

Т. И. ЮРЖЕНКО, Д. К. ТОЛОПКО и В. Н. ПУЧИН

О СИНТЕЗЕ ГИДРОПЕРЕКИСИ 1,1-ДИФЕНИЛЭТАНА И ТЕРМИЧЕСКОМ РАСПАДЕ ТРЕТИЧНЫХ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 19 VI 1950)

Как показано в работах К. И. Иванова ⁽¹⁾, развитие классической перекисной теории Баха — Энглера в настоящий момент позволяет не только применять образование перекисных соединений при самоокислении для объяснения механизмов реакций окисления, но и использовать самоокисление как весьма успешный метод получения органических перекисных соединений.

При исследовании по термическому распаду и иницирующей активности некоторых третичных гидроперекисей в последовательном ряду: I $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$; II $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$; III $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3\text{COOH}$ и IV $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COOH}$ неизвестной оказалась III гидроперекись 1,1-дифенилэтана. Данная гидроперекись нами была получена методом самоокисления 1,1-дифенилэтана, который в количестве 1,2 кг был получен путем восстановления метилдифенилкарбинола. Последний синтезировался по Гриньяру из бромбензола и ацетофенона.

Самоокисление 1,1-дифенилэтана проводилось при 65—70° при пропускании кислорода со скоростью 6—8 мл/мин. Высокий процент накопления, как это видно из рис. 1, и кристаллический характер гидроперекиси позволили крайне легко выделить ее из окислительного углеводорода. Уже при комнатной температуре а полнее — на льду, происходит выкристаллизация гидроперекиси в количестве 65—70% от образовавшейся. После перекристаллизации из смеси петролейного эфира и этилацетата получена чистая гидроперекись в количестве 100 г.

Характеристика гидроперекиси: т. пл. 82°, $[\text{O}_2]$ иодометрически оттитровывается количественно. Найдено 7,48; 7,48%; вычислено 7,47%. Восстановлением в 20% NaHSO_3 , а также в растворе KJ и ледяной уксусной кислоты получен метилдифенилкарбинол с т. пл. 81°, смесь тоже 81°.

Анализ по Либиху в %: С 78,12; Н 6,62; по полумикрометоду С 78,54; Н 6,59.

Вычислено в %: С 78,46; Н 6,59. Мол. вес найдено 212,07, вычислено 214,10.

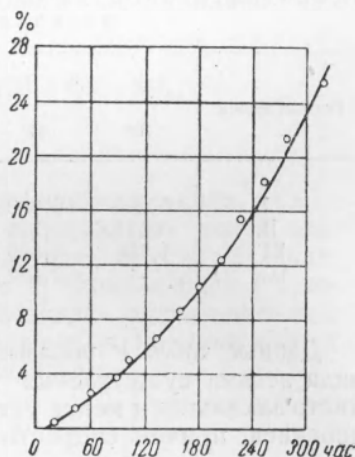
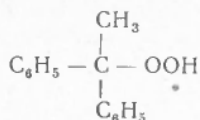


Рис. 1. Скорость образования гидроперекиси при автоокислении несимметричного дифенилэтана

Полученные данные приводят к заключению, что синтезированное нами перекисное соединение является третичной гидроперекисью 1,1-дифенилэтана, формула



и может быть названа 1,1-дифенилэтангидропероксид-1. Остальные вышеупомянутые гидроперекиси получены: *m*-бутилгидроперекись I по Миласу (2), фенилизопропилгидроперекись II по Хоку и Лангу (3) и трифенилгидроперекись IV по Виланду и Майеру (4).

О термическом распаде третичных гидроперекисей Синтезированные в последнее время многие третичные алкильные и арилзамещенные гидроперекиси (1) оказались весьма устойчивыми. Нами была изучена скорость распада некоторых третичных гидроперекисей в метилстироле при температурах 70, 85 и 100° в вышеупомянутой последовательности. Результаты приведены в табл. 1, где константы рассчитывались по уравнению для мономолекулярных реакций.

Таблица 1

Константы распада (k), энергия активации (E) и полупериод распада ($\tau_{1/2}$) гидроперекисей

Гидроперекиси	10 ⁻³ (сек.)			$E_{\text{средн}}$	$\tau_{1/2}$ (час.)		
	70°	85°	100°		70°	85°	100°
I	0,289	0,869	2,390	17900	66	22	8
II	0,411	1,344	3,962	19200	47	14	5
III	1,455	4,896	15,407	20000	13	4	1,2
IV	—	2,592	7,284	18300	—	7,4	2,6

Данные табл. 1 показывают, что гидроперекиси по скорости распада весьма существенно различаются. Более устойчивой являются чисто алкильная и менее устойчивыми смешанные алкиларильные гидроперекиси, причем скорость распада последних повышается неаддитивно количеству фенилов в третичном радикале. Несколько повышенная устойчивость чисто арильной по сравнению с III, видимо, объясняется устойчивостью радикала трифенилметила.

При термическом распаде существенную роль играет стерический фактор, как это видно из уравнений:

$$\begin{array}{ll} (\text{CH}_3)_3 \text{COOH} & k = 0,74 \cdot 10^6 \cdot e^{-17900/RT} \\ \text{C}_6\text{H}_5 (\text{CH}_3)_2 \text{COOH} & k = 0,71 \cdot 10^7 \cdot e^{-19200/RT} \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{CH}_2 \text{COOH} & k = 0,81 \cdot 10^8 \cdot e^{-20000/RT} \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_3 \text{COOH} & k = 0,37 \cdot 10^7 \cdot e^{-18300/RT} \end{array}$$

Незначительные различия по энергии активации, повидимому, объясняются тем, что при распаде гидроперекисей разрывается одинаковая по природе химическая связь, именно связь в перекисной группе.

Львовский политехнический институт

Поступило
5 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. И. Иванов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводов, 1949. ² N. Milas and D. Surgenot, Journ. Am. Chem. Soc., 68, 2, 205 (1946). ³ H. Hock u. Lang, Ber., 77, 257 (1944). ⁴ M. Wieland u. J. Maier, Ber., 64, 1205 (1931).