

В. Л. ВАЙСЕР

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРЕКИСИ ЦИКЛОГЕКСЕНА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРЕКИСНОГО ЧИСЛА НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 18 VII 1949)

I. Получение перекиси циклогексена. В химически чистом виде перекиси непредельных углеводородов получают только в отдельных случаях; так например, были получены перекиси фульвенов, перекись трифенилметила и др.

При окислении циклогексена также получается перекись циклогексена. Estradège (1) констатировал образование перекиси циклогексена, окисляя его при температуре 300—400°. Stephens (2), оставляя циклогексен в контакте с кислородом на продолжительное время, получил некоторое количество перекиси. Н. Д. Зелинский и П. П. Борисов (3), насыщая циклогексен кислородом в течение 5 мес. после отгона неизменившегося циклогексена, получили перекись в виде твердой смолообразной красновато-желтой массы. Willstätter и Sonnenfeld (4) окисляли циклогексен с помощью катализатора осмия и получили некоторые продукты окисления: 2-циклогексенол-1, адипиновую кислоту и частично продукты распада перекиси циклогексена — циклогексенон.

С. С. Медведев и Е. Н. Алексева (5) окисляли циклогексен в присутствии двуокиси осмия и получили следы перекиси циклогексена. Stiegee (6) проводил окисление циклогексена тетраацетатом свинца и также получил лишь следы перекиси.

В нашей работе (7) по изучению кинетики и механизма медленного окисления циклогексена было констатировано образование перекиси циклогексена как основного промежуточного продукта, обуславливающего автокатализ реакции окисления.

Для получения этой перекиси в чистом виде 100 мл циклогексена предварительно окислялись на воздухе до содержания 25—30 мл O₂ в 100 г вещества (2%) перекиси. Окисленный циклогексен переливался в пробирку в 200 мл с двумя отводными трубками; через одну пропускался кислород из электролизера, из другой отбирались пробы для анализа. Пробирка приводилась в движение в термостате при температуре 65°.

Таким образом, циклогексен окислялся в течение 3 дней до образования в нем 24% перекиси. После этого жидкость переливалась в колбу Клайзена и чистый циклогексен отгонялся при 2 мм и 25—30°. В колбе остается часть циклогексена с содержанием перекиси 61—62%.

Эта часть переливается в маленькую колбочку Клайзена и снова подвергается вакуумной разгонке. При температуре 48° и 0,1 мм перегоняется перекись циклогексена (99%). Сохранять эту перекись необходимо в кварцевой пробирке, в темноте.

Перекись циклогексена — прозрачная, маслянистая жидкость, $d_4^{20} = 1,0638$, $n_D^{24} = 1,4900$.

Основным продуктом распада перекиси является циклогексенон; он получается при оставлении перекиси долго на открытом воздухе или при нагревании перекиси на глицериновой бане.

II. Определение перекисного числа непредельных углеводов. Обычно перекисное число определяется, растворя навеску вещества в уксусной кислоте (70%) и избытке иодистого калия (10%); через час взбалтывания выделившийся иод оттитровывается раствором гипосульфита натрия. В присутствии предельных углеводов мы получаем истинное перекисное число; в присутствии же непредельных углеводов часть иода реагирует с непредельными углеводородами и титрованием определяем уменьшенное значение перекисного числа.

Для определения истинного перекисного числа в присутствии непредельных углеводов предложен был ряд методов. Yule и Wilson (8) предлагали действовать сульфатом железа в водно-ацетоновом растворе и титровать затем образовавшийся сульфат окиси железа хлористым титаном. По Пехману и Ванино (9) активный кислород определяется количественно кислым раствором хлористого олова. П. С. Панютин (10) рекомендует весьма сложный метод, основанный на разложении раствора иодистого калия железно-аммонийными квасцами для определения количества иода, присоединившегося к углеводороду.

Все эти методы не дают положительных результатов: так, прибавляя к свежеперегнанному циклогексену определенное количество перекиси, мы получаем углеводород с содержанием перекиси 6,4%. Обычным титрованием определяем 6,0%, а по методу Панютина 9,2%. Это объясняется сложностью метода, а также неясностью перехода при титровании в спиртовом растворе. Сущность нашего метода определения перекисного числа непредельных углеводов заключается в следующем.

К чистому циклогексену прибавляем определенное количество перекиси тетралина. Затем обычным путем, оттитровывая иод гипосульфитом натрия, вычисляем полученное перекисное число в процентах перекиси или в мл O_2 на 10 г вещества. Имея ряд эмпирических, вполне воспроизводимых данных, при точном соблюдении всех определенных условий анализа можем установить таблицу поправок, дающую возможность найти истинное перекисное число углеводорода по найденному титрованием перекисному числу. Так как реакция между циклогексеном и иодом зависит от концентрации иода (или, следовательно, перекиси), то и поправочные коэффициенты также должны зависеть от концентраций перекиси, а именно: чем больше определяемое иодометрически перекисное число, тем больше и поправочный коэффициент.

Это положение подтверждается многими опытами — анализами. Для составления таблицы поправок к чистому циклогексену 0,1124 г прибавлено перекиси тетралина (94%) 0,0884 г.

Следовательно, истинное перекисное число может быть определено:

$$\frac{22400 \cdot 0,0884 \cdot 0,94 \cdot 10}{164 \cdot 0,2098} = 540 \text{ мм } O_2,$$

где 164 — мол. вес перекиси тетралина $C_{10}H_{12}O_2$.

На титрование идет 7,58 мл раствора $1/20 N$ гипосульфита натрия. Отсюда перекисное число находим равным:

$$\frac{22400 \cdot 7,58 \cdot 1,01 \cdot 10}{20000 \cdot 0,2098} = 407 \text{ мл } O_2 \text{ в } 10 \text{ г вещества}$$

(1,01 — титр раствора).

Аналогично при заранее установленной концентрации 208 мл O_2 титрованием определяем 164 и т. д.

Все эти анализы и расчеты дают возможность составить таблицу и кривую поправочных коэффициентов.

Таблица 1
Поправочные коэффициенты

Перекисное число, определяемое титрованием, в мл O_2 на 100 г вещества	Истинное перекисное число в мл O_2	Поправочный коэффициент
21	25	1,19
41	48	1,20
85	101	1,21
95	114	1,22
164	208	1,26
268	343	1,30
407	540	1,33
500	725	1,37
и т. д.		

По табл. 1 можем составить кривую поправочных коэффициентов (рис. 1).

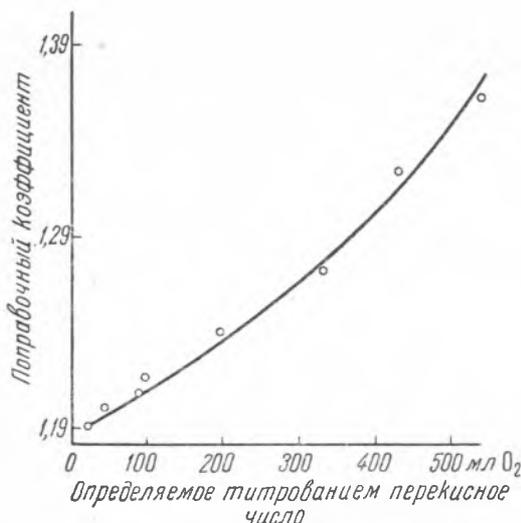


Рис. 1

Многочисленные опыты и анализы подтверждают правильность этих коэффициентов, дающих возможность определить перекисное число с допускаемой ошибкой опыта.

Поступило
18 VII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. Estradère, Chem. Abstr., 27, 2940 (1933). ² H. N. Stephens, Journ. Am. Chem. Soc., 50, 568 (1928). ³ Н. Д. Зелинский и П. П. Борисов, Вер., 63, 2362 (1930). ⁴ R. Willstätter u. E. Sonnenfeld, Ber., 46, 2952 (1913). ⁵ С. С. Медведев и Е. Н. Алексеева, Сб. работ Хим. ин-та им. Карпова, ИТЧ ВСНХ, посвященный дир. ин-та А. Н. Баху, 110 (1927). ⁶ R. Criegee, Lieb. Ann., 481, 263 (1930). ⁷ В. Л. Вайсер, ДАН, 67, № 5 (1949). ⁸ J. A. Yule and C. P. Wilson, Ind. Eng. Chem., 23, 1254 (1931). ⁹ H. Pechman u. L. Vanino, Ber., 27, 1510 (1894). ¹⁰ П. С. Панютин, Изв. АН СССР, ОХН, № 4 (1936).