

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

К ВОПРОСУ О ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ РЕАКЦИЯМИ НИТРОВАНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРЕДЕЛЬНОГО ХАРАКТЕРА

Нами было показано (^{1, 2}), что при взаимодействии изооктана (2,2,4-триметилпентана) с разбавленной азотной кислотой, по М. И. Коновалову, в основном получают следующие продукты.

Нитросоединения: вторичный нитроизооктан, третичный нитроизооктан, вторично-третичный динитроизооктан и немного нитрометана.

Кетоны: ацетон, 2,2,4-триметилпентанон-3 и 2,2-диметилпентанон-4.

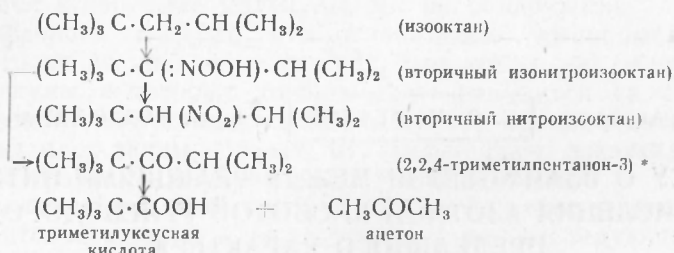
Кислоты: уксусная, изомасляная, триметилуксусная, третично-бутилуксусная, α, α -диметилянтарная и щавелевая.

Результаты этого исследования позволяют подойти к новым данным к вопросу о взаимосвязи между реакциями нитрования и окисления азотной кислотой углеводородов предельного характера и внести существенное пополнение в познание этого сложного процесса.

М. И. Коновалов, открывший нитрующее действие азотной кислоты на углеводороды предельного характера и широко изучивший эту реакцию на целом ряде углеводородов жирного и жирно-ароматического ряда, высказал положение, что азотная кислота сначала нитрует, а затем уже окисляет, иначе говоря, что нитросоединения являются начальными продуктами этой реакции (³).

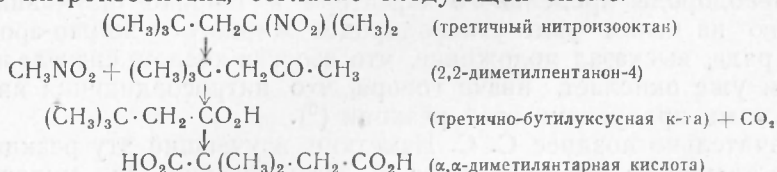
Значительно позднее С. С. Наметкин, изучавший эту реакцию преимущественно на нафтенах, внес в истолкование ее существенное изменение. Основываясь на том, что нитросоединения предельного характера, например нитроциклогексан, весьма устойчивы к азотной кислоте даже при кипячении и окисляются значительно медленнее соответствующих углеводородов предельного характера, например циклогексана, автор пришел к выводу, что промежуточными продуктами при окислении углеводородов предельного характера азотной кислотой являются не нитро-, а изонитросоединения, мало устойчивые в кислой среде; образуясь в качестве начальных продуктов при данной реакции, они либо тотчас же изомеризуются в соответствующие нитросоединения, либо разлагаются, по реакции Нефа, с образованием закиси азота и кетона (альдегида), последние же окисляются далее в карбоновые кислоты. Нахождение кетонов (альдегидов) и закиси азота в продуктах взаимодействия углеводородов предельного характера с азотной кислотой является важным свидетельством того, что изонитросоединения действительно являются начальными продуктами этой реакции, конечно, в тех случаях, когда действие азотной кислоты направляется на группы $>CH_2$ (или $-CH_3$), т. е. когда изонитросоединения действительно могли образоваться.

В случае изооктана это направление реакции, через промежуточное образование изонитроизооктана, приводит к образованию единственно возможного здесь вторичного нитроизооктана (2,2,4-триметил-3-нитропентана), соответствующего ему кетона, $C_8H_{16}O$, 2,2,4-триметилпентанона-3 и продуктов окисления этого кетона, триметилуксусной кислоты и ацетона. Последние четыре продукта были действительно обнаружены нами среди продуктов взаимодействия изооктана с азотной кислотой.



Иначе протекает реакция, если действие азотной кислоты направляется на третичный водород. В этом случае промежуточная стадия изонитросоединения невозможна и, минуя ее, здесь сразу образуется третичное нитросоединение. Спрашивается, может ли третичное нитро служить источником образования продуктов окисления исходного углеводорода? Совокупность данных о составе нейтральных и кислых продуктов взаимодействия изооктана с азотной кислотой позволяет дать положительный ответ на поставленный вопрос.

Действительно, как было показано нами ⁽¹⁾, третичный нитроизооктан $C_8H_{17}NO_2$ при нагревании с разбавленной азотной кислотой, а также с водой превращается с отщеплением элементов нитрометана CH_3NO_2 в кетон $C_7H_{14}O$, 2,2-диметилпентанон-4; дальнейшее окисление этого кетона должно привести к образованию третично-бутилуксусной кислоты, а далее к α, α -диметилантарной кислоте, что и было обнаружено нами при исследовании кислых продуктов окисления третичного нитроизооктана, согласно следующей схеме:



Выводы. Таким образом, на сложном примере изооктана нам удалось не только подтвердить взаимосвязь между реакциями нитрования и окисления разбавленной азотной кислотой, согласно старой схеме через изонитросоединение, но и найти новую форму этой взаимосвязи, согласно новой схеме через третичное нитросоединение $C_8H_{17}NO_2$ (третичный нитроизооктан) и кетон $C_7H_{14}O$, 2,2-диметилпентанон-4, с переходом к нормальным продуктам окисления этого кетона.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
28 IX 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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

* Образование изомасляной кислоты происходит, повидимому, также из 2,2,4-триметилпентанона-3.