

с метилатом натрия в растворе хлороформа и метилового спирта, б) раствор натриевой соли надбензойной кислоты экстрагируют водой, в) вытяжку подкисляют серной кислотой и г) надбензойную кислоту экстрагируют хлороформом. Выходы надбензойной кислоты достигают около 85%. *Нельзя перекристаллизовывать перекись бензоила из горячего хлороформа, как первоначально предлагалось в «Синтезах органических препаратов», поскольку это опасно.* Перекись бензоила можно очистить без риска, если добавить метиловый спирт к раствору перекиси в хлороформе при комнатной температуре [108, 109].

Для получения больших количеств надбензойной кислоты или ее растворов, которые можно сохранять в течение долгого времени, был рекомендован видоизмененный способ [13].

а) Во время прибавления раствора перекиси бензоила в хлороформе к раствору метилата натрия в метиловом спирте температуру смеси поддерживают ниже 0°. Так как эта реакция чрезвычайно экзотермична, то для охлаждения содержимого реакционной колбы применяют большое количество охлаждающей смеси, состоящей из льда и соли (температура смеси равна —15°). Раствор перекиси бензоила прибавляют медленно и равномерно со скоростью, соответствующей примерно 15—20 мл в минуту, а реакционную колбу во время прибавления раствора перекиси быстро и непрерывно взбалтывают. В этом случае нет необходимости оставлять реакционную смесь на четыре-пять минут до экстрагирования ее водой, как это указано в первоначальном описании [11].

б) Вместо того чтобы переносить в делительную воронку раствор натриевой соли надбензойной кислоты в смеси хлороформа и метилового спирта, к нему прибавляют около 150 мл смеси воды и измельченного льда и колбу, в которой находится реакционная масса, быстро вращают. Затем смесь переносит в делительную воронку и при быстром взбалтывании последней прибавляют к ее содержимому 350 мл смеси воды и измельченного льда. Таким путем предотвращают образование комков, которые медленно растворяются.

в) Эмульсию, которая собирается на поверхности раздела водного слоя, содержащего натриевую соль надбензойной кислоты и хлороформенного слоя, отбрасывают. Затем через 3—5 мин. слои разделяют. Отбрасывают также эмульсии, образующиеся при промывании водного слоя.

г) Водный слой промывают вместо хлороформа двумя порциями четыреххлористого углерода по 100 мл.

д) После подкисления водный раствор лучше экстрагировать бензолом, а не хлороформом. На этой стадии температуру раствора следует поддерживать выше 5°, чтобы предотвратить замерзание бензола,

е) Бензольный раствор промывают водой, сушат над безводным сернистым натрием (хлористый кальций иногда вызывает внезапное разложение надкислоты [11]) и хранят в темном месте при температуре около 10°.

Для получения надбензойной кислоты в кристаллическом состоянии растворитель отгоняют в вакууме, как это описано в «Синтезах органических препаратов» [11], и вещество перекристаллизовывают из смеси хлороформа и этилового спирта [110] или из петролейного эфира [111]. Надбензойная кислота, температура плавления которой равна приблизительно 41°, растворима в обычных органических растворителях, за исключением холодного петролейного эфира.

Получение надбензойной кислоты (по методу с применением бензальдегида и воздуха) [3]. Окисление бензальдегида воздухом в растворе ацетона при освещении ультрафиолетовыми лучами является удобным методом получения довольно больших количеств надбензойной кислоты.

В 5-литровую трехгорлую колбу из стекла пирекс, снабженную термометром, обратным холодильником, наполненным твердой углекислотой, и двумя дисками из пористого стекла, достигающими дна колбы, помещают 4 л ацетона, в котором растворяют 520 г (4,9 моля) свежеперегнанного бензальдегида. Колбу погружают в баню с водой и льдом и сверху освещают тремя 125-ваттными ртутно-кварцевыми лампами, симметрично расположенными вокруг колбы. Одновременно через пористые диски в раствор пропускают в течение 24 час. при температуре 5—10° быстрый ток сухого воздуха. Ввиду образования озона реакцию проводят в вытяжном шкафу. Если реакция не может быть проведена без перерыва, то ацетоновый раствор можно сохранять без потери надбензойной кислоты или с небольшой ее потерей при 5—10°. Примерно через 24 часа скорость образования надкислоты заметно уменьшается, и к этому времени раствор содержит около 2 молей надбензойной кислоты; выход составляет 40—45%.

Получение мононафталевой кислоты. Способ, описанный в «Синтезах органических препаратов» [106] и состоящий во взаимодействии фталевого ангидрида с щелочным 30%-ным водным раствором перекиси водорода, вполне удовлетворителен; получаемые при его использовании выходы составляют 65—70%. Имеются указания на то, что целесообразно применять 40%-ный раствор едкого натра и вносить измельченный лед непосредственно в реакционную смесь [112]. Согласно этой методике, надкислоту экстрагируют эфиром; однако, если эфир не является