

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ М-ЙОДБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

А. Н. НОВИКОВ, Т. А. ХАЛИМОВА

(Представлена работа научным семинаром кафедр органического профиля)

Йодбензойная кислота описана давно. Предложенные для ее получения методы, основанные на замещении diazonиевой группы на йод, и использование фталимида мало удобны из-за многостадийности процессов. Прямое введение йода в бензойную кислоту в присутствии дымящей азотной кислоты (1) или дымящей азотной кислоты, насыщенной серным ангидридом (2), вследствие побочных реакций окисления и нитрования дают небольшой выход м-йодбензойной кислоты. Использование серной кислоты и сульфата серебра неэкономично (3), применение же нитрующей смеси (4) затрудняет очистку растворителя уксусной кислоты. Более удобным оказался предложенный нами метод получения м-йодбензойной кислоты, основанный на реакции прямого йодирования бензойной кислоты в присутствии озона. При разработке этого способа мы выяснили влияние на выход м-йодбензойной кислоты процентного содержания озона в кислороде или в воздухе, температуры процесса, количества растворителя, скорости пропускания озонированного воздуха через реакционную смесь, способа загрузки йода, количества серной кислоты и сравнили активирующие свойства серной (α 1,84) и фосфорной кислот.

Результаты выполненных исследований представлены в табл. 1, 2, 3 и 4.

Таблица 1

Влияние количества серной кислоты на выход м-йодбензойной кислоты.
Йода 2,1 г, концентрация озона в кислороде 0,8%

Серной кислоты, мл	Приходится молей серной кислоты на моль бензойной кислоты	Выход м-йодбензойной кислоты, %
50,0	57,2	40,5
10,0	11,4	40,5
5,0	5,7	40,5
1,0	1,14	40,5
0,5	0,57	39,3
0,25	0,28	38,1
0,10	0,114	30,9
0,05	0,057	10,7

Таблица 2

Влияние на выход м-йодбензойной кислоты: процентного содержания озона в воздухе, температуры реакции, количества растворителя, времени реакции, расхода озонированного воздуха. В опыте 17 йода 1,0 г

№ опытов	Озона в воздухе, %	Расход воздуха, л/час	Температура реакции, °С	Время синтеза, час	Уксусная кислота, мл	Выход йодбензойной кислоты, %
1	0,42	13	90	1,3	20	44
2	0,38	13	90	1,3	20	44
3	0,30	13	90	1,3	20	42
4	0,20	13	90	1,3	20	29
5	0,38	13	90	1,3	20	44
6	0,38	13	80	1,3	20	51
7	0,38	13	70	1,3	20	17
8	0,38	13	90	1,3	10	48
9	0,38	13	90	1,3	20	44
10	0,38	13	90	1,3	30	44
11	0,38	13	90	1,3	40	24
12	0,30	13	90	1,3	20	43
13	0,30	13	90	2,0	20	55
14	0,30	13	90	2,5	20	48
15	0,38	13	90	2,0	10	55
16	0,38	7,8	90	2,0	10	65
17	0,38	5,2	90	2,0	10	72

Таблица 3

Влияние загрузки йода на выход йодбензойной кислоты. Расход озонированного воздуха, с концентрацией озона 0,38%, 5,2 л/час

Время синтеза	Количество йода		Порции йода при загрузке, г	Мольное соотношение бензойная кислота : йод	Выход йодбензойной кислоты	
	г	моли			г	%
2 час. 50 мин.	2,15	0,0082	2,15	1:0,5	1,8	44
2 час. 50 мин.	2,15	0,0082	0,5; 0,5; 0,55; 0,60	1:0,5	2,1	50
2 час. 30 мин.	1,50	0,0069	0,5; 0,5; 0,5	1:0,42	2,1	72
2 час.	1,00	0,0039	0,5; 0,5	1:0,21	1,4	72

Таблица 4

Сравнение активирующих свойств серной и фосфорной кислот

Окислитель	Кислота	Выход йодбензойной кислоты, %
Озонированный кислород с концентрацией озона 0,8%	Без кислоты	Бензойная кислота не йодировается
— „ —	Фосфорная кислота	Бензойная кислота не йодировается
— „ —	Серная кислота	40,5

Экспериментальная часть

Синтез м-йодбензойной кислоты. В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и трубкой для подачи озонированного кислорода или воздуха, вносили 2,0 г бензойной кислоты, 10,0 мл ледяной уксусной кислоты, 1,0 мл концентрированной серной кислоты (α 1,84), 0,5 г йода, 2,0 мл четыреххлористого углерода. В смесь при температуре глицериновой бани 85—90°C начинали пропускать озонированный кислород или воздух, получаемый в обычном лабораторном озонаторе, со скоростью 5,2 л/час. Остальное количество йода (1,0 г) загружали периодически по 0,5 г по мере исчезновения окраски реакционной массы, присущей свободному йоду. Через 2,0—2,5 час. синтез заканчивали. Реакционную массу разбавляли водой, м-йодбензойную кислоту отфильтровывали и кристаллизовали из водноспиртового раствора. Выход м-йодбензойной кислоты 70—75%, температура плавления 186°C.

Выводы

1. Бензойная кислота хорошо йодируется элементарным йодом в присутствии озона с небольшой добавкой серной кислоты.
2. В оптимальных условиях реакции выход м-йодбензойной кислоты 72%.
3. Фосфорная кислота в этой реакции активирующими свойствами не обладает.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Крешков, И. Н. Курбатов. Лабораторные работы по синтезу и анализу органических соединений. Госхимиздат, М., стр. 109, (1940).
 2. P. Varma, A. Panicker. Ch. A., 24, 5740 (1930).
 3. D. Derbyschire, W. Waters. J. Chem. Soc., 1950, 3694.
 4. Б. В. Тронов, А. Н. Новиков. ЖОХ, XXIII, 1022—1024, (1953).
-