

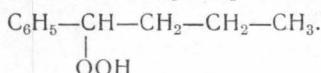
Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 1—1959

М. С. ЭВЕНТОВА, П. П. БОРИСОВ и А. В. САГАЛОВИЧ

ОКИСЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ КИСЛОРОДОМ. ОКИСЛЕНИЕ *n*-БУТИЛБЕНЗОЛА

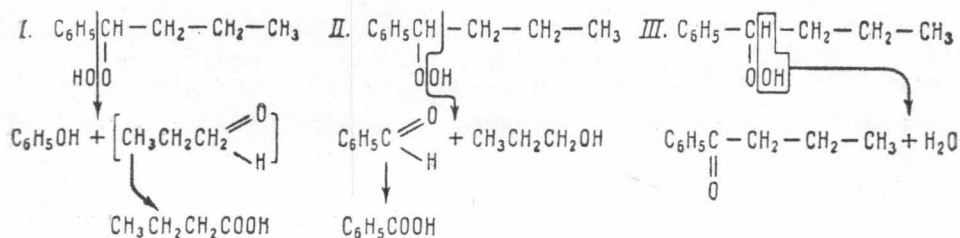
При окислении *n*-бутилбензола в ультрафиолетовом свете при 30° К. И. Иванов [1] выделил гидроперекись следующего строения:



Образование такой гидроперекиси указывает на то, что атака кислорода направлена на углеродный атом, находящийся в α -положении по отношению к фенильной группе.

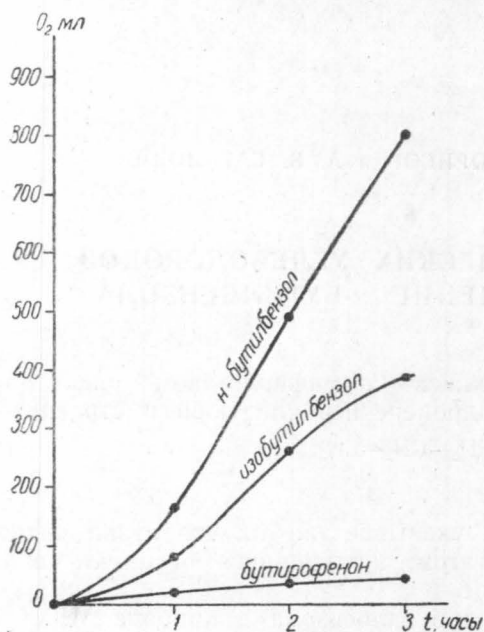
Проведенное нами окисление *n*-бутилбензола в приборе МГУ [2] (160°; 3 часа; скорость циркуляции кислорода 6 л/час) привело к получению ряда веществ — продуктов распада промежуточно образующейся гидроперекиси. При этом были выделены фенол, масляная и бензойная кислоты и бензальдегид; в газообразных продуктах реакции были найдены окись углерода, углекислый газ, водород, а также метановые углеводороды. Обнаружено также довольно большое количество смолистых веществ и гидроперекись, строение которой установить не удалось.

Распад промежуточно образовавшейся гидроперекиси мог протекать по трем направлениям:



Фенол и масляную кислоту, которые могли бы образоваться при распаде гидроперекиси по I направлению, выделяли из продуктов оки-

сления. Точно так же выявлены бензальдегид и бензойная кислота (II направление распада), однако обнаружить пропиловый спирт не удалось. Возможно, что радикал $-\dot{C}H_2-CH_2CH_3$, соединившись с H, привел к образованию пропана. Такое предположение высказывает и К. И. Иванов, также не обнаруживший пропилового спирта при распаде гидроперекиси *n*-бутилбензола [1].



Зависимость между длительностью окисления 10 г вещества и количеством израсходованного кислорода

Если бы распад гидроперекиси *n*-бутилбензола имел место при распаде по направлению III, то в продуктах окисления должен был находиться кетон (бутирофенон). В случае этил- и пропиленбензола кетон является главным продуктом реакции окисления. Однако среди продуктов окисления и *n*-бутилбензола даже следы бутирофенона не обнаружены; между тем сравнительная устойчивость последнего к окислению в указанных условиях доказана специальным опытом (см. рисунок).

Таким образом, и в принятых нами условиях окисления самым неустойчивым по отношению к кислороду звеном молекулы алкилбензола является α -углеродный атом. Распад гидроперекиси идет по обе стороны от этого окисленного атома углерода.

Возможность образования гидроперекиси $C_6H_5-CH(OH)-CH(OOH)-CH_2CH_3$ сомнительна, так как ни этило-

го спирта, ни уксусной кислоты в продуктах окисления не обнаружено. *n*-Бутилбензол в указанных условиях окисляется на 25,9%.

Экспериментальная часть

n-Бутилбензол был получен по реакции Вюрца [3] и после перегонки на прецизионной колонке (40 т. т.) имел следующие константы: г. кип. 179,3—179,5° (745 мм); n_D^{20} 1,4900; d_4^{20} 0,8589; M_{rD} 45,10. $C_{10}H_{14}/\bar{3}$. Вычислено: M_{rD} 45,10. Литературные данные: 183,3° (760 мм); n_D^{20} 1,4897; d_4^{20} 0,8603 [4].

Окисление *n*-бутилбензола производилось порциями по 10 г в приборе МГУ при 160° в течение 3 часов при скорости циркуляции кислорода 6—7 л/час. Из взятых для окисления 50 г углеводорода окислению подвергалось 12,9 г, то есть 25,8%. Израсходовано на окисление 2,27 л или 3,2 г кислорода.

Анализ продуктов окисления производился по методу, описанному в работе [5]. Среди продуктов окисления качественными реакци-

ями (выделение йода из раствора йодистого калия и с тетраацетатом свинца) обнаружены гидроперекиси; количество их определено титрованием йода, выделяемого ими из раствора гипосульфатом. Кислые продукты реакции (содовая вытяжка из продуктов окисления) содержали муравьиную кислоту (восстановление сулемы и образование оранжевого кольца на границе между испытуемым раствором и раствором резорцина в концентрированной серной кислоте), бензойную кислоту (после возгонки плавилась при 121°, смешанная проба с заведомой бензойной кислотой плавилась без дисперсии), масляную кислоту (выделена методом хроматографии на силикагеле и идентифицирована добавкой к хроматограмме масляной кислоты, что не вызвало образования дополнительной зоны). Добавление к хроматограмме пропионовой кислоты вызвало образование новой зоны, что указывает на отсутствие этой кислоты в продуктах окисления. Щелочная вытяжка из продуктов окисления содержала также фенол, который при взаимодействии с бромной водой дал 2, 4, 6-трибромфенол с т. пл. 92° (литературные данные [6]: т. пл. 92,5°). Количество фенола определялось бромометрическим титрованием. Нейтральные продукты, кроме исходного углеводорода и нейтральных смолистых веществ, содержали бензальдегид, количество которого определено окислением по Нельсону. Бензальдегид был выделен с помощью бисульфата натрия. После разложения бисульфатного производного альдегид переводили в семикарбазон, т. пл. которого (210°) совпадала с описанной в литературе [6] (проба смешанного плавления с заведомым образцом семикарбазона бензальдегида плавилась без депрессии). Никаких других карбонильных соединений в продуктах окисления не обнаружено, не найдено также и спиртов (отрицательная реакция с 3,5-динитробензоилхлоридом).

После отделения альдегида остаток был перегнан. Получено 37,1 г исходного углеводорода (т. кип. 179—180° при 745 мм, n_D^{20} 1,4900, d_4^{20} 0,8590) и 1,6 г смолистых продуктов нейтрального характера.

Главные продукты окисления (содержание в %)*

Таблица

Окислилось углеводорода, г	Израсходовано кислоты, г	Бензальдегид	Бензойная кислота	Фенол	Масляная кислота	Смолы	Гидроперекиси	CO + CO ₂	Водород	Метан-углеводороды в расчете на CH ₄
12,9	3,2	24,2	15,6	6,1	1,2	9,1	1,2	2,4	0,3	0,6

* За 100% принята сумма количества окислившегося углеводорода и израсходованного на окисление кислорода.

Синтез бутирофенона. Исходным веществом для синтеза бутирофенона служил хлорангидрид масляной кислоты, который приготавливали постепенным прибавлением треххлористого фосфора (0,23 М) к масляной кислоте (0,4 М) с последующим нагреванием на водяной бане в течение 6 часов. Т. кип. хлорангидрида 100—101° (750 мм). Выход 54,3%.

Приготовленный таким образом хлорангидрид масляной кислоты (0,21 М) растворяли в бензоле (2,9 М), к нему постепенно добавляли AlCl_3 (0,3 М). После обычной обработки бутирофенон (выход 66%) перегоняли в вакууме. Т. кип. 104° (12 мм); n_D^{20} 1,5198; d_4^{20} 0,9968; M_{R_D} 44,90. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$. Вычислено: M_{R_D} 45,14. Литературные данные для бутирофенона: т. кип. 228—229,5 (760 мм); n_D^{18} 1,5202; d_{25}^{25} 0,9967 [7]. Окисление бутирофенона (прибор МГУ, при 160° в течение 3 часов). Взято для окисления 10 г; окислению подверглось 5% от взятого кетона. Израсходовано 32,2 мл кислорода. Продукты окисления содержали небольшое количество масляной кислоты и фенола. Пропионовой кислоты (методом хроматографии) и бензойной, как и бензальдегида не обнаружено. Таким образом, разрыв углерод-углеродной связи при окислении бутирофенона идет между фенилом и карбонилем.

Зависимость между временем окисления *n*-бутилбензола (1) и бутирофенона (2) и количеством израсходованного кислорода представлена на рисунке. Для сравнения приведена кривая окисления изобутилбензола.

Выводы

1. *n*-Бутилбензол в приборе МГУ при 160° в течение 3 часов окисляется на 25,8%.

2. Выделенные продукты окисления указывают, что атаке кислорода подвергается α -углеродный атом, углерод-углеродная цепь распадается по обе стороны от окисленного углеродного атома.

3. Кетон (бутирофенон) не является главным продуктом окисления *n*-бутилбензола, как это наблюдается при окислении этил- и пропилбензола.

4. Бутирофенон в тех же условиях окисляется незначительно (5%) с разрывом углерод-углеродной связи между фенильной и карбонильной группами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов К. И. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов. Гостоптехиздат, 1949, стр. 155.
2. Борисов П. П., Зальцман Б. Л. Уч. зап. МГУ, вып. 151, 85, 1951.
3. Синтезы органических препаратов. Сб. 3. ИЛ, М., 1952, стр. 126.
4. Birch S. F., Dean R. A. J. Amer. Chem. Soc., 71, 1362, 1949.
5. Эвентова М. С., Карапетян М. Г. Уч. зап. МГУ, вып. 151, 293, 1951.
6. Справочник химика. Госхимиздат, 1951, т. II, стр. 769, 708.
7. Carswell H. E., Adkins H. J. Amer. Chem. Soc., 50, 239, 1928.

Поступила в редакцию
21. 1 1958 г.

Кафедра
химии нефти