

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ФЕНАНТРЕНА МЕТОДОМ ОЗОНОЛИЗА

Л. П. КУЛЕВ, В. А. САЛЬСКИЙ, Г. В. ШИШКИН

Известно, что фенантрен, содержащийся в значительных количествах в антраценовой фракции каменноугольной смолы, до сих пор не нашел выгодных путей применения. Между тем потенциальные ресурсы фенантрена по Советскому Союзу исчисляются десятками тысяч тонн в год, что может служить надежной основой для крупнотоннажного органического синтеза.

В последние годы проблеме рационального использования фенантрена в химической промышленности уделяется большое внимание. Особый интерес в этом отношении могут представлять продукты окисления фенантрена: дифеновая кислота, ее ангидрид и 2'-формилдифенил-2-карбоновая кислота.

Дифеновая кислота рекомендована рядом авторов для получения из нее полимерных материалов типа алкидных смол [1, 2] и пластификаторов [3]. В литературе описано несколько способов получения дифеновой кислоты, из которых наиболее удобными нужно считать способы, основанные на окислении фенантрена 30—50% перекисью водорода в уксусной кислоте [2, 4], или готовой надуксусной кислотой. Максимальный выход дифеновой кислоты по указанным способам достигает 50—70% теоретического.

Дифеновый ангидрид, необходимый для синтеза многих интересных в практическом отношении производных этой кислоты, получается обычно действием на нее уксусного ангидрида в ледяной уксусной кислоте, что значительно удорожает его стоимость.

Из продуктов окисления фенантрена наименее изученной является 2'-формилдифенил-2-карбоновая кислота, для которой до недавнего времени не было разработано достаточно простого и удобного способа получения. Благодаря наличию свободной альдегидной группы эта кислота, как показали наши ориентировочные опыты, с успехом может быть использована в синтезе красителей и полимерных материалов.

2'-формилдифенил-2-карбоновая кислота была получена Куком и сотрудниками [6] омылением бензосульфогидразида дифеновой кислоты, Стефенсон [7] приводит способ получения альдегидкислоты окислением гидразида дифеновой кислоты мета-периодатом натрия. Более удобным и перспективным методом получения 2'-формилдифенил-2-карбоновой кислоты является озonoлиз фенантрена.

Впервые реакция озонирования фенантрена была проведена Гарриесом и Вейсом [8]. Они получили взрывчатый продукт, определенный

ими по данным элементарного анализа как диазонид, однако природу продуктов разложения этого соединения авторам определить не удалось.

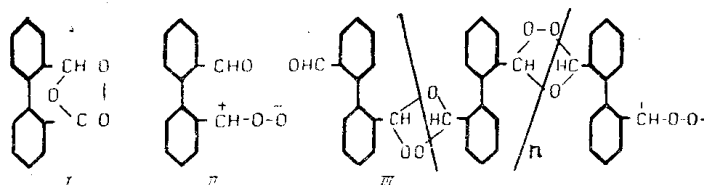
Значительно позднее Шмитт, Морикони и О'Коннор [9] повторили эту работу и доказали, что в хлороформе и в уксусной кислоте 1 моль фенантрена взаимодействует лишь с одним молекул озона, причем присоединение его идет по месту разрыва двойной связи в положении 9, 10. Ими же была проведена работа [10] по гидролизу продуктов озонирования фенантрена и окислению их до дифеновой кислоты. Выход дифеновой кислоты при этом не превышал 56%.

Более подробно механизм озонлиза фенантрена в хлороформе, уксусной кислоте и метаноле был изучен Бейли с сотрудниками [11, 12, 13].

Основываясь на работах Криге, исследования которого в области реакции озонирования наиболее значительны, а также на собственных экспериментальных данных, Бейли предложил схему озонлиза фенантрена, объясняющую направление реакции в зависимости от характера растворителя.

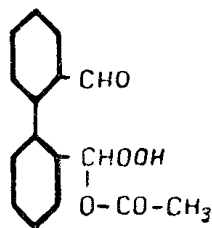
При озонлизе фенантрена в хлороформе образуется не мономерный озонид I, как было найдено Шмиттом и сотрудниками [9], а полимер биполярного иона II, возникновение которого при взаимодействии озона с непредельными соединениями является основным положением теории озонирования Криге [14].

Строение полимерного продукта озонлиза фенантрена в хлороформе, вероятно, отвечает схеме III, где n в зависимости от условий опыта равно 1—4

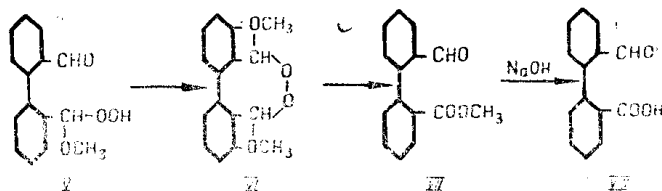


Строение соединения III подтверждено анализом его ИК-спектров, элементарным анализом, анализом на активный кислород с определением молекулярного веса криоскопическим методом в различных растворителях.

При озонлизе фенантрена в ледяной уксусной кислоте образуется смесь полимерного озонида III и ацетоксигидропероксида IV.



При проведении этой же реакции в метаноле при низких температурах амфион II образует малолетучий метоксигидропероксид V, который с повышением температуры переходит в менее растворимый в метаноле циклический диметоксипероксид VI, выпадающий в осадок. Последний при обработке в соответствующих условиях может быть переведен в альдегидоэфир VII или 2'-формилдифенил-2-карбоновую кислоту VIII.



Эта кислота была получена Бейли [11] гидролизом чистого диметокси-пероксида VI щелочью в среде водного спирта. Общий выход альдегидокислоты от фенантрена по предлагаемой методике не превышает 60%.

Целью настоящей работы являлось нахождение оптимальных условий синтеза 2'-формилдифенил-2-карбоновой кислоты озонлизом фенантрена и разработка простого и экономически выгодного способа получения из нее дифенового ангидрида.

В отличие от способа Бейли озонлиз фенантрена проводился нами не в чистом метаноле, а в смеси дихлорэтана или четыреххлористого углерода с метанолом (1:1) при более высокой температуре (-5°C — $+5^{\circ}\text{C}$). Гидролиз продуктов озонлиза осуществляется 5% раствором NaOH без выделения их из реакционной смеси с одновременной отгонкой растворителя. Альдегидокислота осаждалась из реакционной смеси разбавленной соляной кислотой и очищалась под вакуумом. Получающаяся при этом в виде желтоватой стеклообразной массы альдегидокислота осаждалась из ее содового раствора с одновременной перекристаллизацией из слабой уксусной кислоты, для чего перед прибавлением соляной кислоты в содовый раствор альдегидокислоты вводилось небольшое количество ацетата натрия.

При этих условиях вдвое сокращается объем реакционной смеси при озонлизе, устраняется опасность взрыва и значительно увеличивается (на 15—17%) выход альдегидокислоты.

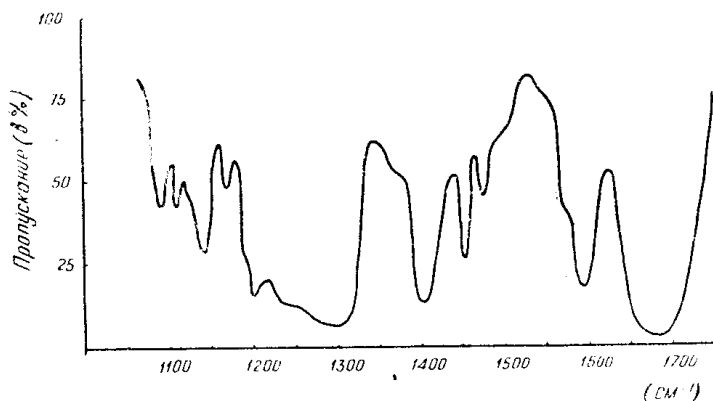


Рис. 1.

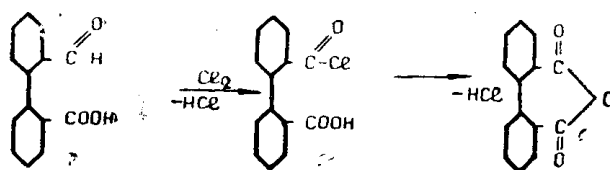
Полученный нами ИК-спектр 2'-формилдифенил-2-карбоновой кислоты (рис. 1) показывает наличие полосы поглощения карбонила в области $1660\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, типичной для альдегидов и карбоновых кислот, и широкой ассоциированной полосы в области $1200\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, характерной для альдегидной группы.

УФ-спектр альдегидокислоты в гексане (рис. 2) имеет две полосы поглощения с максимумами при 226—289. Первая из них, вероятно, обусловлена поглощением карбонила альдегидной группы, а вторая — избирательным поглощением карбоксила.

С концентрированной серной кислотой альдегидокислота дает интенсивное зеленое окрашивание ($\epsilon=3000$), что может быть использовано для ее идентификации (рис. 3).

Дифеновый ангидрид был получен путем окислительного хлорирования альдегидокислоты в определенных температурных условиях по схеме (см. стр. 26).

В работе был использован озонатор обычного типа [15], дающий 4% озона по весу при скорости пропускания кислорода 80 л/час и напряжении 15 кв. Конец реакции определялся по прекращению поглощения озона реакционной смесью (проба с нейтральным раствором КJ).



В опытах по озонолузу применялся реактивный фенантрен Харьковского коксохимического завода с т. пл. 99,5°C.

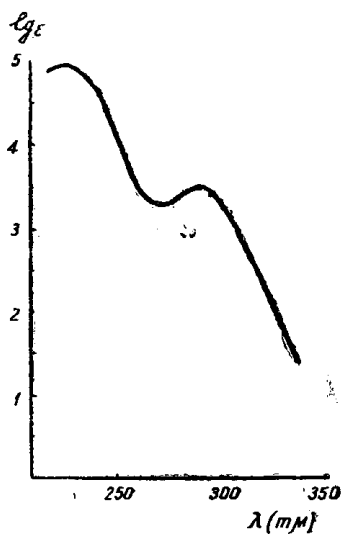


Рис. 2.

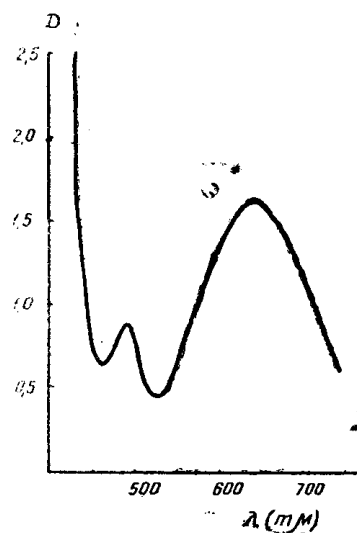


Рис. 3.

ИК-спектр был получен на модернизированном спектрометре ИКС-11 [16]. Формилдифенил-2-карбоновая кислота бралась в расплаве в тонком слое между двумя пластинками из КВг. УФ-спектр получен на спектрофотометре СФ-4; спектр поглощения альдегидокислоты в серной кислоте снят на спектрофотометре СФ-2.

Экспериментальная часть

Получение 2'-формилдифенил-2-карбоновой кислоты

В охлаждаемый льдом цилиндрический сосуд с пористой пластинкой у дна помещали суспензию 5,34 г (0,03 м) фенантрена в 25 мл безводного метанола и 25 мл дихлорэтана или четыреххлористого углерода и пропускали в нижнюю часть сосуда ток озонированного кислорода. По окончании реакции смесь переливали в колбу и оставляли стоять при комнатной температуре до полного выпадения из раствора диметокси-пероксида, что можно ускорить прибавлением капли концентрированной соляной кислоты. Затем к смеси приливали 50 мл 5% раствора NaOH и отгоняли растворители на воздушной бане с помощью эффективной колонки. К концу гидролиза проба на активный кислород [17] должна быть отрицательной. В противном случае колонку заменяли на обратный холодильник и продолжали нагревание еще 1 час. Добавляли 0,5 г активированного угля, кипятили 10 минут, охлаждали, фильтровали и из фильтрата осаждали альдегидокислоту 10% HCl в виде густого, затвердевающего при стоянии масла. После перегонки в вакууме (225—230° при 15 мм) и повторного медленного осаждения из 50 мл содового раствора соляной кислотой с предварительной добав-

кой 1 г ацетата натрия. Выход альдегидокислоты 5,4 (80% от теоретического); т. пл. 132° (6,7, 11).

Получение дифенового ангидрида

6,78 г (0,03 М) 2'-формилдифенил-2-карбоновой кислоты нагревали на сернокислотной бане до 140° и пропускали через расплав ток сухого хлора до начала затвердевания продукта. Затем постепенно повышали температуру до 220°C и продолжали пропускать хлор до тех пор, пока жидкость полностью не переходила в кристаллическое состояние. Продолжительность пропускания хлора с начала опыта около 40 минут. Окрашенный в желтоватый цвет продукт дважды перекристаллизовывали из дихлорэтана. Выход дифенового ангидрида с т. пл. 216—217° [18] 90% от теоретического (считая на альдегидокислоту).

Выводы

1. Озонолизом фенантрена в смеси метанола с дихлорэтаном или четыреххлористым углеродом получена 2'-формилдифенил-2-карбоновая кислота с выходом до 80%. Получены ИК- и УФ-спектры поглощения альдегидокислоты и спектр поглощения ее раствора в концентрированной кислоте.

2. Разработан способ получения дифенового ангидрида из 2'-формилдифенил-2-карбоновой кислоты с выходом 90% путем окислительного хлорирования ее в определенных температурных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Снедде, Бюлл. объединен. лакокрасочн. промышл., 8, 17, 1939.
2. R. E. Dean, E. N. White и D. Mc. Nell, J. Appl. ch. 3, 469, 1953.
3. А. п. 2634248, С. А. 47, 7825, 1953.
4. W. F. O'Connor, E. J. Moriconi, J. Am. Chem. Soc., 73, 4044, 1951.
5. W. F. O'Connor, E. J. Moriconi, Ind. Eng. Chem., 45, 227, 1953.
6. J. W. Cook и др., J. Chem. Soc. 139, 1950.
7. E. F. Stephenson, J. Chem. Soc., 2354, 1954.
8. G. Harries и V. Weiss, Ann, 343, 373, 1905.
9. W. J. Schmitt, E. J. Moriconi и W. F. O'Connor, J. Am. Chem. Soc., 77, 5640, 1955.
10. W. F. O'Connor, W. J. Schmitt и E. J. Moriconi, Ind. Eng. Chem., 49, 1701, 1957.
11. P. S. Bailey, J. Am. Chem. Soc., 78, 3811, 1956.
12. P. S. Bailey, S. B. Mainthia, J. Org. Chem., 21, 1335, 1956.
13. P. S. Bailey, S. B. Mainthia, J. Org. Chem., 23, 1089, 1958.
14. R. Criegee и др., Ber., 88, 795, 1878, 1889, 1955.
15. «Синтезы органических препаратов», ст. 4, 382, Москва, 1949.
16. В. А. Поздышев и др. Вести. МГУ, 5, 221, 1957.
17. J. L. Warnell и R. L. Schriener, J. Am. Chem. Soc. 79, 3165, 1957
18. H. W. Underwood, J. Am. Chem. Soc., 45, 3071, 1923.