

Получение 4-нитро-о-толуидина. К охлажденному до 0° раствору 30 г о-толуидина приблизительно в 450 г концентрированной серной кислоты прибавляют при механическом перемешивании раствор 28 г 63%-ной азотной кислоты в 100 г концентрированной серной кислоты. Смесь оставляют стоять на 2 часа при комнатной температуре. После этого смесь выливают при перемешивании в 600 г льда. При этом большая часть льда тает и образуется почти прозрачный раствор, из которого вскоре выделяется густая паста, состоящая из желтых кристаллов и представляющая собой сернокислый 4-нитро-о-толуидин. Осадок отсасывают, тщательно отжимают и затем обрабатывают при перемешивании небольшим избытком раствора щелочи, причем выделяется 4-нитро-о-толуидин в почти чистом состоянии. Свободное основание отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из спирта. Таким образом получают 4-нитро-о-толуидин в виде желтых призм с темп. пл. 107°; выход 34 г¹⁴⁹.

Получение 2-нитро-р-толуидина. Раствор 10 г р-толуидина в 200 г концентрированной серной кислоты охлаждают в охладительной смеси, пока температура его не будет ниже 0°. Затем при перемешивании и при поддержании температуры реакционной смеси ниже 0° прибавляют раствор 7,5 г азотной кислоты уд. в. 1,48 в 30 г серной кислоты. Через несколько часов смесь выливают в 500 см³ ледяной воды, фильтруют и разбавляют водой до объема в 1,5 литра. При нейтрализации раствором содой выделяется осадок 2-нитро-р-толуидина, который отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из разбавленного спирта. Темп. пл. 77°, выход 10 г¹⁴⁵.

Получение 2-нитродиметил-р-толуидина. К раствору 1 моля диметил-р-толуидина в 12 частях концентрированной серной кислоты понемногу при перемешивании прибавляют 2 моля азотной кислоты, смешанной с избытком серной кислоты. Через 12 час. реакционную смесь выливают на лед и раствор нейтрализуют разбавленным аммиаком. Выделяющийся при этом 2-нитродиметил-р-толуидин отфильтровывают и промывают водой; темп. пл. 27°¹⁵⁰.

Интересно отметить, что при соблюдении описанных условий образуется только мононитропроизводное, хотя применяется избыток азотной кислоты. Если при выливании реакционной смеси в воду допустить значительное повышение температуры, образуется 2,5-динитродиметил-р-толуидин.

При нитровании диалкилариламинов одна из алкильных групп может заместиться нитрозо- или нитрогруппой. Такое течение реакции наблюдается, если нитрование проводится в жестких условиях.

Получение 2, 4, 6-тринитрофенил-н-бутилнитрамина из дибутиланилина. Третичный амин осторожно прибавляют при перемешивании к 10-кратному по весу количеству дымящей азотной кислоты, смешанной с равным весом количеством уксусной кислоты. Реакцию доводят до конца нагреванием на водяной бане, пока темноокрашенная смесь не приобретет бледножелтой или красной окраски. После этого смесь выливают на лед и выделяющийся осадок нитрамина отфильтровывают. Для очистки осадок растворяют в холодной дымящей азотной кислоте и раствор оставляют стоять при комнатной температуре несколько часов или даже несколько дней до выделения кристаллического нитрамина. Продукт можно перекристаллизовать из ледяной уксусной кислоты, при этом нитрамин кристаллизуется в бледно-желтых пластинках, плавящихся при 100°.

Этот же способ получения нитрамина может быть применен и к другим диалкилариламинам¹⁵¹.

Получение 2, 4, 6-тринитро-м-толилметилнитрамина. К 100 см³ дымящей азотной кислоты, нагретой до 50°, постепенно небольшими порциями прибавляют 40 г 4,6-динитродиметил-м-толуидина. Смесь нагревают на водяной

бане до прекращения выделения бурых паров. По охлаждении смесь разбавляют водой, причем выделяется нитрамин в виде масла, которое постепенно затвердевает. Осадок промывают водой и перекристаллизовывают из спирта, содержащего немного уксусной кислоты; темп. пл. 101°¹⁵².

Аналогичным путем протекает реакция при применении для нитрования дымящей азотной кислоты в присутствии серной кислоты. Подобный процесс применялся для получения 2, 4, 6-тринитрофенилметилнитрамина (тетрила) в заводском масштабе из диметиланилина.

Для нитрования диалкиларилинов можно кроме того пользоваться тетранитрометаном в присутствии борной кислоты¹⁵³. При применении же раствора тетранитрометана в пиридине одна из алкильных групп замещается нитрозогруппой, причем вступления нитрогруппы в ядро не наблюдается (см. стр. 358).

Получение 3-нитродиметил-р-толуидина. К раствору 9,2 г борной кислоты в 60 см³ спирта прибавляют раствор 20 г диметил-р-толуидина в 20 см³ спирта. К охлажденному льдом раствору постепенно прибавляют смесь 30,5 г тетранитрометана и 20 см³ спирта. По прибавлении всего указанного количества тетранитрометана смесь оставляют стоять еще на час во льду до прекращения выделения кристаллического осадка. Через 2 часа осадок, состоящий из нитроформной соли 3-нитродиметил-р-толуидина, отфильтровывают и промывают небольшим количеством спирта.

Полученный в количестве 24 г продукт прибавляют к смеси 17 см³ 30%-ного раствора углекислого натрия и 45 см³ воды, нагреваемой на водяной бане. Кристаллический продукт постепенно разлагается с образованием масла, которое отгоняют с водяным паром. Продукт реакции извлекают из дистиллата эфиром, эфирную вытяжку высушивают безводным сернокислым натрием и фракционируют, причем собирают фракцию, перегоняющуюся при 110—113° при 0,5 мм; выход 3-нитродиметил-р-толуидина 11,7 г¹⁵⁴.

3. Действие галоидов

Ароматические амины в некоторых условиях сравнительно легко реагируют с галоидами с образованием галоидозамещенных в ядре производных. Обычно галоидирование первичных или вторичных аминов проводится в уксуснокислом растворе или в водной среде (а также в бромистоводородной или соляной кислоте) действием брома или хлора. Иногда реакцию проводят в спирте, эфире, хлороформе или сероуглероде, однако при этом получаются менее удовлетворительные результаты.

Получение 4,6-дихлор-2-броманилина. К раствору 1 моля о-броманилина в 20%-ной соляной кислоте прибавляют свежеприготовленный раствор 2 молей хлора в 20%-ной соляной кислоте. При прибавлении воды выделяется 4,6-дихлор-2-броманилин, плавящийся при 82°¹⁵⁵.

Получение 4-бромдиметиланилина. К раствору диметиланилина в уксусной кислоте, содержащей немного воды, прибавляют расчетное количество брома. После этого смесь оставляют стоять некоторое время, разбавляют ее водой и прибавляют аммиак в количестве, достаточном для нейтрализации большей части кислоты. При этом выделяется кристаллический осадок 4-бромдиметиланилина, плавящегося при 55—56°¹⁵⁶.

¹⁵² Brady и Gibson, J., 119, 102 (1921).

¹⁵³ Schmidt, Heinrich Fischer, Ber., 53, 1529 (1920).

¹⁵⁴ Schmidt и Fischer, loc. cit.

¹⁵⁵ Reed и Orton, J., 91, 1552 (1907).

¹⁵⁶ Fries, Annalen, 346, 187 (1906).

¹⁴⁹ Ullman и Grether, Ber., 35, 337 (1902).

¹⁵⁰ Morgan и Clayton, J., 97, 2650 (1910).

¹⁵¹ Reilly и Hickinbottom, J., 117, 135 (1920).