

Академик С. С. НАМЕТКИН и К. С. ЗАБРОДИНА

О КИСЛЫХ ПРОДУКТАХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗООКТАНА С АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

Исследованные нами кислые продукты взаимодействия изооктана (2,2,4-триметилпентана) с азотной кислотой представляют собой смесь одноосновных и двухосновных кислот жирного ряда. Для их разделения кислотный слой от обработки изооктана разбавленной азотной кислотой (уд. веса 1,075) в запаянных трубках, по М. И. Коновалову⁽¹⁾, был подвергнут перегонке с водяным паром. Когда кислотность отдельных проб дистиллата стала незначительной, перегонка с паром была прекращена. Весь дистиллат был нейтрализован двууглекислым натрием до слабо щелочной реакции и вновь подвергнут перегонке с паром для отделения легких нейтральных продуктов, растворенных в кислотном слое; таковыми оказались ацетон и нитрометан (+), после отгонки которых нейтрализованный дистиллат был выпарен до небольшого объема, подкислен серной кислотой до реакции на тропеолиновую бумажку и вновь подвергнут перегонке с водяным паром. При этом достигалось первое грубое разделение одноосновных жирных кислот на простейшие (от C_1 до C_4), легко растворимые в воде, и более высокомолекулярные, начиная с C_5 , трудно растворимые в воде.

Дальнейшая идентификация кислот достигалась следующими методами:

1. Микрохимическая характеристика солей.
2. Получение *n*-фенилфенациловых эфиров отдельных кислот или их несложных смесей и характеристика этих эфиров.
3. Физико-химическая характеристика отдельных кислот (температура кипения, температура плавления) после тщательной их фракционировки.
4. Определение молекулярного веса отдельных кислот путем их титрования и в некоторых случаях их элементарный анализ.

Совокупность этих методов позволила точно установить состав смеси органических кислот, получаемых при взаимодействии изооктана с разбавленной азотной кислотой в указанных выше условиях.

Одноосновные кислоты от C_1 до C_4 . Часть последнего дистиллата, содержащего водный раствор низших жирных кислот, была нейтрализована гидратом окиси кальция и упарена на водяной бане досуха. Небольшая проба смеси твердых кальциевых солей (0,2 г) разделялась далее обработкой абсолютным этиловым спиртом (2 г) при нагревании на водяной бане и перемешивании. В нерастворимом осадке (а) должны остаться кальциевые соли кислот муравьиной, уксусной и частично пропионовой; в спиртовом растворе можно было ожидать кальциевых солей кислот масляной, изомасляной и частично пропионовой, которые после выпаривания спирта были получены в другом осадке (б).

Микрохимическое исследование осадка (а) показало, что он содержит только уксуснокислый кальций (получены характерные октаэдры натрий уранилацетата). Ни соли муравьиной кислоты (проба на муравьинокислый церий), ни соли пропионовой кислоты (проба на пропионовокислый барий) осадок (а) не содержал.

Микрохимическое исследование другого осадка (б) показало, что в нем содержится только изомасляная кислота (пробы на характерные медную и серебряную соли) и не содержится ни пропионовой, ни масляной кислот.

В полном согласии с результатами микрохимического исследования оказались свойства *n*-фенилфенациловых эфиров, полученных из той же смеси низших жирных кислот. Для получения этих эфиров другая часть того же водного дистиллата смеси данных кислот была нейтрализована едким натром и, по испарении воды, приготовлена сухая смесь натриевых солей этих кислот. К навеске 0,005 моля данных солей в 10 мл этилового спирта и такого количества воды, чтобы получился прозрачный раствор, было прибавлено 0,005 моля *n*-фенилфенацилбромид, и смесь нагрета в течение 1 часа на водяной бане. По охлаждении сосуда выпал осадок, который был перекристаллизован из 60% спирта. Были получены два *n*-фенилфенациловых эфира: один плавился при 109,5—110°; а другой при 84,5—86°, т. е. при температурах плавления *n*-фенилфенациловых эфиров уксусной и изомасляной кислот. Соответствующие смешанные пробы не дали депрессии температуры плавления.

Таким образом, как микрохимическое исследование солей, так и свойства *n*-фенилфенациловых эфиров приводят к выводу, что в кислотном слое от взаимодействия изооктана с разбавленной азотной кислотой содержатся только две низших кислоты жирного ряда: уксусная кислота и изомасляная кислота.

Одноосновные кислоты от C_5 до C_8 . Эти кислоты, из-за их трудной растворимости в воде, при перегонке с паром всей массы жирных кислот (см. выше) находились на поверхности дистиллата в виде маслянистого слоя; отделенные от водного раствора низших жирных кислот, они были присоединены к кислотам, выделенным при подкислении серной кислотой содового раствора, полученного при промывании продуктов нитрования изооктана раствором двууглекислого натрия (?). Получено 25,6 г смеси кислот, которая была высушена безводным сульфатом натрия и разогнана при обыкновенном давлении, сначала с небольшим дефлегматором Вигрё, а затем с колонкой в 16 теоретических тарелок. После второй перегонки при 730 мм четко наметились две основных фракции с т. кип. 162—164° и 181—183°.

Фракция 162—164° представляла собой бесцветное кристаллическое легкоплавкое вещество с характерным запахом триметилуксусной кислоты (т. пл. 34—34,5°). Определение молекулярного веса кислоты титрованием дало $M = 102,18$, теория же для $C_5H_{10}O_2$ требует $M = 102,13$.

4,442 мг вещества: 9 570 мг CO_2 ; 3,930 мг H_2O

4,830 мг вещества: 10 630 мг CO_2 ; 4 270 мг H_2O

Найдено %: С 58,76, 58,81; Н 9,90, 9,89

$C_5H_{10}O_2$. Вычислено %: С 58,79; Н 9,88

n-фенилфенациловый эфир, приготовленный из фракции, после перекристаллизации из 60% спирта плавился при 112—112,5°, приготовленный же из синтетической триметилуксусной кислоты плавился при 112,8—113°. Смешанная проба обоих препаратов эфира не показала депрессии температуры плавления.

Фракция 181—183° оказалась бесцветной жидкостью со слабым запахом и физическими свойствами, близкими к свойствам третично-бутилуксусной кислоты. Определение молекулярного веса кислоты титрованием дало $M = 116,17$, теория же для $C_6H_{12}O_2$ требует 116,16.

9,910 мг вещества: 22,530 мг CO_2 ; 9,310 мг H_2O

4,265 мг вещества: 9,695 мг CO_2 ; 4,020 мг H_2O

Найдено %: C 62,01; 62,01; H 10,52, 10,54

$C_6H_{12}O_2$. Вычислено %: C 62,02; H 10,42

Полученный из фракции *n*-фенилфенациловый эфир после перекристаллизации из водного спирта плавился при 91—91,5°, что соответствует литературным данным для *n*-фенилфенацилового эфира третично-бутилуксусной кислоты.

Были изучены также первые и промежуточные фракции от разгонки данной смеси кислот. Как оказалось, первые фракции, кроме триметилуксусной кислоты, содержали естественную примесь изомасляной кислоты, промежуточные же фракции представляли смесь триметилуксусной и третично-бутилуксусной кислот.

Таким образом, можно считать установленным, что в состав смеси высших одноосновных кислот от взаимодействия изооктана с разбавленной азотной кислотой входят лишь две кислоты: триметилуксусная и третично-бутилуксусная.

Двухосновные кислоты. После отгонки с водяным паром нейтральных продуктов и летучих кислот от кислотного слоя после нитрования изооктана остаток кислотного слоя был выпарен на водяной бане до небольшого объема. По охлаждении упаренного раствора выпали белые кристаллы (5,5 г), которые после перекристаллизации из 30% этилового спирта плавались при 140,5—141°. Судя по температуре плавления, это вещество представляло собой α, α -диметилантарную кислоту, что и было подтверждено его элементарным анализом и определением его молекулярного веса титрованием едким натром (найден $M = 146,09$; для $C_6H_{10}O_4$ вычислено $M = 146,14$).

2,927 мг вещества: 5,291 мг CO_2 ; 1,846 мг H_2O

Найдено %: C 49,33; H 7,06

$C_6H_{10}O_4$. Вычислено %: C 49,29; H 6,90

n-фенилфенициловый эфир, полученный из кислоты, плавился при 149—149,4°.

После вторичного выпаривания маточного раствора было получено еще 1,8 г α, α -диметилантарной кислоты, по отделении которой из последнего маточника после испарения растворителя выделилось 0,1 г смеси α, α -диметилантарной и щавелевой кислот. Последняя была обнаружена лишь микрохимическим методом, а именно, в виде характерной стронциевой соли («конверты», ромбы и пирамиды). Таким образом, в состав смеси двухосновных кислот, образовавшихся при взаимодействии изооктана с азотной кислотой, входят α, α -диметилантарная кислота и следы щавелевой кислоты.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
28 IX 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. И. Коновалов, Нитрующее действие азотной кислоты на углеводороды предельного характера, М., 1893. ² С. С. Наметкин и К. С. Забродина, ДАН, 75, № 3 (1950).