

А. Г. Канкян

Двухмагнийевый плумбид как восстановитель

Сообщение I

Нами ранее были описаны [1] особенности двухмагниевого плумбида (Mg_2Pb) в качестве восстановителя и приведены результаты восстановления перманганата калия и оловосодержащего соединения до водородистого олова.

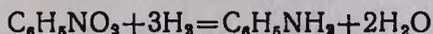
В настоящей работе приведены результаты опытов по восстановлению нитробензола двухмагнийевым плумбидом в различных условиях.

По вопросу о восстановлении нитробензола имеется обширная литература, значительная часть которой патентная; ее в основном можно разбить на три группы; 1) восстановление водородом в момент выделения, 2) восстановление в присутствии катализатора, 3) восстановление различными восстановителями.

Двухмагнийевый плумбид, как восстановитель, относится к первой группе; только в этом случае водород выделяется в нейтральной* среде.

В таблице 1 приведены результаты восстановления водной эмульсии нитробензола сплавом магний-свинец, содержащим 18,86% магния**.

В колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, наливался определенный объем воды и нитробензола, а восстановитель вводился по частям. По истечении времени, предназначенного для опыта, образующийся анилин перегонялся с водяными парами, к дистиллату прибавлялась соляная кислота до кислой реакции, из дистиллата удалялось небольшое количество кристаллического вещества желто-оранжевого цвета, перегоняющегося с анилином, и после экстрагирования следов невосстановленного нитробензола эфиром раствор солянокислого анилина выпаривался на водяной бане до прекращения выделения запаха хлористого водорода. Солянокислый анилин перекристаллизовывался, сушился и взвешивался. На каждые 5 мл нитробензола бралось 22 г восстановителя, выделяющего на 16,52% больше водорода, чем требуется по уравнению:



При введении в раствор первой порции восстановителя замечает-

* По мере разложения Mg_2Pb водой образующаяся гидроокись магния придает среде слабощелочную реакцию.

** Mg_2Pb содержит 19,01% магния.

ся внезапное повышение температуры реакционной смеси, которая при введении второй порции восстановителя начинает кипеть; описанное явление становится слабее и вовсе прекращается в дальнейшем. Часть тепла выделяется при разложении Mg_2Pb водой, часть—вследствие окисления выделившегося при взаимодействии Mg_2Pb и воды, тонкодисперсного металлического свинца. Вследствие этого реакционная смесь сперва приобретает цвет окиси свинца, а в дальнейшем, при восстановлении основной массы нитробензола, этого явления не происходит и выделившийся порошкообразный свинец остается в реакционной массе и придает ей черный оттенок.

Таблица 1

| Условия опыта | | | Выход анилина | |
|----------------|-----------------------------------|---------------------------|------------------------|------------------|
| H_2O в мл | продолжи- тельность в часах | температура в °C | $C_6H_5NH_2HCl$ в г | в % от теории |
| 50 | 1 | При кипячении | 3,10 | 49,20 |
| 110 | 1 | - | 3,38 | 56,70 |
| 150 | 1 | - | 2,30 | 52,39 |
| 100 | 1 | При комнатной температуре | 3,41 | 54,13 |
| 100 | 1 | 10 | 3,88 | 62,06 |
| 100 | 1 | 10 | 3,92 | 63,01 |
| 100 | 1 | 0 | 3,72 | 59,04 |

Из данных таблицы следует, что количество воды не влияет на выход анилина, а наибольший выход его получается при температуре 10° . Вообще невысокий выход анилина объясняется получением побочных веществ и употреблением лишь небольшого избытка восстановителя против требуемого, вследствие чего часть нитробензола остается невосстановленной. Основным продуктом восстановления водной эмульсии нитробензола двухмагниевым плумбидом все же является анилин.

Для выяснения характера побочных продуктов, полученных при восстановлении нитробензола двухмагниевым плумбидом, четвертый опыт (табл. 1) был повторен с сравнительно большим количеством исходных веществ (нитробензола—25 мл, восстановителя—110 г). Продукты восстановления были извлечены из полученной массы эфиром, из эфирного раствора было выделено кристаллическое вещество. Трехкратной перекристаллизацией (из спирта) были выделены два вещества: а) с т. пл. $120-121^\circ$ и б) с т. пл. $66-67^\circ$.

Результаты элементарного анализа*: для вещества с т. пл. $120-121^\circ$

Найдено %: N 15,48; 15,04

$C_{12}H_{12}N_2$. Вычислено %: N 15,22;

* Анализы произведены в аналитической лаборатории химического института АН АрмССР.

для вещества с т. пл. 66—67°

Найдено %: N 15,56; 15,10

$C_{12}H_{10}N_2$. Вычислено %: N 15,38.

Эти данные характеризуют первое вещество как гидразобензол, а второе — как азобензол.

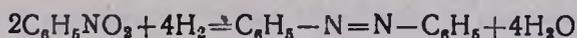
Восстановление нитробензола двухмагнийевым плумбидом при кипячении в щелочной среде дало тот же результат, что и в случае водной среды. Основным продуктом восстановления нитробензола оказался анилин, полученный с выходом 58,4% от теории. Наряду с анилином получилось небольшое количество кристаллизующегося вещества. Были взяты: нитробензол—10 мл, восстановитель—44 г, щелочь (10% раствор NaOH) 100 мл; продолжительность опыта—два часа, без нагревания реакционной смеси. Получено 0,742 г вещества с т. пл. 118—120°.

Найдено %: N 15,18; 15,25

$C_{12}H_{12}N_2$. Вычислено %: N 15,22.

Результаты элементарного анализа и превращение его в бензидин или азобензол, характеризуют его как гидразобензол. Выход составляет 9% от теории.

С целью выяснения возможности протекания реакции:



восстановление нитробензола проводилось также в водно-щелочно-спиртовой (C_2H_5OH) среде. Двухчасовое кипячение исходных веществ $C_6H_5NO_2$ —10 мл (C_2H_5OH —50 мл, 10% раствор NaOH—50 мл, восстановитель 44 г) показало, что наряду с анилином получается также кристаллическое вещество (1,52 г) с т. пл. 119—120°.

Найдено %: N 15,17; 15,14

$C_{12}H_{12}N_2$. Вычислено %: N 15,22.

Результаты элементарного анализа и превращение его в бензидин или азобензол характеризуют его как гидразобензол. Выход составляет 18,48% от теории.

Поскольку из литературы известно, что при восстановлении нитробензола, в зависимости от присутствия метилового или этилового спиртов, характер продуктов восстановления может меняться, нам показалось интересным провести восстановление нитробензола испытуемым восстановителем также в присутствии метилового спирта. Опыты в различных условиях были проведены в водно-спиртовой и в водно-спиртовощелочной среде следующим образом. По истечении времени опыта удалялся спирт, продукты восстановления извлекались эфиром, анилин удалялся в виде солянокислой соли; из эфирного раствора выкристаллизовывался второй продукт восстановления, который сушился, определялись его количество и точка плавления, подвергался элементарному анализу. Восстановителя бралось на 25% больше требующегося для превращения взятого количества нитробензола в анилин. Полученные результаты приведены ниже.

Восстановление в водно-спиртовой среде. Нитробензола—5 мл, восстановителя—22 г, CH_3OH —50 мл, H_2O —50 мл, продолжительность опыта—два часа без нагревания реакционной смеси. Получено 2,4 г вещества с т. пл. 124—126°

Найдено %: N 15,47; 15,40
 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$. Вычислено %: N 15,22.

Реакции* и результаты элементарного анализа характеризуют его как гидразобензол. Выход 58,18% от теории.

Восстановление в водно-спиртowo-щелочной среде. а) Нитробензола—5 мл, восстановителя—22 г, CH_3OH —50 мл, щелочи (10% раствор NaOH)—50 мл, температура 0°, продолжительность опыта два часа. Получено 2,43 г кристаллического вещества с т. пл. 118—120°.

Найдено %: N 15,50; 15,22
 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$. Вычислено %: N 15,22.

Реакции* и результаты характеризуют его как гидразобензол. Выход 58,94% от теории.

б) Нитробензола—5 мл, восстановителя—22 г, CH_3OH —50 мл, щелочи (10% раствор NaOH)—50 мл, продолжительность опыта два часа, без нагревания реакционной смеси. Получено 2,66 г вещества с т. пл. 118—119°.

Найдено %: N 15,57
 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$. Вычислено %: N 15,22.

Результаты анализа и реакции* характеризуют его как гидразобензол. Выход 57,82% от теории.

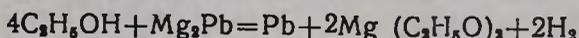
Восстановление в спиртовой среде. Нитробензола—5 мл, восстановителя—22 г, CH_3OH —50 мл, температура 60—70°, продолжительность опыта два часа. Получено 2,88 г кристаллического вещества с т. пл. 121—123°.

Найдено %: N 15,58; 15,29
 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$. Вычислено %: N 15,22.

Реакции* и результаты анализа характеризуют его как гидразобензол. Выход 64,33% от теории.

Как показывают приведенные данные, при восстановлении нитробензола двухмагниевым плумбидом в присутствии метилового спирта, главным продуктом восстановления является гидразобензол, выход которого достигает 64% от теории. Получается также анилин** с выходом от 11 до 18% от теории.

Для выяснения возможности протекания реакции



* Превращение его в бензидин или азобензол.

** Выходы анилина определены из отдельных опытов.

был поставлен специальный опыт следующим образом. Для обезвоживания 96%-ого спирта 50 мл его были обработаны рассчитанным количеством двухмагниевого плумбида*; затем к полученному абсолютному спирту были прибавлены нитробензол (5 мл) и по частям-восстановитель (22 г**). По завершении опыта к полученной массе была добавлена вода и после удаления спирта, из полученной массы эфиром были извлечены продукты восстановления. Анилин был удален в виде солянокислой соли, а из эфирного раствора было выкристаллизовано желтоватое вещество (2,81 г) с т. пл. 120—122°, идентифицированное как гидразобензол; выход 61% от теории.

Двухмагниеовым плумбидом нами восстановлены также α -нитронафталин и *l*-нитроанилин. Результаты этих опытов составят материал отдельного сообщения.

В ы в о д ы

1. Проведено восстановление нитробензола двухмагниеовым плумбидом. Главным продуктом восстановления в водной, щелочной и водно-щелочно-спиртовой (C_2H_5OH) средах оказался анилин.

2. При ведении восстановления в присутствии метилового спирта образуются гидразобензол и анилин. Выход первого продукта доходит до 64% от теории, а второго—от 11 до 18%.

3. Двухмагниеовый плумбид обезвоживает 96%-ный спирт и с выделением водорода реагирует с ним, что дает возможность осуществить восстановление органических соединений в спиртовой среде. Главным продуктом восстановления нитробензола в упомянутых условиях является гидразобензол. Выход последнего составляет 61% от теории.

Ереванский государственный университет
Кафедра аналитической химии

Поступило 27 IX 1958

Ա. Գ. Քանթաճյան

ԱՄՔՆԵԶԻՈՒՄԻ ՊԼՅՈՒՄԲԻԴԸ ՈՐՊԵՍ ՌԵԴՈՒԿՑԻՉ

Հաղորդում 1.

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Նախորդ աշխատության մեջ [1] նկարագրված են մագնեզիումի ալլումբիդի (Mg_2Pb), որպես *ռեդուկցիչի*՝ առանձնահատկությունները: Ներկա հաղորդման մեջ ընդված են այն սվլալները, որոնք ստացված են հիշյալ միացության նիտրոբենզոլի *ռեդուկցման* փորձերից:

Mg_2Pb -ով նիտրոբենզոլը *ռեդուկցված է* ջրալին, հիմքալին և ջրա-հիմքա-սպիրտալին միջավայրերում, ընդ որում ցույց է տրված, որ

* По реакции: $Mg_2Pb + 2H_2O = Pb + 2Mg(OH)_2 + 2H_2$.

** Опыты были проведены при кипячении. Продолжительность опыта два часа.

1. Նիտրոբենզոլի ռեդուկցումը սպիրտալին (C_2H_5OH) միջավայրում կատարելու դեպքում ռեդուկցման զլխավոր պրոդուկտը հանդիսանում է անիլինը, տեսականի 63% ելքով:

2. Նիտրոբենզոլի ռեդուկցումը մեթանոլի ներկայությամբ իրականացնելու դեպքում ռեակցիայից ստացված պրոդուկտները հանդիսանում են հիդրազոբենզոլը տեսականի 64% և անիլինը $1\text{--}12\%$ ելքերով:

3. Իրոձարկվող ռեդուկցիչը գոնժնականորեն ջրազրկում է 96% -անոց սպիրտը և նիտրոբենզոլի ռեդուկցումը տեղի է ունենում ջրազուրկ սպիրտի պայմաններում, ընդ որում նիտրոբենզոլի ռեդուկցման արդյունքը լինում է հիդրազոբենզոլը տեսականի 61% ելքով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Каякяня, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ, т. III, № 18, 65 (1950).