

ФАРМАЦЕВТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Л. Мнджоян, действ. чл. АН Армянской ССР, и В. В. Довлатян

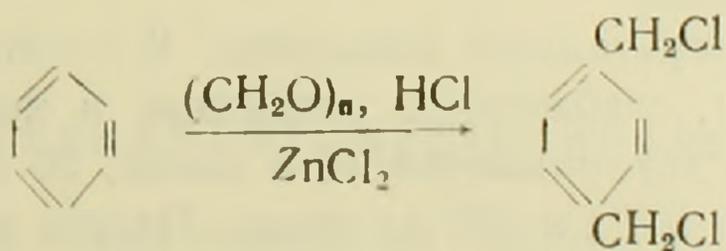
Новый способ получения терефталевой кислоты

(Представлено 5. III. 1953)

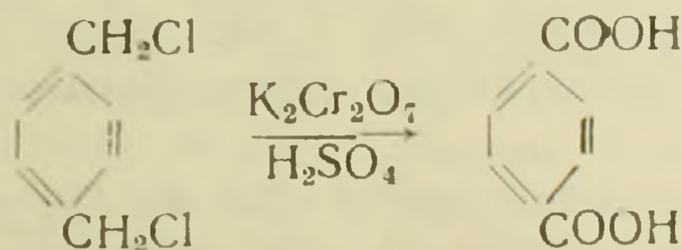
С целью расширения исследований, проводимых в нашей лаборатории в области синтеза биологически активных соединений типа аминоэфиров двуосновных карбоновых кислот, необходимо было получить некоторые двуосновные кислоты ароматического ряда, в том числе и терефталевую кислоту.

По данным литературы (¹⁻¹¹), терефталевая кислота получается различными способами. Из них наиболее приемлем способ ступенчатого или одностадийного окисления п-ксилола, п-цимола или п-метилацетофенона. Ввиду некоторых трудностей, связанных с получением этих исходных продуктов, мы подошли к синтезу терефталевой кислоты более простым путем. На основе ранее проведенных исследований по хлорметилированию ароматических (¹²) и гетероциклических (¹³) соединений, мы хлорметилировали бензол до п-бис-(хлорметил)бензола с последующим окислением образовавшегося продукта в терефталевую кислоту.

Реакция хлорметилирования была осуществлена путем взаимодействия бензола с параформальдегидом и хлористым водородом в присутствии безводного хлористого цинка.



Опыты по окислению п-бис-(хлорметил)бензола хромовой смесью привели к образованию терефталевой кислоты



При этом было изучено влияние различных факторов (количественное соотношение реагирующих компонентов, температура, продолжи-

тельность окисления и пр.) на выход продукта реакции. Это позволило установить оптимальные условия образования терефталевой кислоты, при которых выход продукта достигает до 85—90% теории.

Экспериментальная часть. Получение п-бис-(хлорметил) бензола. В 1-литровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мощной мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещают 78 г бензола, 30 г параформальдегида, 30 г порошкообразного (предварительно сплавленного) хлористого цинка и 50 мл дихлорэтана. Смесь при энергичном перемешивании нагревают на водяной бане до 60° температуры реакционной массы и при этой температуре пропускают быстрый ток сухого хлористого водорода в продолжение 2 часов. Не прекращая перемешивания отставляют водяную баню и, охлаждая колбу снаружи холодной водой, прибавляют в реакционную смесь 50 г параформальдегида, 250 мл дихлорэтана, 70 г порошкообразного хлористого цинка, 3 г безводного хлористого алюминия. Смесь снова нагревают на водяной бане до 50° температуры и при перемешивании пропускают ток сухого хлористого водорода еще в течение 8 часов. По окончании, приливают в колбу 250 мл дихлорэтана, нагревают до слабого кипения около 10—15 минут и декантируют. Оставшуюся в колбе вязкую массу несколько раз промывают дихлорэтаном порциями по 100 мл каждая. Соединенные с маточником промывные растворы промывают 3 раза холодной водой, разбавленным раствором бикарбоната натрия и высушивают под прокаленным сульфатом натрия.

После отгонки растворителя остаток перекристаллизуют сначала из петролейного эфира, затем из спирта. Остаток можно также перегнать в вакууме при 110—160° и 4 мм; при этом отгон кристаллизуется, и его снова перекристаллизуют из спирта. (Рекомендуется все операции, связанные с получением хлоропродукта, производить под тягой.)

Выход чистого п-бис-(хлорметил) бензола с т. пл. 98—100° 52,3—54 г или 29,8—30,8% теории.

Получение терефталевой кислоты: В 1-литровую двухгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой и мощным холодильником, помещают 80 г двуххромовокислого калия, 20 г п-бис-(хлорметил) бензола (с т. пл. 98—100°) и 200 мл воды. Пустив в ход мешалку, нагревают колбу на масляной бане до температуры бани 140° и приливают в течение 30 минут раствор 160 г концентрированной серной кислоты (уд. вес 1,84) в 200 мл воды. Перемешивание смеси при той же температуре продолжают еще 1 час, после чего дают ей охладиться до комнатной температуры, отфильтровывают выпавший осадок и промывают водой.

Влажный осадок растворяют в 250 мл 5% раствора едкого натра, отфильтровывают и медленно при помешивании по каплям приливают к 300 мл 10% раствора серной кислоты. Выделившуюся те-

рефталевую кислоту отсасывают, тщательно промывают водой и высушивают.

Выход 16,2—17 г или 85—90% теории.

Найдено: % С 57.80, 57.55; Н 3.96, 3.65;

$C_8H_6O_4$. Вычислено: % С 57.83; Н 3.61.

Полученная кислота идентифицирована в виде метилового (т. пл. 138—139°) и этилового (т. пл. 42—43°) эфиров.

Выводы. Разработан новый способ получения терефталевой кислоты. Ввиду высокого выхода кислоты, а также доступности исходных продуктов, настоящий способ может применяться в препаративных синтезах.

Лаборатория фармацевтической химии

Академии наук Армянской ССР

Ա. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ ԵՎ Վ. Վ. ԴՈՎԼՍԹՅԱՆ

ՏԵՐԵՖՏԱԼԱԲՐՎԻ ստացման նոր եղանակ

Երկկարբոնաթթուների ընդհանրապես մեր լաբորատորիայում կատարվող հետազոտությունների ընթացքում անհրաժեշտ եղավ ստանալ արոմատիկ օդակ ունեցող մի քանի երկկարբոնաթթուներ, նրանց թվում տերեֆտալաթթու:

Քրականության մեջ տերեֆտալաթթվի ստացման (1—11) մասին եղած տվյալներից երևում է, որ նրանցից ամենահարմար եղանակը *p*-քսիլոլի, *p*-ցիմոլի կամ *p*-մեթիլացետոֆենոնի օքսիդացումն է: Բայց այս դեպքում էլ զժվարությունները կապված են նշված կլանյութերի ստացման ու մաքրման հետ:

Ելնելով վերահիշյալից մենք նպատակահարմար համարեցինք օգտագործել տերեֆտալաթթվի սինթեզի համար *p*-բիս (բլորմեթիլ) բենզոլը իբրև կլանյութ:

p-բիս (բլորմեթիլ) բենզոլը համար մենք օգտագործեցինք վերջին տարիների ընթացքում մեր կողմից հաճախակի օգտագործվող սեպտաններից մեկը՝ բլորմեթիլացման սեպտան (12, 13): Բենզոլը բլորմեթիլացման ենթարկելով պարաֆորմալդեհիդի և բլորաջրածնի միջոցով, անջուր ցինկի բլորիդի ներկայությամբ մենք ստացանք *p*-բիս (բլորմեթիլ) բենզոլ, որը օքսիդացնելիս փոխարկվում է տերեֆտալաթթվի:

Տերեֆտալաթթվի ելքը կազմում է տեսականի 85—90% հաշված *p*-բիս (բլորմեթիլ) բենզոլի վրա:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ Фрей и Горовиц, J. Prakt. Chem: (2) 43, 116 (1891). ² Аллен, Болл и Янг, Can Research, 9, 169 (1933). ³ Розенмунд и Штрук, Ber., 52, 1752 (1919). ⁴ Джиллман, Ленгхам и Мур, J. Am Chem. Soc. 52, 2331 (1940). ⁵ Джиллман, Ленгхам и Мур, Organic Syntheses, vol. 26, 95 (1946). ⁶ Дж. Н. Оспенсон, Acta Chem. Scand. 3, 211 (1949) (Chem. Abstr., 44, 1457 (1950)). ⁷ Дж. Н. Оспенсон, Dutch. 63, 987. (Chem. Abstr., 44, 1531g (1950)). ⁸ Дж. Н. Оспенсон, U S, 2, 53, 173 (Chem. Abstr., 44, 2081a (1950)). ⁹ В.м. С. Эмерсон, Г. С. Шефер и Р. А. Эйми, J. Org. Chem. 16, 1839—45 (1951). ¹⁰ В.м. С. Эмерсон, Г. С. Шефер и Р. А. Эйми, U. S. 2, 559, 147 (Chem. Abstr. 45, 3571e (1952)). ¹¹ В.м. С. Эмерсон, Г. С. Шефер и Р. А. Эйми, Brit, 652, 13 (Chem. Abstr., 46, 112430b (1942)). ¹² А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Научные труды Ерѳосунта, 36, 21 (1941). ¹³ А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Г. Григорян, ДАН Армянской ССР, т. XVII, № 4 (1953).

