

М. С. ЭВЕНТОВА, И. А. ЯВИЧ

## ОКИСЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ. ОКИСЛЕНИЕ *цис*- и *транс*-ДЕКАЛИНА

Автоокисление декалина привлекало внимание многих исследователей (см., например, [1—4]). К сожалению, продукты окисления декалина, на основании которых можно было бы выяснить механизм протекающих реакций, не были выделены в достаточно чистом состоянии. Наиболее подробно групповой состав продуктов окисления исследован Ларсеном, Торпом и Армфильдом [3]. Н. И. Черножуков и С. Э. Крейн [1], обнаружившие при окислении декалина (150°, 3 часа, 15 атм) низкомолекулярные кислоты, установили, что окисление сопровождается размыканием колец, а при повышении температуры и увеличении длительности опыта — дегидрогенизацией с образованием фенола.

Окисляя оба изомера декалина (*цис*- и *транс*-) при 75° в ультрафиолетовом свете, К. И. Иванов и В. К. Савинова [2] получили независимо от конфигурации исходного изомера одну и ту же гидроперекись 9-*транс*-декалина. Полученная гидроперекись была ими подробно изучена.

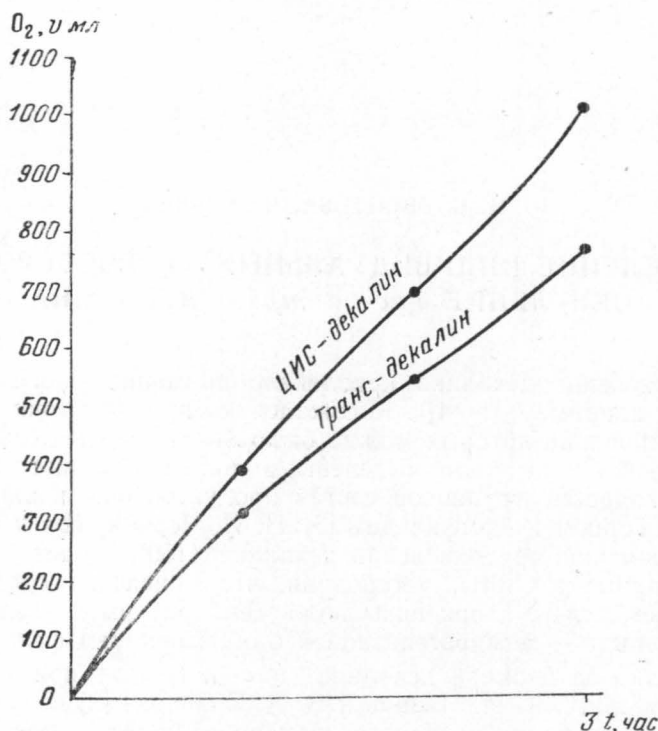
Некоторое количество гидроперекиси, константы которой близки к описанным К. И. Ивановым и В. К. Савиновой, получили С. Э. Крейн и Н. Михельсон [6]. Образование гидроперекиси наблюдал и Григе [7] при окислении декалина в запаянной колбе при 120°.

Таким образом, окисление декалина при повышенной температуре и в ультрафиолете идет в одном и том же направлении.

Представляло интерес исследовать окисление изомеров декалина в обычно принятых нами условиях (прибор МГУ, 170°, 3 часа) и сравнить устойчивость этих изомерных форм при окислении. Интересно было также сравнить устойчивость декалина, в молекуле которого нафтеновые кольца конденсированы, с устойчивостью дициклогексила, содержащего неконденсированные нафтеновые кольца.

Как показали результаты проведенного исследования, углеводород с конденсированными нафтеновыми кольцами менее устойчив (окислился на 28—33%), чем углеводород с неконденсированными кольцами (дициклогексил окислился на 23% [8]).

Как и при многих других химических реакциях, *транс*-изомер декалина оказался более устойчивым к воздействию кислорода (окислился на 28%), чем его *цис*-изомер (окислился на 33%). Кривые, характеризующие зависимость между количеством израсходованного кислорода и длительностью опыта, имеют для обоих изомеров декалина одинаковый характер (см. рис.); одинаков и качественный состав продуктов окисления. Все это говорит в пользу того, что в принятых нами условиях окисления, как и в опытах К. И. Иванова и В. К. Савиновой [2], неза-



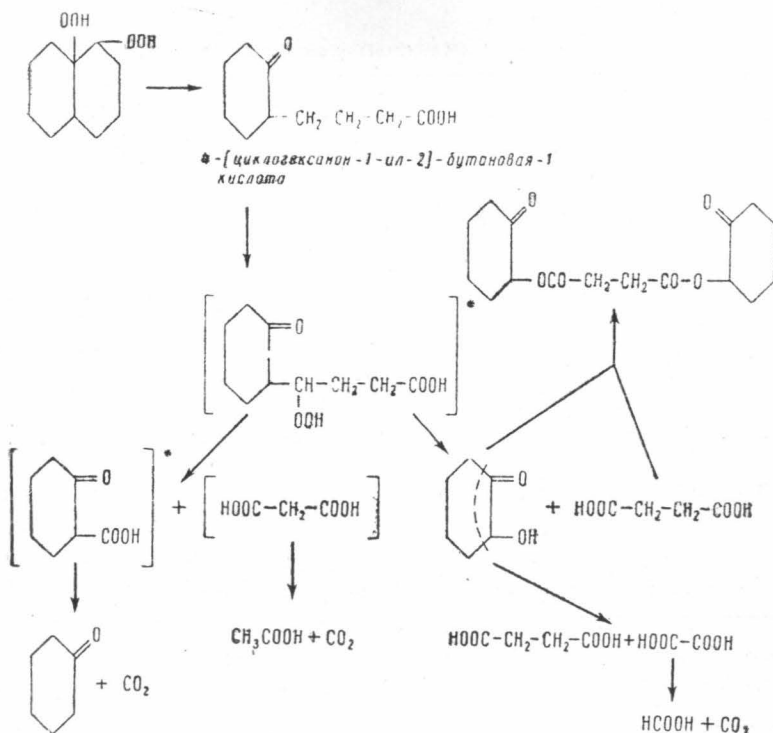
висимо от конфигурации изомера декалина образуется одна и та же промежуточная гидроперекись.

В продуктах окисления декалина отсутствовал декалол и имелись соединения, в молекуле которых сохранилось одно наftenовое кольцо. На этом основании можно предположить, что 9-*транс*-гидроперекись испытывает дальнейшее окисление и что действию кислорода подвергается метиленовая группа, соседняя с гидроперекисной\*.

Образующаяся при этом дигидроперекись может распасться по следующей схеме\*\*.

\* Подобное явление неоднократно наблюдалось нами также при окислении других наftenовых углеводородов [8].

\*\* В скобки заключены формулы предполагаемых, но невыделенных промежуточных соединений. Циклогексанон-2-карбоновая-1 кислота не могла сохраниться в условиях опыта, так как, по литературным данным [9], она уже при 81—82° разлагается на циклогексанон и углекислый газ, которые и были выделены из продуктов окисления декалина. То же относится и к малоновой кислоте, распадающейся при 100° на уксусную кислоту и углекислый газ.



Процесс окисления декалина, таким образом, идет с последовательным размыканием нафтеновых колец. Следует отметить образование значительных количеств продуктов уплотнения — кислых и нейтральных смолистых веществ.

### Экспериментальная часть

Технический декалин был предварительно промыт 3,5 объемами 95-процентной серной кислоты, водой, 5-процентным раствором соды, снова водой, высушен хлористым кальцием и дважды перегнан над металлическим натрием при нормальном давлении и затем при уменьшенном (10 мм). При этом была отобрана фракция декалина, близкая по температуре кипения к смеси *цис*- и *транс*-декалина (83—90° при 10 мм).

Смесь изомеров, содержавших 24,2% *цис*- и 75,8% *транс*-формы, была подвергнута двухкратной разгонке на колонке эффективностью 75 т.т. при уменьшенном давлении. Полученные фракции были порознь перегнаны над металлическим натрием в атмосфере азота.

Окисление изомеров декалина производилось в приборе МГУ порциями по 10 г при 170° в течение 3 часов и скорости циркуляции кислорода 6 л/ч. Во время опыта в прибор добавлялся кислород через каждые 15 мин. и таким образом поддерживалось атмосферное давление. Каждый час отбиралась проба газа для анализа на приборе ВТИ, что позволяло уточнить расход кислорода при окислении.

Всего было взято для окисления 40 г *цис*-декалина (окислению подвергалось 13,9 г, то есть 33,3%; расход кислорода составил 5,9 г) и

## Константы выделенных изомеров декалина

Название вещества	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Примечание
<i>цис</i> -Декалин	192—193 (760)	1,4800	0,8948	Получено в настоящей работе [10]
	193 (768)	1,48054	0,8952	
<i>транс</i> -Декалин	184—185 (756)	1,4697	0,8695	Получено в настоящей работе [10]
	185 (760)	1,46958	0,8715	

40 г *транс*-декалина (окислилось 11,5 г, то есть 28%; расход кислорода 4,5 г).

Таблица 2

## Анализ газа после окисления в течение 3 часов (в процентах)

Изомерные формы декалина	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Метановые углеводороды	Непредельные	Кислород
<i>цис</i> - . . . . .	15,5	1,0	1,1	0,8	0	81,3
<i>транс</i> - . . . . .	8,5	0,5	—	—	0	91,1

Зависимость между длительностью окисления обоих изомеров декалина и количеством израсходованного кислорода приведена на рисунке.

Как видно из рисунка, кривые окисления *цис*- и *транс*-декалина имеют почти одинаковый характер.

Анализ жидких продуктов окисления производился по обычно принятой нами методике [8]: наличие гидроперекисей устанавливалось по выделению йода из йодистого калия и реакцией с тетраацетатом свинца; отсутствие ароматических соединений — отрицательной реакцией Настюкова; отсутствие фенола — отрицательными реакциями диазосочетания, реакцией Либермана и др. Кислые продукты реакции извлекались 10-процентным раствором едкого натра. В нейтральных продуктах отсутствие альдегидов было установлено отрицательными реакциями с фуксинсернистой кислотой и на серебряное зеркало. Наличие кетонов устанавливалось методом оксимирования, спиртов — с помощью бензолирования, а сложных эфиров — по эфирному числу. Все выделенные соединения были идентифицированы переводением в соответствующие производные.

## Анализ кислых продуктов окисления

Чтобы убедиться, что при обработке продуктов окисления раствором щелочи не были захвачены хорошо растворимые в воде нейтральные продукты (низкомолекулярные спирты, кетоны и т. д.), была отог-

нана часть водного раствора, в котором, однако, никаких органических соединений не оказалось; затем щелочной раствор был подкислен 10-процентной серной кислотой и обработан эфиром, в который перешла часть кислот. Водный остаток был подвергнут перегонке; кислоты летучие с водяным паром, были отогнаны, в остатке остались нелетучие растворимые в воде кислоты.

1. Растворимые в эфире кислоты после отгонки растворителя были подвергнуты фракционированной разгонке при уменьшенном давлении в токе азота.

Фракция с т. кип. 123—125° (4 мм) легко закристаллизовалась в виде белых игольчатых кристаллов с т. пл. 120°, что, по литературным данным, соответствует янтарному ангидриду. Полученный из него анирид янтарной кислоты [11] имел т. пл. 148,5°, и не дал депрессии пробы смешанного плавления с приготовленным моноанилидом янтарной кислоты.

Фракция с т. кип. 159—160° (4 мм) — жидкая вязкая кислота;  $n_D^{20}$  1,4783. Для нее был определен молекулярный вес и проведен анализ ее серебряной соли: 0,3375 г вещества; 0,1259 г Ag; найдено Ag %: 37,33. Молекулярный вес определен титрованием спиртового раствора навески кислоты (0,1216 г) спиртовым раствором едкого кали (пошло 11,6 мл, 0,1 н. раствора щелочи, то есть 0,55573 г едкого кали); найденный молекулярный вес равен 183.

Кислота дает семикарбазон с т. пл. 180—182° (с разл.). По результатам анализа полученная кислота сходна с 4-(циклогексанон-1-ил-2)-бутановой-1 кислотой: молекулярный вес 184; содержание серебра в серебряной соли 37,12%. Остаток — густая масса полимерных продуктов, растворимая в щелочи, хлороформе и эфире, летучая с водяным паром. Кислотное число 119—129\* мг КОН; молекулярный вес (из расчета на одноосновную кислоту) 435—471\*.

2. Кислоты, растворимые в воде, летучие с водяным паром, содержали: муравьиную кислоту (по восстановлению сулемы и азотнокислого серебра и по реакции с резорцином) и уксусную кислоту (по образованию этилацетата и основной соли с  $FeCl_3$ ).

3. Кислоты, растворимые в воде и нелетучие с водяным паром, были выделены из остатка после отгонки летучих кислот. Экстракцией эфиром были отделены от неорганических солей янтарная кислота, переведенная в моноанирид и давшая положительную реакцию с резорцином (сукцинилфлуоресцеин), щавелевая кислота, идентифицированная по обесцвечиванию  $KMnO_4$  и по образованию оксалата кальция.

#### *Анализ нейтральных продуктов окисления*

Нейтральные продукты окисления содержали кетоны, спирты, сложные эфиры, неизмененный углеводород и смолистые вещества. Для их разделения была произведена фракционированная разгонка при пониженном давлении в атмосфере азота. Каждая из выделенных фракций была повторно перегнана в тех же условиях, причем были собраны следующие фракции:

Фракция с т. кип. 53—55° (9 мм),  $n_D^{20}$  1,4511 дает семикарбазон с т. пл. 165° из спирта, что, по литературным данным, соответствует циклогексанону (т. кип. 156° (760 мм)),  $n_D^{20}$  1,4503, т. пл. семи-

\* Первая цифра — для продуктов окисления *транс*-, вторая — *цис*-декалина.



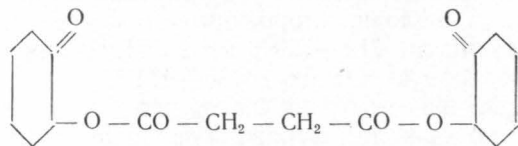
карбазона 166—167° [12]). Депрессии пробы смешанного плавления с приготовленным семикарбазоном циклогексанона не обнаружено.

Фракция по т. кип. и показателю преломления соответствовала исходному углеводороду (*цис*- и соответственно *транс*-декалину).

Фракция с т. кип 86—95° (9 мм) давала положительную реакцию с семикарбазидом, хлористым бензоилом и имела большой процент омыления. С помощью хлористого бензоила был отделен спирт в виде бензоата с т. пл. 121,5°. После гидролиза последнего 10-процентной соляной кислотой было отогнано с водяным паром легко кристаллизующееся в виде белых кристаллов вещество с т. пл. 93° (из спирта); т. кип. его 122° (15 мм). Полученный спирт давал также положительную реакцию с семикарбазидом; т. пл. полученного семикарбазона 237°. Таким образом, выделенное соединение является кетонспиртом, константы которого совпадают с приведенными в литературе для циклогексанон-1-ола-2 (т. пл. 92—92,5°; т. пл. семикарбазона 238° и т. пл. бензоата 121—122° [13]).

Остаток после удаления кетонспирта представлял собой сложный эфир. При нагревании его с спиртовым раствором щелочи в течение 1 часа он подвергался гидролизу. Образовавшийся спирт был извлечен эфиром из щелочного гидролизата; константы полученного спирта полностью совпали с константами циклогексанол-2-она-1, приведенными выше. При подкислении же щелочного раствора была обнаружена янтарная кислота.

Нейтральный характер сложного эфира позволяет сделать вывод, что он имеет следующее строение:



Остаток — темная смолообразная масса нейтрального характера, растворимая в бензоле, хлороформе и эфире.

При окислении *цис*- и *транс*-декалинов наблюдается небольшая разница в соотношении количеств продуктов окисления. Так, если сумму количеств окислившегося углеводорода и израсходованного для этого кислорода принять за 100%, то из *цис*-форм образуется 35,3% кислых и 38,8% нейтральных продуктов окисления, в то время как *транс*-изомер дает 33,7% кислых и 34,9% нейтральных веществ. Качественный состав продуктов окисления обоих изомеров одинаков.

Таким образом, при окислении изомеров декалина получены следующие соединения: газообразные продукты — CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и метановые углеводороды; кислоты — муравьиная, уксусная, щавелевая, янтарная, вероятно, 4-циклогексанон-1-ил-2-бутановая-1 кислота и кислые смолистые вещества; нейтральные вещества — циклогексанон, циклогексанон-1-ол-2, сложный эфир этого кетонспирта и янтарной кислоты и нейтральные смолистые вещества.

### Выводы

1. Изучено окисление стереоизомеров декалина кислородом в приборе МГУ при 170% в течение 3 часов при скорости циркуляции кислорода 6 л/ч и установлено, что *транс*-изомер устойчивее (окислился на 28%), чем *цис*-изомер (окислился на 33%).

2. Установлено, что оба изомера декалина (конденсированные нафтендовые кольца) менее устойчивы в этих условиях, чем дициклогексил (неконденсированные нафтендовые кольца), который окисляется на 23%.

3. Показано, что окисление обоих стереоизомеров декалина протекает в одном направлении с образованием одних и тех же продуктов окисления.

4. На основании анализа выделенных продуктов окисления предложен механизм реакции окисления, по которому размыкание нафтендовых колец протекает последовательно.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Черножуков Н. И., Крейн С. Э. Окисляемость минеральных масел. Изд. 3-е, М., 1955, стр. 174.
2. Иванов К. И., Савинова В. К. ДАН СССР, **48**, 32, 1945.
3. Larsen R., Thorpe R., Armfield F. Ind. Eng. Chem., **34**, 183, 1943.
4. McArthur D., Smith E. Canad. J. Research, **27B**, 43, 1949.
5. Иванов К. И. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов. Гостоптехиздат, 1949.
6. Крейн С. Э., Михельсон Н. Стабилизация турбинных и трансформаторных масел. Госэнергоиздат, 1948, стр. 76.
7. Griegee R., Ber. **74B**, 22, 1944.
8. Эвентова М. С., Борисов П. П. и др. Вестн. МГУ; № 10, 103, 1955; № 6, 91, 1954; № 3, 175, 1957.
9. Beilstein F. Handbuch der Organ. Chemie, 1, p. 123.
10. Huckel W. Lieb., Ann. **533**, 1, 1937.
11. Auwers K. Lieb. Ann., **309**, 326, 1895.
12. Зелинский Н. Д. Ber., **30**, 1541, 1897.
13. Katz, Grethe J. Pract. Chem., (2) **80**, 488, 1909.

Поступила в редакцию  
29.5 1958 г.

Кафедра  
химии нефти