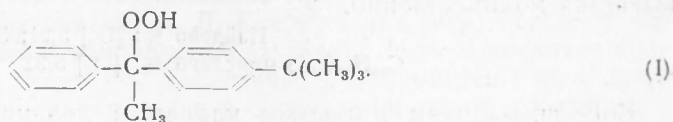


К. С. ГРИГОРЬЕВА и Т. И. ЮРЖЕНКО

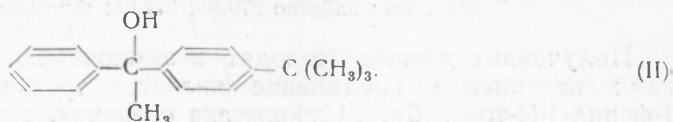
СИНТЕЗ ГИДРОПЕРЕКИСИ 1-ФЕНИЛ-1-(4-ТРЕТ. БУТИЛ)ФЕНИЛ-ЭТАНА С ПРИМЕНЕНИЕМ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА ЕЕ ВЫДЕЛЕНИЯ

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 9 XII 1953)

В предыдущих работах (1-4) было показано, что синтезированная нами гидроперекись 1,1-дифенилэтана является весьма эффективным инициатором полимеризации в жидкой фазе и в эмульсиях. Работами других авторов (5,6) показано, что иницирующая активность третичных арилзамещенных гидроперекисей может повышаться при алкилировании бензольного ядра. В связи с этим в данной работе поставлена задача синтезировать третичную гидроперекись (производную гидроперекиси 1,1-дифенилэтана), содержащую в одном из бензольных ядер в пара-положении третичный бутил (I)



Синтез данной гидроперекиси осуществлялся путем самоокисления углеводорода 1-фенил-1-(4-трет. бутил)фенилэтана, который получался восстановлением соответствующего карбинола (II)



Фенил-4-трет. бутилфенил-метилкарбинол получался методом магнийорганического синтеза из ацетофенона и 4-бром-трет. бутилбензола, полученного бромированием третичнобутилбензола (7) в присутствии иода в качестве катализатора. В данном случае, как показано в работе А. Е. Чичибабина с сотр. (8), получается преимущественно пара-изомер, и только последний дает магнийорганическое соединение при действии на него магния в эфирном растворе. Наблюдения Чичибабина подтверждаются и в наших опытах, ибо в результате магнийорганического синтеза получен только один карбинол с выходом 75—80%.

В справочной химической литературе данный карбинол не описан. Это кристаллическое вещество, хорошо кристаллизующееся из петролейного эфира в виде игл с т. пл. 86—87°.

Найдено %: С 84,82; 84,62; Н 8,70; 8,86

Вычислено %: С 84,99; Н 8,72

Мол. вес: найдено 251,40; 253,70; вычислено 254,36

Восстановлением карбинола иодистым водородом в ледяной уксусной кислоте получался углеводород 1-фенил-1-(4-трет. бутил)фенилэтан, перегоняющийся под вакуумом 2—3 мм рт. ст. при температуре 148—150°. Данный углеводород в справочной литературе тоже не описан.

Самоокисление углеводорода производилось при температуре 80—85° в присутствии 0,1 *N* раствора NaOH при соотношении фаз 1:1 и при барботировании кислорода со скоростью 6—8 мл/мин. Скорость образования гидроперекиси в этих условиях характеризуется следующими данными:

Время в час.	48	71	96	120	143
Содерж. гидроперекиси в %	5,2	15,0	23,0	30,0	35,8

Вследствие трудности выделения гидроперекиси из реакционной смеси обычными приемами, перегонкой или перекристаллизацией был применен хроматографический метод. В качестве сорбента применялась продажная окись алюминия для хроматографии. Хроматографии подвергался 10% раствор окисленной смеси в петролейном эфире (35—70°). Гидроперекись десорбировалась диэтиловым эфиром. Контроль за процессом хроматографирования производился иодометрическим методом. При одноразовом пропускании раствора через колонку достигается почти полное выделение гидроперекиси из реакционной смеси. После отгонки растворителя — десорбента (диэтилового эфира) получается 96—97% гидроперекись. Чистая гидроперекись получается при повторном пропускании через колонку.

Чистая гидроперекись представляет собой парафинообразное кристаллическое вещество с т. пл. 45—46°, [O₂] иодометрически оттитровывается количественно.

Найдено %: [O₂] 5,91; 5,92
C₁₈H₂₂O₂. Вычислено %: [O₂] 5,92

Восстановлением иодистым калием в ледяной уксусной кислоте получен исходный карбинол с т. пл. 86°, смесь плавилась при 86,5—87°.

Найдено %: C 80,38; 80,10; H 8,38; 8,15
Вычислено %: C 79,96; H 8,20
Мол. вес: найдено 270,98; 272,63; вычислено 270,36

Полученные данные приводят к заключению, что синтезированное нами перекисное соединение является третичной гидроперекисью 1-фенил-1-(4-трет. бутил)фенилэтана строения, выраженного формулой (I), и может быть названо 1-фенил-1-(4-трет. бутил)фенилэтангидропероксид-1.

Львовский
политехнический институт

Поступило
1 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. И. Юрженко, Д. К. Толопко, В. А. Пучин, ДАН, 74, № 1, 85 (1950).
- ² Т. И. Юрженко, В. А. Пучин, К. С. Григорьева, ДАН, 75, № 4, 547 (1950).
- ³ Т. И. Юрженко, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений (доклады 7-й конференции по высокомолекулярным соединениям), 1952, стр. 51.
- ⁴ Т. И. Юрженко, В. А. Пучин, К. С. Григорьева, ДАН, 92, № 1, 97 (1953).
- ⁵ C. Fryling, A. E. Follett, J. Pol. Sci., 6, 59 (1951).
- ⁶ J. Kolthoff, E. Meehan, *ibid.*, 9, 5, 433 (1952).
- ⁷ М. И. Коновалов, ЖРФХО, 27, 457 (1895).
- ⁸ А. Е. Чичибабин, С. А. Елгазин, В. А. Ленгольд, ЖРФХО, 60, 347 (1928).