

Член-корреспондент АН СССР Н. А. ИЗГАРЫШЕВ и М. Я. ФИОШИН

ОБ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗЕ АМИНОБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

Имеется довольно много работ, посвященных электровосстановлению нитробензола в анилин. Однако условия электровосстановления простейших производных нитробензола изучены значительно меньше. Целью настоящей работы является изучение процесса электровосстановления *o*-, *m*- и *n*-нитробензойных кислот в зависимости от температуры католита, концентрации соляной кислоты, плотности тока, концентрации каталитической добавки, интенсивности перемешивания, природы металла и состояния его поверхности.

Катодное пространство электролитической ячейки отделялось от анодного пространства пористой диафрагмой. Внутри диафрагмы подвешивался перфорированный катод. Анод изготовлялся из ролного свинца. Католит состоял из суспензии нитробензойной кислоты в растворе соляной кислоты. Перемешивание осуществлялось с помощью стеклянной мешалки, приводимой в движение электромотором. Анолитом во всех случаях служила 15% серная кислота.

Нитробензойные кислоты восстанавливались на катодах из олова, свинца, амальгамированного цинка, меди и графита.

Выход аминокислот определялся диазотированием.

Влияние температуры католита. Влияние температуры на выход аминокислот изучалось в интервале 20—75°. Установлено, что *o*-аминобензойная кислота получается с максимальным выходом по веществу при температурах 30—50°, *m*-аминобензойная кислота при температурах 40—60°. Максимальный выход *n*-аминобензойной кислоты достигался лишь при температурах выше 60°. Понижение температуры вызывало резкое падение выхода *n*-аминобензойной кислоты.

Влияние концентрации каталитической добавки. Показано, что на катодах из олова, свинца и амальгамированного цинка все три изомера нитробензойной кислоты восстанавливаются в отсутствие каталитических добавок с выходами, достигающими 95—98%. Электросинтез аминокислот на катодах из меди и графита протекает с выходами по веществу, достигающими 92—94% лишь в присутствии 1—7 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Без добавок $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ выходы резко падают за счет образования побочных продуктов.

Влияние концентрации соляной кислоты. Как показали опыты изменение концентрации HCl в пределах от 2 (0,58 *N*) до 14 (4,46 *N*) вес. %, как правило, существенного влияния на выходы аминокислот не оказывает.

Влияние плотности тока. При восстановлении на катодах из олова и амальгамированного цинка изменение плотности тока на катоде от 2 до 14 а/дм² мало отражается на выходах аминокислот. При восстановлении нитробензойных кислот на свинцовом катоде выходы аминокислот довольно сильно зависят от плотно-

сти тока. Так, выход *n*-аминобензойной кислоты возрастает с 83% при 2 а/дм² до 95% при 12 а/дм². На графитовом катоде высокие выходы аминокислот получаются лишь при плотностях тока выше 4 а/дм². Понижение плотности тока, а, следовательно, и возрастание времени электролиза вызывает образование большого количества продуктов окисления аминокислот. Выход *m*-аминобензойной кислоты на медном катоде мало зависит от плотности тока. Выход *n*-аминобензойной кислоты на медном катоде несколько возрастает с повышением плотности тока. *o*-нитробензойная кислота лучше всего восстанавливается на катодах из меди и графита при плотностях тока 4—8 а/дм².

Влияние концентрации деполяризатора. Нитробензойные кислоты вводились в катодит в количестве от 3 до 10 г. Изменение концентрации нитробензойных кислот в этих пределах существенного влияния на выходы аминокислот не оказывает.

Влияние интенсивности перемешивания катодита. Выходы *o*- и *m*-аминобензойных кислот несколько повышаются с увеличением числа оборотов мешалки с 40 до 80 в мин. Особенно сильно интенсивность перемешивания влияет на выходы *n*-аминобензойной кислоты на оловянном и свинцовом катодах. По данным, имеющимся в литературе⁽¹⁾, выходы *n*-аминобензойной кислоты на этих катодах, достигающие 95—98%, получались при плотностях тока, равных 8—12 а/дм², в присутствии 3—5 г SnCl₂ · 2H₂O. Нами показано, что повышение интенсивности перемешивания суспензии *n*-нитробензойной кислоты до 250 об/мин позволяет получать на катодах из олова и свинца выходы *n*-аминобензойной кислоты, достигающие 98%, при плотностях тока 12—14 а/дм², но в отсутствие дорогостоящей каталитической добавки SnCl₂ · 2H₂O.

Влияние состояния поверхности катода. В процессе изучения электросинтеза аминокислот нам удалось установить связь между выходами последних и состоянием поверхности катода. На катодах из свинца, меди и графита максимальные выходы аминокислот достигались лишь в том случае, когда поверхность этих катодов покрывалась губкой с сильно развитой поверхностью. На медном и графитовом катодах губка образуется в первые же минуты электролиза при введении в катодит небольших количеств CuCl₂ · 2H₂O. Замечено, что в тех случаях, когда поверхность медного или графитового катода покрывается темным осадком, выходы аминокислот довольно резко падают. Повышение выходов аминокислот на катодах, покрытых губкой, объясняется, вероятно, тем, что губчатая поверхность оказывает каталитическое влияние на процесс электровосстановления.

Поступило
5 III 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ P. H. Ravenscroft, R. W. Lewis, O. W. Brown, Trans. Electrochem. Soc., 84, 7 (1943).