

К МЕХАНИЗМУ КИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДИМЕТОКСИПЕРОКСИДА ФЕНАНТРЕНА

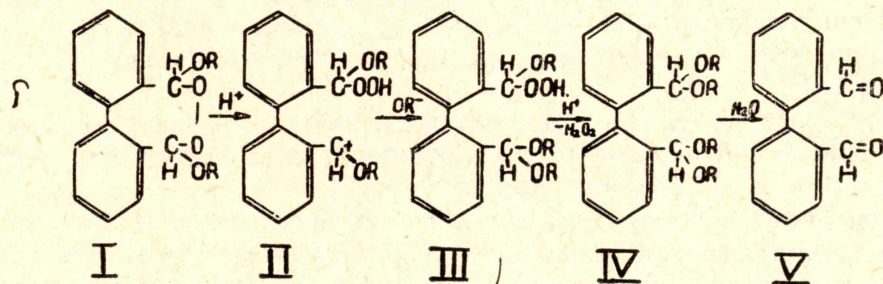
В. П. ШАБРОВ, А. Г. ПЕЧЕНКИН

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

В настоящее время разработаны методы получения 3,8-диметокси-4, 5, 6, 7-дibenзо-1,2-диоксациклооктана (диметоксипероксида) озонлизом чистого, так и технического фенантрена в метаноле [1, 2]. Выделяемый диметоксипероксид необходимо подвергать разложению до соединений, которые могут быть использованы как полупродукты в органическом синтезе. Описанные в литературе методы разложения диметоксипероксида с использованием органических и неорганических оснований обеспечивают почти количественное превращение его в дифеновую альдегидокислоту или ее метиловый эфир [3, 4].

Разложение диметоксипероксида под влиянием кислот в литературе не описано, хотя известно, что в промышленности широко используется такой способ разложения органических перекисных соединений. Специально проведенное нами исследование показало, что в присутствии сильных минеральных кислот происходит разложение диметоксипероксида. Выяснение механизма происходящего расщепления диметоксипероксида представляло для нас особый интерес, так как знание последнего можно успешно использовать для строго направленного и регулируемого разложения диметоксипероксида.

Расщепление перекисей в подобных случаях протекает чаще всего по гетеролитическому механизму, так как молекулы исходных веществ довольно легко поляризуются. Рассматривая строение молекулы диметоксипероксида как дизамещенную диоксиперекись, мы предположили, что в полярных растворителях ее разложение, катализируемое сильными кислотами, может протекать по следующей схеме:



Из приведенной схемы кислотного механизма расщепления диметоксипероксида следует, что вначале протон атакует перекисный атом кислорода, что в поляризованной молекуле диметоксипероксида вызывает разрыв связи C—O с образованием карбкатиона гидроперекиси (II). Образовавшийся карбкатион легко реагирует с нуклеофильными реагентами, присутствующими в реакционной системе. Гидроперекисная

группа под действием кислоты через карбкатион превращается в альдегидную, выделяя молекулу перекиси водорода.

В случае справедливости данного механизма основными продуктами расщепления диметоксипероксида в водных растворах сильных кислот должны быть дифеновый альдегид и перекись водорода. При использовании алифатических спиртов в качестве среды для проведения кислотного расщепления диметоксипероксида следовало ожидать в соответствии с предлагаемым механизмом, что в результате нуклеофильного присоединения алкоксианионов к карбкатиону будет происходить образование ацетала дифенового альдегида.

Действительно, при проведении расщепления диметоксипероксида в водных растворах сильных минеральных кислот почти количественно выделяются дифеновый альдегид и перекись водорода, что послужило основой для разработки нами нового способа получения дифенового альдегида [5]. При проведении же кислотного расщепления диметоксипероксида в алифатических спиртах образуются ацеталы, которые можно выделить из реакционной массы, так как они довольно устойчивы к щелочам, в то время как сам диметоксипероксид и образовавшийся дифеновый альдегид легко переходят при щелочном гидролизе в дифеновые альдегидокислоту и спиртокислоту.

Реакция кислотного разложения диметоксипероксида для своего осуществления требует подвода тепла извне, что было нами использовано для выяснения возможности прекращения реакции на промежуточной стадии образования гидроперекиси III, а также и для проведения ее в обратном направлении, т. е. синтеза диалкоксипероксида из гидроперекиси. На возможность образования диалкоксипероксида из гидроперекиси указывается в работах Бейли [1, 3].

Мы провели кислотное расщепление диметоксипероксида в этаноле, причем реакция специально останавливалась на стадии образования гидроперекиси III (что контролировалось по исчезновению диметоксипероксида) и было замечено, что благодаря наличию кислоты в системе идет образование перекиси I из гидроперекиси III, а попутно протекающая переэтерификация метоксильной группы этанолом, что обеспечивает получение диэтоксипероксида.

Так как альдегиды с перекисью водорода образуют оксигидроперекиси, т. е. промежуточные продукты по предлагаемой схеме разложения диметоксипероксида, мы предположили, что изучаемая реакция полностью обратима. Для подтверждения этого был осуществлен синтез диалкоксипероксида исходя из дифенового альдегида, спирта и перекиси водорода в присутствии серной кислоты. Образовавшийся с высоким выходом синтетический диэтоксипероксид оказался идентичным с образцом, полученным по известной методике при озонлизе фенантрена в этаноле [6].

Полученные нами результаты показывают, что исследуемая реакция кислотного расщепления диметоксипероксида может протекать как в прямом, так и в обратном направлении.

Таким образом, полученные данные по изучению реакции кислотного расщепления диметоксипероксида и обратимости этого процесса подтверждают предложенную схему механизма реакции и позволяют осуществить регулирование этого процесса.

Экспериментальная часть

I. Кислотное расщепление диметоксипероксида.

а) Гидролиз в метаноле.

В колбу на 50 мл вносят 3 г диметоксипероксида, добавляют 10 мл абсолютного метанола и 0,2 мл H_2SO_4 ($d = 1,84$ г/см³). Содержимое

колбы тщательно перемешивают, а затем полученную смесь нагревают и выдерживают при кипении до полного растворения диметоксипероксида (около 80 минут). К полученному раствору добавляют 10 мл 10% раствора КОН и после часового кипячения отгоняют метанол на колонке Вигре. Остаток в колбе разбавляют 5 мл воды и после охлаждения до 0°C профильтровывают через слой Al_2O_3 на стеклянном фильтре, а затем колбу и осадок промывают еще 5 мл воды. Полученный фильтрат подкисляют до pH 3 и выделяют 1,72 г смеси, содержащей 64% дифеновой альдегидокислоты и 36% дифеновой спиртокислоты.

С фильтра ацеталь вымывают 10 мл метанола, а затем нагревают смесь в течение 10 минут с 5 мл 1% раствора HCl и добавляют 5 мл 10% раствора КОН. После 20-минутного кипячения раствор фильтруют и подкислением выделяют дифеновую спиртокислоту. Выход 0,41 г, 16,5%; $T_{пл}$ 134°C. Литературная $T_{пл}$ — 143°C [7]. Дифеновая альдегидокислота в образце отсутствует.

б) Разложение диметоксипероксида в этаноле.

В колбу на 50 мл вносят 3 г диметоксипероксида, 10 мл этанола и 0,2 мл H_2SO_4 ($d = 1,84$). Содержимое колбы быстро нагревают до кипения спирта и выдерживают при перемешивании 60 сек, причем диметоксипероксид полностью растворяется. Полученный раствор дает положительную реакцию на гидроперекись с тетраацетатом свинца. Его охлаждают до комнатной температуры и через 16 часов отфильтровывают выпавшие кристаллы диэтоксипероксида. Выход 2,8 г, 84,8%; $T_{пл}$ 151—153°C. Литературная $T_{пл}$ 163°C [6].

Вычислено в % для $C_{18}H_{20}O_4$: C—72,00; H—6,70; O_{акт}—5,33.

Найдено в %: C—72,07; H—6,80; O_{акт} —5,35.

II. Синтез диэтоксипероксида из дифенового альдегида.

В колбу на 50 мл помещают 3 г дифенового альдегида и 10 мл этанола. После полного растворения альдегида к смеси добавляют 0,3 мл H_2SO_4 ($d = 1,84$), а затем 1,5 мл 30% раствора H_2O_2 и тщательно перемешивают. Сразу же наблюдается появление мелких кристаллов диэтоксипероксида. Через 16 часов образовавшийся осадок выделяют фильтрованием, отмывают спиртом следы серной кислоты и высушивают.

Выход 3,51 г, т. е. 81,7%, считая на дифеновый альдегид. $T_{пл}$ 156—158°C. Литературная $T_{пл}$ — 163°C [6].

Вычислено в % для $C_{18}H_{20}O_4$: C—72,00; H—6,70; O_{акт} — 5,33.

Найдено в %: C—72,43; H—6,86; O_{акт} — 5,30.

Выводы

1. Исследовано кислотное расщепление диметоксипероксида в этаноле и метаноле.
2. Предложена схема гетеролитического механизма расщепления диметоксипероксида в полярных растворителях.
3. Показано, что реакция кислотного расщепления диметоксипероксида обратима.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. S. Bailey, S. V. Mainthia. J. Org. Chem., **23**, 8, 1089, 1958.
2. Л. П. Кулев, В. А. Сальский, А. К. Лебедев, В. П. Шабров. Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева, **7**, № 5, 599, 1962.
3. P. S. Bailey, S. S. Bath. J. Am. Chem. Soc., **78**, 12, 3811, 1956.
4. А. К. Лебедев, А. Н. Новиков. Известия ТПИ им. С. М. Кирова, **151**, 311, 1966.
5. В. П. Шабров, А. К. Лебедев, А. Г. Печенкин. Известия ТПИ им. С. М. Кирова (в печати).
6. P. S. Bailey. Пат. США 2861465 от 9 сентября 1958 г.; РЖХим, 9Л1165, 1965.
7. M. G. Sturrock и др., J. Org. Chem., **28**, 2340, 1963.