

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

## О НЕЙТРАЛЬНЫХ ПРОДУКТАХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗООКТАНА С РАЗБАВЛЕННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

Несмотря на промышленное получение и широкое применение изооктана (2, 2, 4-триметилпентана), химические свойства этого изопарафина с четвертичным углеродным атомом до сих пор остаются почти не изученными. По существу, о них можно судить лишь по аналогии со свойствами двух углеводородов подобного же строения, исследованию которых положил начало еще В. В. Марковников (<sup>1</sup>), а именно, триметилэтилметана и триметилпропилметана, а также на основе некоторых новейших работ по термическому распаду (крекингу) изооктана (<sup>2</sup>).

Между тем, изучение химических свойств и превращений изооктана представляет несомненный интерес, особенно в отношении его к таким реагентам, взаимодействие с которыми должно привести к глубокому распаду этого изопарафина. В каких направлениях пойдет этот распад, каковы его предшествующие стадии и какова взаимосвязь между различными направлениями реакции?

На примере взаимосвязи реакций нитрования и окисления эти вопросы хорошо изучены (<sup>3</sup>) для ароматических углеводородов с жирными боковыми цепями и для нафтонов моноциклических и бициклических, но мало исследованы вообще для парафинов, особенно же для изопарафинов, содержащих четвертичный углеродный атом. Мы и поставили себе задачей проследить эту взаимосвязь на примере изооктана.

Изооктан, взятый в основной серии опытов в количестве 315 г, имел следующие свойства: т. кип. 99,4—99,5° при 767 мм;  $d_4^{20} = 0,6918$ ;  $n_D^{20} = 1,3916$ ;  $MR_D = 39,28$ ; для  $C_8H_{18}$  вычислено  $MR_D = 39,14$ .

Нитрование изооктана проводилось в запаянных трубках, по М. И. Коновалову. В каждую трубку брали 5 г углеводорода и 35 мл азотной кислоты уд. веса 1,075. Нагревание трубок длилось 20 час. при 143—147° с перерывом через каждые 5 час. для выпуска газов. Давление при вскрытии трубок было довольно сильное. После отделения от нижнего кислотного слоя верхний маслянистый слой был промыт раствором бикарбоната натрия. Ниже дается краткое описание нейтральных продуктов реакции, разделение которых производилось путем разгонки их с небольшим дефлегматором сначала при обыкновенном давлении (до 110°), затем при 36 мм до 95°. Более тщательная разгонка легких продуктов производилась с колонкой в 16 теоретических тарелок (А). Все, что кипело выше 95° при 36 мм, вместе с остатками от перегонки с колонкой было подвергнуто при нагревании обработке щелочью для разделения нитросоединений изооктана.

А. Изооктан  $(CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$ . Главным по весу продуктом фракционирования нейтральных продуктов с колонкой, естественно, оказался не вошедший в реакцию исходный изооктан (138 г) со свой-

ствами, которые почти не отличались от свойств исходного изооктана. Несколько повышенный удельный вес изооктана, не вошедшего в реакцию ( $d_4^{20} = 0,6936$ ), зависел от небольшой примеси, каковой оказался нитрометан.

Нитрометан  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ . Ввиду близости температур кипения нитрометана (100,8—100,9° при 760 мм) и изооктана разделить их не удалось; мы ограничились качественными реакциями на нитрометан, а именно: 1) реакцией на алкилнитроловую кислоту со щелочным экстрактом фракций 97—103°; 2) реакцией Манцева (4) с водно-аммиачным экстрактом тех же фракций: после прибавления к экстракту 0,01 г ванилина и нагревания смеси до кипения появлялось красное окрашивание, исчезающее при охлаждении.

2,2-диметилпентанон-4  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Этот кетон был выделен нами в количестве 1,7 г фракционировкой нейтральных продуктов реакции со следующими константами: т. кип. 125,5—126° при 759 мм;  $d_4^{20} = 0,8080$ ;  $n_D^{20} = 1,4032$ ;  $MR_D = 34,48$ ; для  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$  вычислено  $MR_D = 34,54$ .

4,613 мг вещества: 12,451 мг  $\text{CO}_2$ ; 5,126 мг  $\text{H}_2\text{O}$

4,220 мг вещества: 11,396 мг  $\text{CO}_2$ ; 4,700 мг  $\text{H}_2\text{O}$

Найдено %: C 73,61, 73,65; H 12,43, 12,46

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ . Вычислено %: C 73,63; H 12,36

Константы кетона, равно как и температура плавления семикарбазона (176°) хорошо совпадают с литературными данными (5). Как будет показано ниже, образование этого кетона при данной реакции тесно связано с образованием нитрометана.

2,2,4-триметилпентанон-3  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Образование этого кетона следует рассматривать как результат распада промежуточно образующегося вторичного изонитроизооктана. Кетон был получен в количестве 5 г с такими свойствами: т. кип. 133,5—135° при 759 мм;  $d_4^{20} = 0,8075$ ;  $n_D^{20} = 1,4060$ ;  $MR_D = 38,98$ ; для  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$  вычислено  $MR_D = 39,16$ .

3,290 мг вещества: 9,040 мг  $\text{CO}_2$ ; 3,700 мг  $\text{H}_2\text{O}$

4,910 мг вещества: 13,500 мг  $\text{CO}_2$ ; 5,450 мг  $\text{H}_2\text{O}$

Найдено %: C 74,94, 74,99; H 12,58, 12,48

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ . Вычислено %: C 74,94, H 12,58

Эти свойства, равно как состав семикарбазона этого кетона (анализ), а также его свойства (т. пл. 132°) хорошо совпадают с литературными данными (6).

Ацетон  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Небольшое количество этого простейшего кетона было обнаружено в первых погонах водно-кислотного слоя от нитрования изооктана. Семикарбазон его плавился при 188,3—188,8° и не давал депрессии температуры плавления с семикарбазоном чистого ацетона.

Б. После обработки крепкой водной щелочью остатков от отгонки легких нейтральных продуктов взаимодействия изооктана с азотной кислотой были получены: водно-щелочной раствор, в который должен был перейти вторичный нитроизооктан, и нерастворимое в щелочи масло, в основном, третичный нитроизооктан. Оба эти нитроизооктана были выделены в чистом виде.

Вторичный нитроизооктан  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Был выделен в количестве 2,4 г в виде тяжелого, слегка желтоватого масла насыщением его щелочного раствора углекислотой при охлаждении. После перегонки в вакууме физические свойства вторичного нитроизооктана оказались следующие: т. кип. 69—71° при 5 мм;

$d_4^{20} = 0,9313$ ;  $n_D^{20} = 1,4388$ ;  $MR_D = 44,93$ ; для  $C_8H_{17}NO_2$  вычислено  $MR_D = 44,76$ .

5,016 мг вещества: 0,390 мл  $N_2$  ( $16^\circ$ , 742 мм)

4,822 мг вещества: 0,368 мл  $N_2$  ( $16^\circ$ , 742 мм)

3,209 мг вещества: 7,138 мг  $CO_2$ ; 3,060 мг  $H_2O$

4,328 мг вещества: 9,598 мг  $CO_2$ ; 4,142 мг  $H_2O$

Найдено %: N 8,97, 8,80; C 60,66, 60,48; H 10,70, 10,71  
 $C_8H_{17}NO_2$ . Вычислено %: N 8,80; C 60,32; H 10,77

Этот нитроизооктан дает характерную для вторичных нитросоединений реакцию на образование псевдонитрола. Его строение вытекает из структуры изооктана, содержащего только одну группу  $CH_2$ .

Третичный нитроизооктан  $(CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot C(NO_2)(CH_3)_2$ . Представляет собой главную часть нерастворимого в щелочи нейтрального масла, получаемого после отгонки легких нейтральных продуктов взаимодействия изооктана с азотной кислотой. После двух перегонки в вакууме это третичное нитросоединение было получено в виде бесцветного масла в количестве 60 г со следующими свойствами: т. кип.  $100,4^\circ$  при 34,5 мм;  $d_4^{20} = 0,9384$ ;  $n_D^{20} = 1,4360$ ;  $MR_D = 44,36$ ; для  $C_8H_{17}NO_2$  вычислено  $MR_D = 44,76$ .

4,703 мг вещества: 0,356 мл  $N_2$  ( $11^\circ$ , 737 мм)

5,185 мг вещества: 0,386 мл  $N_2$  ( $11^\circ$ , 737 мм)

4,375 мг вещества: 9,707 мг  $CO_2$ ; 4,183 мг  $H_2O$

3,485 мг вещества: 7,735 мг  $CO_2$ ; 3,380 мг  $H_2O$

Найдено %: N 8,82, 8,86; C 60,51, 60,53; H 10,70, 10,85  
 $C_8H_{17}NO_2$ . Вычислено %: N 8,80; C 60,32; H 10,77

Строение третичного нитроизооктана определяется структурой исходного изооктана, содержащего лишь один третичный водород.

Крайне интересно отношение третичного нитроизооктана к разбавленной азотной кислоте при длительном нагревании при  $143$ — $148^\circ$  в запаянной трубке. Как оказалось, в этих условиях данное нитросоединение частично распадается с образованием небольшого количества нитрометана (реакция Манцева) и отмеченного выше кетона, 2,2-диметилпентанона-4 (получен семикарбазон с т. пл.  $176^\circ$ ). Образование этого кетона обнаружено также при нагревании данного нитроизооктана с водой. Химизм этого оригинального превращения третичного нитроизооктана требует специального исследования.

Динитроизооктан  $(CH_3)_3C \cdot CH(NO_2) \cdot C(NO_2)(CH_3)_2$ . При фракционировке остатков от выделения третичного нитроизооктана было получено в количестве 5,1 г вышекипящее светложелтое масло, анализ которого показал, что оно является динитроизооктаном. Его константы оказались следующие: т. кип.  $124$ — $124,5^\circ$  при 21,5 мм;  $d_4^{20} = 1,1022$ ;  $n_D^{20} = 1,4526$ ;  $MR_D = 50,04$ ; для  $C_8H_{16}(NO_2)_2$  вычислено  $MR_D = 50,38$ .

6,763 мг вещества: 0,809 мл  $N_2$  ( $13^\circ$ , 738 мм)

5,515 мг вещества: 0,655 мл  $N_2$  ( $13^\circ$ , 738 мм)

5,185 мг вещества: 8,973 мг  $CO_2$ ; 3,680 мг  $H_2O$

3,810 мг вещества: 6,575 мг  $CO_2$ ; 2,750 мг  $H_2O$

Найдено %: N 13,86, 13,77; C 47,2, 47,07; H 7,94, 8,07  
 $C_8H_{16}(NO_2)_2$ . Вычислено %: N 13,73; C 47,02; H 7,90

Динитроизооктан почти не растворяется в водяной щелочи даже при подогревании. В спиртовой щелочи динитроизооктан растворяется уже на холоду с появлением желтой окраски и выпадением кристаллов, однако от прибавления воды к такому раствору выпадало маслянистое вещество. Очевидно, превращение в соль изонитросоединения происходит здесь на холоду лишь частично. Только после нагревания динитросоединения со спиртовой щелочью, когда окраска раствора становилась оранжево-красной и обильно выпадали кристаллы соли

изонитросоединения, по разбавлении водой не наблюдалось выпадения маслообразного вещества — динитросоединения.

Щелочной раствор соли динитросоединения дает характерную реакцию на псевдонитрол, а следовательно, одна из нитрогрупп имеет вторичный характер; вторая нитрогруппа, как это явствует из структуры изооктана, является, очевидно, третичной. Таким образом, строение динитроизооктана определяется как 2,2,4-триметил-3,4-динитропентан.

Московский государственный университет  
им М. В. Ломоносова

Поступило  
28 IX 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. В. Марковников, ЖРХО, **31**, 523 (1899); **33**, 1905 (1900). <sup>2</sup> V. Haensel, Ind. Eng. Chem., **39**, No. 7, 857 (1947). <sup>3</sup> М. И. Коновалов, Нитрующее действие азотной кислоты на углеводороды предельного характера, М., 1893; С. С. Наметкин, К вопросу о действии азотной кислоты на углеводороды предельного характера, М., 1911. <sup>4</sup> Ch. D. Manzoff, Chem. Zbt., **1**, 1704 (1914). <sup>5</sup> R. J. McCubbin and H. Adkins, Journ. Am. Chem. Soc., **52**, 2547 (1930); A. H. Homeyer, F. C. Whitmore and V. H. Wallingford, *ibid.*, **55**, 4209 (1933). <sup>6</sup> А. Е. Фаворский и Э. Фрицман, ЖРФХО, **44**, 1350 (1912); R. Locquin et L. Leers, C. R., **179**, 55 (1924).