

## МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ДИФЕНОВОЙ КИСЛОТЫ

В. П. ШАБРОВ, А. Г. ПЕЧЕНКИН, В. Д. ВОЛКОВА

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

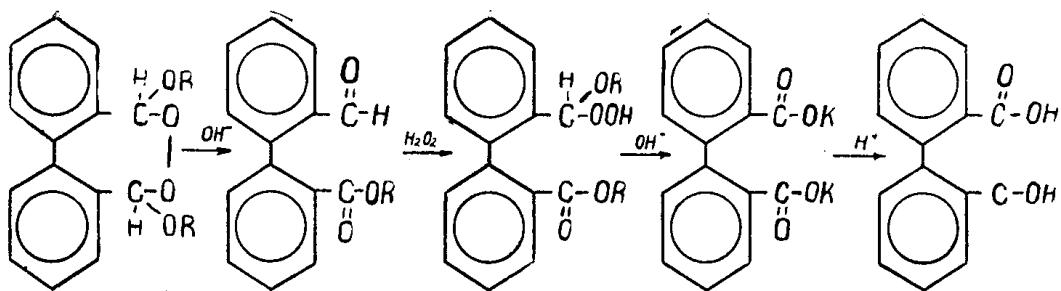
Среди методов получения дифеновой кислоты окислением фенантрена [1, 2] особое место занимают способы, основанные на озонировании фенантрена в растворителях. Проведение процесса озонлиза в среде алифатических кислот, кетонов или спиртов приводит к получению с высоким выходом перекисных производных дифенового альдегида [3—5].

Образующиеся перекиси являются ценными исходными продуктами для синтеза дифенового альдегида, дифеновой альдегидокислоты и их производных. Синтез этих соединений можно осуществить путем каталитического расщепления полученных перекисей, регулируемого подбором соответствующих катализаторов и условий проведения реакций.

Для получения дифеновой кислоты из продуктов разложения перекисей необходимо окислить альдегидные группы в карбоксильные, для чего наряду с озонированным кислородом используют перманганаты, азотную кислоту и перекись водорода [6—9]. Следует заметить, что использование для этой цели озона и перманганатов нерационально из-за их относительно высокой стоимости, а применение азотной кислоты встречает ряд технологических трудностей при утилизации отходящих газов. При использовании же перекиси водорода не образуется отходов, кроме воды, но невысокие выходы дифеновой кислоты, а также и большой расход окислителя по известным методикам, до сих пор не позволяли отдать предпочтение этому реагенту. Но мы предположили, что окислением перекисью водорода альдегидной группы до карбоксильной через оксигидроперекись можно достичь лучших выходов дифеновой кислоты с одновременным снижением расхода окислителя.

Действительно, наши опыты показали, что взаимодействие перекиси водорода с альдегидными группами в условиях кислотного катализа приводит к образованию соответствующих гидроперекисей с выходом 90—95%.

Для получения дифеновой кислоты выгоднее брать дифеновую альдегидокислоту или ее метиловый эфир, которые наиболее доступны при расщеплении диметоксипероксида (3,8-диметокси-4, 5, 6, 7-дibenзо-1, 2 диоксациклооктана), а при превращении их в кислоту требуют минимального расхода окислителя. Каталитическое расщепление диметоксипероксида в метаноле по известным методам [9, 10] приводит к метиловому эфиру дифеновой альдегидокислоты, который можно без выделения окислить перекисью водорода в соответствующую метоксигидроперекись. Это позволило нам разработать одностадийный метод получения дифеновой кислоты из диметоксипероксида по схеме



Методы осуществления первой стадии процесса известны [10], а синтез метоксигидроперекиси III и ее щелочной гидролиз исследованы нами впервые. При этом установлено, что при обработке метанольного раствора альдегидоэфира II перекисью водорода образующаяся метоксигидроперекись III выпадает в осадок, смещая равновесие реакции вправо. Однако для получения 95—98% выхода метоксигидроперекиси приходится брать избыток перекиси водорода от 0,5 до 0,8 моля. Метоксигидроперекись III представляет собой белое кристаллическое вещество, т. пл. 106—107°C, устойчиво к механическим воздействиям и легко вытесняет вод из его солей.

Выход метоксигидроперекиси почти не зависит от количества взятого метанола при соотношениях от 1,5 до 4 частей спирта на 1 часть альдегидоэфира, а также и от температуры процесса в интервале от 0°C до 30°C. При щелочном гидролизе метоксигидроперекиси нами получена дифеновая кислота с выходом до 99%. Но в предлагаемом методе метоксигидроперекись не выделяют в чистом виде, а непосредственно во всей реакционной массе подвергают омылению до дифеновой кислоты. Зависимость выхода дифеновой кислоты от взятого количества перекиси водорода представлена на рис. 1. При использовании перекиси водорода различной концентрации (от 30% до 65%) нами обнаружено снижение удельного расхода ее с ростом концентрации.

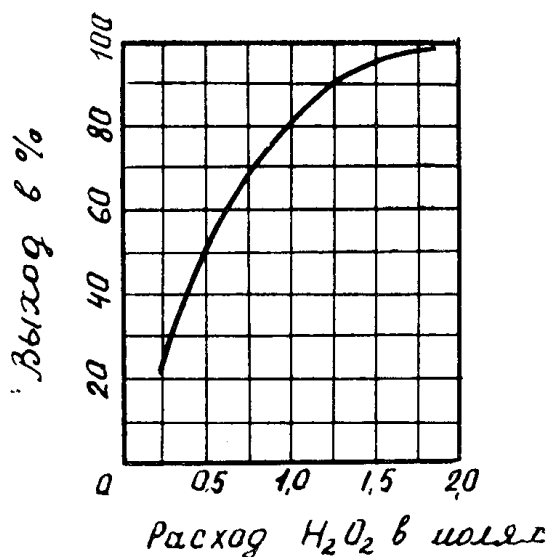


Рис. 1. Зависимость выхода дифеновой кислоты от взятого количества перекиси водорода.

### Экспериментальная часть

50 г диметоксипероксида помещают в колбу с обратным холодильником и приливают 75 мл метанола, содержащего 0,1 г NaOH. При нагревании полученной смеси до 60°C начинается гидролиз диметоксипероксида и заканчивается при кипении раствора за 10—12 мин.

Полученный раствор после охлаждения подкисляют 1 мл HCl (d—1,18), смешивают с 35 мл 30% перекиси водорода и выдерживают 2,5 часа при температуре 20—25°C. Затем к реакционной массе добавляют 48 мл 30% водного раствора КОН или NaOH, нагревают смесь до 50°C и выдерживают при этой температуре 30 мин. После выдержки вносят еще 22 мл раствора щелочи, а затем отгоняют метанол с использованием колонки. Щелочной раствор, оставшийся в колбе, нейтрализуют концентрированной соляной кислотой до pH 7 и, в случае наличия примесей, фильтруют. В фильтрат добавляют еще соляной кислоты до pH 2, причем дифеновая кислота полностью выпадает в осадок. Т. пл. 226—228°C. Выход—43,8 г (98,5%). При перекристаллизации из 50% уксусной кислоты получают дифеновую кислоту с выходом 90—95%, т. пл. 231—233°C.

### Выводы

1. Разработан одностадийный метод получения дифеновой кислоты из диметоксипероксида (при использовании перекиси водорода в качестве окислителя), обеспечивающий 98—99% выход кислоты и регенерацию метанола, участвующего в процессе.

2. Достигнуто снижение удельного расхода перекиси водорода по разработанному методу в 4—6 раз в сравнении с ранее известными.

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Долгалев, И. М. Камакин, Р. И. Полатайко. Хим. пром. 9, 17, (1966).
2. W. F. O'Connor, E. J. Moriconi, Ind. Eng. Chem. 45, 277 (1953).
3. P. S. Bailey, S. B. Mainthia, J. Org. Chem. 23, 1089 (1958).
4. W. F. O'Connor, E. J. Moriconi, W. J. Schmitt, Ind. Eng. Chem. 49, 1701 (1957).
5. R. H. Gallighan, J. O. Hawthorne, Пат. США 3118934, С. А. 60, 10606.
6. P. S. Bailey, J. Am. Chem. Soc. 78, 3811 (1956).
7. А. К. Лебедев, В. П. Шабров. Авторское свид. СССР 189829 (1965). бюлл. № 24 (1966 г.).
8. R. M. Pentz, Пат. США 2872480. РЖХим 85802п, (1960).
9. P. G. Sorceland, Анг. пат. 1007012. С. А. 64, 2036 (1966).
10. А. К. Лебедев, А. Н. Новиков, Изв. ТПИ, 151, 312 (1966).