

О НИТРОВАНИИ БЕНЗОЙНОЙ И САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТ

А. Н. НОВИКОВ

(Представлено проф. докт. хим. наук Б. В. Троновым)

Получаемые при нитровании бензойной и салициловой кислот *м*-нитробензойная и 5-нитросалициловая кислоты применяются для производства лекарственных препаратов и красителей [1, 2].

По наиболее широко рекомендуемому способу *м*-нитробензойную кислоту готовят нитрованием бензойной кислоты смесью нитрата щелочного металла и концентрированной серной кислоты [3, 4, 5, 6]. Выход *м*-нитробензойной кислоты составляет 50—55 % (т. пл. 141°). К недостаткам этого способа относятся: выделение и очистка кислоты через бариевую соль и сравнительно высокий расход нитрата и серной кислоты.

Можно *м*-нитробензойную кислоту получать нитрованием метилового эфира бензойной кислоты или бензотрихлорида с последующим омылением [7].

Один из ранее предложенных способов получения *м*-нитробензойной кислоты заключается в действии азотной кислоты или азотносерной смеси на бензойную кислоту [8]. *М*-нитробензойная кислота при этом получается с малым выходом и низкой температурой плавления. Варма и Кулькарни [9], нитруя бензойную кислоту серноазотной смесью, полученной пропусканием серного ангидрида в азотную кислоту (d 1,502), получили *м*-нитробензойную кислоту с выходом 65 % (т. пл. 138°, справочная—141°).

Нами бензойная кислота нитровалась смесью, состоящей из серной (d 1,84) и азотной (d 1,4) кислот. В результате была получена *м*-нитробензойная кислота, которая выделялась и очищалась кристаллизацией из воды.

Отпадала необходимость в ее очистке через бариевую соль. В целях сравнения, *м*-нитробензойная кислота была получена нитрованием бензойной кислоты смесью нитрата калия и концентрированной серной кислоты [5] с очисткой через бариевую соль. Продукт имел т. пл. 141°. Выход 52 %. При определении температуры плавления смешанной пробы двух *м*-нитробензойных кислот, полученных указанными способами, не наблюдалось депрессии. Следовательно, продукты идентичны и чисты.

Подвергалась исследованию и салициловая кислота. Так как нитрующая смесь действует на салициловую кислоту очень энергично, то мы ограничились применением одной азотной кислоты. Из продуктов реакции выделили 5-нитросалициловую кислоту. Выход 35 %. Т. пл. 235°. Выход продукта с т. пл. 226—228° 60 %. В справочниках

[10, 11, 12] указаны температуры плавления 5-нитросалициловой кислоты 228°, 230°.

5-нитросалициловую кислоту можно готовить, действуя на салициловую кислоту: 1) нитритом натрия и серной кислотой [11] (т. пл. 220°, выход 60 %); 2) серноазотной смесью [13] (выход 40 %, т. пл. 228°); 3) разбавленной азотной кислотой в присутствии ртутных солей [14].

Гольдберг А. А. [15, 16] готовил 5-нитросалициловую кислоту из 2-хлор-5-нитробензойной кислоты, замещая хлор на оксигруппу (т. пл. 234°, выход 70 %), и из 2-карбоксидифенилового эфира нитрованием с последующим омылением.

Экспериментальная часть

Нитрование бензойной кислоты

В 100 мл круглодонной колбе смешиваются бензойная (6,1 г) и серная (10 мл, d 1,84) кислоты. Смесь нагревается 10 минут на водяной бане при температуре 75—80°. Затем в течение 5 минут при сильном перемешивании добавляется 5 мл азотной кислоты (d 1,4). Температура смеси должна быть не выше 80° (охлаждение). Когда вся азотная кислота внесена, колбу нагревают при перемешивании на водяной бане (температура бани не выше 85°) в течение 45 минут. После охлаждения в полученную сырую *m*-нитробензойную кислоту добавляется вода (50—75 мл), кислота отфильтровывается, промывается водой и перекристаллизовывается из избытка воды (200 мл). Получаемый продукт имеет т. пл. 139,5°. Выход 55 % (4,6 г). После второй кристаллизации из 125 мл воды получается *m*-нитробензойная кислота с т. пл. 141°.

Выход 50 % (4,2 г). Третья кристаллизация не изменяла температуру плавления кислоты.

Нитрование салициловой кислоты

В 100 мл колбе смешивались салициловая (3,45 г) и азотная (5,4 мл, d 1,4) кислоты. Через 10 минут наблюдался бурный процесс: масса вспучивалась, обильно выделялись окислы азота. Через 3—5 минут процесс прекращался. Реакционная смесь желтоватого цвета. Затем продукт реакции промывался водой и дважды кристаллизовался из воды. После первой кристаллизации получалось 2,8 г вещества с температурой плавления 226—228° (60 %); после второй — 1,55 г, т. пл. 235° (выход 35 %). Третья кристаллизация не изменяла температуру плавления вещества.

После восстановления полученного продукта железным купоросом в растворе аммиака выделено соединение с т. пл. 280°, что соответствует 5-аминосалициловой кислоте. Следовательно, получена 5-нитросалициловая кислота.

Выводы

1. Упрощается методика приготовления *m*-нитробензойной кислоты. Рекомендуется получать ее нитрованием бензойной кислоты серноазотной смесью с последующей кристаллизацией из воды.

2. Описывается получение 5-нитросалициловой кислоты нитрованием салициловой кислоты азотной кислотой уд. веса 1,4.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ворожцов Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. Госхимиздат, 274, 596, 296, 1950.
 2. Коган И. М. Химия красителей (синтетических). ОНТИ, Москва 68, 217, 753, 1938.
 3. Губен И. Методы органической химии. Госхимиздат, т. IV, кн. 1, 265, 1949.
 4. Крешков А. П., Курбатов И. Н. Лабораторные работы по синтезу и анализу органических соединений. Госхимиздат, Москва, 317, 1940.
 5. Родионов В. М., Богословский В. М., Федорова А. М. Лабораторное руководство по химии промежуточных продуктов и красителей. Госхимиздат, 26, 1948.
 6. Ортнер А., Рейхель Д. Практикум по органической химии. ГОНТИ 50, 1931.
 7. Синтезы органических препаратов. ИЛ сб. 1, 296, 1949.
 8. Beilst., 9 осн., 376, 1926.
 9. P. S. Varma, A. Kulkarni, J. Am. Chem. Soc., 47, 143, 1925.
 10. Beilst., 10, осн., 116, 1938.
 11. Губен И. Методы органической химии. Госхимиздат, т. IV, кн. 1, 296, 1949.
 12. Словарь органических соединений. ИЛ, 3, 245, 1949.
 13. A. N. Meldrum, N. W. Hirve, Chem. Abstr., 22, 4515, 1, 2, 1928.
 14. Захаров А. И., Ж. Х. П. 8, 30, 1931.
 15. Goldberg A. A. J. Chem. Soc., 1368, 1952.
 16. Goldberg A. A. H. A. Walner, J. Chem. Soc., 2049, 1952.
-