

Академик С. С. НАМЕТКИН, С. С. НИФОНТОВА и Р. Я. СУЩИК

О ДЕЙСТВИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ НА ОКТАДЕКАН И ГЕКСАТРИАКОНТАН

В своих классических исследованиях М. И. Коновалов, применив разработанный им метод нитрования к ряду нормальных парафинов, на примерах гексана, гептана и октана показал, что единственными продуктами этих реакций со слабой (13,15%) азотной кислотой является вторичное нитросоединение с положением нитрогруппы при втором с конца цепи углеродном атоме, т. е. вторичное β -нитросоединение (1).

В связи с нашими работами по изучению строения углеводородов, входящих в состав естественных и технических парафинов и церезинов (2), нам представилось важным уточнить вопрос о действии слабой азотной кислоты на индивидуальные высокомолекулярные парафины нормального строения, и в настоящей работе мы изучили этот вопрос на примерах нормального октадекана $C_{18}H_{38}$ и нормального гексатриаконтана $C_{36}H_{74}$.

Как оказалось, отношение изученных нами углеводородов к разбавленной азотной кислоте при нагревании в запаянных трубках существенно различно, а именно:

1. Единственным продуктом нитрования октадекана в указанных условиях оказалось вторичное β -нитросоединение: $CH_3 \cdot (CH_2)_{15} \cdot CHNO_2 \cdot CH_3$.

Как видно, отношение к нитрующему действию разбавленной азотной кислоты, по М. И. Коновалову, здесь вполне аналогично действию этого реагента на ранее изученные в этом отношении нормальные парафины, гексан, гептан и октан.

2. В аналогичных условиях главным продуктом действия разбавленной азотной кислоты на гексатриаконтан оказалось двувторичное β , β' -динитросоединение: $CH_3 \cdot CHNO_2 \cdot (CH_2)_{32} \cdot CHNO_2 \cdot CH_3$.

Таким образом, в основном нитрование гексатриаконтана протекает с обоих концов данной молекулы, причем обе нитрогруппы становятся в β -положение. Следует отметить, что, кроме динитросоединения, при этом получается также моонитросоединение состава $C_{36}H_{73}NO_2$; однако выход на это моонитросоединение здесь примерно в два раза меньше выхода на динитросоединение.

Сопоставление результатов нитрования нормальных октадекана и гексатриаконтана приводит к весьма интересным выводам. Повидимому, до известных пределов молекулярного веса нормального парафина, точно пока не установленных, но во всяком случае превышающих $C_{18}H_{38}$, единственным продуктом нитрования нормальных парафинов является соответствующее вторичное β -нитросоединение. С превыше-

нием некоторого предела молекулярного веса нормального парафина, во всяком случае, например, для нормального гексатриаконтана $C_{36}H_{74}$, главным продуктом реакции нитрования, по М. И. Коновалову, является уже не β -мононитро-, а $\beta\beta'$ -динитросоединение, получающееся, очевидно, в результате дальнейшего нитрования первоначально образующегося β -мононитросоединения. Этот результат является не только новым, но и заслуживает дальнейшего уточнения в отношении вопроса, до каких пределов молекулярного веса нормального парафина взаимодействие его с азотной кислотой, по М. И. Коновалову, протекает лишь с одного конца углеродной цепи парафина и когда эта реакция начинает захватывать оба конца цепи нормального парафина.

Экспериментальная часть

Нормальный октадекан и его нитрование. Октадекан $C_{18}H_{38}$ был приготовлен нами действием цинковой пыли на спиртовый раствор октадецилбромида, полученного действием трехбромистого фосфора на чистый первичный октадециловый спирт (т. пл. 59°). Очищенный от следов бромида углеводород, в согласии с литературными данными (3), плавился резко при 28° и кипел $140,5 - 141^\circ$ при 1,5 мм.

Нитрование октадекана производилось нагреванием углеводорода с азотной кислотой удельного веса 1,075 в течение 6 час. в запаянных трубках при $125 - 130^\circ$. Переведением через щелочную соль с последующей обработкой водного раствора этой соли углекислотой был получен мононитрооктадекан, после перегонки в вакууме почти бесцветное масло состава $C_{18}H_{37}NO_2$ (анализ) со следующими свойствами: т. кип. $168 - 169^\circ$ при 1,5 мм; $d_4^{30} = 0,8783$; $n_D^{30} = 1,4470$.

Найдено $MR = 91,05$. $C_{18}H_{37}NO_2$. Вычислено $MR = 90,93$.

Полученный нами нитрооктадекан дает характерную реакцию на псевдонитрол и, следовательно, является вторичным нитросоединением. Нитрооктадекан был получен впервые Грундманом парофазно-жидкофазным нитрованием октадекана (4). Характеристика этого нитросоединения, данная этим автором, крайне недостаточна (т. кип. $140 - 144^\circ$ при 0,03 мм).

Для установления структуры полученного нами вторичного нитрооктадекана мы воспользовались методом превращения нитросоединения в кетон путем окисления щелочного раствора нитросоединения хамелеоном (5). Из подсушенного осадка перекиси марганца было извлечено затем эфиром слегка желтоватое вещество, которое, после перекристаллизации из метилового спирта, плавилось $27 - 27,5^\circ$ и показало состав $C_{18}H_{36}O$ (анализ). Его другие свойства: $d_4^{30} = 0,8327$; $n_D^{30} = 1,4410$.

Найдено $MR = 85,08$. $C_{18}H_{36}O$. Вычислено $MR = 85,33$.

Семикарбазон этого кетона имел состав $C_{19}H_{39}ON_3$ (анализ) и плавился $115,5 - 117^\circ$.

Ружичка кратко описал метил-*n*-гексадецилкетон (6) для его семикарбазона автор дает т. пл. $117 - 119^\circ$.

На основании изложенного мы в праве заключить, что такое же строение имеет полученный нами кетон и что, следовательно, нитрогруппа в описанном выше вторичном нитрооктадекане находится в β -положении.

Нормальный гексатриаконтан и его нитрование.

Гексатриаконтан $C_{36}H_{74}$ был приготовлен нами, по Вюрцу, действием металлического натрия на эфирный раствор отмеченного выше нормального первичного октадецилбромида. После перекристаллизации

из винного спирта углеводород был получен в виде бесцветных, блестящих, игольчатых кристаллов со следующими свойствами: т. пл. $75-75,3^\circ$; $d_4^{80} = 0,7819$; $n_D^{80} = 1,4344$.

Найдено $MR = 168,99$. $C_{36}H_{74}$. Вычислено $MR = 168,45$.

Эти свойства близко соответствуют свойствам нормального гексатриаконтана, описанного в литературе (?).

Нитрование гексатриаконтана проводилось в тех же условиях, как описанное выше нитрование октадекана; только температуру нагрева пришлось несколько повысить (до $135-140^\circ$) ввиду несколько большей устойчивости данного парафина к разбавленной азотной кислоте.

После отделения водного слоя продукт реакции промывался водой и обрабатывался спиртовым раствором алкоголята натрия при нагревании до полного растворения. Для выделения не вошедшего в реакцию углеводорода к раствору прибавлялась водная 10% щелочь, и полученная полутвердая масса несколько раз извлекалась эфиром. Было получено три слоя, исследованных отдельно.

1. Верхний, эфирный слой. После удаления растворителя в остатке было получено твердое вещество, которое было несколько раз перекристаллизовано из спирта, при анализе показало состав $C_{36}H_{73}NO_2$ и обладало следующими свойствами: т. пл. 54° ; $d_4^{70} = 0,8393$; $n_D^{70} = 1,4436$.

Найдено $MR = 174,5$. $C_{36}H_{73}NO_2$. Вычислено $MR = 174,08$.

Псевдонитроловая реакция этого нитросоединения положительна. Очевидно, нами получен вторичный нитрогексатриаконтан с β -положением нитрогруппы, как это будет ясно из последующего. Выделение его в свободном виде из водно-спиртового щелочного раствора объясняется, надо думать, гидролизом его соли, что наблюдалось нами также в некоторых других аналогичных случаях. Выход этого нитросоединения не превышал $1/5$ от всех выделенных продуктов нитрования гексатриаконтана.

2. Средний слой. Этот парафинообразный слой, после перекристаллизации из спирта, оказался чистым гексатриаконтаном (анализ). Об этом свидетельствует его температура плавления ($74,5-75^\circ$), а также коэффициент рефракции ($n_D^{78} = 1,4368$).

3. Нижний слой. Водно-спиртовой щелочной слой был насыщен углекислотой при охлаждении. Выделилось вазелинообразное вещество, легко извлекавшееся эфиром. После удаления растворителя было получено светложелтое вещество, легко растворимое в большинстве органических растворителей (эфир, спирт, бензол, ацетон и др.). Анализ показал, что это вещество имеет состав $C_{36}H_{72}(NO_2)_2$, т. е. представляет собой динитросоединение гексатриаконтана со следующими свойствами: т. пл. $40-42^\circ$; $d_4^{70} = 0,8881$; $n_D^{70} = 1,4496$.

Найдено $MR = 180,15$. $C_{36}H_{72}(NO_2)_2$. Вычислено $MR = 180,75$.

Найден молекулярный вес (по Рау): 597,2, 601,9. $C_{36}H_{72}(NO_2)_2$. Вычислено 593.

Вещество дает положительную реакцию на псевдонитрол и, следовательно, является вторичным нитросоединением. Оно составляет примерно $2/3$ продуктов нитрования гексатриаконтана, являясь, таким образом, главным продуктом этой реакции.

β, β' -Гексатриаконтандион и его окисление. С целью определения структуры динитрогексатриаконтана щелочной раствор этого динитросоединения был окислен на холоду 1,5% хамелеоном, аналогично тому, как это описано выше для окисления нитрооктадекана. Единственным продуктом этой реакции на этот раз оказался дикетон, β, β' -гексатриаконтандион состава $C_{36}H_{70}O_2$ (анализ). Этот дикетон представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. $69,5-70^\circ$. Его образование при окислении щелочного раство-

ра динитрогексатриаконтана хамелеоном свидетельствует, что обе нитрогруппы в исходном динитросоединении имеют вторичный характер.

Для уточнения вопроса о местоположении карбонильных групп в дикетоне мы подвергли его окислению хромовой кислотой в среде ледяной уксусной кислоты при нагревании. После окончания реакции уксусная кислота была отогнана с водоструйным насосом, остаток же разбавлен водой, подкислен соляной кислотой, кислый же продукт реакции извлечен эфиром. После отгонки растворителя было получено бесцветное, неясно кристаллическое вещество, плавившееся после перекристаллизации из водного метилового спирта при 58,5—60°. Элементарный анализ показал, что состав полученного вещества отвечает формуле $C_{34}H_{66}O_4$, т. е. что в результате окисления дикетона $C_{36}H_{70}O_2$ нами получена с отгоранием двух конечных метильных групп двухосновная кислота состава $C_{32}H_{64}(CO_2H)_2$. Отсюда неизбежно следует, что как в дикетоне $C_{36}H_{70}O_2$ обе его карбонильные группы, так и в исходном динитрогексатриаконтане обе нитрогруппы занимают β, β' -положение.

Выводы

1. Изучено нитрующее действие азотной кислоты удельного веса 1,075 на нормальные октадекан и гексатриаконтан при нагревании.
2. Показано, что октадекан, подобно своим изученным низшим гомологам (гексан — октан), при нитровании в указанных условиях в основном превращается в β -моонитросоединение, т. е. β -нитрооктадекан.
3. Показано, что в аналогичных условиях гексатриаконтан в качестве главного продукта реакции дает β, β' -динитрогексатриаконтан.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
19 XI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. И. Коновалов, ЖРХО, 25, 472 (1893). ² С. С. Наметкин и С. С. Нифонтова, Изв. АН СССР, ОХН, № 1 (1936). ³ F. Krafft u. Weilandt, Ber., 29, 1323 (1896). ⁴ Ch. Grundman, Die Chemie, 56, 159 (1943). ⁵ С. С. Наметкин и Е. И. Позднякова, ЖРХО, 45, 1419 (1913). ⁶ L. Ruzicka, Helv. Acta, 11, 670 (1928). ⁷ P. A. Lovene and C. J. West, Journ. Biol. Chem., 20, 531 (1915); F. Krafft, Ber., 40, 4783 (1907).