

К. И. ИВАНОВ и В. К. САВИНОВА

**ПЕРЕКИСЬ ДЕКАГИДРОНАФТАЛИНА**

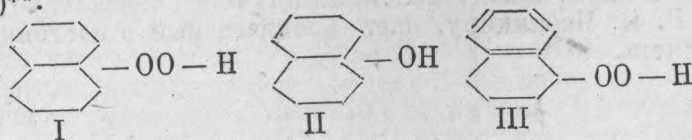
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 21 VIII 1944)

Окисление декагидронафталина (декалина) в жидкой фазе молекулярным кислородом начинается и идет с заметной скоростью, в отличие от тетралина при значительно более высокой температуре, что затрудняет возможность проследить промежуточные реакции процесса и выделить образующуюся перекись.

С целью замены термического активирования процесса иной формой активации декалин был подвергнут нами воздействию кислорода при облучении ультрафиолетовым светом (метод, впервые примененный нами ранее при получении перекиси изопропилового эфира). Таким образом оказалось возможным начать процесс окисления при относительно низкой температуре и, задержав его на стадии образования перекиси, изолировать последнюю в чистом виде и подробно исследовать\*.

Перекись декалина обладает формулой  $C_{10}H_{18}O_2$ . Она представляет собой твердое тело, кристаллизующееся в виде тонких длинных игл (из петролейного эфира) с температурой плавления  $96,5^\circ$ . Перекись хорошо растворяется в этиловом эфире, бензоле,  $CCl_4$ , метиловом и этиловом спиртах, ацетоне, несколько хуже в охлажденном петролейном эфире и нерастворима в воде; в пламени горелки сгорает спокойно, без взрыва. Она лишь медленно выделяет иод из раствора  $HJ$ , не восстанавливается полностью при нагревании с водным раствором сульфита натрия, реагирует с концентрированным раствором  $NaOH$  (водно-спиртовым) только при повышенной температуре, образуя натровую соль, и не конденсируется количественно с  $HCHO$  (с образованием оксиметил-перекиси). Перекись декалина устойчива в условиях хранения при обычной температуре — образец, простоявший в лаборатории в течение 2 лет, почти не изменил своих констант (в том числе содержания активного кислорода).

Исследование строения и свойств перекиси декалина показывает принадлежность ее к классу гидроперекисей с перекисной группой, присоединенной к третичному углероду в молекуле декалина ( $\gamma$ -положение) (I)\*\*.



\* Перекись декалина была, впервые выделена и исследована нами в 1940 г., после чего работа была прервана. Определение строения перекиси заканчивалось в 1944 г.

\*\* То обстоятельство, что небольшое количество перекиси с близкими константами было найдено в нашей лаборатории (С. Крейн и А. Михельсон) среди продуктов непродолжительного окисления декалина кислородом под давлением при  $120^\circ$  (без облучения) показывает, что действие ультрафиолетового света не меняет направления окисления декалина по сравнению с процессом, идущим под влиянием только тепловой активации.

Доказательствами такой структуры служат:

1. Образование в качестве продукта восстановления перекиси  $\alpha$ -окси-декалина с температурой плавления  $54,7^\circ$  (транс-форма) (II), идентифицированного в виде характерного только для третичного транс-декалола кристаллического хромовокислого эфира ( $\alpha$  и  $\beta$ -декалолы как вторичные спиртолы не дают с  $\text{CrO}_3$  продуктов присоединения, а окисляются им в соответствующие кетоны; цис- $\gamma$ -декалол образует с  $\text{CrO}_3$  жидкий эфир).

2. Способность перекиси образовывать соли с гидроокисями щелочных металлов.

Соединение, имеющее приведенную выше структуру (I), может существовать в двух стереоизомерных формах. Перекись с описанными свойствами была получена нами при фотоокислении как очищенной от посторонних примесей смеси обоих изомеров декалина, так и чистого транс-декалина\* (т. кип.  $95-95,5^\circ$  при 50 мм Hg,  $d_4^{20}$  0,869,  $n_D^{20}$  1,4697).

Последнее обстоятельство вместе с тем фактом, что восстановление перекиси, притом различными методами, дало во всех случаях только транс- $\gamma$ -декалол с почти теоретическим выходом, приводит к выводу, что полученная гидроперекись декалина является транс-изомером.

Заслуживает внимания отмеченная выше относительно высокая термическая устойчивость, а также химическая инертность гидроперекиси декалина, отличающие ее от известных гидроперекисей с иным строением углеводородного радикала. Эта инертность, проявляющаяся, помимо прочего, в отсутствии способности быстро и количественно образовывать щелочную соль, препятствует выделению перекиси декалина из окисленного углеводорода экстракцией водным раствором NaOH, что удается в случае перекиси тетралина (III) (1). Свойства эти определяются структурой вновь полученной перекиси, в частности:

а) отсутствием в молекуле ее ароматических ядер и активных двойных связей, близость которых к гидроперекисной группе сообщает, помимо прочего, последней повышенную реакционную способность;

б) обусловленной стерическими причинами большей устойчивостью транс-декалина и его производных по сравнению с соответствующими цис-соединениями.

Получение перекиси декалина. Технический декалин после многократной фракционировки, удалившей основную часть примесей, обрабатывался 3—4 объемами 95% серной кислоты (в несколько приемов до прекращения потемнения кислотного слоя), 10% силикагеля, промывался 5% раствором NaOH, водой, сушился  $\text{CaCl}_2$  и перегонялся над натрием. Очищенный таким образом продукт представлял собой смесь цис- ( $n_D^{20}$  1,4806 (2)) и транс- ( $n_D^{20}$  1,4695 (2)) декалинов с преобладанием последнего; так например, один из характерных образцов кипел при  $184-187^\circ/741$  мм Hg и имел  $n_D^{20}$  1,4708 и  $d_4^{20}$  0,873.

Очищенный декалин (200 г) окислялся в кварцевой колбе с обратным холодильником барботированием кислородом со скоростью 5 мл в мин. при освещении ультрафиолетовым светом (область больших длин волн) 200 часов при  $70^\circ\text{C}$ . После отгонки от продукта реакции непрореагировавшего декалина (в кварцевой аппаратуре при 1—2 мм Hg, на водяной бане, в токе сухого азота) оставалась

\* Идентичность полученных в обоих случаях препаратов перекиси подтверждена, помимо совпадения физико-химических констант, отсутствием депрессии температуры плавления смешанной пробы и тождеством оптических постоянных (показатели преломления, угол оптических осей).

прозрачная, чуть желтоватая жидкость, из которой при стоянии, быстрее при охлаждении, выпадают кристаллы перекиси\*. После отсасывания полученной белой кристаллической массы на шоттовском фильтре и трехкратной перекристаллизации из петролейного эфира перекись декалина получается в виде длинных игольчатых кристаллов, относящихся к моноклинной сингонии, призматическому виду симметрии\*\*, выход 1—1,5%.

Показатели преломления кристаллов перекиси декалина, измеренные иммерсионным методом:  $N_g = 1,570$ ;  $N_m \approx N_p = 1,550$  (Na); угол оптических осей  $2V = +12^\circ$ ; угол погасания  $20^\circ$ .

Т. пл. чистой перекиси декалина  $96,5^\circ$ , т. кип.  $103^\circ \text{C}$  при 1,2 мм Hg; уд. вес  $d_4 = 1,15$  (тв.).

I 0,2410 г вещ.: 0,6268 г  $\text{CO}_2$ ; 0,2314 г  $\text{H}_2\text{O}$ .  
II 0,2206 г вещ.: 0,5709 г  $\text{CO}_2$ ; 0,2114 г  $\text{H}_2\text{O}$ .  
Найдено %: C 70,98; 70,58; H 10,74; 10,72.  
 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$  Вычислено %: C 70,59; H 10,59.  
0,0896 г вещ.: 17,44 г бензола,  $\Delta t$   $0,160^\circ$ .  
Найден  $M$  163,7.  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Вычислен  $M$  170,0.

Содержание активного кислорода, определенное станнометрическим методом\*\*\* отвечает расходу 19,55 мл 0,1N раствора  $\text{FeCl}_3$  на миллимоль перекиси; для  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{—OO—H}$  вычислено 20,00 мл 0,1N раствора  $\text{FeCl}_3$  на миллимоль.

Перекись дает качественные реакции на активный кислород (выделение иода из раствора  $\text{HI}$ , окрашивание титановой кислоты) и после обработки ее формальдегидом в бензольном растворе и испарения растворителя осветляет щелочной раствор метиленовой сини.

Восстановление перекиси декалина иодистым водородом. 4 г перекиси растворялись в 30 мл ледяной уксусной кислоты; к раствору, разбавленному водой до появления исчезающей мути, добавлено 15 г  $\text{KI}$ . После двух суток стояния выделившийся иод удалялся нормальным раствором тиосульфата, раствор нейтрализовался содой и подвергался перегонке с водяным паром. Кристаллы декалола отделялись от водного дистиллата и сушились между листами фильтровальной бумаги, затем в эксикаторе над  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (выход 3 г). После перекристаллизации из петролейного эфира декалол имел т. пл.  $54,0^\circ$ , а после последующей возгонки —  $54,7^\circ$  (не менялась после повторной сублимации) и представлял собой чрезвычайно тонкие, легко возгоняющиеся листочки с сильным мятным запахом (не дает реакции на перекисный кислород).

0,1912 г вещ.: 0,5456 г  $\text{CO}_2$ ; 0,2140 г  $\text{H}_2\text{O}$ .  
Найдено %: C 77,82; H 12,52.  
 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ . Вычислено %: C 77,85; H 11,77.  
0,0908 г вещ.: 17,65 г бензола;  $\Delta t$   $0,172$ .  
Найден  $M$  152,0.  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ . Вычислен  $M$  154,0.

Восстановление перекиси декалина цинковой пылью. К 0,47 г перекиси, растворенной в 8 мл ледяной уксусной кислоты, постепенно добавлено 8 мл воды. Смесь после прибавления 0,6 г цинковой пыли кипятилась 1 час с обратным холодильником, затем подвергалась перегонке с водяным паром. Из дистиллата после нейтрализации выделено способом, описанным выше, кристаллическое вещество со свойствами, аналогичными продукту восстановления

\* Если кристаллизации не происходит, то перекись может быть выделена путем разгонки жидкого остатка в вакууме (1—1,5 мм Hg).

\*\* Кристаллографический и оптический анализ перекиси декалина выполнен в ИОНХ АН СССР Э. Е. Буровой и проф. Г. Б. Бокий, которым выражаем благодарность.

\*\*\* Определение активного кислорода осуществлялось по несколько видоизмененному нами методу Гок и Шрадера.

перекиси иодистым водородом. Т. пл. после возгонки  $54,7^{\circ}$ . Проба смешения с транс-9-декалолом (т. пл.  $54,7^{\circ}$ ), полученным в результате восстановления перекиси Н<sub>2</sub>, плавилась при  $54,7^{\circ}$ .

Транс-декалол-9 впервые описан Гюккелем и Бломом<sup>3</sup>), выделившим его из смеси обоих изомеров и дающими для него т. пл.  $54^{\circ}$ . Наиболее тщательно очищенные образцы транс-декалола-9, полученного нами восстановлением транс-гидроперекиси декагидронафтила, плавилась при  $54,7^{\circ}$ , что объясняется, повидимому, большей однородностью наших препаратов, не содержащих по условиям получения примеси цис-изомера, отделение которого, благодаря почти одинаковой летучести и растворимости обоих стереоизомеров, представляет значительные трудности.

Хромовокислый эфир транс-декалола-9. Раствор 1 г декалола (полученного в результате восстановления перекиси декалина Н<sub>2</sub>) в петролейном эфире встряхивался 4 часа с раствором 1 г трехоксида хрома в 3 мл воды.

Темнооранжевый верхний слой был отделен, промыт раствором соды, водой, высушен прокаленным сульфатом натрия и подвергнут перегонке под уменьшенным давлением. По мере испарения петролейного эфира выпадали игольчатые оранжевые кристаллы, которые, после удаления следов растворителя в вакууме, плавилась при  $86,8^{\circ}$  с разложением (описанный Гюккелем и Бломом хромовокислый эфир транс-9-декалола, повидимому, не свободный, в связи с условиями его получения, от следов жидкого эфира изомерного цис-9-декалола, плавился при  $78-85^{\circ}$  с разложением<sup>2</sup>)).

Хромовокислый эфир переведен обратно в исходный декалол: 0,6 г эфира, растворенных в смеси 8 мл ледяной уксусной кислоты и 12 мл воды, кипятились 0,5 часа с 0,5 г цинковой пыли; продукт реакции перегнан с водяным паром; выпавшие после нейтрализации дистиллата содой кристаллы промыты водой, высушены в эксикаторе и подвергнуты сублимации. Полученное вещество, имеющее характерную для транс-9-декалола форму тонких листочков с резким запахом мяты, плавилось при  $54,5^{\circ}$ . Проба смешения с образцом исходного транс-9-декалола с т. пл.  $54,0^{\circ}$  плавилась при  $54,4^{\circ}$ .

В экспериментальной части настоящей работы принимала участие Е. Г. Михайлова.

Всесоюзный теплотехнический институт  
им. Ф. Э. Дзержинского

Поступило  
21 VIII 1944

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> M. Hartmann, M. Seibert, *Helv. Chim. Acta*, **15**, 6, 1390 (1932). <sup>2</sup> W. Hückel, *Ber.*, **58**, 1452 (1925). <sup>3</sup> W. Hückel, M. Blohm, *Ann.*, **502**, 133 (1933).