

**КИСЛОТНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ДИМЕТОКСИПЕРОКСИДА
ФЕНАНТРЕНА**

В. П. ШАБРОВ, А. Г. ПЕЧЕНКИН, А. К. ЛЕБЕДЕВ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

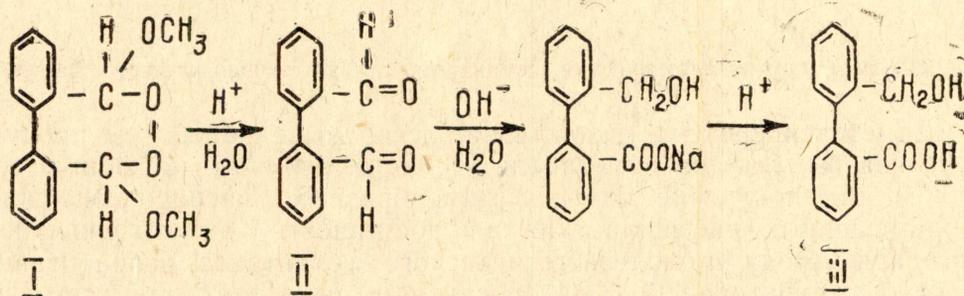
Диметоксипероксид фенантрена, легко выделяемый из продуктов озонлиза фенантрена в метаноле [1], может служить исходным материалом для получения самых разнообразных кислородсодержащих 2,2'-замещенных дифенила. Легкая доступность диметоксипероксида благодаря методу озонлиза технического фенантрена, разработанному в нашей лаборатории [2, 3—4], послужила стимулом для детального исследования его химических свойств. Известно, что проведение гетеролитического расщепления диметоксипероксида в алифатических спиртах в присутствии органических и неорганических оснований обеспечивает получение с высоким выходом 2'-формилдифенил-2-карбоновой кислоты или ее метилового эфира [1, 4—5]. В случае замены органических растворителей на водные среды происходит сильное уменьшение скоростей протекающих реакций. Так, гидролиз диметоксипероксида водными растворами едких щелочей продолжается до 3 часов. При попытке провести гидролиз диметоксипероксида водой при нагревании до 100°C было замечено, что за 6 часов степень превращения его не превышает 2—3%. Известно, что расщепление органических перекисей катализируется сильными неорганическими кислотами. Так как кислотное расщепление диметоксипероксида фенантрена ранее никем не изучалось, мы провели исследование этого процесса.

В результате этого исследования установлено, что гетеролитическое расщепление диметоксипероксида гладко протекает в водных средах в присутствии сильных неорганических кислот с образованием дифенового альдегида, перекиси водорода и метанола. В зависимости от температуры проведения процесса и концентрации используемой кислоты реакция кислотного расщепления диметоксипероксида в интервале 80—100°C протекает за 10—40 минут. Образующийся на этой стадии дифеновый альдегид количественно выделяется простым фильтрованием.

Сравнивая данный способ получения дифенового альдегида с известными методами получения его из йод-бензальдегида конденсацией по Ульману [6], из 2,2'-диметилдифенила бромированием с последующим омылением [7], а также озонлизом чистого фенантрена в различных растворителях без выделения озонидов [8], видим, что он наиболее прост и не требует применения дефицитных реагентов, таких как йод или бром.

Дифеновый альдегид может найти применение для ряда синтезов замещенных дибенз — [с, е] азепина [9] и по аналогии с известными методами [10, 11] может быть использован для получения полимеров со специальными свойствами. Мы использовали дифеновый альдегид для синтеза 2¹-оксиметилдифенил-2-карбоновой кислоты (дифеновой спиртокислоты), которая благодаря наличию двух функциональных групп — спиртовой и карбоксильной — также может найти широкое применение в синтезе полимерных материалов, биологически активных веществ, для получения дифеновой кислоты.

Все известные методы получения дифеновой спиртокислоты основаны на реакции Канницаро, которой подвергается дифеновый альдегид при обработке его щелочами. Дифеновый альдегид II, полученный кислотным гидролизом диметоксипероксида I, при последующей обработке разбавленными растворами щелочей превращался в дифеновую спиртокислоту III по схеме:



Экспериментальная часть

10 г диметоксипероксида смешивают с 30 мл 7%-ного водного раствора HCl, нагревают до 100°C и при перемешивании выдерживают в течение 15 мин. За это время диметоксипероксид количественно превращается в дифеновый альдегид, который выделяют фильтрованием.

Т.пл. 58°C. Справочная Т.пл. 63°C [8].

Диоксим Т.пл. 185°C. Справочная Т.пл. 184—186°C [1].

Вычислено: N — 11,65%.

Найдено: N — 11,62%.

Весь дифеновый альдегид смешивают с 25 мл 10%-ного раствора NaOH (KOH) и при перемешивании смесь нагревают до 95°C и выдерживают 20 мин. Полученный раствор после охлаждения фильтруют, а фильтрат подкисляют 15%-ным раствором соляной или серной кислоты до pH 3. Выпавшие крупные белые кристаллы 2¹-оксиметилдифенил-2-карбоновой кислоты отфильтровывают, промывают водой и сушат. Получают 8,26 г 98,5%, считая на диметоксипероксид. Т.пл. 142—143°C. Справочная 143°C [4].

Вычислено для C₁₄H₁₂O₃ C — 73,67%; H — 5,28%.

Найдено C — 74,00%; H — 5,23%.

Нейтрализационный эквивалент:

Вычислено 228,2.

Найдено 229.

Стеррок и др. [12] пытались использовать для получения дифеновой спиртокислоты 65% технический фенантрен, однако не смогли выделить индивидуальные соединения. И здесь следует подчеркнуть, что предлагаемый нами способ позволяет получать дифеновую спиртокис-

лоту через диметоксипероксид с высоким выходом из технического фенантрена, причем качество дифеновой спиртокислоты при этом получается выше, чем при получении ее из чистого фенантрена известными методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. S. Bailey, I. P. Org. Chem., 23, 1089, 1958.
 2. Л. П. Кулев, В. А. Сальский. Авторское свидетельство СССР 1337926 от 10 мая 1961.
 3. Л. П. Кулев, В. А. Сальский, А. К. Лебедев, В. П. Шабров. Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева 7, № 5, 599, 1962.
 4. Sturrok и др. I. P. Org. Chem., 28, 2340—43, 1963.
 5. А. К. Лебедев, А. Н. Новиков. Изв. ТПИ, 151, 311, 1966.
 6. F. Mayer. Berichte, 44, 2298, 1911; 45, 1107, 1912.
 7. F. Kenner, G. Turner. I. P. Chem. Soc., 99, 2112, 1911.
 8. Синтезы органических препаратов. Сб. № 12, 60, М., 1964.
 9. P. O. Hawthorne, E. L. Michelic, M. S. Morgan and M. H. Wilt, I. P. Org. Chem., 28, 10, 2831—35, 1963.
 10. Ю. А. Попов, Б. Э. Давыдов, Н. В. Шишкина, Б. А. Крещель. Изв. АН СССР, № 11, 2014, 1963.
 11. Ю. В. Митин, Ю. Н. Сазонов, Г. П. Власов, М. М. Котон. Высокомолекулярные соединения, 2, 5, 716, 1960.
 12. M. Sturrok и др. Пат. США 2898350 см. РЖХ, 74814 п, 1960.
-