Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 5

ХИМИЯ

М. Я. ФИОШИН, К. К. БАБИЕВСКИЙ
и член-корреспондент АН СССР Н. А. ИЗГАРЫШЕВ

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ МЕТИЛАНТРАНИЛАТА

Целью настоящей работы был электросинтез метилового эфира *о*-аминобензойной кислоты — важного душистого вещества, известного под названием метилантранилата. Нами не найдено описания электросинтеза метилантранилата в литературе. Опубликовано всего лишь две работы по электросинтезу эфиров других изомеров аминобензойной кислоты. Кавата подверг электролитическому восстановлению этиловый эфир *п*-нитробензойной кислоты и получил на оловянном катоде выход соответствующего эфира *п*-аминобензойной кислоты равный 77% ([1]). В дальнейшем электровосстановление метилового и этилового эфиров *м*- и *п*-нитробензойных кислот провели К. Слотта и Р. Кетхур ([2]), которые получили на свинцовом катоде соответствующие эфиры аминобензойных кислот с выходами, достигающими 80—90%, и указали на преимущества этого способа перед химическим.

Авторы настоящей работы стремились подобрать такие условия синтеза, при которых можно было бы получать метилантранилат из раствора, не содержащего специальных органических растворителей, а также сохранить высокие выходы конечного продукта при больших плотностях тока.

Исходным продуктом являлся метиловый эфир *о*-нитробензойной кислоты. Приготовление этого соединения производилось по известной ([3]), но несколько измененной нами методике: в 2-литровую круглодонную колбу помещался раствор 167 г (1 г-моль) *о*-нитробензойной кислоты в 500 мл метилового спирта и 50 мл концентрированной серной кислоты; смесь кипятилась с обратным холодильником в течение 3 час., а затем охлаждалась и разбавлялась 2 л воды; после охлаждения отделялся маслянистый слой, промывался дважды водой и сушился над безводным сульфатом натрия; образовавшийся метиловый эфир *о*-нитробензойной кислоты подвергался перегонке; собиралась фракция, кипящая при 159—160°/15 мм, выход 120,7 г (63,4% от теоретического).

Нами изучалось влияние плотности тока, температуры, концентрации соляной кислоты, служившей католитом, природы катода и добавок на выход метилантранилата по току и по веществу. Анолитом служила 5% серная кислота. В качестве анода использовался свинец. Катодное и анодное пространства разделялись пористой диафрагмой. Метиловый эфир *о*-нитробензойной кислоты находился в катодном пространстве в виде эмульсии. Католит подвергался интенсивному перемешиванию. Объем католита 100 см³.

После синтеза католит упаривался и нейтрализовался содой. Образовавшийся свободный метилантранилат отгонялся с паром и собирался в виде маслянистой жидкости.

Для идентификации метилантранилат переводился в метилацетилантранилат, т. пл. которого по литературным данным 99—100° ([4]). Полученный нами продукт плавился пир 99,5° и имел также характерный запах.

Влияние плотности тока изучалось при следующих условиях электролиза: катод — Sn, температура 40°, концентрация HCl — 1,15 *н*, концентрация деполяризатора (метилового эфира *о*-нитробензойной кислоты) 5 г.

Плотность тока на катоде, а/дм²	2	6	12	20	30*	40
Выход метилантранилата, %	98,5	97,8	97,7	96,8	96,0	96,5

Все дальнейшие опыты проводились при плотности тока 20 а/дм².

Влияние температуры изучалось в интервале 40—70°. Ниже 40° температуру можно поддерживать только при специальном охлаждении, вследствие разогревания католита за счет джоулева тепла.

Температура католита, °С	40	50	60	70
Выход метилантранилата, %	96,8	96,7	96,4	95,7

Последующие опыты проводились при температуре 40°.

Влияние концентрации соляной кислоты. Нормальность соляной кислоты менялась в интервале 0,59—3,54.

Зависимость выхода метилантранилата от концентрации соляной кислоты выглядит следующим образом:

Концентрация HCl, г-экв/л	0,59	1,15	2,32	3,54*
Выход метилантранилата, %	97,5	96,8	96,1	95,5

Влияние концентрации деполяризатора. Эта зависимость изучалась при катодной плотности тока 20 а/дм², температуре 40° и концентрации HCl 2,32 *н*.

Концентрация метилового эфира *о*-нитробензойной кислоты, г	3	5	10	15
Выход метилантранилата, %	96,5	96,1	96,0	95,3

Таким образом, на оловянном катоде можно получить почти теоретические выходы метилантранилата в очень широком интервале плотности тока, температуры, концентраций электролита и деполяризатора.

Оптимальными условиями для электросинтеза метилантранилата на оловянном катоде можно считать следующие: плотность тока 20 а/дм², температура католита 40°, концентрация HCl 2,32 *н*, содержание метилового эфира *о*-нитробензойной кислоты в 100 см³ католита — 15 г.

Необходимо интенсивное перемешивание.

Влияние материала катода было изучено в условиях оптимальных для оловянного катода.

Катод	Sn	Pb	$Pb_{губчат}$	Cu	$Cu_{губчат}$	Cu+Hg
Выход метилантранилата, %	95,3	51,7	66,2	40	49,7	41,2

Ни на одном из исследованных катодов, кроме олова, не удалось получить хороших выходов метилантранилата, даже при условии нанесения на поверхность металлической губки. В этих случаях наблюдается довольно сильное осмоление продуктов электролиза.

Влияние добавок хлористого олова. При введении в католит 10 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ удается получить хорошие выходы метилантранилата (около 90%) на свинцовом и медном катодах.

Можно сделать вывод, что необходимым условием электровосстановления метилового эфира *о*-нитробензойной кислоты в метилантранилат при высоких плотностях тока на катоде является присутствие в католите «переносчиков» водорода, роль которых выполняют ионы олова. «Переносчики» водорода необходимо или вводить в католит в виде соли, или использовать в качестве катода олово, при растворении которого в процессе синтеза в католит переходят ионы Sn^{++}.

Поступило
9 V 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] G. Kawata, J. Electrochem. Assoc. (Japan), **1**, 51 (1933), цит. по Chem. Abstr., **27**, 5651 (1933). [2] K. Slotta, R. Kethur, Ber., **71**, 335 (1938). [3] Герм. пат., 120120; Chem. Ztbl., **1**, 1126 (1901). [4] Л. Петрова, О. Шварц, Анализ синтетических душистых веществ, Пищепромиздат, М., 1941, стр. 185.

* При плотностях тока 30 а/дм² и выше происходит сильное разогревание электролита за счет значительного выделения джоулева тепла.

** При концентрации HCl 3,54 *н* неблюдалось выпадение кристаллов хлоргидрата метилантранилата. Для последующих опытов была избрана соляная кислота концентрации 2,32 *н*.