

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

**ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 2,7-ДИМЕТИЛОКТАНА**

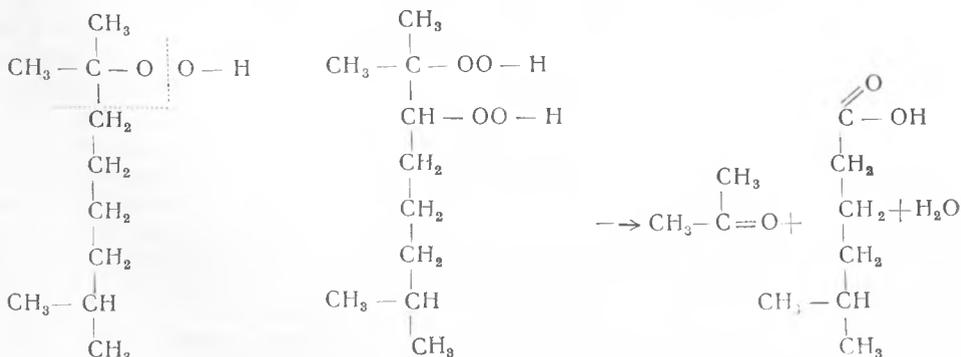
(Представлено академиком С. С. Наметкиным 23 X 1947)

Перекисные производные углеводородов парафинового ряда, первоначально образующиеся при действии на них молекулярного кислорода, до сего времени не были получены. Это объясняется тем, что насыщенные углеводороды вообще с трудом реагируют с  $O_2$  в жидкой фазе при низких температурах, т. е. при условиях, допускающих возможность изолирования первоначально возникающих перекисей.

Как было показано нами на примере цикланов (<sup>1,2</sup>), действие ультрафиолетового света позволяет преодолеть эту инертность углеводородов предельного характера по отношению к кислороду. В связи с этим были основания ожидать, что применение этого метода к насыщенным углеводородам с открытой цепью атомов С также может заставить их окисляться при сравнительно мягких температурных условиях. Проверка этого предположения на 2,7-диметилоктане подтвердила его справедливость. При барботировании кислородом и облучении у.-ф. светом 2,7-диметилоктан окисляется уже при  $70^\circ C$ , образуя в начальной стадии процесса перекись  $C_{10}H_{22}O_2$ . При этом возникает также некоторое количество двухатомной перекиси  $C_{10}H_{22}O_4$ . Выход последней увеличивается с повышением температуры реакции.

Выделение образовавшихся перекисей в чистом виде осложнено тем, что они успевают (в условиях длительного опыта окисления) частично подвергнуться разложению, продукты которого остаются в окисленном углеводороде. Выделение перекисей из этой смеси и разделение их требует ряда сложных операций, включающих вымораживание, обработку растворителями, химическую очистку и разгонку в глубоком вакууме.

Образующаяся при автоокислении 2,7-диметилоктана в качестве главного продукта перекись  $C_{10}H_{22}O_2$  является гидроперекисью, обладающей строением I:



II

что было доказано: а) образованием при каталитическом разложении ее ацетона; б) способностью образовывать соли щелочных металлов, из которых разложением разбавленной серной кислотой может быть обратно получена исходная гидроперекись; в) положительной реакцией с тетраацетатом свинца.

Гидроперекись  $C_{10}H_{21}-OO-H$  представляет собой бесцветную вязкую жидкость с резким, стойким, но приятным запахом, дающую интенсивные реакции на перекисный кислород ( $d_4^{20}=0,8853$ ;  $n_D^{20}=1,4360$ ; т. кип.  $49,5^\circ$  при  $0,007$  мм Hg).

Двухатомная перекись  $C_{10}H_{22}O_4$  — необычайно вязкая бесцветная прозрачная жидкость, не кристаллизующаяся при охлаждении до  $-20^\circ$  и не перегоняющаяся без разложения при  $0,002$  мм Hg ( $d_4^{20}=1,010$ ;  $n_D^{20}=1,4581$ ). Присутствие в ней двух перекисных групп подтверждается станнометрическим и иодометрическим анализом; чрезвычайно бурная реакция с  $Pb(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$  (вспышка с выделением белого дыма) указывает на то, что они являются гидроперекисными группами.  $OO-H$ -группы расположены у VI и VII углеродных атомов молекулы 2,7-диметилгектана, что подтверждается образованием при распаде перекиси ацетона и  $\delta$ -метилкапроновой кислоты (схема II).

Факт образования при автоокислении 2,7-диметилгектана двухатомной гидроперекиси представляет несомненный интерес, поскольку он подтверждает и на примере углеводородов наблюдавшееся нами в случае диизопропилового эфира (4) присоединение нескольких молекул  $O_2$  к окисляемому веществу, притом в самой ранней стадии окислительного процесса при относительно умеренных температурах.

Получение перекисей 2,7-диметилгектана. Исходный 2,7-диметилгектан был синтезирован по Вюрцу действием натрия на бромистый изоамил, который готовился из изоамилового спирта. Поскольку изоамиловый спирт брожения содержит обычно примесь 2-метилбутанола-1, имевшийся в нашем распоряжении препарат (как и приготовленный из него бромид) очищался многократной фракционировкой. Выход 2,7-диметилгектана, кипевшего в пределах  $159,5-160,5^\circ$  при  $760$  мм, — около  $50\%$  теории;  $d_4^{20}=0,7244$ ;  $n_D^{20}=1,4094$  (по данным Б. Казанского и А. Платэ (3) т. кип. 2,7-диметилгектана  $160,2^\circ$  при  $760$  мм;  $d_4^{20}=0,7247$ ;  $n_D^{20}=1,4096$ ).

2,7-диметилгектан загружался ( $180$  г) в кварцевую колбу, соединенную с обратным холодильником, и подвергался окислению барботированием кислородом со скоростью  $5$  мл в мин. при  $70-75^\circ$  (I серия опытов) и  $85-88^\circ$  (II серия) и облучению у.-ф. светом в аппарате, описанном ранее (1). Перерывы в окислении (до 2 суток) не оказывают влияния на ход процесса. Окисление продолжалось  $180-200$  час. (в последующих опытах для ускорения процесса к исходному углеводороду добавлялось  $5-10\%$  окисленного 2,7-диметилгектана или  $0,3-0,5\%$  одноатомной перекиси его. Затем колба с продуктом реакции охлаждалась до  $-20^\circ$ . Выделявшийся (в случае окисления при  $85-88^\circ$ ) нижний чрезвычайно вязкий слой, содержащий часть образовавшейся двухатомной перекиси, отделялся от основной массы продукта, а последняя подвергалась перегонке в вакууме (при  $1$  мм Hg, температура обогревающей бани не выше  $50^\circ$ ). После отгонки непрореагировавшего углеводорода оставалась бесцветная вязкая жидкость, содержащая основное количество одноатомной перекиси, оставшуюся часть двухатомной перекиси и некоторое количество нейтральных и кислых продуктов их распада. Остаток этот растворялся в  $2,5$  объемах бензола (не содержащего сернистых соединений) и для удаления присутствующих кислот промывался многократно (до 20 раз) половинными объемами  $5\%$  раствора бикарбоната натрия, затем  $50\%$  водным раствором метилового спирта ( $12$  раз, половинными объемами),

извлекавшего основную массу двухатомной перекиси и некоторое количество кислородсодержащих примесей не перекисного характера. От обработанного таким путем бензольного раствора отгонялся растворитель под уменьшенным давлением. Остаток разогонялся в глубоком вакууме в токе азота из колбочки Клейзена молибденового стекла с широкой отводной трубкой (температура обогревающей бани не выше 70°).

Фракция, перегоняющаяся при 49,5° при 0,007 мм Hg, является чистой одноатомной перекисью 2,7-диметил октана;  $d_4^{20} = 0,8853$ ;  $n_D^{20} = 1,4360$ .

0,2672 г вещества: 0,6806 г CO<sub>2</sub>; 0,3000 г H<sub>2</sub>O  
 Найдено %: C 69,47; H 12,57  
 C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено %: C 68,93; H 12,63  
 0,1060 г вещества; 22,01 г бензола,  $\Delta t = 0,142^\circ$   
 Найдено: M 173,2  
 C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено: M 174,1

Содержание активного кислорода, определенное станнометрическим методом отвечает расходу 18,4 мл 0,1 N раствора FeCl<sub>3</sub> на мМ перекиси; для C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> вычислено 20 мл 0,1 N раствора FeCl<sub>3</sub> на мМ.

Найденная  $MR_D = 51,47$ ; вычисленная  $MR_D = 52,09$ .

Гидроперекись дает качественные реакции на активный кислород (выделение иода из раствора KJ, окрашивание раствора тиоцианата) и на гидроперекисную группу (энергичная реакция с тетраацетатом свинца); будучи подожжена, сгорает спокойно, коптящим пламенем. Одноатомная перекись 2,7-диметил октана довольно устойчива при комнатной температуре и допускает длительное хранение в этих условиях (в кварцевых сосудах, в темноте). Подобно гидроперекисям цикланов, она не восстанавливается полностью раствором сульфита и не количественно реагирует с крепкими растворами щелочей (образуя соли). Она хорошо растворима в эфире, спирте, бензоле, CCl<sub>4</sub>, петролейном эфире и неогексане; в воде не растворяется.

Двухатомная перекись в наиболее чистом виде была выделена из водно-спиртового экстракта, полученного в процессе очистки одноатомной перекиси. От последнего \* отгонялся сначала в вакууме метиловый спирт и часть воды. Остаток растворялся в чистом бензоле и, после высушивания раствора и отгонки растворителя под уменьшенным давлением, подвергался в кварцевой колбочке продувке сухим азотом при 1 мм Hg и температуре не выше 50°.

Оставшаяся двухатомная перекись имеет удельный вес  $d_4^{20} = 1,010$  и  $n_D^{20} = 1,4581$ .

0,3998 г вещества; 0,8612 г CO<sub>2</sub>; 0,3678 г H<sub>2</sub>O  
 Найдено %: C 58,75; H 10,30  
 C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено %: C 58,22; H 10,71  
 0,1624 г вещества; 22,03 г бензола,  $\Delta t = 0,174^\circ$ ; M 215,6  
 0,3764 » ; 22,08 » ;  $\Delta t = 0,380^\circ$ ; M 227,4  
 0,4528 » ; 22,08 » ;  $\Delta t = 0,444^\circ$ ; M 235,5

Отсюда молекулярный вес, найденный экстраполяцией \*\*, M = 204,2. Для C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> вычислен M = 206,1.

Содержание активного кислорода, определенное станнометрическим методом, отвечает расходу 35,03 мл 0,1 N раствора FeCl<sub>3</sub> и при иодометрическом определении 40,0 мл 0,1 N раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на мМ перекиси. Для C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> вычислено 40 мл 0,1 N раствора FeCl<sub>3</sub> или Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на мМ.

Найденная  $MR_D = 55,74$ ; вычисленная  $MR_D = 55,81$ .

\* Для этой цели были взяты первые 4 порции водно-спиртового экстракта, так как было замечено, что последующие содержат все возрастающее количество примеси кислородсодержащих соединений неперекисного характера.

\*\* Двухатомная перекись 2,7-диметил октана, подобно таковой изопропилового эфира (4), обнаруживает увеличение молекулярного веса (при измерении его криоскопическим путем) в бензоле с повышением концентрации ее в растворе. В связи с этим при определении молекулярного веса перекиси был применен метод экстраполяции кривой: кажущийся молекулярный вес — депрессия — к нулевой депрессии.

Перекись дает качественные реакции на активный кислород, а также на гидроперекисные группы — чрезвычайно бурная реакция с  $\text{Pb}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_4$ . Капля перекиси в пламени горелки сгорает без вспышки, синим пламенем. Двухатомная перекись 2,7-диметил октана значительно менее устойчива, чем одноатомная. Нагревание ее в чистом (концентрированном) состоянии выше  $75\text{--}80^\circ$  ведет к быстрому разложению с образованием, кроме прочих продуктов,  $\delta$ -метилкапроновой кислоты (обусловливающей высокое кислотное число окисленного 2,7-диметил октана). Двухатомная гидроперекись растворима в эфире и спирте, хуже в бензоле и  $\text{CCl}_4$ ; в неогексане и в воде не растворяется.

Разложение одноатомной перекиси 2,7-диметил октана. 1,3 г одноатомной гидроперекиси кипятились 4 часа с 30 мл 20% водного раствора  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в колбочке с притертым обратным холодильником (верхний конец которого соединен со склянкой Петри, содержащей 1 мл дистиллированной воды). От полученного продукта отгонялись 10 мл в пробирку с 2 мл дистиллированной воды (перегонка осуществлялась с трехшариковым дефлегматором с применением длинного алонжа, конец которого опущен в воду приемника). К дистиллату, соединенному с содержимым склянки Петри, добавлен 2% раствор паранитрофенилгидразина в 50% уксусной кислоте. Выпавший обильный осадок гидроазона после двух перекристаллизаций из спирта и одной из петролейного эфира имел т. пл.  $144^\circ$ . Проба смешения с приготовленным паранитрофенилгидразоном ацетона (т. пл.  $147,6^\circ$ ) плавилась при  $145^\circ$ . Из остатка от разложения (в перегонной колбе) после насыщения поваренной солью извлечено эфиром небольшое количество частично осмоленной жидкости, не содержащей органических кислот.

Разложение двухатомной перекиси 2,7-диметил октана. 1 г двухатомной гидроперекиси кипятился в течение 6,5 час. в аппарате, применявшемся для разложения одноатомной гидроперекиси, с 45 мл 25% водного раствора  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Полученный в результате перегонки продукт реакции дистиллат, содержащий летучие продукты распада перекиси, испытывался с помощью паранитрофенилгидразина на карбонильные соединения. При этом в нем было открыто присутствие ацетона (осадок, образуемый с *n*-нитрофенилгидразином, после двух перекристаллизаций из спирта и одной из петролейного эфира имел т. пл.  $143,0^\circ$ ; проба смешения с *n*-нитрофенилгидразоном ацетона (т. пл.  $147,6^\circ$ ) не дала депрессии). Из остатка от перегонки продуктов разложения (после насыщения его поваренной солью) было извлечено эфиром небольшое количество маслообразной жидкости с запахом органической кислоты. Число нейтрализации (определенное после перевода кислоты в Na-соль, промывки петролейным эфиром водного раствора мыла, разложения его разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и извлечения кислоты эфиром), оказавшееся равным 434,0 мг КОН на 1 г, и т. пл. амида  $102^\circ$  характеризуют ее как  $\delta$ -метилкапроновую кислоту (число нейтрализации последней 430,8 мг КОН на 1 г, т. пл. амида  $103^\circ$  (5)).

Всесоюзный теплотехнический институт  
им. Ф. Э. Дзержинского

Поступило  
23 X 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. Иванов и В. Савинова, ДАН, 48, № 1 (1945). <sup>2</sup> К. Иванов и В. Савинова, ДАН, 59, № 3 (1948). <sup>3</sup> В. Kazansky u. A. Plate, Ber., 69, 1862 (1936). <sup>4</sup> К. Иванов, В. Савинова и Е. Михайлова, ЖОХ, 16, 65, 1003 (1946). <sup>5</sup> F. Fischer u. K. Löwenberg, Ann. Chem., 494, 263 (1932).