

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

## О НЕКОТОРЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ 2,2,4-ТРИМЕТИЛ-4-НИТРОПЕНТАНА

Как нами было показано ранее <sup>(1)</sup>, при нитровании изооктана азотной кислотой уд. веса 1,075 в запаянных трубках при 143—147° главной составной частью продукта реакции является 2,2,4-триметил-4-нитропентан (третичный нитроизооктан), имеющий следующие константы: т. кип. 100,4° при 34,5° мм;  $d_4^{20} = 0,9384$ ;  $n_D^{20} = 1,4360$ .

Помимо 2,2,4-триметил-4-нитропентана, в продукте нитрования изооктана было установлено присутствие 2,2,4-триметил-3-нитропентана, 2,2,4-триметил-3,4-динитропентана, нитрометана, 2,2,4-триметилпентанона-3, 2,2-диметилпентанона-4, ацетона и ряда кислот <sup>(2)</sup>.

С целью выяснения путей образования нитрометана и 2,2-диметилпентанона-4, которые, как мы предполагали, могли одновременно образоваться при разложении третичного нитроизооктана, нами были поставлены опыты нагревания третичного нитроизооктана с разбавленной азотной кислотой, а также с водой под давлением.

В результате этих опытов было установлено, что третичный нитроизооктан не является устойчивым в условиях реакции М. И. Коновалова, а постепенно разлагается с образованием нитрометана и 2,2-диметилпентанона-4, а последний подвергается далее окислению, что должно вызывать значительное уменьшение выхода указанного нитросоединения при продолжительном пребывании его в сфере реакции.

Образование 2,2-диметилпентанона-4 наблюдалось также при нагревании третичного нитроизооктана с водой под давлением при температурах 143—240°.

Таким образом была установлена взаимосвязь между реакциями нитрования и окисления изопарафинов и показано, что в процессе их нитрования третичные алифатические нитросоединения могут являться оромежуточными продуктами при переходе к продуктам окисления.

В настоящей статье приводятся также свойства некоторых не описанных ранее производных 2,2,4-триметилпентана.

### Экспериментальная часть

Действие разбавленной азотной кислоты на третичный нитроизооктан. Третичный нитроизооктан был подвергнут нагреванию в запаянных трубках с азотной кислотой уд. веса 1,075. В три трубки было помещено по 3 г нитросоединения и 15,2 мл азотной кислоты. Нагревание производилось при 143—148°; оно продолжалось 20 час. с тремя перерывами для выпуска газов. Давление при вскрытии трубок значительное.

В результате реакции вес верхнего слоя уменьшался до 5,4 г (в трех трубках).

С целью установления в продукте реакции присутствия нитрометана и 2,2-диметилпентанона-4, верхний слой после промывания его раствором бикарбоната натрия был подвергнут перегонке при нормальном давлении. В первой фракции (0,1 г), кипевшей до 110°, было установлено присутствие нитрометана по характерной для первичных нитросоединений реакции на образование алкилнитроловой кислоты и качественной реакции на нитрометан, предложенной Манцевым (3).

Последующая фракция (0,25 г), кипящая в интервале 110—180°, содержала 2,2-диметилпентанон-4, что было установлено получением семикарбазона с т. пл. 173,5—175,5°; по литературным данным, семикарбазон 2,2-диметилпентанона-4 имеет т. пл. 176° (4). Смешанная проба исследуемого семикарбазона с семикарбазоном 2,2-диметилпентанона-4 не дала депрессии температуры плавления.

При исследовании образовавшихся кислот было установлено присутствие 1,3 г смеси одноосновных кислот и 0,27 г  $\alpha,\alpha$ -диметилянтарной кислоты, которая имела т. пл. 140,5—141,5° и не давала депрессии при определении температуры плавления смешанной пробы с чистой  $\alpha,\alpha$ -диметилянтарной кислотой.

Разложение третичного нитроизооктана при нагревании с водой под давлением. 3,45 г третичного нитроизооктана нагревались с 14 мл воды в запаянной ампуле при 143—148° в течение 40 час. с перерывом для выпуска газов через 25 час. Давление при вскрытиях ампулы значительное.

В результате нагревания с водой верхний слой окрасился в зеленовато-желтый цвет: он весил 3,13 г и имел  $d_4^{20} = 0,8990$  и  $n_D^{20} = 1,4316$ . При разгонке верхнего слоя при нормальном давлении была выделена фракция (0,18 г), кипевшая в пределах 110—130°, из которой был получен семикарбазон с т. пл. 173,5—174,5°, не давший депрессии температуры плавления с семикарбазоном 2,2-диметилпентанона-4.

Найдено %: N 24,42, 24,48  
C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>. Вычислено %: N 24,54

Таким образом было установлено, что третичный нитроизооктан при нагревании с водой под давлением подвергается медленно разложению, образуя 2,2-диметилпентанон-4.

Дальнейшее изучение разложения третичного нитроизооктана показало, что при более высокой температуре выход 2,2-диметилпентанона-4 увеличивается.

2 г третичного нитроизооктана нагревались с 8 мл воды в запаянной трубке при 230—240° в течение 8 час. Давление при вскрытии трубки значительное.

В результате нагревания верхний маслянистый слой окрасился в бурый цвет. К верхнему слою, весившему 1,26 г, был прилит раствор 1 г уксуснокислого семикарбазида в метиловом спирте. После стояния реакционной смеси в течение нескольких дней при комнатной температуре и удаления растворителя к остатку было добавлено 2 мл воды. Выпавший семикарбазон в количестве 0,12 г после перекристаллизации из этилового спирта имел т. пл. 172—172,5°; смешанная проба его с семикарбазоном 2,2-диметилпентанона-4 не дала депрессии температуры плавления.

2,2,4-триметил-4-нитропентан (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C·CH<sub>2</sub>C(NO)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Получен по методу Пилоти и Руффа (5). К раствору 3 г 2,2,4-триметил-4-нитропентана в 30 мл серного эфира была прибавлена амальгама алюминия, приготовленная из 6 г алюминия, а затем постепенно прибавлено 3 мл воды. Эфирный слой вместе с суспензированным в нем гидратом окиси алюминия был слит с непрореагировавшей амальгамы алюминия, обработан избытком разбавленной серной кислоты, после-

чего эфир был отогнан. Кислый раствор полученного производного гидроксилamina профильтрован для отделения от непрореагировавшего масла, которое осталось на фильтре. После прибавления раствора двуххромовокислого калия в таком количестве, что жидкость приобрела заметный желтый оттенок, через раствор пропускался водяной пар; с паром отогналось 0,3 г нитрозосоединения, представлявшего собой ярко синюю легко летучую жидкость.

После стояния в течение нескольких дней при комнатной температуре выпали белые кристаллы, которые после отделения от жидкости и высушивания плавилсь при 50,5—52° в ярко синюю жидкость.

Найдено %: С 67,26; Н 11,84  
C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>ON. Вычислено %: С 67,09; Н 11,97

2,2,4-триметил-4-аминопентан (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C·CH<sub>2</sub>C(NH<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Этот амин был получен из 2,2,4-триметил-4-нитропентана двумя способами: 1) гидрированием над катализатором Реня при комнатной температуре и 2) действием олова и соляной кислоты. Выходы амина в том и другом случае были невысоки.

Очищенный перегонкой над окисью бария амин имел следующие константы: т. кип. 139,5—140° при 757 мм;  $d_4^{20} = 0,7733$ ;  $n_D^{20} = 1,4245$ ;  $MR_D = 42,38$ ; для C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>NH<sub>2</sub> вычислено  $MR_D = 42,57$ .

Найдено %: С 74,92, 74,74; Н 14,97, 14,90  
C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>N. Вычислено %: С 74,34; Н 14,82

Пикрат 2,2,4-триметил-4-аминопентана C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>NH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH. Получен смешением эквимолекулярных количеств 2,2,4-триметил-4-аминопентана и пикриновой кислоты, растворенных в этиловом спирте.

После перекристаллизации из этилового спирта — золотистые кристаллы с т. пл. 180,5—181,5°.

Найдено %: N 15,57, 15,61  
C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Вычислено %: N 15,64

Адипинат 2,2,4-триметил-4-аминопентана C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>NH<sub>2</sub>HO<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>H·NH<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>. Получен смешением водно-спиртовых растворов эквимолекулярных количеств амина и адипиновой кислоты. Очистка производилась растворением в разбавленном этиловом спирте и высаживанием серным эфиром. Бесцветные кристаллы с т. пл. 178—179° (с разложением); очень легко растворяется в воде, 96% в этиловом спирте и почти не растворяется в серном эфире.

Найдено %: N 6,65, 6,67  
C<sub>22</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено %: N 6,92

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
20 VII 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. С. Наметкин и К. С. Забродина, ДАН, 75, 395 (1950). <sup>2</sup> С. С. Наметкин и К. С. Забродина, ДАН, 75, 543 (1950). <sup>3</sup> Ch. D. Manzoff, Chem. Zbl., 1, 1704 (1914). <sup>4</sup> R. J. McCubbin and H. Adkins, Journ. Am. Chem. Soc., 52, 2547 (1930). <sup>5</sup> O. Piloty u. O. Ruff, Ber., 31, 457 (1898).