

К. И. ИВАНОВ и В. К. САВИНОВА

ПЕРЕКИСЬ МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНА

(Представлено академиком С. С. Наметкиным 23 X 1947)

Как было показано нами ранее ⁽¹⁾, декагидронафталин, в обычных условиях с трудом вступающий в реакцию с молекулярным кислородом, относительно легко реагирует с ним в жидкой фазе под действием ультрафиолетового света с образованием гидроперекиси I, являющейся первоначальным продуктом реакции, могущим быть выделенным в чистом виде.

С целью исследования поведения в этих условиях других представителей ряда цикланов, в частности содержащих алифатические боковые цепи, и изучения образующихся при этом перекисных соединений, нами было предпринято окисление метилциклогексана в жидкой фазе при облучении у.-ф. светом.

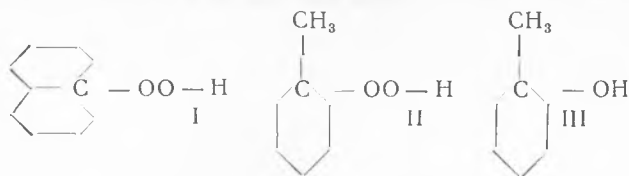
Как показали первоначальные опыты, действие у.-ф. света значительно ускоряет образование перекиси при окислении метилциклогексана. Одновременно выяснилось также, что окислительный процесс обладает периодом индукции (более длительным при проведении его в темноте), который может быть сокращен добавлением к окисляемому углеводороду небольшого количества органической перекиси. В связи с этим в опытах, имевших целью накопление и выделение перекиси, к исходному углеводороду добавлялся уже окисленный метилциклогексан, либо небольшое количество чистой перекиси метилциклогексана.

Перекись, первоначально образующаяся при окислении метилциклогексана, согласно данным элементарного анализа и определения молекулярного веса, обладает формулой $C_7H_{14}O_2$ и представляет собой бесцветную вязкую жидкость. Она хорошо растворяется в этиловом эфире, ацетоне, метиловом и этиловом спиртах, бензоле, петролейном эфире, хлороформе и CCl_4 и не растворима в воде. Не взрывает от удара и в пламени горелки. Т. кип. $53^\circ/0,1$ мм Hg, $d_4^{20} = 0,9961$, $n_D^{20} = 1,4642$. Она дает интенсивные реакции на перекисный кислород (выделение иода из раствора HI, окрашивание раствора тиоцианата), энергично взаимодействует с тетраацетатом свинца и после обработки формальдегидом в бензольном растворе и испарения растворителя осветляет щелочной раствор метиленовой сини.

Перекись метилциклогексана отличается устойчивостью. Подобно перекиси декалина она не восстанавливается полностью раствором сульфита натрия и лишь медленно и незначительно реагирует с раствором NaOH, образуя натриевую соль.

Исследование свойств и превращений перекиси метилциклогексана приводит к выводу, что она обладает структурой II, т. е. представляет собой гидроперекись с группой OO—H, присоединенной к третичному углероду в молекуле метилциклогексана (1-гидроперекись 1-метилциклогексана).

Главным доказательством такого строения служит образование при восстановлении перекиси — спирта 1-метил-1-циклогексанола (III).



Получение перекиси метилциклогексана. Исходный метилциклогексан, полученный гидрированием толуола, кипел в пределах $100-101^\circ$, $d_4^{20}=0,7697$, $n_D^{20}=1,4232$ (по Н. Зелинскому (2) т. кип. метилциклогексана $101,1^\circ$, $d_4^{20}=0,7693$, $n_D^{18}=1,4243$).

С целью выяснения оптимальных условий образования перекиси были первоначально поставлены параллельные опыты окисления метилциклогексана при 80° в течение 128 час., в темноте и при освещении ультрафиолетовым светом. Окисление осуществлялось путем

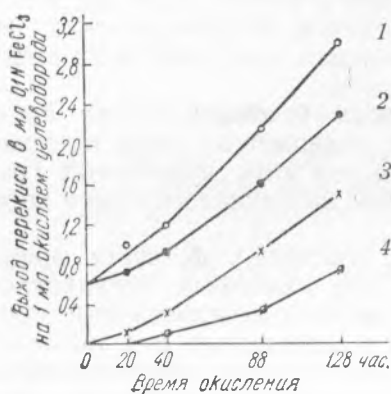


Рис. 1. Зависимость скорости образования перекиси метилциклогексана от действия у.-ф. света. 1, 2 — с добавкой перекиси: 1 — при облучении, 2 — в темноте; 3, 4 — без добавок: 3 — при облучении, 4 — в темноте

барботирования углеводорода кислородом со скоростью 1 мл в минуту в удлиненных кварцевых сосудах (загрузка 20 г) с пришлифованными к ним стеклянными обратными холодильниками (при опытах, сопровождавшихся облучением, сосуды помещались в воздушный термостат, оборудованный ртутной лампой). Вначале через 20 час., затем реже реакционные сосуды вынимались, охлаждались и взвешивались, после чего в них добавлялось небольшое количество метилциклогексана, потерянное благодаря испарению (обычно не превышало 2% от загрузки). Затем отбиралась проба (1 мл) раствора, в которой определялся активный кислород станнометрическим методом (пользуясь несколько видоизмененной нами методикой Гок и Шрадера (3)).

По окончании опыта непрореагировавший метилциклогексан отгонялся под уменьшенным давлением, остаток выдерживался в кварцевых пробирках в течение полутора часов при 20° и 2 мм Hg для удаления следов углеводорода. Затем в них определялись активный кислород и кислотное число. Полученные результаты, изображенные на рис. 1, показывают, что действие у.-ф. лучей ускоряет образование перекиси при окислении метилциклогексана в жидкой фазе, ликвидируя практически индукционный период, который имеет место при проведении реакции в темноте. Вместе с тем облучение у.-ф. светом вызывает некоторое, хотя и незначительное разложение возникающей перекиси с образованием веществ, кипящих выше исходного метилциклогексана. Это следует из того, что выход тяжелых продуктов окисления (остатков) в опытах, проведенных при облучении, больше, содержание же активного кислорода в них меньше, чем у аналогичных продуктов опытов, проведенных в темноте (см. табл. 1).

Из приведенных данных следует также, что добавка к исходному метилциклогексану небольшого количества перекиси этого углеводорода значительно увеличивает скорость образования ее при окислении как в темноте, так и при освещении у.-ф. светом.

Таблица 1

№ опы- тов *	Количество предвари- тельно добав- ленной пере- киси в %	Свойства остатков после отгонки непрореагировавшего метилциклогексана от продуктов окисления			
		выход в г	содерж. ак- тивн. кислоро- да в мл 0,1 N FeCl ₂ на 0,13 г	кислотное число в мг KOH на 1 г	общее колич. в г образовав- шейся пере- киси **
1	0	0,04	16,4	—	0,03
2	0	0,25	12,3	—	0,15
3	1	0,48	14,2	2,1	0,22
4	1	0,62	13,6	2,0	0,30

* Опыты 1 и 3 в темноте. 2 и 4 при освещении у.-ф. светом.

** За вычетом добавленной предварительно в опытах 3 и 4.

Учитывая это, дальнейшие, более крупного масштаба опыты окисления метилциклогексана, предпринятые с целью получения и накопления перекиси, проводились следующим образом: 150—180 г метилциклогексана с добавкой 10—15% уже окисленного углеводорода или 0,3—0,5% чистой перекиси метилциклогексана загружались в кварцевую круглодонную колбу с длинным горлом. Колба помещалась в воздушный термостат, где углеводород барботировался сухим кислородом со скоростью 5 мл в мин. при 80° и облучении светом ртутной лампы. Специальными опытами было установлено, что перерывы, во всяком случае не превышающие 48 час., не влияют на ход накопления перекиси при окислении.

После 200—250 час. окисления перекись метилциклогексана выделялась путем отгонки от продукта реакции непрореагировавшего углеводорода при уменьшенном давлении при 25° и последующей разгонки полученного прозрачного вязкого остатка в глубоком вакууме. Поскольку, как было установлено предварительными опытами, этот остаток содержал иногда довольно значительное количество высокомолекулярной органической кислоты, окисленный углеводород еще до разгонки его дважды обрабатывался для удаления ее 1/3 объема дистиллированной воды и затем сушился прокаленным сульфатом. Разгонка остатка после испарения непрореагировавшего метилциклогексана осуществлялась в токе азота при давлении 0,05—0,1 мм Hg из кварцевой колбы Клейзена (емкостью 30 мл) с низко припаянной, широкой (внутр. диаметр 9 мм) отводной трубкой *, с кварцевым оплавленным капилляром. Поскольку остаток этот содержал, кроме перекиси метилциклогексана, еще перегоняющееся при более низкой температуре нейтральное вещество неперекисного характера **, а также неизбежно остающееся в нем некоторое количество упомянутой ранее вышекипящей кислоты (ближе не исследовалась), при перегонке его отбиралась кипящая при постоянной температуре средняя фракция (в количестве около 70%), представлявшая почти чистую перекись метилциклогексана. Для получения перекиси, полностью свободной от примесей, эта средняя фракция вновь перегонялась в высоком вакууме из небольшой (15 мл) кварцевой колбочки Клейзена (с широкой отводной трубкой) при тех же условиях.

* Соблюдение этого условия важно для получения истинного значения т. кип. перегоняемого вещества, отвечающего измеряемому при перегонке давлению (4).

** Судя по коэффициенту рефракции, представляет собой спирт 1-метил-1-циклогексанол, являющийся продуктом частичного разложения перекиси.

Полученная таким путем чистая перекись метилциклогексана кипит при $53^{\circ}/0,1$ мм Hg и представляет бесцветную жидкость; $d_4^{20} = 0,9961$ (определен в кварцевом пикнометре), $n_D^{20} = 1,4642$.

По данным элементарного анализа и определения молекулярного веса (криоскопическим методом в бензоле) перекись метилциклогексана обладает формулой $C_7H_{14}O_2$.

0,2038 г вещ.: 0,4865 г CO_2 ; 0,2016 г H_2O
Найдено %: C 64,46; H 11,10
 $C_7H_{14}O_2$. Вычислено %: C 64,62; H 10,77
0,1214 г вещ.: 22,045 г бензола; $\Delta t = 0,222^{\circ}$
Найдено M 126,6
 $C_7H_{14}O_2$. Вычислено M 130,2

Содержание активного кислорода, определенное станнометрическим методом, отвечает расходу 18,6 мл 0,1 N раствора $FeCl_3$ на мМ перекиси. Для $C_7H_{13}-OO-H$ вычислено 20,0 мл 0,1 N $FeCl_3$ на мМ.

Найденная молекулярная рефракция перекиси метилциклогексана $MR_D = 36,038$, вычисленная $MR_D = 36,041$.

Для вычисления молекулярной рефракции использован метод Миласа, Сардженор и Перри⁽⁵⁾ для перекисных соединений, согласно которому атомная рефракция перекисного кислорода (O^*), равная 2,19, прибавляется к вычисленной обычным путем (по Эйзенлору) молекулярной рефракции нормального кислородного аналога данного перекисного соединения (алкоголя для алкильной гидроперекиси и эфира для диалкильной перекиси).

Перекись метилциклогексана, подобно перекиси декалина, лишь медленно и незначительно реагирует с водным раствором $NaOH$, образуя натриевую соль, из водного раствора которой перекись может быть получена обратно осторожным разложением на холоду разбавленной соляной кислотой с последующей экстракцией эфиром и отгонкой растворителя. Она несколько менее стабильна, чем перекись декалина; при стоянии пробы перекиси в течение месяца в кварцевой пробирке при комнатной температуре содержание активного кислорода в ней понизилось на 2%; в результате длительного хранения при -20° изменений констант перекиси не наблюдалось.

Восстановление перекиси метилциклогексана. К раствору 1,8 г перекиси в 35 мл ледяной уксусной кислоты добавлено 60 мл воды и 4,5 г цинковой пыли и смесь нагревалась 0,5 часа с обратным холодильником. Затем непрореагировавший цинк удалялся и жидкость подвергалась перегонке с водяным паром. Дистиллат осторожно нейтрализовался содой и экстрагировался эфиром. Эфирный раствор сушился прокаленным сульфатом. После отгонки растворителя на водяной бане и удаления следов его откачкой в вакууме при комнатной температуре осталось светлое масло (1 г) с приятным камфарным запахом, которое при охлаждении до -20° закристаллизовалось. Кристаллы были освобождены от жидкости отсасыванием на охлажденном шоттовском фильтре, после чего имели т. пл. $24,0^{\circ}$.

Проба смещения с синтезированным по Н. Зелинскому⁽⁶⁾ 1-метил-1-циклогексанолом (т. пл. $25,5^{\circ}$) плавилась при $24,5^{\circ}$.

Всесоюзный теплотехнический
институт им. Ф. Э. Дзержинского

Поступило
20 VIII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. Иванов, и В. Савинова, ДАН, 48, № 1, 32 (1945). ² N. Zelinsky, Ber., 30, 1558 (1897). ³ Н. Носку. O. Schrader, Brennst. Chem., 18, 6 (1937). ⁴ K. Hickman, J. Franklin Inst., 213, 119 (1932). ⁵ N. Milas, M. Surgenor, L. Perry, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1617 (1946). ⁶ N. Zelinsky, Ber., 34, 2878 (1901).