

К вопросу о методике получения коричной кислоты

Из лаборатории Органической Химии Сибирского Химико-Технологического Института.

Настоящая работа предпринята с целью уменьшения продолжительности нагревания при реакции Перкина для получения коричной кислоты и улучшения выхода продукта. В литературе ¹⁾ имеется несколько способов получения коричной кислоты, но общепринятым является способ Перкина. По способу Перкина коричная кислота получается при нагревании 2 частей бензойного альдегида, 1 части уксуснонатриевой соли и 3 частей уксусного ангидрида на масляной бане при 180° в течение 8 часов. При замене катиона уксуснонатриевой соли на более энергичный катион калий, при изменении молекулярных соотношений компонентов, а именно взяв бензойного альдегида 1 мол., уксусного ангидрида 1,6 мол. и уксуснокалиевой соли 1,5 мол. и нагревании при 168° удалось продолжительность нагревания с 8 часов уменьшить до 2 часов с выходом коричной кислоты до 78,5% и при нагревании в течение одного часа с выходом до 64,4%. При указанных условиях коричная кислота получается чистой и не нуждается в очистке. Кроме опытов с уксуснокалиевой солью были поставлены опыты с поташом ²⁾.

Из опытов, проведенных с поташом, найдено, что коричная кислота получается с выходом 71,4% при нагревании в течение 1 часа при 163° и

- ¹⁾ W. Perkin, j. ch. Soc. 1887. I 390; j. Th. 1887, 789
M. Conrad und C. Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 204, 187.
R. Fittig, Ann. Chem. Pharm. 195, 171; 216, 115; 227, 48; B. 14, 1824; 16, 1436
F. Tiemann und R. Kraatz, B. 15, 2061; 10, 68.
A. Michael, B. 34, 918; jour. pr. ch. (2) 60
J. Nef, Ann. 298, 309, 277
A. Geuther, Ann. 106, 251
H. Meyer und R. Beer, C. 1913. I 2121
J. Reich und P. Chaskelis, C. 1916 II 905. Bull. Soc. chem. de France. 19, 287
Sishibhushann Dutt, C. 1925 II 1852
B. G. Bacharach, Journ. Ann. Chem. Soc. 1928. 50, 3333
P. Kalnin, C. 1929 II 562; Helv. ch. Acta. II, 977
Alfons M. Burger, C. 1929 I 2233
W. Rodinow, C. 1929 I 2413; jour. Am. chem. Soc. 51, 847
G. Bacharach und Francis Brogan, C. 1929 I 646; jour. Am. chem. S 50, 3333
A. Koss und Pellegrini, C. 1930 II 556
S. Boxer und R. Linstead, C. 1931 II 37; jour. chem. Soc. 1931, 740
W. N. Rutowski und D. A. Brodski, C. 1932 II 1074. (Russ. P. 23, 396)
G. Bacharach, C. 1932 II 123 (A. P. 185, 3030)
²⁾ P. Kalnin, C. 1929 II 562; Helv. ch. Acta 11, 977

при следующих молекулярных соотношениях: бензойного альдегида 1 мол., уксусного ангидрида 2,6 мол. и поташа 1,2 мол.

Следует отметить, что при применении поташа, коричная кислота получается слегка желтого цвета и требует очистки.

Экспериментальная часть.

Бензойный альдегид, уксусный ангидрид и уксуснокалиевая соль.

Смесь бензойного альдегида, уксусного ангидрида (оба свежеперегнанные) и уксуснокалиевая соль (обезвоженная) нагревалась на масляной бане в колбе с обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой. Колба соединялась с холодильником при помощи рогатого форштосса. В другое колено форштосса вставлялся термометр (ртутный шарик термометра находился в жидкости). При смешивании компонентов наблюдалось разогревание. При нагревании до 82° смесь начинает кипеть и жидкость желтеет. При 100° появляется пена. При 140° реакция идет энергично. При 152° , спустя 40 минут от начала нагрева, образуется на стенках колбы корочка желтого цвета. При дальнейшем нагревании корочка увеличивается и покрывает всю поверхность жидкости. По окончании опыта и охлаждении—продукт реакции превращается в твердую массу желтого цвета. Полученный продукт растворялся в горячей воде и подвергался отгонке с водяным паром для удаления непрореагировавшего бензойного альдегида. На дне перегонной колбы наблюдалось масло темного цвета. Для отделения от масла горячий раствор коричной кислоты фильтровался. К фильтрату прибавлялась конц. соляная кислота до посинения конговой бумажки—тотчас выпадала коричная кислота в виде блестящих табличек с т. п. 133° . Проведенные опыты можно разделить на три серии. Первая серия опытов имела целью выяснить влияние молекулярных соотношений компонентов на выход коричной кислоты.

Результаты приведены в таблице.

Таблица 1.

№№	Взято бензойного альдегида.		Уксусного ангидрида		Уксуснокалиевой соли.		Продолжит. нагревания.	Т смеси.	Т-ра масляной бани	Выход	
	Гр.	Мол.	Гр.	Мол.	Гр.	Мол.				В гр.	В %
1	10,6	1,5	6,8	1	7,2	1	2 часа	168°	180-185	5,7	38,5
2	10,6	1,5	10,2	1,5	7,2	1	2 "	"	"	7,5	50,7
3	10	1	14,5	1,5	5,1	0,5	2 "	"	"	7,5	53,5
4	10	1	15	1,6	8	0,8	2 "	"	"	8,5	60,7
5	10	1	14,5	1,5	10,2	1	2 "	"	"	9,3	66,7
6	10	1	15	1,6	15,3	1,5	2 "	"	"	11	78,5
7	10	1	14,5	1,5	20,4	2	2 "	"	"	10	71,4
8	10	1	30,6	3,2	20,4	2	2 "	"	"	8	57,1

Из таблицы видно, что молекулярные соотношения при одинаковой продолжительности нагревания и температурных условиях влияют на выход коричной кислоты. Лучший результат получен при следующих соотношениях: бензойного альдегида 1 мол.

уксусного ангидрида 1,6 мол.

уксунокалиевой соли 1,5 мол.

Вторая серия опытов имела целью выяснить влияние продолжительности нагрева на выход коричной кислоты.

Таблица 2.

№ №	Взято бензойного альдегида.		Уксусного ангидрида		Уксунокалиевой соли		Продолжительность нагрева.	Т смеси	Т масляной бани	Выход	
	Гр.	Мол.	Гр.	Мол.	Гр.	Мол.				В гр.	В %
1	10	1	15	1,6	15,3	1,5	1 час	168	180-185	8,5	60,7
2	10	1	15	1,6	15,3	1,5	1 1/2 ч.	168	"	9,5	67,9
3	10	1	15	1,6	15,3	1,5	2 ч.	168	"	11	78,5
4	10	1	15	1,6	15,3	1,5	3 "	168	"	11	78,5
5	10	1	15	1,6	15,3	1,5	4 "	168	"	10	71,4
6	10	1	15	1,6	15,3	1,5	5 "	168	"	10	71,4
7	10	1	14,5	1,5	20,4	2	1 "	168	"	9	64,4
8	10	1	14,5	1,5	20,4	2	2 "	168	"	10	71,4
9	10	1	14,5	1,5	20,4	2	3 "	168	"	10	71,4

Из приведенных результатов видно, что при нагревании в течение одного часа выход коричной кислоты составляет 8,5 гр. (60.0%), далее с увеличением продолжительности нагревания выход медленно увеличивается,

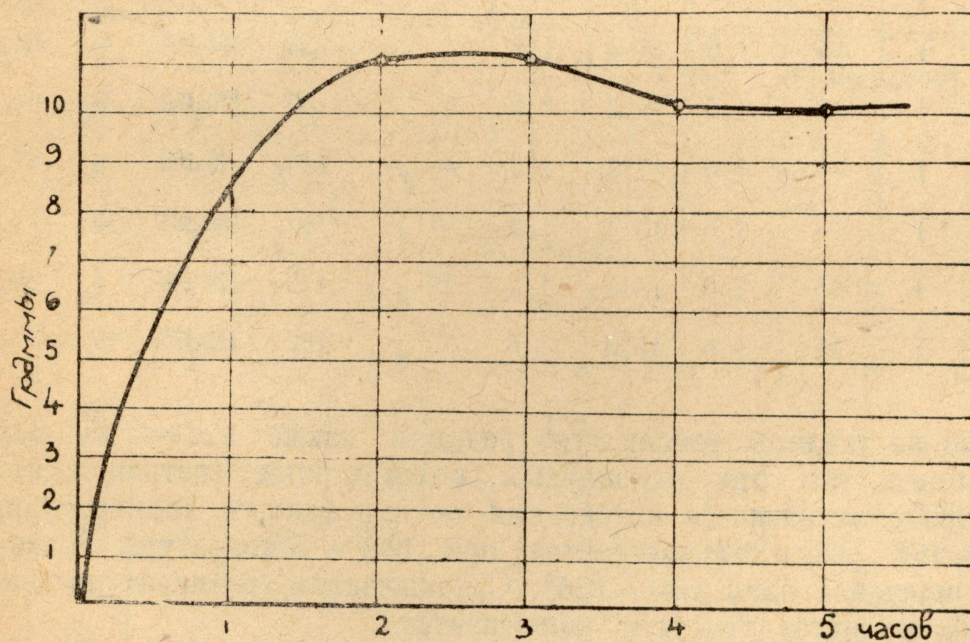


Диаграмма результатов опытов, приведенных в таблице 2

Рис. 1

затем медленно понижается и наконец становится стабильным. Так, при нагревании в течение двух и трех часов выход коричной кислоты составляет 11 гр. (78,5%), при нагревании в течении 5 и 6 часов выход коричной кислоты 10 гр. (71,4%).

Третья серия опытов имела целью выяснить влияние температурных условий на выход продукта.

Таблица 3.

№№	Взято бензойного альдегида.		Уксусного ангидрида		Уксуснокальевой соли		Продолжительность нагрева	Т смеси	Т масляной бани	Выход	
	Гр.	Мол.	Гр.	Мол.	Гр.	Мол.				В гр.	В %
1	10	1	15	1,6	15,3	1,5	1 час	168	180-185	8,5	60,7
2	10	1	15	1,6	15,3	1,5	1 1/2	168	180-185	9,5	67,9
3	10	1	15	1,6	15,3	1,5	1 1/2	160	180-185	8,5	60,7
4	10	1	15	1,6	15,3	1,5	2 часа	168	180-185	11	78,5
5	10	1	15	1,6	15,3	1,5	2 „	156	180-185	9	64,4
6	10	1	15	1,6	15,3	1,5	2 „	153	170-180	8,5	60,7
7	10	1	15	1,6	15,3	1,5	2 „	153	163-170	7,5	53,5
8	10	1	15	1,6	15,3	1,5	3 „	168	180-185	11	78,5
9	10	1	15	1,6	15,3	1,5	3 „	153	166-180	8,5	60,7
10	10	1	15	1,6	15,3	1,5	4 „	168	180-185	10	71,4
11	10	1	15	1,6	15,3	1,5	4 „	156	170-180	9	64,4
12	10	1	15	1,6	15,3	1,5	5 „	156	170-180	9	64,4
13	10	1	15	1,6	15,3	1,5	5 „	146	170-180	8	57,1
14	10	1	15	1,6	15,3	1,5	5 „	168	180-185	10	71,4
15	10	1	15	1,6	15,3	1,5	7 „	142	170-180	7	50,0
16	10	1	15	1,6	15,3	1,5	7 „	160	180-185	10	71,4

Как видно из таблицы температура реакции также влияет на выход коричной кислоты, так при одинаковых молекулярных соотношениях и одинаковой продолжительности нагревания, но при разных температурных условиях лучший результат получается при 168°—температура смеси и температура масляной бани 180—185°. С понижением температуры смеси и масляной бани, выход продукта уменьшается.

Бензойный альдегид, уксусный ангидрид и поташ.

В круглодонную колбу вводился бензойный альдегид, уксусный ангидрид (оба свежеперегнанные) и поташ (сплавленный). Колба соединялась с

обратным холодильником при помощи рогатого форштосса. В прямую трубку форштосса вставлялся термометр (ртутный шарик термометра находился в смеси). Смесь нагревалась на воздушной бане. При смешивании компонентов наблюдалось небольшое выделение тепла. При 50° замечалось обильное выделение CO₂. Реакция шла энергично. Через 15 минут при 120° выделение CO₂ уменьшилось. Реакция шла спокойно. Жидкость пожелтела. При 150° на стенках колбы начинает появляться корочка желтого цвета. Желтый цвет смеси переходит в коричневый. При дальнейшем нагревании корочка увеличивается и покрывает всю поверхность жидкости. По окончании опыта и охлаждении продукт реакции затвердел в массу желтого цвета. Полученный продукт растворялся в горячей воде и подвергался отгонке с водяным паром для удаления непрореагировавшего альдегида. Горячий раствор отфильтровывался от маслянистых примесей и осаждался конц. соляной кислотой до посинения конговой бумажки. При прибавлении соляной кислоты наблюдалось быстрое выделение коричневой кислоты. Продукт отсасывался на воронке Бюхнера, промывался водой и обрабатывался животным углем. После удаления из раствора животного угля и охлаждения выпадает коричневая кислота в виде блестящих бесцветных табличек с т. п. 133°. Результаты проведенных опытов помещены в таблице.

Таблица 1.

№ №	Взято бензойного альдегида.		Уксусного ангидрида		Поташа		Продолжит. нагрева	Т смеси	Т возд. бани	Выход	
	Гр.	Мол.	Гр.	Мол.	Гр.	Мол.				В гр.	В 0/0
1	5	1	4,8	1	9,8	1,5	1 час	160-165	180-190	0	0
2	10	1	14,5	1,5	13	1	1 "	"	"	3,5	25,0
3	10	1	14,5	1,5	9,5	1,5	1 "	"	"	5	35,8
4	10	1	14,5	1,5	5	0,38	1 "	"	"	7	50,0
5	10	1	14,5	1,5	10	0,77	1 "	"	"	8,5	60,7
6	10	1	14,5	1,5	6,5	0,5	1 "	"	"	8	57,1
7	10	1	25	2,6	16	1,2	1 "	"	"	10	71,4
8	10	1	15	1,6	5	0,38	1 ч. 40м.	"	"	7,5	53,5
9	10	1	20	2,0	5	0,38	1 ч. 40м.	"	"	7,5	53,5
10	10	1	15	1,6	10	0,77	1 ч. 40м.	"	"	9	64,4
11	10	1	15	1,6	5	0,38	2 ч.	"	"	7,5	53,5
12	10	1	25	2,6	10	0,77	2 ч.	"	"	8	57,1
13	10	1	25	2,6	16	1,2	2 ч.	"	"	10	71,4

Лучший результат получен при одинаковых температурных условиях и продолжительности нагрева при следующих молекулярных отношениях: бензойного альдегида 1 мол., уксусного ангидрида 2,6 мол., поташа 1,2 мол.

Таблица 2.

№ №	Взято бензойного альдегида		Уксусного ангидрида		Поташа		Продолжит. нагрева	Т смеси	Т возд. бани	Выход	
	Гр.	Мол.	Гр.	Мол.	Гр.	Мол.				В гр.	В %
1	10	1	15	1,6	5	0,38	1 час	163°	180-190	7	50,0
2	10	1	15	1,6	5	0,38	1 ч. 40м.	"	"	7,5	53,5
3	10	1	15	1,6	5	0,38	2 часа	"	"	7,5	53,5
4	10	1	15	1,6	5	0,38	2 ч. 30м.	"	"	7,5	53,5
5	10	1	15	1,6	10	0,77	25м.	"	"	6	42,8
6	10	1	15	1,6	10	0,77	50м.	"	"	8,5	60,7
7	10	1	15	1,6	10	0,77	1 ч.	"	"	8,5	60,7
8	10	1	15	1,6	16	1,2	1 ч. 40м.	"	"	9	64,4
9	10	1	15	1,6	16	1,2	2 ч. 20м.	"	"	9	64,4
10	10	1	25	2,6	16	1,2	15м.	"	"	6,5	46,4
11	10	1	25	2,6	16	1,2	1 ч.	"	"	10	71,4
12	10	1	25	2,6	16	1,2	2 ч.	"	"	10	71,4
13	10	1	25	2,6	16	1,2	3 ч.	"	"	10	71,4
14	10	1	20	2	5	0,38	1 ч. 40м.	"	"	7,5	53,5
15	10	1	25	2,6	10	0,77	2 ч.	"	"	8	57,1
16	10	1	30	3,1	15	1,2	4 ч.	"	"	9	64,4

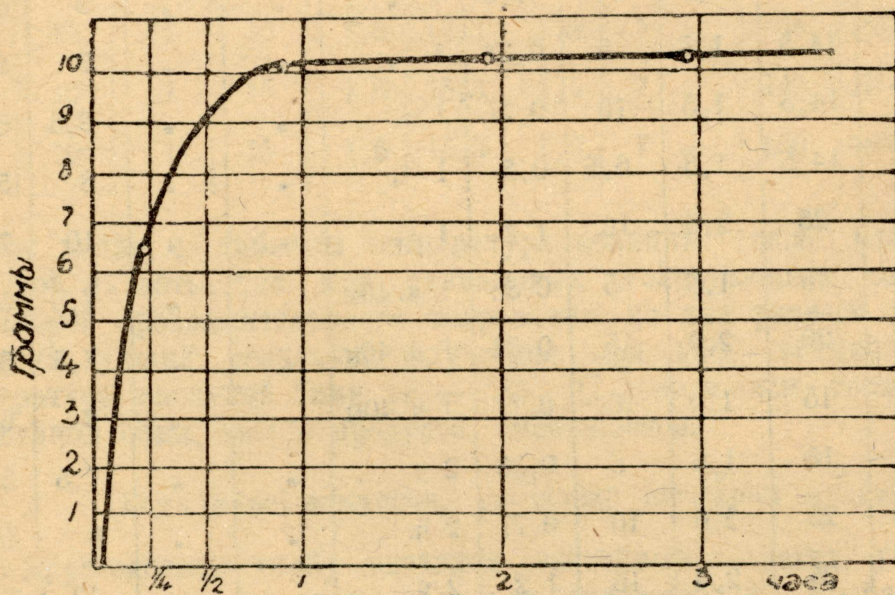


Диаграмма результатов опытов, приведенных в таблице 2

Рис. 2

Из данных таблицы и диаграммы видно, что вначале выход быстро увеличивается, затем увеличение идет медленно и наконец выход становится стабильным.

Таблица 3.

№№	Взято бензойного альдегида		Уксусного ангидрида		Поташа		Продолжит. нагрева	Т смеси	Т возд. бани	Выход	
	Гр.	Мол.	Гр.	Мол.	Гр.	Мол.				В гр.	В %
1	10	1	25	2,6	16	1,2	2 часа	172	190	9	64,4
2	10	1	25	2,6	16	1,2	2 "	163	180	10	71,4
3	10	1	25	2,6	16	1,2	2 "	172	185	9,5	67,9
4	10	1	15	1,6	10	0,77	1 ч. 40м.	163	180	9	64,4
5	10	1	15	1,6	10	0,77	1 ч. 40м.	172	190	7,5	53,5

Повышение температуры смеси и воздушной бани ведет к уменьшению выхода продукта.

Максимальный выход коричной кислоты при Т смеси 163° и воздушной бани 180°.

ВЫВОДЫ.

1. Из примененных солей несколько лучший выход дала уксуснокалиевая соль.
2. Чрезвычайно важное значение имеет точное соблюдение температурных условий, в пределах 5—8° выход уменьшается.
3. При некоторых молекулярных соотношениях не удается достичь определенной температуры, что отрицательно отражается на выходе продукта.
4. Продолжительность нагревания не имеет смысла. Максимальный выход получается при двух часах; более продолжительное ведение опыта иногда даже приводило к худшим результатам.