

Т. УРБАНСКИЙ и И. ФАЛЕНЦКИЙ

О НИТРОВАНИИ САЛИЦИЛГИДРОКСАМОВОЙ КИСЛОТЫ

Представлено Т. УРБАНСКИМ на заседании 28 ноября 1955

И. Новак и один из нас (Т. У.) производили опыты нитрования салицилгидроксиамовой кислоты, которые привели к заключению, что в зависимости от условий нитрования можно получить в результате этой реакции большой выход пикриновой кислоты.

Авторами настоящей работы были произведены более подробные исследования, на основании которых они выяснили условия протекания этой реакции.

Когда нитрование салицилгидроксиамовой кислоты производилось азотной кислотой ($d=1,50$) без растворителя при температуре ниже 60° , образовывалась 5-нитросалициловая кислота с выходом около 71% . Когда нитрование производилось с применением азотной кислоты ($d=1,50$), при температурах превосходящих 65° , образовывалась пикриновая кислота с выходом около 60% .

Хорошо известен факт, что салициловая кислота может нитроваться до пикриновой кислоты, а также до 5-нитросалициловой кислоты [2], [3]. Пикриновая кислота образуется, по всей вероятности, в результате реакции декарбоксилирования, происходящей одновременно с реакцией нитрования.

Нами были повторены опыты Маршанда и Гюбнера. Мы обнаружили, что в наших условиях нитрования салицилгидроксиамовой кислоты азотной кислотой, выход пикриновой кислоты, а также 5-нитросалициловой кислоты составляет соответственно около 11% и 7% .

Это позволило нам заключить, что процесс образования пикриновой кислоты из салицилгидроксиамовой кислоты, не может быть объяснен лишь как результат переходного образования салициловой кислоты, с последующим ее нитрованием и декарбоксилированием.

Однако, мы обнаружили, что под влиянием азотной кислоты, разбавленной эфиром (до содержания около 40% HNO_3) при температуре около -15° происходит гидролиз салицилгидроксиамовой кислоты до салициловой с выходом около 83% .

Таким образом нам кажется, что первая стадия нитрования салицилгидроксиамовой кислоты может частично вести к преобразованию в салициловую кислоту. Мы рассматривали возможность существования реакции, аналогичной перегруппировке Лоссена.

До настоящего времени мы не нашли экспериментальных доказательств, подтверждающих эту гипотезу.

Когда салицилгидроксамовая кислота нитровалась смесью азотной кислоты ($d < 1,40$) и серной — взятых в соотношении 35:50 при температуре 95° , главным продуктом реакции была 3,5-динитросалициловая кислота, которая образовывалась с выходом около 20%.

В результате применения смеси азотной кислоты ($d = 1,5$) с уксусным ангидридом взятых в соотношении 1:1 при температуре $20^\circ - 60^\circ$, были получены 2 продукта: 5-нитросалициловая и 3,5-динитросалициловая кислоты.

ТУБЕРКУЛЕЗНЫЙ ИНСТИТУТ, ВАРШАВА

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- [1] Т. Урбанский и И. Новак, неопубликованная работа. (1952).
- [2] R. F. Marchand, J. pract. chem. (1), **26** (1843), 397.
- [3] H. Hübner, Ann. **195** (1879), 45.

