

ПУТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОДУКТОВ
ОКИСЛЕНИЯ ФЕНАНТРЕНА В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Л. П. КУЛЕВ

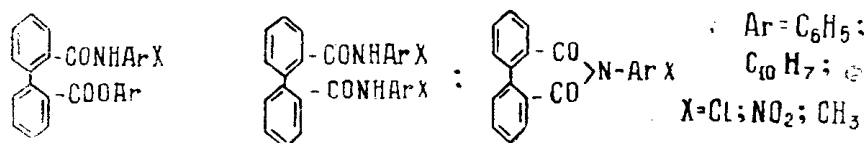
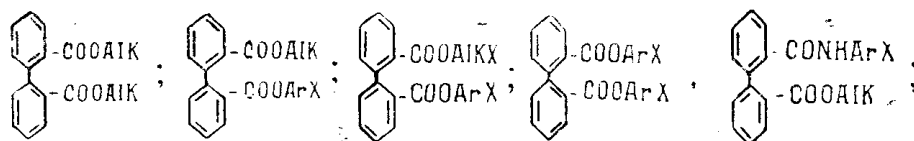
Нами сообщалось [1, 2], что из продуктов окисления фенантрена особого внимания заслуживают 2-формилдифенил-2-карбоновая кислота, 2,2-дифеновая кислота и ее ангидрид, из которых может быть получен целый ряд производных, представляющих большой практический интерес.

Дифеновая кислота, близкая по своей химической природе фталевой кислоте, ведет себя аналогично этой последней во многих синтезах, однако получающиеся из нее продукты по ряду показателей существенно отличаются от соответствующих продуктов из фталевой кислоты. Так, алкидные смолы на основе дифеновой кислоты или ее ангидрида обладают более высокой термической стойкостью и дают более прочную пленку, чем глифталевые [3]. Пластификаторы из той же кислоты [4, 5] характеризуются более высокими диэлектрическими свойствами по сравнению с диалкилфталатами и т. д.

Можно ожидать, что особенности структуры, в первую очередь наличие в молекуле дифеновой кислоты двух бензольных колец, в той или иной степени окажут положительное влияние и на свойства других производных этой кислоты.

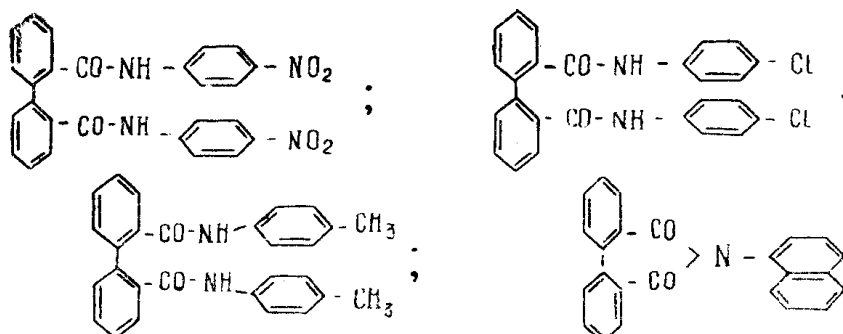
Предпринятое нами в этом направлении исследование подтвердило высказанное предположение.

Из производных дифеновой кислоты нами был получен большой ряд не описанных в литературе полных и неполных эфиров алифатических спиртов и фенолов, арил амидов и соединений со смешанными функциями следующих типов:



Синтез этих соединений был предпринят по аналогии с известными производными фталевой кислоты с целью изыскания новых гербицидов,

стимуляторов роста растений, инсектицидов и пластификаторов. Предварительные испытания, проведенные в полевых условиях в отношении некоторых сорняков (ромашки ползучей, лебеды, мятлика), показали, что наиболее активными из них по своему гербицидному действию являются полные и неполные хлор-нитрозамещенные ариламида дифеновой кислоты, например:



В качестве инсектицидов контактного действия наибольший интерес, по-видимому, представляют хлор-нитрозамещенные арилкалиловые эфиры дифеновой кислоты.

Эфиры высших жирных спиртов (гептилового, октилового, нонилового и децилового), а также изоамилового обнаружили хорошие пластифицирующие свойства для плифинилхлорида, что подтверждается данными табл. 1.

Таблица 1

№ п/п	Наименование показателей	Пластики по ВТУ МХП 1585-47		Пластики с эфирами дифеновой кислоты				
		изоляционный I	изоляционный II	ди-2-этилгексил-товым	смесью дигептилового, диоктилового и динонилового	дибутиловым	диизоамиловым	дицетиловым
1	Удельное электрообъемное сопротивление (ρ) при 20°C в ом. см.	1·10 ¹⁵	1·10 ¹¹	4,2·10 ¹¹	4,1·10 ¹¹	1,3·10 ¹¹	1,6·10 ¹¹	0,5·10 ¹¹
2	Сопротивление разрыву в кг/см ²	180	190	232	213	210	190,3	188
3	Относительное удлинение в %	200	180	197	200	150	257	206
4	Температура разложения не ниже °C	200	200	221	219	—	—	—
5	Потери при нагревании не больше в %	3	3	0,77	0,94	—	—	—
6	Морозостойкость в °C	-40	-20	20	30	—	12	-25

Эфиры дифеновой кислоты

Наименование эфира	Уд. вес	Кэф. прел. при 20°	Темпер. кипения	Темпер. вспышки	Летучесть	Кислотн. число	Вязкость, вс/п	Удельное э/объемное сопротивление
Дибутилдифенат	1,076	1,5369	202—204/2	200	0,16	0,2	59,1	6,8—10 ⁹
Диизоамилдифенат	1,05	1,5286	208/2	210	0,15	0,2	122,20	1,7—10 ¹⁰
Диоктилдифенат	0,989	1,5157	252—254/2	196	0,1	0,2	127,5	2,3—10 ⁹
Дицилдилфенат	0,98	1,5046	264/2	203	0,06	0,21	115,2	3,25—10 ⁹
Дициклогексилдифенат	1,12	1,5250/80°	222—224/2	234	0,168	0,6	254,96/80°	6,42—10 ¹⁰
Дибензилдифенат	1,1511	1,6522	251—257/2	210	0,075		282,2/20°	3,61—10 ⁹
Эфир на высших спиртах	1,005	1,5161		225	0,04	0,2	88,5	3,21—10 ¹⁰
Изоамилоктилдилфенат	1,036	1,5241	210—214/1	210	0,353	0,22	143,1/20	7,41—10 ¹¹
Изоамилдецилдилфенат	1,019	1,5185			0,117		158,2/20°	6,9—10 ⁹
Изоамилбензилдилфенат	1,0804	1,5541	224—227	220	0,062	0,7	100,1/20°	6,04—10 ¹¹

Обращают на себя внимание высокие диэлектрические свойства пластикатов на основе этих эфиров и сравнительно небольшая морозостойкость некоторых из них.

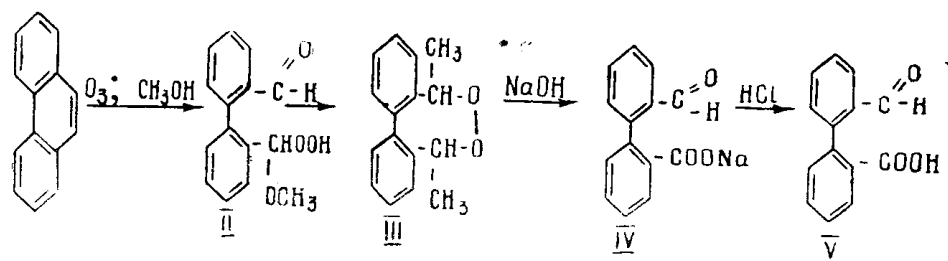
В последнее время получены также смешанные арилалкиловые эфиры дифеновой кислоты, пластифицирующие свойства которых проходят проверку в Новосибирском филиале Ленинградского института полимеризационных пластмасс. Некоторые свойства этих эфиров приведены в табл. 2.

С дифеновой кислотой и дифеновым ангидридом получены алкидные смолы типа глифталевых. Смола из дифенового ангидрида и пентаэритрита, модифицированная олеиновой кислотой и малеиновым ангидридом, в основном обладает теми же свойствами, что и аналогичные смолы на базе фталевого ангидрида, но отличается он них более высокой температурой размягчения и лучшими качествами изготовленной из нее пленки. Таким образом, дифеновую кислоту следует рассматривать не только как хороший заменитель фталевой кислоты, получаемый из отходов коксохимического производства, но в гораздо большей степени как ценный исходный продукт, который может иметь и самостоятельное значение для промышленного органического синтеза.

Наряду с поисками новых путей применения дифеновой кислоты и ее ангидрида в синтезе разнообразных веществ проведена работа по получению и использованию 2-формилдифенил-2-карбоновой кислоты.

Из описанных в литературе способов получения этой кислоты [6, 7, 8] наибольший практический интерес представляет способ, основанный на озонлизе фенантрена.

Упрощенно схему получения 2-формилдифенил-2-карбоновой кислоты (V) по этому методу можно представить в следующем виде:



Наиболее полно эта реакция изучена Бейли [8, 9, 10], который предложил схему озонлиза фенантрена, объясняющую направление процесса в зависимости от характера растворителя. Так, в присутствии метанола получается сначала неустойчивый метоксигидропероксид (II), переходящий с повышением температуры в более устойчивый и менее растворимый в спирте диметоксипероксид (III); последний путем фильтрования освобождается от растворимых примесей и легко омыляется с образованием альдегидокислоты (V). Бейли получил эту кислоту с выходом до 60% от фенантрена гидролизом чистого диметоксипероксида в водно-спиртовой среде.

Учитывая, что 2-формилдифенил-2-карбоновая кислота с успехом может быть использована для синтеза разнообразных продуктов конденсации, мы прежде всего задались целью выяснить возможность получения ее из дешевого сырья, так как в описанных в литературе способах авторы исходили из реактивного фенантрена, т. е. пока еще мало доступного и дорогого продукта, который не может быть положен в основу промышленного производства альдегидокислоты.

Для опытов был взят сырой антрацен Кемеровского коксохимического завода, содержащий 17—19% фенантрена. С помощью обычных способов выделения и очистки фенантрена, а именно экстракции его

растворителями и перегонки (отбиралась фракция, выкипающая в пределах 320—340°), были получены образцы технического фенантрена с различным содержанием в них чистого продукта.

Озонирование указанных образцов осуществлялось в той же аппаратуре, что и озонирование чистого фенантрена [2], но с применением в качестве растворителя одного метанола, в котором, как оказалось, хорошо растворяются почти все продукты реакции, за исключением диметоксипероксида. После отделения и промывки метанолом диметоксипероксид может быть использован для получения 2'-формилдифенил-2-карбоновой кислоты без дополнительной очистки.

Результаты опытов представлены в табл. 3.

Таблица 3

№ п. п.	Время опыта в часах	Содержание фенантрена в образце, %	Выход диметоксипероксида		Выход альдегидокислоты		
			в г	в %	в г	в % от фенантрена	в % от ДМП
1	3—5	16	—	—	—	—	—
2	3,3	30—50	—	18—40	—	—	—
3	2,6	63	14,6	61,0	11,5	57,8	94
4	3,5	64	15	62,5	11,7	78,5	93,6
5	3,0	74	17,5	73	14,75	72,6	99,4
6	2,6	74	16,1	66,5	12,5	62,5	94,5
7	2,6	74	16,3	67,8	12,8	64	94,1
8	2,6	100	20	84,5	15,7	79	93

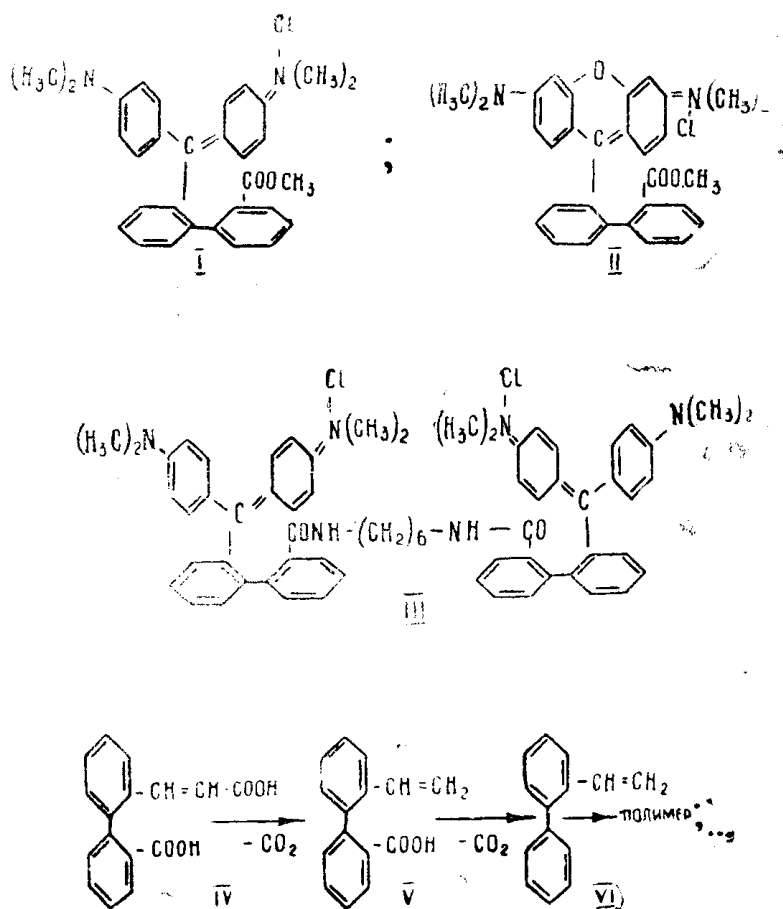
Следовательно, возможность использования технического низкопроцентного фенантрена для получения диметоксипероксида, а из него и 2'-формилдифенил-2-карбоновой кислоты можно считать доказанной. Экономическая выгода при этом весьма значительна. По нашим приблизительным подсчетам стоимость х. ч. альдегидокислоты, полученной, например, из 65%-ного фенантрена, в 18—20 раз ниже стоимости той же кислоты из чистого фенантрена. Следует отметить, что с учетом всех материальных затрат наиболее выгодной является переработка именно 65%-ного фенантрена, хотя выход продуктов озонлиза из более чистого фенантрена, естественно, выше. С 2'-формилдифенил-2-карбоновой кислотой проведены опыты по синтезу красителей, построенных по типу триарилметановых, а также по получению непредельных ароматических кислот и слабокислотных катионитов типа вофатита С [11].

Строение всех этих веществ представлено формулами (см. стр. 8).

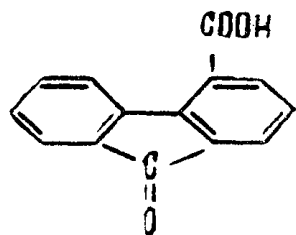
Красители (I, II, III), как и следовало ожидать, обладают очень яркой окраской, свойственной соответствующим триарилметановым красителям (малахитовому зеленому и родаминам), но выгодно отличаются от этих последних более высокой светопрочностью. Краситель (III), полученный конденсацией гексаметилендиамина с лейкооснованием красителя (I) со свободной карбоксильной группой, обладает значительно лучшим сродством к синтетическим волокнам, в частности, к капрону, нежели более просто построенные красители того же ряда.

Относительно непредельных кислот (IV, V) можно пока сказать, что после декарбоксилирования, проведенного в условиях, аналогичных декарбоксилированию производных коричной кислоты (12), получается 2'-винилдифенил-2-карбоновая кислота (V), которая в более жестких условиях переходит в 1-фенилстирол, способный полимеризоваться. Свойства полученного полимера пока не изучены.

Приведенные нами примеры далеко не исчерпывают всех возможностей рационального использования дифеновой кислоты, дифенового ангидрида и 2'-формилдифенил-2-карбоновой кислоты в органическом синтезе.



Начатые нами поисковые исследования получают более широкое развитие в направлении синтеза некоторых лекарственных препаратов, душистых веществ, красителей разных классов, новых полимерных материалов и других продуктов.

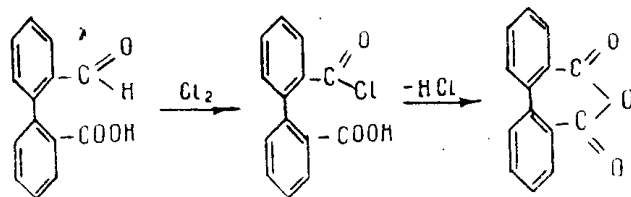


Ассортимент большей части этих веществ может быть значительно расширен также за счет флуоренонкарбоновой кислоты, легко получающейся из дифеновой кислоты при нагревании с серной [14]. Нами синтезированы эфиры, замещенные амиды, оксими амидов флуоренонкарбоновой кислоты, которые проходят

предварительные испытания в отношении их инсектицидной активности. Значительное снижение себестоимости 2'-формилдифенил-2-карбоновой кислоты в результате замены чистого фенантрена техническим низкопроцентным фенантrenom открывает вполне реальные перспективы для промышленного производства многих из упомянутых выше веществ на базе именно этой кислоты.

Значение 2'-формилдифенил-2-карбоновой кислоты как основного исходного продукта для ряда синтезов подтверждается еще и тем, что

из нее очень легко и с хорошим выходом может быть получен дифеновый ангидрид по схеме:



Разработанный нами [15] способ окислительного хлорирования альдегидокислоты имеет несомненные преимущества перед известными, применяющимися в лабораторной практике способами получения дифенового ангидрида [16] и значительно расширяет перспективы использования продуктов озонлиза фенантрена в химической промышленности.

В настоящее время наши усилия направлены в сторону дальнейшего усовершенствования метода озонлиза фенантрена с целью максимального приближения его к производственным условиям, а также в сторону детальной разработки синтезов, наиболее интересных в практическом отношении веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. П. Кулев, Тезисы докл. на Всесоюзной межвузовской конференции по химии и технологии мономеров, МИТХТ, 93, 1960.
2. Л. П. Кулев, В. А. Сальский, Г. В. Шишкин (см. наст. том. Известий ГПИ)
3. R. E. Dean, E. N. White, D. Mc. Nell, J. Appl. Chem. 3, 469, 1953.
4. Ам. пат. 2786076, 1957; РЖхим., 9262, 1959.
5. Ам. Пат. 2634248, 1953; ин. А. 47, 7825, 1953.
6. I. N. Cook и др. J. Chem. Soc. (Лондон), 139, 1950.
7. E. F. Stephenson, J. Chem. Soc., (Лондон), 2354, 1954.
8. P. S. Bailey, S. B. Mainthia, J. Am. Chem. Soc., 78, 3811, 1956.
9. P. S. Bailey, S. B. Mainthia, J. Org. Chem., 21, 1335, 1956.
10. P. S. Bailey, S. B. Mainthia, J. Org. Chem., 23, 1089, 1953.
11. Э. И. Барг, Технология синт. пластмасс, 558, Госхимиздат, 1954.
12. R. H. Wiley, P. H. Hobson, J. Am. Chem. Soc. 71, 2429, 1949.
13. К. М. Саладзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионнообменные высокомолекулярные соединения, 85, ГХИ, Москва, 1960.
14. C. Graebe, Ch. Aubin, Ber. 20, 845, 1887; Lieb. Ann. 247, 275, 1888; H. Stobbe, S. Seydel, Lieb. Ann. 370, 134, 1909.
15. Л. П. Кулев, В. А. Сальский, Авторское свид. 127656, 1960.
16. H. N. Underwood Jr, E. L. Kochmann, J. Am. Chem. Soc. 45, 3071, 1923.