

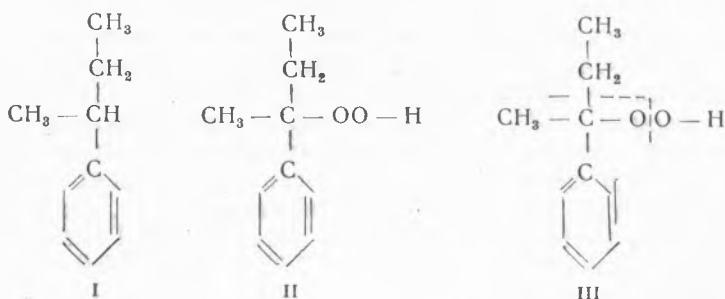
К. И. ИВАНОВ, В. К. САВИНОВА и В. П. ЖАХОВСКАЯ

**ПЕРЕКИСЬ ВТОРИЧНОГО БУТИЛБЕНЗОЛА**

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

Вторичный бутилбензол (I), весьма медленно реагирующий с молекулярным кислородом в жидкой фазе, сравнительно легко окисляется им под действием ультрафиолетового света при 85° в примененных нами описанных ранее условиях (1).

При этом в качестве первоначального продукта образуется перекись C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, выделенная нами в чистом виде и подробно исследованная. Она представляет гидроперекись с OO—H-группой, расположенной у третичного углерода бутильной группы (II)



что было доказано с помощью качественных реакций (способность давать натриевую соль и взаимодействовать с тетраацетатом свинца) и образованием при разложении перекиси под влиянием сернокислой соли закиси железа—ацетофенона по схеме (III), характерной для распада третичных гидроперекисей в этих условиях.

Гидроперекись вторичного бутилбензола — бесцветная маслообразная жидкость с приятным запахом — кипит при 49° при 0,002 мм Hg ( $d_4^{20} = 1,0431$ ;  $n_D^{20} = 1,5208$ ), растворяется в органических растворителях, в воде нерастворима. Внесенная на кончике стеклянной палочки в пламя горелки сгорает без вспышки коптящим пламенем.

В отличие от полученных нами ранее (2-4) гидроперекисей алкановых и циклановых углеводородов, гидроперекись вторичного бутилбензола при действии концентрированного водного раствора NaOH на холоду легко и количественно образует натриевую соль, представляющую собой бесцветные кристаллы, быстро расплывающиеся на воздухе. В результате обработки водного раствора этой соли при охлаждении разбавленной минеральной кислотой получается обратно исходная гидроперекись.

Получение исходного вторичного бутилбензола. Вторичный бутилбензол готовился по Фриделю и Крафтсу из бензола и нормального (первичного) бромистого бутила в присутствии безводного хлористого алюминия.

Примененные нами условия этого синтеза, обеспечивающие почти полное отсутствие дизамещенного бутилбензола в продуктах реакции, предотвращение дальнейшей изомеризации бутилового радикала и достижение большого выхода вторичного бутилбензола, заключались в следующем: а) взятые соотношения исходных соединений предусматривали большой избыток бензола (на 1 М бромистого бутила было взято 9 М бензола и 0,6 М хлористого алюминия); б) реакция проводилась медленно (в течение 48 час.) при низкой температуре ( $+2,5^{\circ}$ — $+3,5^{\circ}$  C); в) хлористый алюминий добавлялся мелкими порциями к энергично размешиваемому бензольному раствору бромистого бутила.

При соблюдении этих условий, исходя из 548 г очищенного перегонкой бромистого бутила ( $n_D^{20}=1,4400$ ) и 2740 бензола, было получено 375 г вторичного бутилбензола (70% теории).

Синтез осуществлялся следующим образом. Смесь нормального бромистого бутила и бензола загружалась в 5-литровую круглодонную колбу из стекла пайрекс, установленную в ванне-термостате со льдом и снабженную быстроходной мешалкой, пропущенной через ртутный затвор, термометром и герметически закрывающейся вороночкой для засыпки хлористого алюминия. Последний добавлялся отдельными порциями по 0,45 г через каждые 15 мин. при температуре в колбе  $+2,5$ — $+3,5^{\circ}$  в течение 44 час. По прошествии этого времени температура реакционной смеси быстро поднималась до  $+22^{\circ}$  и поддерживалась таковой в течение 4 час. при непрерывающемся размешивании. После 2-часового отстоя выделившийся небольшой нижний смолистый слой отделялся, а верхний желтоватый углеводородный слой выливался на лед, обрабатывался дважды 10% раствором NaOH, затем промывался водой до нейтральной реакции, сушился над хлористым кальцием, фильтровался и разгонялся сначала грубо на 25-сантиметровой колонке Вигрэ. Выделенная при этом после отгонки бензола фракция, кипящая в пределах  $169$ — $175^{\circ}$ , вторично разгонялась на колонке Гемпеля. Основная масса жидкости кипела в пределах  $172,5$ — $173,5^{\circ}$  (760 мм) и представляла собой вторичный бутилбензол ( $d_4^{21}=0,8613$ ;  $n_D^{21}=1,4895$ ).

Получение перекиси вторичного бутилбензола. 200 г приготовленного описанным путем вторичного бутилбензола загружались в кварцевую колбу емкостью 400 мл, снабженную обратным холодильником, и окислялись при  $85^{\circ}$  барботированием кислородом со скоростью 5 мл/мин. при облучении ультрафиолетовым светом в аппарате, подробно описанном ранее (1), в течение 350 час.

Окисленный углеводород имел интенсивный желтый цвет и содержал количество перекиси, отвечающее расходу 7 мл 0,1 N раствора  $FeCl_3$  на 1 мл при станнометрическом определении\*. Путем испарения части непрореагировавшего углеводорода в вакууме (температура обогревающей водяной бани не выше  $65^{\circ}$ ) объем реакционного продукта был доведен до 135 мл. Концентрат, содержащий лишь следы кислых продуктов (фенольного характера), дважды промывался для удаления последних при охлаждении ( $0^{\circ}$ ) половинными объемами 5% водного раствора NaOH (после чего стал совершенно бесцветным) и затем сушился прокаленным сульфатом. Содержание перекиси в нем отвечало расходу 9,9 мл 0,1 N раствора  $FeCl_3$  на 1 мМ (около 8 вес. %).

\* Осуществлялось по несколько видоизмененной нами методике Гок и Шрадера.

К полученному продукту, охлажденному до  $-5^{\circ}$ , при энергичном размешивании добавлялось рассчитанное количество (7,3 г) холодного 35% водного раствора NaOH. Сразу же выпавший обильный белый кристаллический осадок натриевой соли гидроперекиси отжимался на шоттовском фильтре (эта операция должна производиться быстро, так как хорошо образованные вначале кристаллы соли вскоре же расплываются на воздухе, что ведет к потере вещества). Полученная натриевая соль гидроперекиси растворялась в воде. К раствору при охлаждении (температура не выше  $+2^{\circ}$ ) добавлялся избыток холодной 10% серной кислоты. Выделившаяся гидроперекись экстрагировалась бензолом. От бензольного раствора после сушки его прокаленным сульфатом отгонялся растворитель при уменьшенном давлении. Остаток разгонялся в глубоком вакууме из небольшой колбочки Клейзена с низко припаянной широкой отводной трубкой. После того как отгонялась небольшая головная фракция, основная масса жидкости перегонялась при постоянной температуре  $48-49^{\circ}$  при 0,002 мм Hg (температура обогревающей водяной бани  $73-75^{\circ}$ ). По окончании перегонки в колбе осталось небольшое количество желтоватого вязкого остатка.

Полученная вторая (основная) фракция (2 г) являлась чистой гидроперекисью вторичного бутилбензола. Она представляет собой бесцветную, прозрачную, довольно подвижную жидкость;  $d_4^{20} = 1,0431$ ,  $n_D^{20} = 1,5208$ .

Результаты элементарного анализа и определения молекулярного веса (криоскопия):

0,3568 г вещества; 0,9348 г  $\text{CO}_2$ ; 0,2711 г  $\text{H}_2\text{O}$ .

Найдено %: C 71,45; H 8,50.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Вычислено %: C 72,26; H 8,48.

0,0938 г вещества; 22,00 г бензола;  $\Delta t = 0,130^{\circ}$ .

Найдено:  $M = 167,2$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Вычислено:  $M = 166,2$ .

Содержание активного кислорода, определенное станнометрическим методом, отвечает расходу 19,59 мл 0,1 N раствора  $\text{FeCl}_3$  на 1 мМ перекиси; для  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$  вычислено 20,00 мл 0,1 N раствора  $\text{FeCl}_3$  на 1 мМ.

Молекулярная рефракция гидроперекиси вторичного бутилбензола: найденная  $MR_D = 48,42$ ; вычисленная (по методу, описанному ранее <sup>(3)</sup>)  $MR_D = 48,49$ .

Гидроперекись вторичного бутилбензола дает качественные реакции на активный кислород и на гидроперекисную группу <sup>(4)</sup>.

Гидроперекись вторичного бутилбензола не обладает устойчивостью, характерной для исследованных нами перекисей циклановых и алкановых углеводородов. При длительном стоянии при комнатной температуре и при нагреве она разрушается с образованием темных смолистых продуктов.

Разложение гидроперекиси вторичного бутилбензола. 0,4 г чистой перекиси в колбочке с обратным холодильником нагревались 2,5 часа на кипящей водяной бане с 10 мл 25% водного раствора  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Отстоявшийся после насыщения продукта хлористым натрием и охлаждения верхний слой (0,18 г) был отделен и к нему прибавлено 1,3 г раствора семикарбазида (1 часть солянокислого семикарбазида и 1 часть уксуснокислого калия в 3 частях воды). Выпавший тотчас же обильный осадок семикарбазона был отжат на шоттовском фильтре. После двухкратной перекристаллизации из этилового спирта

он плавился при  $195,5^{\circ}$ . Проба смешения с приготовленным семикарбазоном ацетофенона (т. пл.  $196,5^{\circ}$ ) не дала понижения (т. пл.  $196,0^{\circ}$ ).

Всесоюзный теплотехнический институт  
им. Ф. Э. Дзержинского

Поступило  
23 X 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. Иванов, В. Савинова и Е. Михайлова, ЖОХ, 16, 65 (1946).  
<sup>2</sup> К. Иванов и В. Савинова, ДАН, 48, № 1 (1945). <sup>3</sup> К. Иванов и В. Савинова, ДАН, 59, № 3 (1948). <sup>4</sup> К. Иванов, В. Савинова и В. Жаховская, ДАН, 59, № 4 (1948).