

ОЗОНОЛИЗ ТЕХНИЧЕСКОГО НИЗКОПРОЦЕНТНОГО ФЕНАНТРЕНА

Сообщение III. Исследование гидролиза 3,8-диметокси-4,5-6,7-дibenзо- 1,2-диоксациклооктана (диметоксипероксида)

А. К. ЛЕБЕДЕВ, А. Н. НОВИКОВ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Известно, что при озонировании фенантрена в среде метилового спирта основным продуктом реакции является 3,8-диметокси-4,5-6,7-дibenзо-1,2-диоксациклооктан (диметоксипероксид) [1].

Из диметоксипероксида с помощью гидролиза и последующих простых операций можно легко получить 2'-формилдифенил-2-карбоновую кислоту (альдегидокислоту), метиловый эфир альдегидокислоты и, наконец, 2,2'-дифеновую кислоту [1, 2]. Условия превращения диметоксипероксида в тот или иной продукт широко не изучались.

Нами исследована зависимость течения реакции гидролиза диметоксипероксида, от концентрации водного раствора щелочи, мольных отношений диметоксипероксида и щелочи, от количества добавляемого спирта.

В результате проведенных исследований было найдено, что лучшими условиями гидролиза диметоксипероксида является применение 20%-ного водного раствора щелочи в мольных отношениях с добавлением на 1 г диметоксипероксида 2—4,4 мл метилового спирта.

При этих условиях реакция гидролиза диметоксипероксида в основном проходит без внешнего нагревания за 4—5 минут.

Замена щелочи растворами минеральных кислот или соды не имеет никаких преимуществ, а, наоборот, значительно снижает выход и качество получаемых продуктов. Значительно увеличивается расход кислот и соды, в также и время реакции.

При проведении гидролиза при вышеописанных условиях впервые нами было замечено, что здесь наряду с альдегидокислотой образуется метиловый эфир альдегидокислоты.

При этом уменьшение количества щелочи ведет соответственно к увеличению выхода эфира и уменьшению выхода альдегидокислоты.

Применение совсем незначительных количеств щелочи при тех же условиях реакции (количество добавляемого метанола, время гидролиза) приводит к получению только эфира.

Для того чтобы получить только альдегидокислоту, необходимо на моль диметоксипероксида брать 1,5 моля щелочи.

Использование для гидролиза диметоксипероксида спиртового раствора щелочи позволяет сократить время гидролиза в два раза.

Проведение гидролиза диметоксипероксида в разработанных нами условиях по сравнению с методом, описанным в литературе [1], сокращает расход щелочи почти в три раза, спирта в двадцать раз, кроме того, в 7—8 раз сокращается время гидролиза, реакция проходит без внешнего нагревания и выход продуктов гидролиза на 10—12% выше.

Температуры плавления получаемых 2'-формилдифенил-2-карбоновой кислоты 134—135° (справочная 134—135°) и метилового эфира 2'-формилдифенил-2-карбоновой кислоты 50—51° (справочная 50—51°).

Следует отметить, что Бейли [1] получал эти соединения, озонируя чистый фенантрен, который до настоящего времени является очень дорогим и труднодоступным продуктом.

В отличие от Бейли мы получили вышеперечисленные соединения из технического низкопроцентного, легкодоступного и дешевого фенантрена [2, 3], который содержал 9—10% антрацена. Антрацен в условиях озонирования превращался в антрахинон, который при гидролизе диметоксипероксида не изменяется и выделяется в чистом виде.

Таким образом, стоимость полученных нами химически чистых соединений значительно ниже по сравнению со стоимостью их приготовления по описанным в литературе методам.

Экспериментальная часть

I. Гидролиз диметоксипероксида водным раствором щелочи.

Получение альдегидокислоты и альдегидоэфира

25 г диметоксипероксида, полученного из технического фенантрена, помещали в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, добавляли 50 мл метилового спирта и 22 мл 20%-ного водного раствора КОН (эквимолекулярное количество). Реакционную смесь нагревали до температуры кипения спирта, после чего начинался гидролиз диметоксипероксида и заканчивался через 1—2 минуты. Полученный раствор фильтровали. Осадок на фильтре промывали 4 мл метанола, затем водой. Промывные спирт и воду объединяли с фильтратом. Осадок на фильтре-антрахинон, который содержался в диметоксипероксиде в виде примеси [3]. Получали антрахинон в виде светло-желтых игл 0,35 г т. пл. 276—278°.

К фильтрату, полученному после отделения антрахинона, постепенно добавляли воды до тех пор, пока прибавление следующей порции воды уже не вызывало помутнения (молочно-белого цвета) раствора.

Выделившиеся при этом белые кристаллы метилового эфира альдегидокислоты отфильтровывали, промывали водой и сушили.

Получали 4,15 г эфира т.пл. 50—51°.

Выход 18,8%.

К фильтрату, полученному после отделения эфира, постепенно добавляли разбавленный раствор соляной кислоты до кислой реакции (на конго). При потирании стеклянной палочкой о стенки стакана выпадают очень мелкие белые кристаллы альдегидокислоты.

Получали 16,20 г альдегидокислоты т.пл. 134—135°.

Выход 78,3%.

Таким образом, общий выход альдегидокислоты и альдегидоэфира составлял 97,1% от теоретического на взятый диметоксипероксид.

Проводя гидролиз в описанных условиях, изменяя лишь мольные отношения диметоксипероксида и щелочи, получали соответствующие количества альдегидокислоты или альдегидоэфира или одновременно то и другое соединение.

Полученные результаты представлены в табл. I.

Результаты гидролиза диметоксипероксида водным раствором щелочи

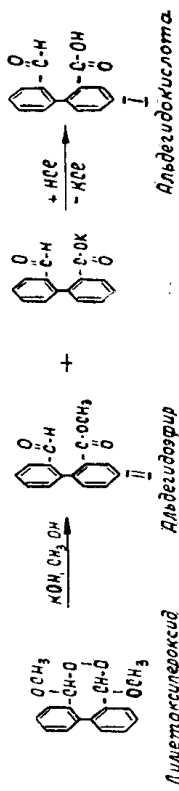


Таблица I

№ п. п.	ДМП г	20 % р-р. КОН мл.	Метанол мл.	Время гидролиза (в мин.)	Продукты реакции				Примечание			
					Альдегидокислота		Альдегид			Антрахинон		
					выход в % от ДМП	т. пл. °С	выход в % от ДМП	т. пл. °С		г	т. пл. °С	
1	25,0	22,0	50	30	78,3	134—135	18,8	48—50	97,1	0,35	273—5	Технический ДМП
2	25,0	11,0	50	30	33,7	132—133	60,8	49—50	94,5	0,35	273—5	"
3	25,0	11,0	50	30	37,1	132—133	61,5	49—50	98,6	0,3	275—276	"
4	12,5	11,0	25	30	80,9	134—135	14,5	49—50	95,4	0,11	276—278	"
5	12,5	11,0	25	30	72,4	134—135	15,4	49—50	87,9	0,11	276—278	"
6	12,5	16	25	3—5	91,3	134—135	—	—	91,3	0,11	276—278	"
7	12,5	5,5	25	3—5	14,0	132—133	56,7	51—52	70,7	0,11	276—278	"
8	12,5	0,5	25	1—2	—	—	90,3	50—52	90,3	0,11	276—278	"
9	12,5	0,25	25	5	—	—	92,1	50—51	92,1	0,11	276—278	"
10	12,5	0,1	50	120	88,9	—	88,9	50—51	88,9	0,15	278—280	"

Таблица 2

Результаты гидролиза диметоксипероксида спиртового раствором щелочи

№ п. п.	ДМП	20 % спирт. р-р. КОН мл.	Метанол, мл.	Время гидролиза, в мин.	Альдегидокислота		Альдегидозфир		Антрахинон		Примечание
					выход в % от ДМП	т. пл. °С.	выход в % от ДМП	т. пл. °С.	г.	т. пл. °С	
1	12,5	11,0	10	2-2,5	64,5	134-135	23,3	51-52	0,11	276-278	Чистый ДМП
2	12,5	11,0	—	2-2,5	77,1	133-134	13,2	50-51	0,11	276-278	Технический ДМП
3	12,5	16,5	—	1 мин. 45 сек.	95,9	134-135	—	—	0,15	278-280	"
4	12,5	1	10	5 мин.	—	—	91,2	49-50	0,15	278-280	"

II. Гидролиз диметоксипероксида спиртовым раствором щелочи

Получение альдегидокислоты и альдегидоэфира

12,5 г диметоксипероксида помещали в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, добавляли 20%-ный раствор щелочи в метиловом спирте — 11 мл (мольные соотношения). Через 1,5 минуты после смешения реагентов начинается реакция, которая заканчивается через 1 минуту.

Реакция гидролиза идет энергично без нагревания и проходит за 2—2,5 минуты после того, как были смешаны реагенты. Диметоксипероксид превращается в ноздреватую на вид аморфную массу. К реакционной смеси постепенно при перемешивании небольшими порциями (по 2—3 мл) добавляли воды. Застывшая масса растворялась. Раствор фильтровали, осадок на фильтре промывали 4 мл метилового спирта, затем водой. Промывной спирт и воду соединяли с фильтратом.

Отмытый на фильтре антрахинон сушили. Получали 0,15 г антрахинона. Т.пл. 276—278°. Выход от веса диметоксипероксида 1,2—1,4%.

Дальше поступали так же, как при гидролизе диметоксипероксида водным раствором щелочи.

Выход альдегидоэфира 13,2%, т.пл. 50—51°.

Выход альдегидокислоты 77,1%, т.пл. 134—135°.

Общий выход альдегидокислоты и альдегидоэфира составляет 90,3%.

Полученные результаты представлены в табл. 2.

Как в первом, так и во втором случае регенерируется 90—95% спирта.

Выводы

1. Найдены оптимальные условия получения очень чистых альдегидокислоты и альдегидоэфира из диметоксипероксида, полученного из дешевого низкопроцентного технического фенантрена.

2. Как побочный продукт при гидролизе выделен антрахинон, присутствующий в техническом диметоксипероксиде.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. S. Bailey, J. Am. Chem. Soc., 78, 3811, 1956.
2. Л. П. Кулев, В. А. Сальский, А. К. Лебедев, В. П. Шабров. Ж. всеобщ. хим. общества, т. VII, № 5, 599, 1962.
3. А. К. Лебедев. Настоящий сборник.