 (1905); 3) M. Konowatow, J. Rus. Chem. Soc. **25**, 472 (1893), **31**, 57 (1899); 4) R. A. Worstall, J. Am. Chem. Soc. **20**, 202 (1898).