Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 6

ХИМИЯ

Академик И. Н. НАЗАРОВ, Н. В. КУЗНЕЦОВ, А. В. СЕМЕНОВСКИЙ

ПОЛУЧЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ ОКИСЛЕНИЕМ БОКОВЫХ ЦЕПЕЙ В АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

Занимаясь много лет исследованием структурной направленности диеновых конденсаций, мы столкнулись с необходимостью разработки методов определения строения аддуктов путем их дегидрирования и окисления в ароматические кислоты. Разработка удобных и общих методов окисления боковых цепей в ароматических соединениях была необходима также в связи с детальным изучением направленности некоторых реакций замещения в ароматическом ядре, проведенным в нашей лаборатории (алкилирование, хлорметилирование, галоидирование, карбонилирование, реакция Фриделя—Крафтса).

Так как обычные окислители (перманганат, хромовый ангидрид) имеют ограниченное применение и пригодны лишь для окисления мета- и пара-замещенных производных бензола, наше внимание было привлечено появившимися патентными указаниями о применении для этой цели разбавленной азотной кислоты при высоких температурах и давлении [1]. Мы изучили окисление с помощью разбавленной азотной кислоты большой серии разнообразных ароматических производных. Полученные при этом результаты сведены в таблицу (см. табл. 1).

Реакция окисления проводилась во вращающемся автоклаве при температуре около 200° в течение 1,5—2 часов. Для окисления обычно применялась 20%-я азотная кислота, взятая в избытке против теоретического количества на 20—30%. В отдельных опытах применялась 5, 10, 30, 50%-я азотная кислота. В некоторых случаях окислитель брался строго по расчету. Опыты проводились как с первоначальным давлением азота (30—40 атм.), так и без давления азота. Полученные при этом результаты показали, что рекомендуемое давление азота [1-3], по крайней мере в исследованных случаях, не является необходимым. Таким образом, окисление ароматических соединений можно проводить и без давления азота. Продукты окисления (ароматические кислоты) в подавляющем большинстве случаев плохо растворяются в воде и почти полностью выделяются фильтрованием с последующей перекристаллизацией из подходящих растворителей (5%-я соляная кислота, вода). В случае растворимых кислот водный фильтрат упаривался досуха и остаток присоединялся к основной массе кислоты, выпавшей из раствора. Чистота полученных ароматических кислот проверялась по их температурам плавления (бензойная, фталевая, тримеллитовая), по выходу и температурам плавления метиловых эфиров (изофталевая, терефталевая), а также анилидов (фталевая).

Как видно из приведенных данных, разбавленная азотная кислота при высокой температуре (около 200°) гладко окисляет самые различ-

Таблица 1

№ п/п	Окисляемое вещество	Полученная кислота	Выход в %	Примечание
1	$C_6H_5CH_3$	C_6H_5COOH	78	Окисление 10%-й HNO_3 без давления азота
2	орто-$C_6H_4(CH_3)_2$	орто-$C_6H_4(COOH)_2$	81	20%-я HNO_3, давл. N_2 40 атм.
3	мета-$C_6H_4(CH_3)_2$	мета-$C_6H_4(COOH)_2$	66	То же
4	пара-$C_6H_4(CH_3)_2$	пара-$C_6H_4(COOH)_2$	70	„ „
5	Смесь ксилолов (мета- и пара-)	Смесь фталевых кислот	63	„ „
6	То же	„ „ „	53	Без давления азота
7	Смесь ксилолов (орто-, мета-, пара-)	„ „ „	76	50%-я HNO_3, давл. N_2 25 атм. (см. описание опыта)
8	$C_6H_5CH_2CH_3$	C_6H_5COOH	80	Без давления азота
9	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	То же	78	„ „ „
10	$C_2H_5C_6H_4C_2H_5$ (мета- и пара-)	$C_6H_4(COOH)_2$ (мета- и пара-)	65	20%-я HNO_3, давл. N_2 40 атм.
11	$C_6H_4(CH(CH_3)_2)_2$ (мета- и пара-)	То же	63	То же
12	То же	„ „	64	То же
13	$C_6H_3(CH_3)_3$-1,2,3	$C_6H_3(COOH)_3$-1,2,3	60	20%-я HNO_3, давл. N_2 40 атм.
14	$C_6H_3(CH_3)_3$-1,2,4	$C_6H_3(COOH)_3$-1,2,4	62	То же
15	$C_6H_3(CH_3)_3$-1,3,5	$C_6H_3(COOH)_3$-1,3,5	77	„ „
16	$C_6H_3(C_3H_7$-изо$)_3$-1,2,4	$C_6H_3(COOH)_3$-1,2,4	50	„ „
17	орто-$CH_3C_6H_4C_3H_7$	орто-$C_6H_4(COOH)_2$	76	„ „
18	$CH_3C_6H_4C_3H_7$ (смесь изомеров)	$C_6H_4(COOH)_2$ (смесь изомеров)	78	„ „
19	пара-$CH_3C_6H_4CH(CH_3)_2$	пара-$C_6H_4(COOH)_2$	70	„ „
20	$CH_3C_6H_4CH(CH_3)_2$ (смесь изомеров)	$C_6H_4(COOH)_2$ (смесь изомеров)	61	„ „
21	β-метилнафталин	β-нафтойная кислота	52	10%-я HNO_3, давл. N_2 25 атм.
22	орто-$CH_3C_6H_4COOH$	орто-$C_6H_4(COOH)_2$	80	20%-я HNO_3, давл. N_2 40 атм.
23	мета-$CH_3C_6H_4COOH$	мета-$C_6H_4(COOH)_2$	75	То же
24	$(CH_3)_2C_6H_3COOH$-2,3	$C_6H_3(COOH)_3$-1,2,3	62	„ „
25	$(CH_3)_2C_6H_3COOH$-2,4	$C_6H_3(COOH)_3$-1,2,4	53	„ „
26	$(CH_3)_2C_6H_3COOH$-3,5	$C_6H_3(COOH)_3$-1,3,5	60	„ „
27	$CH_3C_6H_4CH_2Cl$ (смесь изомеров)	$C_6H_4(COOH)_2$ (смесь изомеров)	76	„ „
28	$C_2H_5C_6H_4CH_2Cl$ (смесь изомеров)	То же	70	„ „
29	$(CH_3)_2CHC_6H_4CH_2Cl$	$C_6H_4(COOH)_2$	75	„ „
30	То же	То же	79	Без давления азота
31	$(CH_3)_2C_6H_3CH_2Cl$ (смесь изомеров)	$C_6H_3(COOH)_3$ (смесь изомеров)	51	20% HNO_3, давл. N_2 40 атм.
32	То же	То же	53	Без давления азота
33	пара-$CH_3C_6H_4COCH_3$	пара-$C_6H_4(COOH)_2$	82	20% HNO_3, давл. N_2 40 атм.
34	То же	То же	83	Без давления азота
35	$C_6H_4(CH_2Cl)_2$ (смесь изомеров)	$C_6H_4(COOH)_2$ (смесь изомеров)	87	20% HNO_3, давл. N_2 40 атм.
36	$ClCH_2C_6H_4CH_2COOC_2H_5$ (смесь изомеров)	То же	90	То же

ные боковые цепи ароматических соединений как нормального, так и разветвленного характера, в том числе и содержащие различные функциональные группы (галоид, кислород и т. п.). Этим методом легко окисляются в соответствующие кислоты также и полизамещенные ароматические соединения, независимо от расположения заместителей в ароматическом ядре. В частности, разбавленная азотная кислота при высокой температуре позволяет окислять с высоким выходом орто-замещенные ароматические соединения (в отличие от перманганата и хромового ангидрида, а также разбавленной азотной кислоты при низких температурах, до 100°). Таким образом, окисление ароматических соединений разбавленной азотной кислотой при высоких температурах может служить достаточно простым и общим методом получения разнообразных ароматических кислот. После окончания настоящей работы появилось несколько статей, также посвященных этому вопросу ([2],[3]). Окисление ароматических производных азотной кислотой иногда сопровождается процессом нитрования, который приводит к образованию побочных продуктов — нитробензойных кислот, как это наблюдается, например, в случае толуола, этилбензола, ксилолов и ксилилхлоридов. Окисление толуола 20%-й азотной кислотой при 200° с одновременной загрузкой реагентов дает, главным образом, нитропродукты; выход бензойной кислоты не превышает 20%.

Менее загрязненная нитропроизводными бензойная кислота с выходом около 88% получается при окислении толуола 10%-й азотной кислотой. Еще более чистая бензойная кислота получается при окислении толуола 5%-й азотной кислотой, взятой без избытка (выход 75%).

Влияние концентрации азотной кислоты на выход продуктов окисления исследовалось также на примере ксилолов и диизопропилбензолов. Желая уменьшить объем реакционной смеси, мы проводили окисление ксилолов 30—40%-й азотной кислотой, взятой без избытка. Оказалось, что повышение концентрации азотной кислоты ведет к резкому уменьшению выхода фталевых кислот и к увеличению образования нитропродуктов. Лишь окисление диизопропилбензолов 40%-й азотной кислотой дает с выходом 67% фталевые кислоты, почти не содержащие нитропроизводных. Легкость образования побочных нитропродуктов при окислении толуола, этилбензола, ксилолов и ксилилхлоридов и почти полное отсутствие их в случае окисления диизопропилбензолов, хлорметилкумола, этилового эфира хлорметилфенилуксусной кислоты, ксилилендихлорида связаны с различным отношением этих соединений и отвечающих им кислот к реакции нитрования ([4],[5]). Образования нежелательных побочных нитропродуктов можно избежать, если окисление ароматических соединений (толуола, ксилолов, этилбензола и т. п.) азотной кислотой при высоких температурах проводить с постепенной подачей реагентов таким образом, чтобы концентрация азотной кислоты в реакционной зоне не была слишком высокой. В этом случае можно применять для окисления и концентрированную азотную кислоту. Проведенные нами опыты по окислению ксилолов 50%-й азотной кислотой, прибавляемой постепенно вместе с ксилолом в реактор, показали, что в этих условиях выход фталевых кислот достигает 72%.

В качестве примера ниже описываются некоторые опыты по окислению ароматических соединений разбавленной азотной кислотой.

Экспериментальная часть

Окисление смеси ксилолов 50%-й азотной кислотой. В автоклаве, снабженном капельницей и мешалкой, 2,7 г смеси ксилолов и 50 мл 20%-й азотной кислоты нагревались при 200° и

давлении азота 25 атм. в течение 2 часов. Затем в автоклав через капельницу под давлением прибавлена смесь 10 г ксилолов и 50 мл 50%-й азотной кислоты в течение 10 мин. Смесь нагревалась при 200° один час и операция внесения 10 г ксилолов и 50 мл 50% азотной кислоты повторялась. Таким образом окислено всего 32,7 г ксилолов. Избыток давления время от времени сбрасывался. Выделившаяся смесь кислот (39 г) с общим выходом около 76% разделялась путем перекристаллизации из горячей воды. При этом выделено 5 г фталевой кислоты с т. пл. 190—191°. Оставшаяся смесь кислот разделялась через их бариевые соли, причем получено 24 г изофталевой кислоты с т. пл. 330—332° и 8 г терефталевой кислоты с т. пл. около 300° (т. пл. диметилового эфира 141—142°).

Окисление кумола. 4 г кумола с 60 мл 20%-й азотной кислоты нагревались во вращающемся автоклаве при 200° в течение 1,5 часов. По окончании реакции выделившаяся кислота отделена и после высушивания перекристаллизована из изооктана. Получено 3,2 г (78%) бензойной кислоты с т. пл. 119—120°.

Окисление смеси мета- и пара-диизопропилбензолов. а) Под давлением азота. 4 г смеси диизопропилбензолов и 100 мл 20%-й азотной кислоты нагревались во вращающемся автоклаве под давлением азота 40 атм. при 200° в течение 1,5 часов. По окончании реакции выделено 2,58 г (63%) смеси соответствующих фталевых кислот. б) Без применения давления азота. Опыт проводился в аналогичных условиях, но без давления азота. Выделено 2,6 г (64%) смеси соответствующих фталевых кислот. В обоих случаях смесь фталевых кислот разделялась через их бариевые соли. Кислоты идентифицировались в виде их диметиловых эфиров.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9 XI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] E. Bengtsson, Англ. пат. 662139, C. A., **46**, 11242 (1952); 662229, C. A., **46**, 11243 (1952). [2] E. Bengtsson, Acta chem. Scand., **7**, 774 (1953). [3] E. Bengtsson, Acta chem. Scand., **8**, 842 (1954). [4] L. Ferguson, Chem. Rev., **50**, 47 (1952). [5] P. de la Mare, J. Chem. Soc., 1871 (1949).