

ОЗОНОЛИЗ ТЕХНИЧЕСКОГО НИЗКОПРОЦЕНТНОГО ФЕНАНТРЕНА.

Сообщение II. Изучение реакции озонирования различных образцов
низкопроцентных технических фенантронов

А. К. ЛЕБЕДЕВ

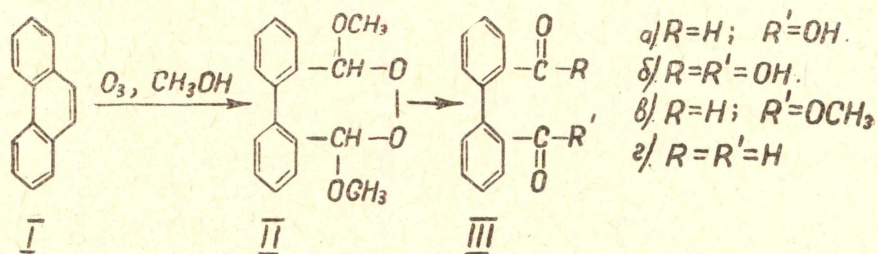
(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Решение вопросов рационального использования многотоннажных отходов промышленности имеет большое народнохозяйственное значение.

Одним из таких отходов является фенантрен, содержащийся в антраценовой фракции каменноугольной смолы, потенциальные ресурсы которого составляют 180—200 тысяч тонн в год, что вполне обеспечит сырьевую базу производства крупнотоннажных продуктов органического синтеза.

Наиболее выгодным представляется путь превращения фенантрена в его продукты окисления 2,2'-дифеновую кислоту, ее ангидрид, 2'-формилдифенил-2-карбоновую кислоту, которые могут найти широкое применение в промышленном органическом синтезе [1—7].

Как показал Бейли [8, 9, 10], при озонировании фенантрена (I) в среде метилового спирта образуется устойчивый циклический диметоксипероксид [3,8-диметокси-4, 5, 6, 7-добензол-1, 2-диоксациклооктан] (II), выпадающий в осадок.



Из диметоксипероксида (II) в определенных условиях могут быть получены 2'-формилдифенил-2-карбоновая кислота (альдегидокислота) (IIIа), 2,2'-дифеновая кислота (IIIб), альдегидоэфир (IIIв), диальдегид (IIIг).

Однако Бейли получил эти соединения, исходя из чистого фенантрена, который до настоящего времени является очень дорогим продуктом [11] и не может быть положен в основу производства указанных соединений.

Л. П. Кулев с сотрудниками [12, 13] нашел, что вместо чистого можно озонировать технический фенантрен. Из сырого антрацена Кемеровского коксохимического завода были получены образцы технического продукта с различным процентом содержанием фенантрена,

при озонировании которых был получен диметоксипероксид с 70%-ным выходом.

Продолжая изучение процесса озонлиза технического фенантрена с целью определения оптимальных условий получения диметоксипероксида мы нашли, что практический интерес могут представлять образцы технического продукта с содержанием фенантрена не ниже 60%.

Работа была начата с попытки проозонировать сырой антрацен с целью получения диметоксипероксида, однако это не привело к желаемым результатам, так как в сыром антрацене содержатся значительные количества масел, которые сильно загрязняют диметоксипероксид и мешают его выделению в кристаллическом виде. Да и с точки зрения экономики вряд ли целесообразно озонировать сырой антрацен без отделения основной массы карбазола и антрацена. Кроме того, при этом сильно возрастает расход озона, разделение получающихся продуктов представляет большие трудности.

При озонировании технического продукта с содержанием фенантрена от 42 до 60% удается получить сильно загрязненный диметоксипероксид с выходом от 40 до 70% с температурой плавления на 10—20° ниже чистого вещества.

В табл. 1 приведены данные озонлиза образцов технического фенантрена с различным процентным содержанием фенантрена.

Таблица 1

№ п.п.	Содержание чистого фенантрена в различных образцах технического продукта	Выход диметоксипероксида в % от чистого фенантрена в смеси	Примечание
1	30—42	44	Продукт грязный
2	50	58	— „ —
3	53—54	68	Продукт загрязнен
4	56—57	69	— „ —
5	58—60	70	Продукт довольно чистый

Все известные схемы разделения сырого антрацена приводят к получению фенантреновой фракции, содержащей от 60 до 70 процентов фенантрена [14, 15, 16, 17].

Поэтому все последующие опыты, с целью отработки оптимальных условий получения диметоксипероксида, мы проводили с техническим фенантrenom, содержащим 60—70 процентов фенантрена.

Бейли озонировал чистый фенантрен в абсолютном метиловом спирте в отношении фенантрен: спирт = 1 : 25 при температуре от —20 до 0°. Мы нашли, что существенным условием проведения реакции является использование строго определенного количества спирта, так как уменьшение или увеличение последнего ведет к понижению выхода диметоксипероксида. Уменьшение или увеличение времени реакции также понижает выход диметоксипероксида. Использование метилового спирта, содержащего несколько процентов воды, не оказывает существенного влияния на выход и качество диметоксипероксида, кроме того, было найдено, что повышение температуры реакционной среды от —20 до +20° не влияет заметно на процесс.

Работа выполнялась на укрупненной лабораторной озонаторной установке, изготовленной по типу, описанному в литературе [18], которая при определенных условиях давала от 4 до 7% озона по весу.

Экспериментальная часть

Оптимальные условия получения 3,8-диметокси-4, 5, 6, 7-добензо-1, 2-диоксоциклооктана (диметоксипероксида). 30 г технического 70%-ного фенантрена помещали в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, приливали 300 мл метанола и нагревали на водяной бане до полного растворения. Затем раствор быстро охлажда-ли холодной водой для получения тонкой суспензии и переносили смесь в стеклянный реакционный сосуд для озонирования, через пористое дно которого пропускали ток зоно-кислородной смеси, содержащей 4—7% озона по весу. Реакцию озонирования вели при $-10 \pm 20^\circ\text{C}$ в течение 60 минут. К концу реакции почти вся твердая фаза переходила в раствор, который окрашивался в светло-желтый цвет. После этого выключали озонатор и для удаления избыточного озона через реакционную смесь в течение 2 минут продували чистый кислород. Затем реакционную смесь сразу же фильтровали через стеклянный фильтр № 2. Небольшой осадок на фильтре светло-желтого цвета отделяли и сушили. К фильтрату добавляли 10—15 капель концентрированной соляной кислоты. Сразу же начиналось выпадение кристаллов диметоксипероксида, которое полностью заканчивалось при стоянии раствора в течение 6—8 часов. Выделившиеся кристаллы диметоксипероксида отфильтровывали на стеклянном фильтре № 2, промывали 75—100 мл. метанола и сушили при температуре $60\text{—}80^\circ$ (не выше) в течение часа.

Получали 26,65 г. диметоксипероксида. Температура плавления $175\text{—}177^\circ$.

Выход от теоретического, считая на чистый фенантрен, содержащийся в техническом продукте, равен 83,3%. Осадок светло-желтого цвета, полученный после фильтрования реакционной смеси, был идентифицирован как антрахинон.

Вес осадка 0,9—1,0 г., т. пл. $256\text{—}263^\circ$, что составляет выход антрахинона от антрацена, содержащегося в техническом фенантрене, около 32%.

Фильтрат, полученный после отделения диметоксипероксида, помещали в колбу, снабженную насадочной колонной и прямым холодильником, и на водяной бане отгоняли метанол, при этом регенерируется не менее 95 процентов метанола, который снова возвращается в цикл. Кубовый остаток после отгонки метанола, содержащий различные соединения, по внешнему виду представляет из себя смолообразный черного цвета продукт. О результатах предварительного исследования кубового остатка будет сказано ниже.

Озонированию были подвергнуты образцы технического продукта, полученные из сырого антрацена Кемеровского коксохимического завода, которые содержали 69—70% фенантрена, 9—10% антрацена и 10—12% карбазола. Средняя зависимость выхода диметоксипероксида от времени реакции, из трех определений для каждого интервала времени, представлена на рис. 1.

Эта же зависимость, полученная нами для чистого фенантрена, представлена на рис. 2.

Известно [8—9], что на озонлиз 1-го моля чистого фенантрена расходуется 1,1—1,2 моля озона. Но так как в техническом фенантрене содержится 30—40% примесей, на озонирование которых расходуется

озон, то необходимое количество озона или оптимальное время озонирования технического фенантрена приходится отыскивать опытным путем.

Зная производительность озонатора по озону и количество озона, необходимое для озонирования одного моля фенантрена, содержащегося в техническом продукте, легко рассчитать время, необходимое для получения максимального выхода диметоксипероксида.

Для выяснения возможности применения метода озонлиза к техническим фенантренам, полученным из других углей и на других коксохимических заводах мы озонировали, по описанной выше методике, фугованный фенантрен Днепропетровского коксохимического завода, содержащий 67—70% фенантрена, 9—11% антрацена и 10—12% карбазола и технический фенантрен, полученный на Нижне-Тагильском металлургическом комбинате, содержащий 70—72% фенантрена.

Полученные результаты представлены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2

Зависимость выхода диметоксипероксида от времени озонирования
(Днепропетровский технический фенантрен)

№ опытов	% содержание чистого фе- нантрена в тех- нических об- разцах	Время озо- нирования, в мин	Выход ДМП*		Температура плавления, в °С
			в г.	в %	
1	68—70	45	19,27	60,71	172—174
2	"	50	21,50	67,18	173—175
3	"	55	24,35	76,09	174—176
4	"	60	25,90	80,93	175—177
5	"	65	24,97	78,03	175—177
6	"	70	23,96	74,87	174—176
7	"	75	21,33	66,81	173—176

Таблица 3

Зависимость выхода диметоксипероксида от времени озонирования
(технический фенантрен Нижне-Тагильского МК)

№ опытов	% содержание чистого фе- нантрена в технических образцах	Время озо- нирования, в мин	Выход ДМП		Температура плавления, в °С
			в г	в %	
1	70—72	45	19,38	60,56	173—175
2	"	50	22,15	69,21	173—175
3	"	55	24,40	76,25	174—176
4	"	60	26,87	83,96	175—177
5	"	65	25,40	79,38	175—176
6	"	70	23,80	74,37	174—176
7	"	75	22,75	71,09	175—176

*) ДМП—диметоксипероксид.

Из данных таблиц 1—3 и рис. 1 видно, что при озонировании технического фенантрена практический интерес и экономическую целесообразность могут представлять образцы, содержащие не ниже 60 процентов фенантрена. При озонировании 70%-ного фенантрена, выделенного из сырого антрацена или антраценового масла Кемеровского и Днепропетровского коксохимических заводов или Нижне-Тагильского металлургического комбината, получен диметоксипероксид с одинаковым выходом. Очевидно, что в различных образцах технических фенантронов, полученных из разных углей и на разных коксохимических заводах, не содержится никаких примесей, которые могут мешать получе-

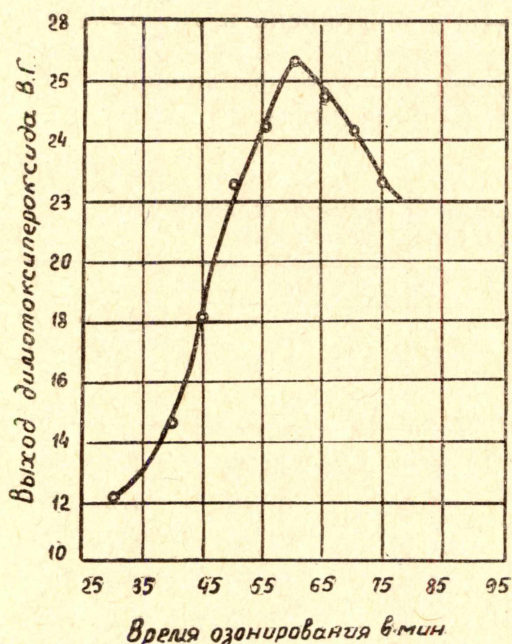


Рис. 1.

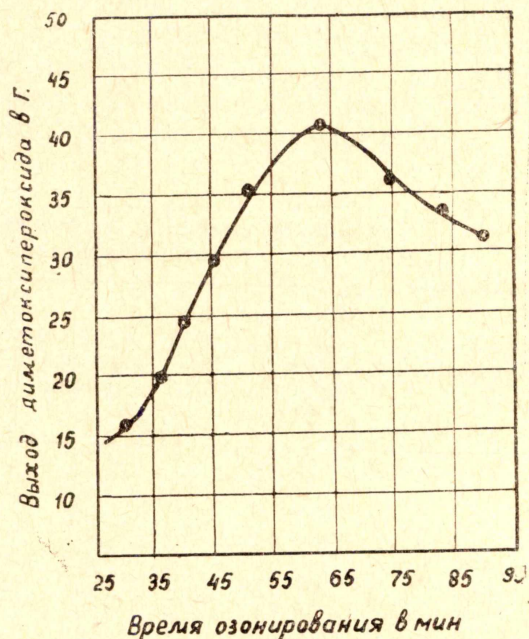


Рис. 2.

нию диметоксипероксида, причем выход и качество получающегося диметоксипероксида не уступают выходу и качеству последнего, полученному из чистого фенантрена.

Таким образом, можно считать доказанной возможность применения метода озонлиза технического фенантрена к образцам технического продукта, полученным из разных углей и на разных коксохимических заводах.

Исследование кубового остатка реакции озонирования технических фенантронов

Нами было замечено, что при стоянии кубового остатка из него выпадает в осадок твердый кристаллический продукт. Для отделения кристаллического продукта, навеску смолы (кубового остатка) 500 г., растирая комки, размешивали с метиловым спиртом при комнатной температуре (16—20°) в отношении смола: спирт 1:2; 1:3; 1:4. Полученную смесь фильтровали на воронке Бюхнера. Осадок на фильтре промывали небольшим количеством метанола и сушили (промывной спирт входит в указанные выше отношения смола: спирт). Получали 150—180 г. кристаллического продукта. Из фильтрата отгоняли метанол и возвращали его в цикл. Кубовый остаток II (смола II) разгоняли под вакуумом.

Результаты выделения и анализа кристаллического продукта представлены в табл. 4.

Таблица 4

№ опы- тов	Смола, г	Метанол, л	Кристаллический продукт				Кубовый остаток (смола), г
			Вес, г	содержание в процентах			
				фенан- трена	антрацена	карбазола	
1	503	1	180	55,1	7,4	не найдено	310
2	506	1,5	168	57,1	7	не найдено	325
3	507	2	156	61,5	6,7	не найдено	345

Лучшими условиями выделения кристаллического продукта являются условия опытов 2 и 3. Средний выход продукта 34% от смолы.

Из смолы (II) при 110—120° отгоняли воду, которая получается в реакции озонлиза фенантрена и переходит в кубовый остаток.

Обезвоженную смолу II перегоняли под вакуумом при остаточном давлении 5 мм ртутного столба, при определенных температурах отбирали фракции.

Полученные результаты представлены в табл. 5.

Таблица 5

№ опытов	Смола II, г	Фракция 140—180°, г	Фракция 180—200°, г	Фракция 200—215°, г	Пек, г
1	250	61,35	61,15	45,79	74
2	350	76,28	71,51	53,52	101,1

В каждой из полученных фракций выделяется твердый осадок. Осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре № 2 и промывали небольшим количеством метанола. Получали очень белое кристаллическое вещество. Под микроскопом это бесцветные кристаллы в виде пластинок.

Из каждой фракции опыта № 1 было выделено белых кристаллов:

I фр.	— 7,65 г	Т. пл. 89—91°
II фр.	— 2,96 г	Т. пл. 96—98°
III фр.	— 14,76 г	Т. пл. 86—88°.

Всего получено 25,37 г белых кристаллов.

Элементарный анализ белого продукта. Найдено: С = 92,1%; Н = 6,35%.

Азота не найдено. Качественный анализ на серу отрицательный.

При перекристаллизации этого продукта из метанола получали кристаллы с т. пл. 104—114° и 100—109°, из Н-гексана с т. пл. 131—149 и 90—93°.

Из изложенного выше можно сделать вывод, что белый кристаллический продукт, выделенный из смолы II, представляет смесь многоядерных углеводородов, идентификация которых требует дальнейших исследований. Фильтрат (142 г), полученный из фракции вакуумной разгонки смолы II, после отделения белого кристаллического продукта

представляет из себя прозрачное легкоподвижное масло вишневого цвета, состав и свойства которого пока не изучены.

Выводы

1. Найденны оптимальные условия получения диметоксипероксида реакцией озоннолиза низкопроцентных технических фенантронов.
2. Доказана возможность применения метода озоннолиза к различным образцам низкопроцентных технических фенантронов, выделенных из антраценовых фракций различных каменноугольных смол, при этом диметоксипероксид получается с одинаковым выходом.
3. Разработана методика выделения антрахинона, получающегося как побочный продукт при озонировании технических фенантронов.
4. Проведены предварительные исследования кубового остатка реакции озонирования технических фенантронов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Снедзе. Бюл. объедин. лакокрасочн. пром. **8**, 17, 1939.
2. R. E. Dean, E. N. White, D. M. c Neil. J. Appl. Chem. **3**, 469, 1953.
3. Л. П. Кулев. Тезисы доклад. на Всес. межвузов. конф. по химии и технологии полимеров МИГХТ, **93**, 1960.
4. U. S. P. 2.634.248; С. А. **47**, № 7825, 1953.
5. П. З. Ли, З. В. Михайлова, П. П. Седов. Пласт. массы № 3, 14, 1959.
6. U. S. P. 2.786.076. 1957; РЖ хим. 9262, 1959.
7. Н. Д. Русьянова и др. Тезисы докладов на конференции по полимерным материалам на основе химических продуктов коксования углей стр. 82. г. Днепропетровск, 1964.
8. P. S. Bailey, J. Am. Chem. Soc. **78**, 3811, 1956.
9. P. S. Bailey, S. V. Mainthia. J. Org. Chem. **21**, 1335, 1956.
10. P. S. Bailey, S. V. Mainthia. J. Org. Chem. **23**, 1089, 1953.
11. Прейскурант 05-11 оптовых цен на химические реактивы и препараты. стр. 103, М., 1962 г.
12. Л. П. Кулев, В. А. Сальский. Авторское свид. 137926, 1961.
13. Л. П. Кулев, В. А. Сальский, А. К. Лебедев, В. П. Шабров. Ж. Всес. хим. общества, т. VII, № 5; 599, 1962.
14. Л. Д. Глузман, М. А. Красовицкая. ПОХ, **4**, № 19, 353, 1937.
15. Л. Д. Глузман. Кокс и химия, № 2, 39, 1959.
16. Н. Д. Русьянова и др. Кокс и химия, № 7, 48, 1961.
17. См. 7, И. Е. Ружина и др. стр. 86.
18. Синтезы органических препаратов, сб. 4, стр. 382, 1949.
19. W. J. Schmitt и др. J. Am. Chem. Soc., **77**, 5640, 1955.