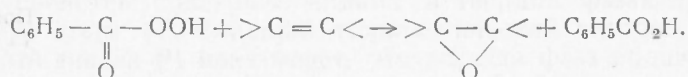


И. В. ХВОСТОВ

**ОКИСЛЕНИЕ ОКИСИ МЕЗИТИЛА ГИДРОПЕРЕКИСЬЮ ФТАЛЕВОЙ
КИСЛОТЫ**

(Представлено академиком В. М. Родионовым 8 X 1953)

Н. А. Прилежаев (1) открыл новую реакцию окисления непредельных соединений посредством гидроперекиси бензойной кислоты:



Эта реакция позволила синтезировать очень много ранее малодоступных органических окисей (1).

Впоследствии эту реакцию неоднократно пытались использовать для количественного определения непредельных соединений. Так например, С. С. Наметкин и Л. Н. Абакумовская для количественного определения фракций крекинг-бензина и крекинг-керосина применили гидроперекись бензойной кислоты; определенные этим методом кислородные числа находились в соответствии с иодными (2). Нами было показано, что для анализа непредельных соединений типа олеиновой кислоты и высыхающих масел можно использовать гидроперекись фталевой кислоты (3).

В литературе указывается, что скорость окисления олефинов гидроперекисями бензойной и уксусной кислот зависит от их строения. Наличие в β-положении по отношению к двойной связи таких групп, как эфирная, карбонильная, метокси и в особенности карбоксильная, в значительной степени ослабляет способность соединений такого типа к окислению (4). Как показали результаты данного исследования, окись мезитила, в отличие от других непредельных соединений (например, олеиновой кислоты), окисляется значительно медленнее и незначительно гидроперекисью фталевой кислоты.

Таблица 1

Время отбора проб после смешения	Израсходовано на титров. 5 мл этилацетатного раствора гидроперекиси в мл 0,1 N Na ₂ S ₂ O ₈		Израсходовано кислорода на окисление 0,138 г окиси мезитила в мл 0,1 N Na ₂ S ₂ O ₈	% окисленной окиси мезитила
	без продукта	с продуктом		
2 ч. 15 м.	19,15	18,74	0,41	17,80
8 ч. 15 м.	18,07	17,25	0,82	34,63
21 ч. 15 м.	15,66	14,28	1,38	60,30
23 ч. 15 м.	15,51	13,86	1,65	71,46

При отношении активного кислорода к окиси мезитила 3:1 4% этилацетатный раствор гидроперекиси фталевой кислоты окисляет окись мезитила на 72% (в пересчете на эпоксид) через 23 часа (см. табл. 1).

Таблица 2

Время отбора проб после смешения	Израсходовано тиосульфата в мл 0,1 N NaS ₂ O ₃ на 5 мл раствора гидроперекиси		Израсходовано кислорода на окис- ление 0,2328 г окиси мезитила в мл 0,1 N Na ₂ S ₂ O ₈	% окисленной окиси мезитила
	без продукта	с продуктом		
30 м.	23,7	26,45	0,25	5,17
2 ч. 30 м.	26,42	25,37	1,05	21,8
4 ч. 00 м.	26,12	24,52	1,60	35,8
18 ч. 30 м.	24,00	19,65	4,35	91,0

При 6-кратном избытке активного кислорода к окиси мезитила окисление проходит на 91% через 18 час. 30 мин. (см. табл. 2).

Поступило
14 IX 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Прилежаев, ЖРФХО, 42, 1387 (1940). ² С. С. Наметкин, Л. Н. Абакумовская, Нефт. хоз., 11, №7, 58 (1926). ³ И. В. Хвостов, Журн. аналит. хим., № 5, 281 (1947). ⁴ D. Swern, J. Am. Chem. Soc., 69, 1692 (1947).