

ХИМИЯ

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 ⁽¹⁾, а именно, триметилэтилметана и триметилпропилметана, а также на основе некоторых новейших работ по термическому распаду (кремингу) изооктана ⁽²⁾.

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 ⁽³⁾ для ароматических углеводородов с жирными боковыми цепями и для нафтенов 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 фракционировки 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 CH_3NO_2 . Ввиду близости температур кипения нитрометана ($100,8-100,9^\circ$ при 760 mm) и изооктана разделить их не удалось; мы ограничились качественными реакциями на нитрометан, а именно: 1) реакцией на алкилнитроловую кислоту со щелочным экстрактом фракций $97-103^\circ$; 2) реакцией Манцева (⁴) с водно-аммиачным экстрактом тех же фракций: после прибавления к экстракту $0,01 \text{ g}$ ванилина и нагревания смеси до кипения появлялось красное окрашивание, исчезавшее 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 $1,7 \text{ g}$ фракционировкой нейтральных продуктов реакции со следующими константами: т. кип. $125,5-126^\circ$ при 759 mm ; $d_4^{20} = 0,8080$; $n_D^{20} = 1,4032$; $MR_D = 34,48$; для $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ вычислено $MR_D = 34,54$.

4,613 мг вещества: 12,451 мг CO_2 ; 5,126 мг H_2O
4,220 мг вещества: 11,396 мг CO_2 ; 4,700 мг H_2O
Найдено %: С 73,61, 73,65; Н 12,43, 12,46
 $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$. Вычислено %: С 73,63; Н 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-тристомилпентанон-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 g с такими свойствами: т. кип. $133,5-135^\circ$ при 759 mm ; $d_4^{20} = 0,8075$; $n_D^{20} = 1,4060$; $MR_D = 38,98$; для $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ вычислено $MR_D = 39,16$.

3,290 мг вещества: 9,040 мг CO_2 ; 3,700 мг H_2O
4,910 мг вещества: 13,500 мг CO_2 ; 5,450 мг H_2O
Найдено %: С 74,94, 74,99; Н 12,58, 12,48
 $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$. Вычислено %: С 74,94, Н 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 $188,3-188,8^\circ$ 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 $2,4 \text{ g}$ 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. $69-71^\circ$ при 5 mm ;

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

5,016 мг вещества: 0,390 мл N_2 (16° , 742 мм)
 4,822 мг вещества: 0,368 мл N_2 (16° , 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 перегонок 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° , 737 мм)
 5,185 мг вещества: 0,386 мл N_2 (11° , 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°). 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 вышеписанное светло-желтое 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° , 738 мм)
 5,515 мг вещества: 0,655 мл N_2 (13° , 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 холода с появлением желтой окраски и выпаданием кристаллов, однако от прибавления воды к такому раствору выпадало маслянистое вещество. Очевидно, превращение в соль изонитросоединения происходит здесь на холода 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 яствует из структуры изооктана, является, очевидно, третичной. Таким образом, строение динитризооктана определяется как 2,2,4- trimetil-3,4-динитропентан.

Московский государственный университет
им М. В. Ломоносова

Поступило
28 IX 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ B. B. Марковников, ЖРХО, 31, 523 (1899); 33, 1905 (1900). ² V. Haen sel, Ind. Eng. Chem., 39, No. 7, 857 (1947). ³ M. 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. ⁴ Ch. D. Manzoff, Chem. Zbt., 1, 1704 (1914). ⁵ R. J. McCubbin and H. Adkins, Journ. Am. Chem. Soc., 52, 2547 (1930); A. H. Номеугер, F. C. Whitmore and V. H. Wallingford, ibid., 55, 4209 (1933). ⁶ А. Е. Фаворский и Э. Фрицман, ЖРФХО, 44, 1350 (1912); R. Locquin et L. Leers, C. R., 179, 55 (1924).