

КАТАЛІЗ СПОЛУКАМИ ТРИВАЛЕНТНОГО ФОСФОРУ РЕАКЦІЇ ЗАМІЩЕНИХ БЕНЗОЙНИХ КИСЛОТ З АНІЛІНОМ

Л. Я. Штейнберг

*Науково-технічна установа «Інститут хімічної технології та промислової екології»,
пл. Хіміків, 3, м. Рубіжне 93010, Луганська обл., Україна
e-mail: leon.shteynberg@gmail.com*

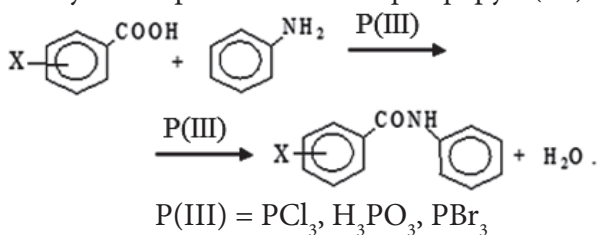
Каталітичне отримання заміщених бензанілідів взаємодією заміщених бензойних кислот з аніліном – це важливий модельний процес, що інтенсивно розвивається останнім часом у галузі концепції «Зеленої хімії», прямого каталітичного амідування. Його вивчення є актуальним науковим та практичним завданням. У рамках вирішення цього завдання досліджено каталіз сполуками тривалентного фосфору Р(III) ацилювання аніліну заміщеними бензойними кислотами. Встановлено, що Р(III) ефективно каталізують цю реакцію, що протікає в киплячих малополярних розчинниках з інтенсивним відгоном води в повітряній атмосфері, що призводить до отримання анілідів заміщених бензойних кислот із виходом, близьким до кількісного. Нові каталізатори вдало доповнюють каталітичну систему тетрабутоксититан/ полібутоксититанати, раніше використану для цих цілей, дозволяючи отримати аніліди амінобензойних кислот із більшою селективністю, а також аніліди оксибензойних кислот. Вивчення кінетичних закономірностей реакції, яку каталізують трихлористим фосфором, показало слабкий вплив замісників: $|ρ| \leq 0.61$. Гамметівські залежності представлено кривими з максимумом, відрізки прямих характерні лише для окремих груп замісників як мета- і паразаміщених, так і ортозаміщених бензойних кислот. Один із можливих механізмів ацилювання полягає в утворенні *in situ* в перші хвилини реакції фосфіту аніліну, здатного виступати в ролі кисень-нуклеофільного каталізатора, що утворює при взаємодії із заміщеною бензойною кислотою відповідний бензоїлфосфіт, який надалі атакує вільна молекула аніліну з отриманням заміщеного бензаніліду.

Ключові слова: трихлористий фосфор, фосфориста кислота, заміщені бензойні кислоти, заміщені бензаніліди, рівняння Гаммета, каталіз.

ВСТУП. Аніліди ароматичних карбонових кислот широко застосовують як основу пестицидів, медичних препаратів, барвників, термостійких полімерів [1, 2]. Одним із важливих способів їхнього отримання є взаємодія ароматичних карбонових кислот з ароматичними амінами за присутності конденсуючих агентів, що містять фосфор [3]. Однак останні використовують у мольному співвідношенні або надлишку до реагуючих речовин, що викликає труднощі при виділенні цільових продуктів і супроводжується утворенням великої кількості відходів, у низці випадків досить токсичних [1, 4].

Тому вивчення прямого каталітичного ацилювання ароматичних амінів ароматичними карбоновими кислотами є важливим науковим та практичним завданням.

Раніше показано [5–7], що сполуки Р(III) у кількості лише 1–2% мольн. від бензойної кислоти ефективно каталізують синтез бензаніліду. Мета цієї роботи – вивчення впливу будови заміщених бензойних кислот (ХБК) на їхню реакційну здатність при взаємодії з аніліном (Ан), що каталізується сполуками триваленого фосфору Р(III):



ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Анілін, заміщені бензойні кислоти ХС₆H₄COOH (X = H, 2-CH₃, 3-CH₃, 4-CH₃, 2-OCH₃, 4-OCH₃, 4-COOH, 2-NH₂, 4-NH₂, 2-OH, 3-OH, 4-OH, 2-F, 4-F, 2-Cl, 3-Cl, 4-Cl, 2-Br, 4-Br, 2-NO₂, 3-NO₂, 4-NO₂), хлорбензол, *орто*-ксилол, *пара*-ксилол, мезітилен, *орто*-хлортолуол, *н*-декан, псев-

докумол; сполуки фосфору Р(III) очищували і використовували, як у роботах [5, 8, 9].

Одержання заміщених бензанілідів (ХБа). У колбу з насадкою Діна – Старка, заповненою розчинником (*орто*-ксилол, *пара*-ксилол, мезітилен, *н*-декан або псевдокумол) зворотним холодильником завантажували 3.35 г (36.0 ммоль) Ан, 32.0 ммоль ХБК, 40 см³ розчинника, нагрівали масу до 40–45 °С до повного розчинення вихідних речовин, додавали 0.64 ммоль Р(III) каталізатора, потім швидко, протягом 2–4 хв нагрівали масу до кипіння та витримували певний час, відганяючи азеотроп вода – розчинник. При використанні як розчинника хлорбензолу і *орто*-хлортолуолу, що мають щільність вищу, ніж у води, виключали зі схеми насадки Діна – Старка, зворотний холодильник замінювали на прямий, постійно відганяючи через нього азеотроп вода – розчинник. При використанні як розчинника хлорбензолу і *орто*-хлортолуолу, що мають щільність вищу, ніж у води, виключали зі схеми насадки Діна – Старка, зворотний холодильник замінювали на прямий, постійно відганяючи через нього азеотроп вода – розчинник і додаючи нову порцію розчинника в колбу через краплинну скляну воронку.

Виділення ХБа, що утворюються в каталітичній та некаталітичній реакціях, проводили як у роботах [5, 9]. Їхню ідентифікацію контролювали за т. пл., порівнюючи з літературними даними, методами тонкошарової хроматографії (ТШХ), ІЧ- та ПМР-спектроскопії, елементним аналізом.

Кінетичні вимірювання проводили в приладі і при завантаженнях, як описано вище, використовуючи як розчинник *орто*-ксилол, а як каталізатор – трихлористий фосфор. Зразок останнього готували і застосовували у вигляді *орто*-ксилольного розчину концентрації 0.1 моль/л, щільно закупореного в колбі упродовж одного місяця, періодично контролюючи його активність у тестовій реакції бензойної кислоти з аніліном.

Інтенсивність і рівномірність кипіння ортоксирольної реакційної маси контролювали як у роботі [10].

Після закінчення кипіння швидко охолоджували реакційну масу до кімнатної температури і проводили визначення концентрації ХБК, що не прореагувала, потенціометричним неводним титруванням за допомогою гідроксиду тетраетиламонію на іономірі «ЭВ-74» за методикою, описаною в роботі [11], з урахуванням обсягу титранта, що пішов на титрування в холостому експерименті 0.64 ммоль фосфористої кислоти (утворюється з PCl_3 , як показано нижче). Як робочий електрод застосовували скляний електрод ЕСЛ-43-07, електрод порівняння – хлорсрібний електрод. Точність вимірів становила $\pm 1.0\%$ абсолютний.

Раніше показано [11, 12], що за цією методикою вдається успішно відтитрувати окремо в суміші ХБК і ХБа.

Для нітробензойних кислот ($\text{X} = 2\text{-NO}_2, 3\text{-NO}_2, 4\text{-NO}_2$) їхню концентрацію визначали титруванням за методикою, описаною в роботі [11]. Точність вимірів становила $\pm 2.0\%$ абсолютних.

Вивчення реакції фосфіту аніліну з бензойною кислотою проводили у приладі, описаному вище для синтезу ХБа. У колбу завантажували 150 см^3 орто-ксилолу 13.45 г (164.0 ммоль) фосфористої кислоти, 15.25 г (164.0 ммоль) Ан, перемішували протягом 10 хв, додавали 20 г (164.0 ммоль) бензойної кислоти, нагрівали до кипіння і кип'ятили протягом 12 год, відганяючи воду в насадку Діна – Старка. Потім масу охолоджували, зливали орто-ксилу, осад, що залишився, діставали з дна колби, промивали 30 см^3 орто-ксилолу, фільтрували, сушили за 90°C і зважували.

Вивчення реакції фосфіту аніліну з бен-

занілідом та виділення осаду проводили подібним чином, але в колбу завантажували 50 см^3 орто-ксилолу 1.0 г (12.2 ммоль) фосфористої кислоти, 1.13 г (12.2 ммоль) Ан і 2.4 г (12.2 ммоль) бензаніліду та кип'ятили упродовж 4–6 год. Ксирольний розчин охолоджували, зливали з осаду, який сушили за 90°C , зважували.

Спектри ПМР реєстрували на спектрометрі Varian MR-400 (400 МГц) у дейтерованому DMSO або CDCl_3 за 25°C , як внутрішній стандарт застосовували тетраметилсилан. ІЧ-спектри записували на приладі Specord UR -75 у таблетках KBr. Т. пл. визначали на приладі «ІА9100».

Аналіз реакційних сумішей та чистоти ХБа методом ТШХ проводили з використанням пластин, покритих силікагелем 60 F254 (Merck). Різні плями візуалізували за допомогою УФ-лампи (254 нм), у низці випадків із подальшим проявом перманганатом калію або йодом. Елюенти – циклогексан : етилацетат : метанол = 20 : 9 : 1 або *n*-гексан : етилацетат = 4 : 1 або ацетон : хлорбензол = 1 : 4 (об'ємні співвідношення).

Вивчено ацилювання аніліну ХБК у присутності каталізаторів на основі P(III) у різних середовищах. У всіх випадках отримано ХБа (табл.), будову яких підтверджено даними т. пл., ТШХ, ПМР- та ІЧ-спектрів, елементним аналізом. Крім ХБа з реакційної маси виділено ХБК, що не прореагували, інших продуктів немає. У реакцію вступають ХБК, що містять електронодонорні та електроноакцепторні замісники. У присутності PCl_3 і H_3PO_3 утворюються навіть аніліди оксibenзойних кислот ($\text{X} = 2\text{-OH}, 3\text{-OH}$ і 4-OH), які раніше не вдалося отримати в порівнянних умовах при каталізі тетрабутокситаном (ТВТ), полібутокситанатами (РВТ) і TiCl_4 [9, 11, 12].

Таблиця

Ацилювання Ан (0.9 мол/л) ХБК (0.8 мол/л) у присутності Р(III) каталізаторів (0.016 мол/л) у різних середовищах

ХБК, X=	Час, год.	T, °C	Розчинник	P(III)	Вихід ХБа, %*
H	12	134	хлорбензол	PCl ₃	64.0
H	10	141	<i>пара</i> -ксилол	PCl ₃	72.0
H	6	147	<i>орто</i> -ксилол	PCl ₃	52.0 (5.0)
H	8	157	<i>орто</i> -хлортолуол	PCl ₃	95.2
H	8	167	мезітилен	PCl ₃	95.6
H	7	171	псевдокумол	H ₃ PO ₃	96.8
H	7	176	<i>н.</i> -декан	PCl ₃	83.0 (9.0)
2-OCH ₃	6	145	<i>орто</i> -ксилол	PCl ₃	45.3(3.0)
2-OCH ₃	6	145	<i>орто</i> -ксилол	H ₃ PO ₃	55.0
4-OCH ₃	6	147	<i>орто</i> -ксилол	H ₃ PO ₃	55.0
4-OCH ₃	12	147	<i>орто</i> -ксилол	PCl ₃	90.0(5.0)
4-OCH ₃	6	176	<i>н.</i> -декан	PCl ₃	92.0
2-NO ₂	6	145	<i>орто</i> -ксилол	PCl ₃	48.6(23.0)
4-NO ₂	6	147	<i>орто</i> -ксилол	PCl ₃	42.0(27.7)
3-NO ₂	6	147	<i>орто</i> -ксилол	PCl ₃	47.0(26.2)
2-F	6	147	<i>орто</i> -ксилол	PCl ₃	61.2(6.0)
4-F	7	147	<i>орто</i> -ксилол	PCl ₃	53.0(5.8)
2-Cl	6	147	<i>орто</i> -ксилол	PCl ₃	61.0 (9.8)
2-Cl	10	147	<i>орто</i> -ксилол	H ₃ PO ₃	97.0
2-Cl	5	176	<i>н.</i> -декан	PCl ₃	96.0
3-Cl	6	147	<i>орто</i> -ксилол	PCl ₃	54.2 (4.0)
4-Cl	5	176	<i>н.</i> -декан	PCl ₃	96.0
4-Cl	6	147	<i>орто</i> -ксилол	PCl ₃	55.7(5.8)
4-Cl	10	147	<i>орто</i> -ксилол	H ₃ PO ₃	94.2
4-Cl	10	147	<i>орто</i> -ксилол	PBr ₃	96.0
2-Br	4	176	<i>н.</i> -декан	PCl ₃	82.0

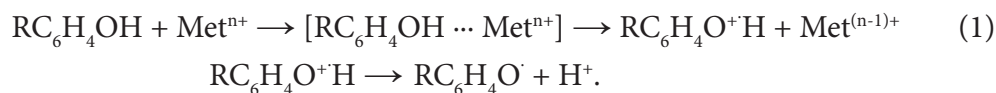
Продовження таблиці

ХБК, X=	Час, год.	T, °C	Розчинник	P(III)	Вихід ХБа, %*
2-Br	6	147	<i>орто</i> -ксилол	PCl ₃	57.7(11.0)
4-Br	7	176	<i>н.</i> -декан	PCl ₃	97.5
4-Br	7	147	<i>орто</i> -ксилол	PCl ₃	77.0(5.7)
4-COOH	6	147	<i>орто</i> -ксилол	PCl ₃	0
2-CH ₃	6	147	<i>орто</i> -ксилол	PBr ₃	50.0
2-CH ₃	6	147	<i>орто</i> -ксилол	PCl ₃	47.9(3.5)
3-CH ₃	12	147	<i>орто</i> -ксилол	PCl ₃	93.0(5.0)
3-CH ₃	9	157	<i>орто</i> -хлортолуол	PBr ₃	93.0
4-CH ₃	12	147	<i>орто</i> -ксилол	PCl ₃	52.0(4.9)
4-CH ₃	6	176	<i>н.</i> -декан	PCl ₃	91.0
2-OH	6	147	<i>орто</i> -ксилол	PCl ₃	46.4(3.8)
2-OH	9	147	<i>орто</i> -ксилол	H ₃ PO ₃	92.0
3-OH	10	147	<i>орто</i> -ксилол	PCl ₃	92.0(8.3)
4-OH	12	147	<i>орто</i> -ксилол	PCl ₃	92.0(4.9)
4-OH	10	147	<i>орто</i> -ксилол	H ₃ PO ₃	90.0
2-NH ₂	6	147	<i>орто</i> -ксилол	PCl ₃	80.0(3.0)
4-NH ₂	10	147	<i>орто</i> -ксилол	PCl ₃	33.7 (2.9)

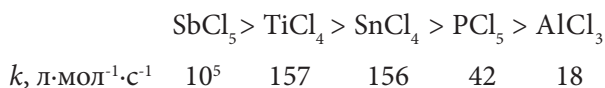
Примітка. *У дужках дано вихід у некаталітичній реакції

Цікаво розглянути можливі причини більш високої ефективності каталізу P(III) порівняно зі сполуками титану у цьому випадку. У роботі [11] наведено літературні дані щодо комплексів TiCl₄ та ТБТ із фенолами по ароматичній оксигрупі, що супроводжувалося зниженням ефективного заряду Ti(IV). Відомо [13], що кислоти Льюїса в хімічних реакціях виявляють двоїсті властивості – комплексоутворювача та окислю-

вача, що може призводити до одноелектронного окислення стабільних фенокиських радикалів металгалогенідами з утворенням у початковій стадії проміжного комплексу фенол – окислювач, в якому потім відбувається перенесення електронів з отриманням катіон-радикалу фенолу (рівняння 1), який надалі може розпадатися на електронейтральний фенокиський радикал та протон, та зниження ефективного заряду іона металу:



У роботі [14] показано, що константа швидкості окиснення фенокиських радикалів k за рівнянням (1) зменшується в ряді:

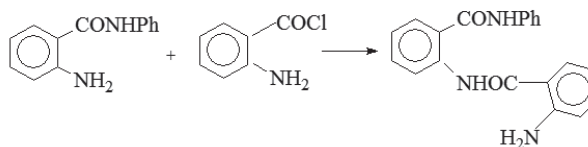


Виходячи з цих даних, TiCl_4 є майже в 4 рази сильнішим окислювачем, ніж PCl_5 . Оскільки Р(III) порівняно з Р(V) взагалі виявляє відновлювальні властивості, то можна припустити, що з ним побічна реакція окиснення фенолів та/або фенокиських радикалів взагалі не відбувається. Останнє пояснює високу каталітичну активність Р(III) порівняно з ТВТ/РВТ у синтезі анілідів оксибензойних кислот.

Вищу селективність виявлено у разі амінобензойних кислот (табл.). 4-Амінобензойна кислота ($\text{X} = 4\text{-NH}_2$) утворює 4-амінобензанілід, а не суміш поліамідів, як показано раніше в аналогічній реакції, що каталізується РВТ [9, 11].

Антранілова кислота ($\text{X} = 2\text{-NH}_2$), незважаючи на відносно малий надлишок Ан при каталізі Р(III), також утворює тільки анілід, а не його суміш із поліамідами, як показано в аналогічній реакції, що каталізується РВТ [12]. Раніше [9] чистий антраніланілід у присутності РВТ було отримано тільки за подвійного надлишку Ан по відношенню до антранілової кислоти.

У роботі [15] відзначено неможливість отримання в присутності PCl_3 як конденсуючого агента чистих анілідів амінобензойних кислот, поряд з якими утворюються продукти ацилювання аміногрупи цих кислот, як показано нижче на прикладі антранілової кислоти:

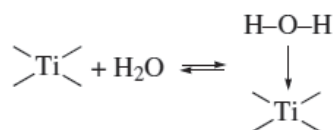


Амідування добре протікає у різних малополярних протоінертних розчинниках. Збільшенням часу та температури реакції вдається синтезувати ХБа з виходом, близьким до кількісного (табл.).

Не вступає у реакцію терефталева кислота ($\text{X} = 4\text{-COOH}$), що можна пов'язати з її відносно низькою розчинністю в ортоксилі.

У всіх випадках при проведенні реакції ХБК з Ан і додаванні в колбу PCl_3 відразу ж спостерігаємо випадання білого осаду, який по мірі кип'ятіння реакційної маси швидко виганявся в насадку Діна – Старка та зворотний холодильник. Цей осад, як і у реакції бензойної кислоти з Ан [7], ідентифіковано як хлоргідрат аніліну за відсутністю депресії т. пл. у змішаній пробі (т. пл. = $197\text{--}198^\circ\text{C}$) та ІЧ-спектру порівняно зі спектром відомого продукту.

Для повнішого протікання реакції обов'язково потрібні інтенсивне кипіння і відгін води, що утворюється, як і за взаємодії бензойної кислоти з Ан у присутності ТВТ/РВТ [10]. Якщо цього немає, то вихід ХБа завжди нижчий і результати мало відтворені. В [10] показано, що це пов'язано зі зворотною дезактивацією каталізатора, що містить титан, водою за відсутності або при неінтенсивному кипінні,

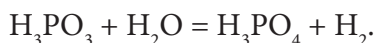


тоді як кисень повітря на цю реакцію не впливав.

Для Р(III) це не так: спостерігаємо незворотну дезактивацію каталізатора. Якщо кипіння переривається навіть на кілька хв, а потім відновлюється, то вихід ХБа у присутності PCl_3 чи H_3PO_3 завжди значно нижчий.

Можна припустити, що це вплив кисню повітря, який здатний окислювати Р(III) до Р(V), тоді як останній не каталізує утворення бензаніліду у досліджуваній реакції [5]. Не виключено таку взаємодію в *орто*-ксилолі та інших розчинниках, які використовують за відсутності кипіння, коли парова «подушка» не захищає Р(III) каталізатор від окислення. Раніше показано [6], що синтез бензаніліду в порівнянних умовах каталізує фосфориста кислота, що зберігалася протягом місяця. При тривалішому зберіганні її каталітична активність зменшувалася, що також може бути пов'язано з процесами окиснення Р(III) до Р(V).

Інший варіант можливого інгібування – це взаємодія Р(III) каталізатора з водою за підвищеної температури, що, наприклад, для фосфористої кислоти можна виразити наступним рівнянням [16]:



Раніше показано [17], що очищений *орто*-ксилол містить 0.026–0.028% мас. води, що становить ~80–86% мольн. по відношенню до Р(III), який використовують для каталізу. Але водний розчин фосфористої кислоти каталізує синтез бенаніліду [5], тому вода навряд чи інгібує каталіз.

Для оцінки реакційної здатності вивчена кінетика ацилювання аніліну ХБК у присутності PCl_3 в *орто*-ксилолі за постійних початкових концентрацій вихідних речо-

вин та каталізатора в окремих серіях експериментів.

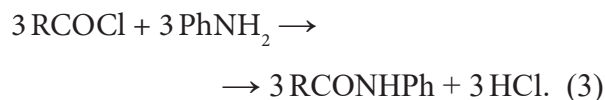
В [7] показано, що при взаємодії Ан із бензойною кислотою кінетично можна виділити три потоки:

$$W_{\text{оспост.}} = W_{\text{онекат}} + W_{\text{ока}} + W_{\text{окат}} ;$$

$$W_{\text{ока}} > W_{\text{окат}} > W_{\text{онекат}} ;$$

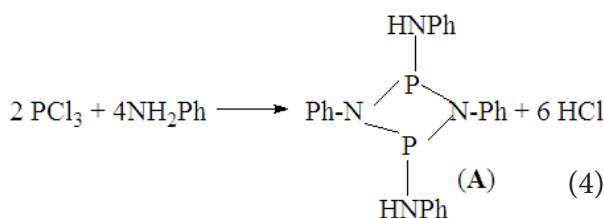
а бензанілід за маршрутом $W_{\text{ока}}$ (PCl_3 діє як конденсуючий агент) утворюється в перші 20 хв кількісно та пропорційно $3 \cdot [\text{PCl}_3]_0$.

У роботі [7] також зібрано літературні дані щодо взаємодії PCl_3 з карбоновими кислотами, амінами, що призводить до утворення HCl . Так, PCl_3 сприяє переведенню карбонової кислоти (RCOOH) у її більш реакційноздатний хлорангідрид, який далі реагує з Ан із виділенням HCl



Залежно від співвідношення PCl_3 : RCOOH , температури реакції, природи RCOOH відбувається утворення складної суміші продуктів, в якій крім хлорангідриду карбонової кислоти RCOCl можна виділити її ангідрид; моно- та діацилфосфіти, фосфористу та пірофосфористу кислоти, хлорангідрид фосфористої кислоти, бензоїлфосфонову кислоту [7, 18]. При цьому ацилфосфіти, що утворюються, легко переходять в аміді карбонових кислот у реакціях з амінами.

У низці робіт показано [19–21], що синтез амідів карбонових кислот при використанні PCl_3 проходить через стадію утворення фосф(III)азанів (А), які при взаємодії с карбоновими кислотами дають аміді:



Відомо також утворення тріаніліду фосфористої кислоти $(\text{PhNH})_3\text{P}$ [7]. Останній з карбоновими кислотами відносно в м'яких умовах також утворює аніліди карбонових кислот:



Є можливим звичайний гідроліз PCl_3 водою в *орто*-ксилолі, що призводить до виділення хлористого водню [16]:



Як видно з рівнянь (2–6), синтез амідів карбонових кислот супроводжується виділенням хлористого водню і, як правило, утворенням *in situ* фосфористої кислоти. Ці процеси протікають інтенсивно в реакційній масі, поки є активний хлор, з'єднаний з атомом фосфору.

Тому приймаємо, що спочатку утворюється відносно швидко ХБа в кількості 6% для всіх ХБК, як і для бензаніліду за 20 хв весь PCl_3 перетворюється на H_3PO_3 , яка є справжнім каталізатором амідуювання. Будуємо лінійні анаморфози з огляду на те, що нульова точка відповідає часу 20 хв та виходу ХБа = загальний вихід – 6% (такий прийом часто використовують для інтерпретації кінетичних вимірів [22]).

Анаморфози кінетичних кривих для всіх ХБа обчислювали за формулами, як у робо-

ті [12]. Лінійний характер анаморфоз у координатах $(k_{\text{спост.}} \cdot t) - t$, за ступеня перетворення ХБК трохи більше 40–45% (рис. 1) у всіх випадках свідчить про те, що цей процес формально є реакцією другого порядку: першого по Ан і ХБК [22].

За тангенсом кута нахилу анаморфоз було розраховано спостережувані константи швидкості реакції $(k_{\text{спост.}})$, виражені через ефективні константи швидкості каталітичної $(k_{\text{кат.}})$ та константи швидкості некаталітичної $(k_{\text{некат.}})$ реакцій:

$$k_{\text{спост.}} = k_{\text{некат.}} + k_{\text{кат.}} \quad (7)$$

Значенням $k_{\text{некат.}}$ знехтувати не можна, оскільки $k_{\text{спост.}}$ для каталізу PCl_3 на порядок менший, ніж для каталізу РВТ [11, 12]. Для обчислення $k_{\text{некат.}}$ використовували формулу (8) з урахуванням того, що некаталітична реакція протікає за рівнянням другого порядку [11,12]:

$$W_{\text{некат.}} = k_{\text{некат.}} \cdot [\text{Ан}]_0 \cdot [\text{ХБК}]_0, \quad (8)$$

де $[\text{Ан}]_0$, $[\text{ХБК}]_0$ – початкові концентрації Ан и ХБК, відпоповідно.

При цьому $W_{\text{некат.}}$ розраховували як середню швидкість для виходу ХБа за час t за формулою (9) [22] з урахуванням даних табл.

$$W_{\text{некат.}} = \frac{[\text{ХБК}]_0 - [\text{ХБК}]_t}{t}, \quad (9)$$

де $[\text{ХБК}]_t$ – концентрація ХБК через час t (в год) протікання некаталітичної реакції.

Із формул (7–9) знаходили значення $k_{\text{некат.}}$ і $k_{\text{кат.}}$.

З метою оцінки впливу замісників Х побудовано залежність $\lg(k_{\text{кат.Х}}/k_{\text{кат.Н}})$ від σ -констант (рис. 2). Як видно з рис. 2 (криві А), ця залежність має вигляд кривої з максиму-

мом. Для окремих груп мета- і паразамісників можна використовувати кореляцію відрізками прямих: для електронодонорів (від $X = 4\text{-NH}_2$ до $X = \text{H}$) $\rho = 0.61$, коефіцієнт кореляції $r = 0.968$ – задовільна кореляція; для електроноакцепторів (від $X = \text{H}$ до $X = 3\text{-Cl}$) $\rho = 0.09$, $r = 0.905$ – приблизна кореляція. З цих залежностей випадають точки для 3- та 4-нітробензойних кислот.

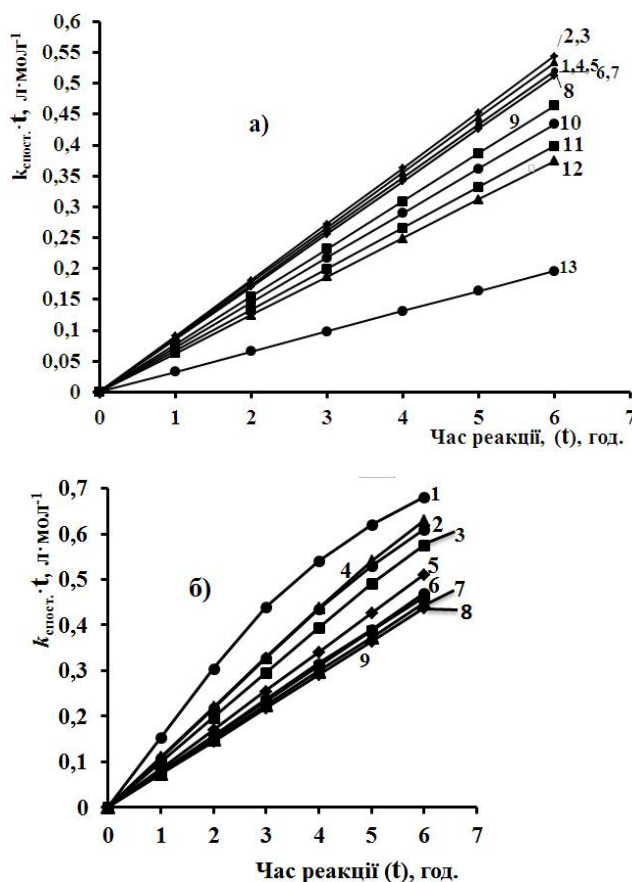


Рис. 1. Анаморфози кінетичних кривих утворення заміщених бензанілідів $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CONHC}_6\text{H}_5$. а) $X = 1 - 3\text{-Cl}$, $2 - 4\text{-Br}$, $3 - 4\text{-Cl}$, $4 - 3\text{-OH}$, $5 - 3\text{-NO}_2$, $6 - 4\text{-F}$, $7 - 4\text{-NO}_2$, $8 - \text{H}$, $9 - 3\text{-CH}_3$, $10 - 4\text{-CH}_3$, $11 - 4\text{-OCH}_3$, $12 - 4\text{-OH}$, $13 - 4\text{-NH}_2$. б) $X = 1 - 2\text{-Cl}$, $2 - 2\text{-Br}$, $3 - 2\text{-F}$, $4 - 2\text{-OH}$, $5 - 2\text{-NO}_2$, $6 - 2\text{-CH}_3$, $7 - 2\text{-OCH}_3$, $8 - \text{H}$, $9 - 2\text{-NH}_2$

Для ортозамісників, від $X = 2\text{-OCH}_3$ до $X = 2\text{-Br}$, можна використовувати кореляцію відрізком прямої з $\rho = 0.2$, коефіцієнт кореляції $r = 0.95$ – приблизна кореляція, хоча для $X = 2\text{-Br}$ – значення $\lg(k_{\text{кат},X}/k_{\text{кат},\text{H}})$ менше (0.07), ніж для $X = 2\text{-Cl}$ (0.079).

З цієї залежності випадає сильний електронодонор ($X = 2\text{-NH}_2$) з високим значенням $k_{\text{кат}}$ та сильний електроноакцептор ($X = 2\text{-NO}_2$) з низьким значенням $k_{\text{кат}}$.

Точки для оксibenзойних кислот при каталізі PCl_3 лягають на загальні криві А (рис. 2).

Судячи з абсолютної величини $|\rho|$, вплив замісників X щодо $k_{\text{кат},X}$ невеликий.

Для порівняння реакційної здатності на рис. 2 нанесено криві В, що відображають каталіз РВТ за даними робіт [11, 12]. Як видно з цих кривих, ρ має лише позитивне значення, а $|\rho|$ у всіх випадках більше, ніж для реакції, яку каталізують PCl_3 .

Із цих залежностей випадають оксibenзойні кислоти, що не реагують з аніліном у присутності РВТ (точки для них умовно нанесено за відповідних значень σ -констант) і 2-нітробензойна кислота, що у разі останньої раніше пов'язувалася зі значним стеричним ефектом [12].

Для оцінки та порівняння можливого орто ефекту на рис. 3 наведено залежність відносної константи швидкості каталітичної реакції ($k_{\text{орто-}X}/k_{\text{пара-}X}$) від σ -констант орто-замісників для каталізу PCl_3 та РВТ. Як видно з рис. 3, крива А, орто ефект для каталізу PCl_3 відсутній або він дуже слабкий, тоді як для каталізу РВТ (рис. 3, крива В) є суттєвий орто ефект із максимумом $X = 2\text{-Br}$. Із цієї залежності також випадають точки № 2 для антранілової кислоти.

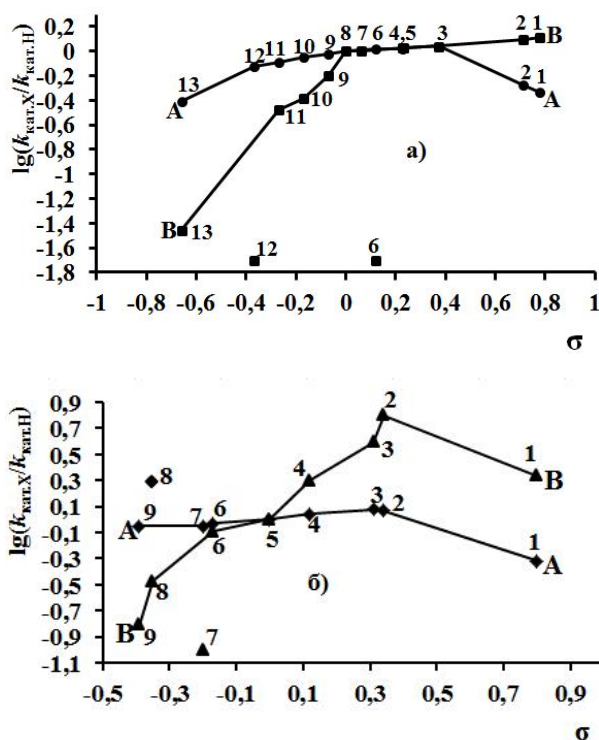


Рис. 2. Кореляція констант швидкості каталітичного отримання заміщених бензанілідів $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CONHC}_6\text{H}_5$ $\lg(k_{\text{кат},X}/k_{\text{кат},H})$ σ -константами. σ -Константи Гаммета для орто-, мета- і пара-Х взяті з [23]. Криві А – каталіз PCl_3 (за даними рис. 1). Криві В – каталіз РВТ за даними [11, 12]. Рис. 2а. Х = 1 – 4- NO_2 ; 2 – 3- NO_2 ; 3 – 3- Cl ; 4 – 4- Br ; 5 – 4- Cl ; 6 – 3- OH ; 7 – 4- F ; 8 – H ; 9 – 3- CH_3 ; 10 – 4- CH_3 ; 11 – 4- OH ; 12 – 4- OCH_3 ; 13 – 4- NH_2 . Мал. 26. Х = 1 – 2- NO_2 ; 2 – 2- Br ; 3 – 2- Cl ; 4 – 2- F ; 5 – H ; 6 – 2- CH_3 ; 7 – 2- OH ; 8 – 2- NH_2 ; 9 – 2- OCH_3 .

При каталізі РВТ ця точка має високе значення через відносно низьку реакційну здатність параамінобензойної кислоти [11]. При каталізі PCl_3 спостерігають найвищу реакційну здатність у антранілової кислоти, що, мабуть, пов'язано з особливостями механізму протікання каталітичного амідування.

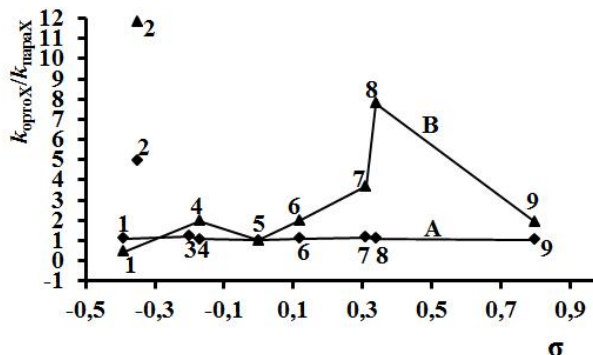
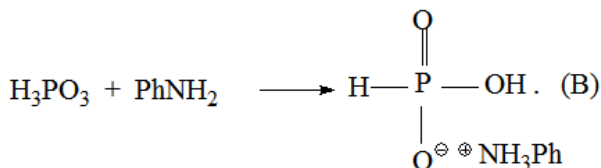


Рис. 3. Залежність каталітичних констант швидкості $k_{\text{орто}X}/k_{\text{пара}X}$ від σ -констант. Крива А – каталіз PCl_3 , $k_{\text{орто}X}$ і $k_{\text{пара}X}$ взяті за даними рис. 2. Крива В – каталіз РВТ, $k_{\text{орто}X}$ і $k_{\text{пара}X}$ взяті з [12]. Х = 1 – 2- OCH_3 ; 2 – 2- NH_2 ; 3 – 2- OH ; 4 – 2- CH_3 ; 5 – H ; 6 – 2- F ; 7 – 2- Cl ; 8 – 2- Br ; 9 – 2- NO_2 . σ -Константи взяті з [23].

Відомо [23], що нелінійні співвідношення для констант швидкості в гамметівських координатах типу ламаної лінії або кривої з максимумом можуть свідчити про складний багатостадійний механізм реакції, наявність таутомерних рівноваг, змінну швидкість лімітуючої стадії реакції. При взаємодії заміщених бензоїлхлориду з аніліном у неполярних розчинниках у синтезі заміщених бензанілідів залежність логарифмічної константи швидкості від σ -констант описують відрізком прямої з $\rho = 0.54$ – 1.24 , що пов'язано з посиленням часткового позитивного заряду на карбонільному атомі вуглецю [23, 26].

Спочатку у вихідній орто-ксилольній реакційній масі знаходяться ХБК, вода, анілін і H_3PO_3 , що утворилася з PCl_3 . Останні, як показано в [6], відразу ж зв'язуються в монофосфіт аніліну (В) за будь-якого мольного надлишку аніліну по відношенню до H_3PO_3 , який не розчиняється в орто-ксилолі в інтервалі температур 20–145 °С, але

розчиняється тільки при додаванні бензойної кислоти, хоча сам із нею не реагує з утворенням бензаніліду:



Для P(III) або P(V) у реакціях карбонільних сполук з амінами відомо кілька можливих варіантів механізмів каталізу.

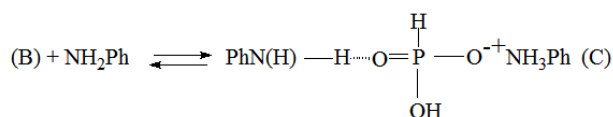
Кислотний каталіз. У роботі [24] описано протонний каталіз фосфористою та фосфорною кислотами у синтезі хіназолінонів реакцією β-кетоефірів з о-амінобензамідами.

У досліджуваній реакції ХБК з аніліном відсутній чистий кислотний каталіз, оскільки фосфорна кислота в порівнянних умовах не активує утворення бензаніліду [5]. На підставі даних [25] щодо зменшення кислотності потенційні каталізатори синтезу ХБа можна розмістити в ряд:

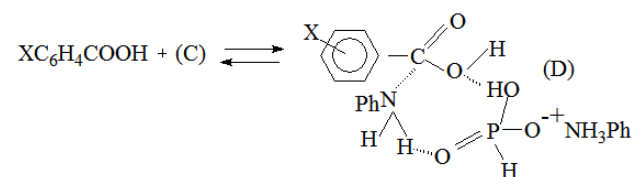
ката- лізатор	H_3PO_3	H_3PO_4	PhCOOH	$\text{PhNH}_3^+ \text{O}_2(\text{H})\text{POH}$
pKa	1.8	2.12	4.17	6.2.

Як видно з цього ряду, найслабкішою кислотою є фосфіт аніліну, хоча він і виявляє максимальну каталітичну активність [6].

Біфункціональний каталіз фосфоровмісними протонними кислотами. За аналогією з відомими прикладами синтезу амідів карбонових кислот [26, 27] спочатку є можливою активація аніліну в комплексі (C), оскільки нуклеофільність фосфору в (B) вища, ніж у фосфористій кислоті:



Далі при взаємодії (C) із ХБК можливий перехід у циклічний комплекс (D), у якому відбувається активація аніліну до нуклеофільної атаки та оксигрупи до

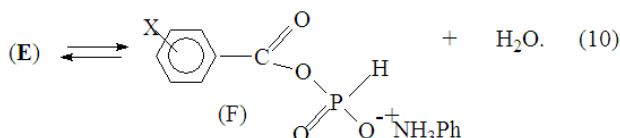
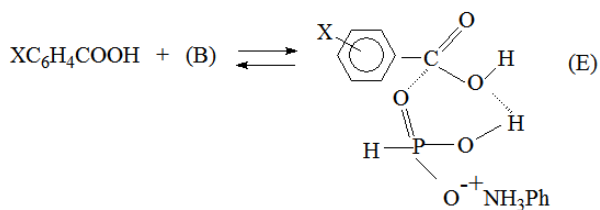


відщеплення від карбоксильної групи з подальшим синтезом ХБа та регенерацією (B)

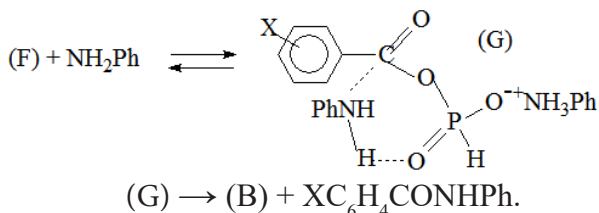


Однак електрофільна частина каталізатора за рахунок оксигрупи фосфіту аніліну в комплексі (D) несе, як показано вище, відносно слабку кислотну функцію, хоча найчастіше у біфункціональних каталізаторах при синтезі амідів вона є превалюючою [26]. Тому не виключено інший вид каталізу.

Нуклеофільні фосфоровмісні каталізатори. Вони відомі у реакціях хлорангідридів карбонових кислот з аріламінами, де беруть участь в утворенні високореакційноздатних проміжних сполук – ацилонієвих солей або ацилфосфітів (або ацилфосфатів) при атаці фосфорильного атома кисню на карбонільну групу, які далі реагують з амінами з утворенням амідів [1, 28]. За аналогією з цим типом каталізу можливо утворення комплексу (E), що переходить далі в заміщений бензоїлфосфіт (F), що має супроводжуватися виділенням води (рівняння 10):



За цим може слідувати атака аніліну на (F) з утворенням комплексу (G) та його розпад на ХБа та (B):



Зазначимо, що комплекс типу (F) важко виділити через його швидкий гідроліз [26]. Непрямим доказом його утворення може бути відгонка води при кип'ятінні (B) у присутності бензойної кислоти.

Встановлено, що таке кип'ятіння в *орто*-ксилолі протягом 12 год. еквімолекулярних кількостей (B) з бензойною кислотою призводить до виділення в насадку Діна – Старка 1.5 см³ води, що становить 50% від її кількості, що утворюється при протіканні реакції за рівнянням 10 і поступового розчинення або перетворення половини (B), що опосередковано підтверджує синтез ХБа за маршрутом нуклеофільного фосфоровмісного каталізу.

Утворенню комплексу F та атаці аніліном у комплексі G з отриманням ХБа сприяє підвищення електроноакцепторності X,

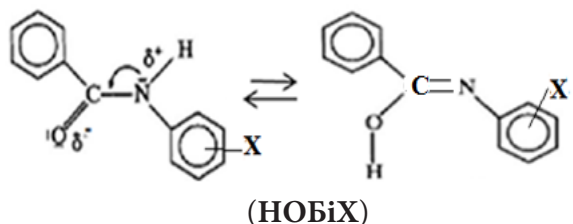
$\rho > 0$, що відповідає більшості експериментальних даних. Наявність зламу на кривих A (рис. 2) і низькі значення $k_{\text{кат.X}}$ для нітробензойних кислот можна пояснити таким чином.

Припускаємо, що концентрація (B) є постійною для реакцій усіх ХБК. Тоді $k_{\text{кат.X}}$ є ефективною константою швидкості, її обчислюють як

$$k_{\text{кат.X}} = k_{\text{X1}} \cdot [\text{B}]_0, \quad (11)$$

де k_{X1} – справжня константа швидкості каталітичної реакції.

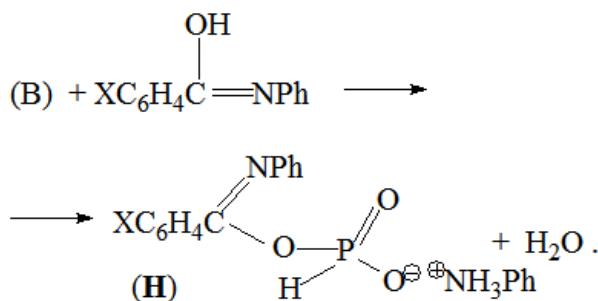
Раніше показано [11,12], що ХБа схильні до амідно-імідної таутомерії і тільки з її урахуванням вдалося пояснити наявність максимуму константи швидкості утворення ХБа при каталізі РВТ в *орто*-ксилольному розчині. Імідна форма (НОБіХ) більш притаманна ХБа з електроноакцепторними X, та її утворення підпорядковується рівнянню Гаммета:



При її зв'язуванні з РВТ відбувається інгібування каталізу.

Не виключено, що подібна дезактивація може мати місце при каталізі Р(III). Відомим є фосфорилювання атомів як О, так і N у ХБа, легка міграція фосфорилу з азоту на кисень, яка може бути зворотною [29]. Так, наприклад, фосфорний ангідрид P_4O_{10} , не розчинний у трихлорметані, реагує з рядом ХБа з утворенням N-фосфорилованих амідів, які вже мають підвищену розчинність [30].

Тоді можна припустити, що для **B** подібна реакція протікає таким чином, а фосфіт (**H**), що утворюється, не активний в каталізі.

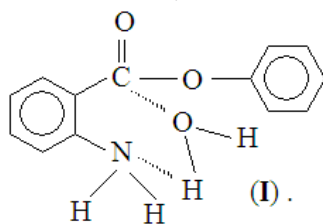


Дійсно, при кип'ятінні в орто-ксилольному розчині протягом 4–6 год бензанілідів з (**B**) спостерігаємо розчинення 35–45% останнього, вочевидь за рахунок їхньої взаємодії. Тоді $k_{\text{кат.X}}$ можна виразити як:

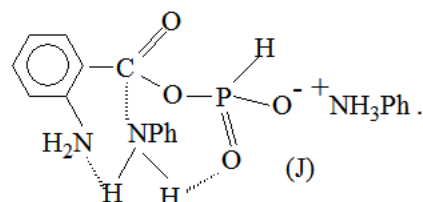
$$k_{\text{кат.X}} = k_{\text{Х1}} \cdot ([\text{B}]_0 - [\text{P}_{\text{імід}}]), \quad (12)$$

де $[\text{P}_{\text{імід}}]$ – концентрація неактивної в каталізі форми (**B**), що пов'язана в комплекс (**H**).

З урахуванням запропонованих можливих структур комплексів та механізму нуклеофільного каталізу розглянемо відносно високу реакційну здатність антранілової кислоти. Відомо [30], що ортоаміногрупа може виступати як внутрішньомолекулярний основний катализатор, наприклад, при гідролізі ефірів антранілової кислоти, де найбільш ймовірний механізм пов'язаний з активацією води за рахунок Н-зв'язку з атомом азоту в комплексі (**I**):

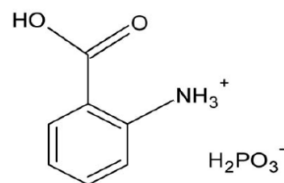


При цьому спостерігається збільшення швидкості реакції порівняно з гідролізом парааміщеного відповідного складного ефіру в 50–100 разів. Для нуклеофільного каталізу фосфітом аніліну подібний комплекс (**J**) можна зобразити так:

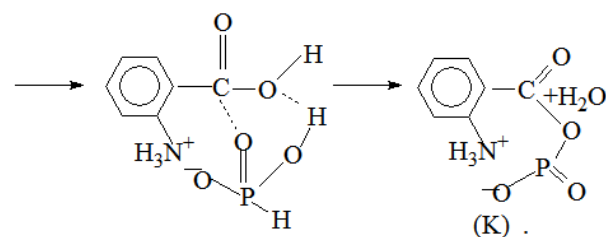
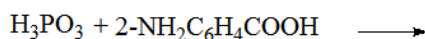


Однак у такому комплексі інші ортозамісники, які мають неподілені пари електронів, а не тільки ортоаміногрупу, повинні виявляти каталітичні властивості, що судячи з відсутності ортоєфекту (рис. 3, крива А) не відповідає дійсності.

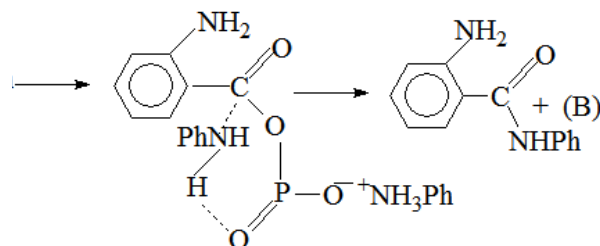
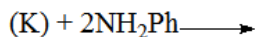
Відомо утворення фосфіту з фосфористої та антранілової кислот [32]:



Не виключено, що в такому фосфіті відбувається пряма активація до нуклеофільної атаки фосфорильного атома кисню на карбонільну групу, що закінчується утворенням ортоамінобензоїлфосфіту (**K**):



Далі (K) може реагувати з аніліном з утворенням антраніланіліду:



Відносна низька реакційна здатність нітробензойних кислот ($X = 2-, 3-, 4-NO_2$) може бути зумовлена не лише утворенням великої кількості (НОВІХ). Відомо окиснення P(III) до P(V) ароматично пов'язаною нітрогрупою [20, 33].

Для підтвердження такого можливого варіанту інгібування каталізу 0.5 г фосфористої кислоти з 0.25 г 4-нітробензойної кислоти кип'ятили упродовж 1 год при перемішуванні в 10 см³ орто-ксилолу в конічній колбі зі зворотним холодильником. Аналіз методом ТШХ (елюент – ізопропанол : ізобутанол : 25%-ная аміачна вода : вода = 8 : 4 : 0.1 : 4) показав наявність у потемнілій до чорного кольору реакційній масі поряд із 4-нітробензойною кислотою ($R_f = 0.71$) плями з $R_f = 0.61$, що темніє впродовж 1 дня, хоча 4-амінобензойна кислота ($R_f = 0.63$) відсутня. Кип'ятіння в цих умовах окремо 4-нітробензойної кислоти і фосфористої кислоти ($R_f = 0.2$, розмита пляма) не показало змін кольору (світлий осад в орто-ксилолі) і ТШХ. Таким чином 4-нітробензойна кислота дійсно може окислювати фосфористу кислоту в киплячому орто-ксилолі з утворенням неідентифікованих продуктів.

Тоді рівняння (12) можна доповнити як

$$k_{кат.X} = k_{x1} \cdot ([B]_0 - [P_{имид}] - [P(V)]), \quad (13)$$

де $[P(V)]$ – концентрація неактивної, окисленої за рахунок нітрогрупи, форми каталізатора.

Як видно з рівняння (13), для нітробензойних кислот є можливим найвище значення k_{x1} та найнижче значення концентрації каталізатора, що пояснює хід кривих А на рис. 2.

Не виключено інші варіанти можливого механізму каталітичного амідуювання, але це питання вимагає подальшого вивчення.

ВИСНОВКИ. Таким чином сполуки P(III) ефективно каталізують взаємодію заміщених бензойних кислот з аніліном, яка протікає в киплячих малополярних розчинниках з інтенсивною відгонкою води, що призводить до отримання анілідів заміщених бензойних кислот із виходом, близьким до кількісного. Нові каталізатори вдало доповнюють раніше використану для цих же цілей каталітичну систему тетрабутоксититан / полібутоксититанати, дозволяють отримувати аніліди амінобензойних кислот із більшою селективністю, а також аніліди оксибензойних кислот. Практичний синтез анілідів заміщених бензойних кислот у присутності P(III) каталізаторів можна проводити у повітряній атмосфері.

Вивчення кінетичних закономірностей перебігу реакції, яку каталізують трихлористим фосфором, показало слабкий вплив замісників: $|p| \leq 0.61$. Гамметівські залежності представлено кривими з максимумом, відрізки прямих характерні лише для окремих груп замісників як мета- і пара-заміщених так і ортозаміщених бензойних кислот.

Один із можливих механізмів реакції полягає в утворенні *in situ* фосфіту аніліну, здатного виступати в ролі нуклеофільного фосфоровмісного каталізатора, що утворює із заміщеною бензойною кислотою відповідний бензоїлфосфіт, який надалі атакує вільна молекула аніліну з отриманням заміщеного бензаніліду.



Автор висловлює подяку спонсору – приватній науково-виробничій комерційній фірмі (ПНВКФ) «Техносервіс», за допомогу в написанні роботи та проведенні аналізів (користування архівом, журнальним фондом, надання матеріалів, приладового парку).

CATALYSIS OF TRIVALENT PHOSPHORUS COMPOUNDS OF THE REACTIONS OF SUBSTITUTED BENZOIC ACIDS WITH ANILINE.

L. Ya. Shteinberg

*The Scientific-technical institution «Institute of chemical technology and industrial ecology», Sq. of Chemists, 3, city Rubizhne 93010, Luhansk region, Ukraine
e-mail: leon.shteynberg@gmail.com*

The catalytic preparation of substituted benzanilides by the reaction of substituted benzoic acids with aniline is an important model process that has been intensively developed recently, in the field of the «green chemistry» concept, direct catalytic amidation, and its study is an urgent scientific and practical task.

Within the framework of solving this problem, the catalysis of the acylation of aniline by substituted benzoic acids with trivalent phosphorus compounds P(III) was studied. It was

established that P(III) in the amount of only 2% mol. from substituted benzoic acid effectively catalyze this reaction, which proceeds in boiling low-polar solvents with intensive water distillation in an air atmosphere, which leads to obtaining anilides of substituted benzoic acids with a yield close to quantitative. The new catalysts, phosphorus trichloride and tribromide, phosphorous acid, successfully complement the catalytic system tetrabutoxytitanate/polybutoxytitanate, previously used for these purposes, allowing to obtain anilides of aminobenzoic acids with greater selectivity, as well as anilides of oxybenzoic acids.

The study of the kinetic regularities of the reaction catalyzed by phosphorus trichloride showed a weak effect of substituents: $|\rho| \leq 0.61$. Hammett dependences are represented by curves with a maximum, straight line segments are characteristic only for certain groups of substituents, both for meta- and para-substituted and for orthosubstituted benzoic acids.

One of the possible mechanisms of acylation is the formation *in situ* in the first minutes of the reaction of aniline phosphite, which can act as an oxygen-nucleophilic catalyst, and, upon interaction with substituted benzoic acid, forms the corresponding benzoyl phosphite, which is then attacked by a free aniline molecule to obtain substituted benzanilide.

The ortho effect for P(III) catalysis is absent or very weak, in the case of aminobenzoic acids. At the same time, anthranilic acid can form a phosphite with phosphorous acid, which directly participates in catalysis.

Keywords: phosphorus trichloride, phosphorous acid, kinetics, reaction rate constant, substituted benzoic acids, substituted benzanilides, aniline, Hammett's equation, catalysis.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Irving C.D., Floreancig J.T., Laulhe S.* Amide synthesis through the in situ generation of chloro- and imido-phosphonium salts // *ACS Omega*. 2020. **5** P.15734–15745.
2. *Leggio A., Bagala J., Belsito E.L., Comandu A., Greco M., Liguori A.* Formation of amides: one-pot condensation of carboxylic acids and amines mediated by TiCl_4 // *Chem. Cent. J.*, 2017. **11**, № 1. P. 87–98.
3. *Chiriac C.I., Onciu M., Tanasa F.* Synthesis of aromatic amides at room temperature using triphenyl phosphite-4-dimethylaminopyridine as reagent // *Designed monomers and polymers*, 2004. **7**. № 4. P. 331–335.
4. *Hu Chen, Xunfu Xu, Liu Liu, Guo Tang, Yufen Zhao.* Phosphorus oxychloride as an efficient coupling reagent for the synthesis of esters, amides and peptides under mild conditions // *RSC Adv.*, 2013. **3**. P.16247–16250.
5. *Штейнберг Л. Я., Бойко В. Д., Кондратов С. А., Шейн С. М., Штейнберг Я. Б.* Катализ соединениями фосфора в реакции бензойной кислоты с анилином // *Журн. орган. химии*, 1992. **28**, № 5. С. 1034–1038.
6. *Штейнберг Л. Я., Диброва В. М., Шейн С. М.* Катализ фосфористой кислотой в синтезе бензанилида // *Укр. хім. журн.*, 2012. **78**, № 2. С. 110–115.
7. *Штейнберг Л. Я., Шейн С. М.* Треххлористый фосфор – катализатор и конденсирующий агент в синтезе бензанилида // *Укр. хім. журн.*, 2012. **78**. № 10. С. 120–126.
8. *Штейнберг Л. Я., Кондратов С. А., Шейн С. М.* Влияние растворителей в катализируемой реакции анилина с бензойной кислотой // *Журн. орган. химии*, 2005. **41**, № 7. С. 312–313.
9. *Штейнберг Л. Я., Кондратов С. А., Шейн С. М.* Металлокомплексный катализ при ацилировании анилина замещёнными бензойными кислотами // *Журн. орган. химии*, 1988. **24**. № 9. С. 1968–1972.
10. *Штейнберг Л.Я., Кондратов С.А., Шейн С.М., Маршалова В.В.* Влияние воды на кинетику каталитической реакции бензойной кислоты с анилином // *Кинетика и катализ*, 2007. **48**, № 5. С. 1–4.
11. *Штейнберг Л. Я.* Вплив замісників на швидкість реакції мета- і паразаміщених бензойних кислот з аніліном, що каталізується полібутоксититанатами // *Укр. хім. журн.*, 2020. **86**. № 6. С. 3–25.
12. *Штейнберг Л. Я.* Вплив замісників на швидкість реакції ортозаміщених бензойних кислот з аніліном, що каталізується полібутоксититанатами // *Укр. хім. журн.*, 2021. **87**. № 3. С. 18–40.
13. *Походенко В. Д., Дегтярев Л. С., Кошечко В. Г., Куц В. С.* Проблемы химии свободных радикалов. Киев: Наукова думка, 1984.
14. *Кошечко В. Г., Хижный В. А., Походенко В. Д.* Кинетика и механизм окисления стабильных радикалов кислотами Льюиса // *Журн. орган. химии*, 1976. **12**. № 1. С. 103–112.
15. *Гирева Р. Н.* О применении треххлористого фосфора для реакции ацилирования ароматических аминов // *Известия Томского Политехнического института*, 1956. **83**. С. 129–133.
16. *Ван Везер.* Фосфор и его соединения. М.: ИЛ, 1962.
17. *Штейнберг Л. Я., Кондратов С. А., Шейн С. М., Мищенко С. Е., Долмат В. М., Диброва В. М.* Вода как регулятор каталитической активности тетрабутоксититана в реакции амидообразования // *Кинетика и катализ*, 1999. **40**. № 4. С. 566–571.
18. *Nagy D.I., Grün A., Greiner I., Keglevich G.* The Role of phosphorus trichloride and phosphorous acid in the formation of α -hydroxymethylenebisphosphonic acids from the corresponding carboxylic acids – a mechanistic

- overview // *Current Organic Chemistry*, 2017. **21**. № 16. P. 1567–1578.
19. Кирби А., Уоррен С. Органическая химия фосфора. М.: Мир, 1971.
20. Хадсон Р. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений. М.: Мир, 1967.
21. Cabral J., Laszlo P., Montaufier M.-T., Randriamahafa S.L. The phosphazo route to 2-alkenamides from acrylic acid and its derivatives // *Tetrahedron Letters*, 1990. **31**. № 12. P. 1705–1708.
22. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. Учеб. пособ. для вузов. М.: Химия, 1985.
23. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов: Изд-во Ростовского университета, 1966.
24. Zhongwen Li, Jianyu Dong, Xiuling Chen, Qiang Li, Yongbo Zhou, Shuang-Feng Yin. Metal- and oxidant-free synthesis of quinazolinones from β -ketoesters with o-aminobenzamides via phosphorous acid-catalyzed cyclocondensation and selective C–C bond cleavage // *J. Org. Chem.*, 2015. **80**. P. 9392–9400.
25. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М. – Л.: Химия, 1964.
26. Литвиненко Л. М., Олейник Н. М. Органические катализаторы и гомогенный катализ. Киев: Наукова думка, 1981.
27. Тицкий Г. Д., Степко О. П., Литвиненко Л. М. Бифункциональный катализ органическими кислотами пентавалентного фосфора в реакциях образования N-ариламидов. Количественная оценка взаимного влияния заместителей в катализаторе и ариламине // *Журн. орган. химии*, 1975. **11**. № 5. С. 1021–1026.
28. Тицкий Г. Д., Литвиненко Л. М., Степко О. П. Каталитическая активность амидов фосфорорганических кислот в реакции бензоилхлорида с м-хлоранилином в бензоле // Там же, 1974. **44**. № 8. С. 1688–1694.
29. Oberlander E. A., Tebby J. C. Reactions of phosphoric anhydride with acyclic amides. Synthesis of amidines and imides // *Heteroatom Chemistry*, 1998. **9**. № 2. P. 261–263.
30. Efremov D.A., Oberlander E.A., Tebby J.C. Phosphorylation of benzanilides by phosphoric anhydride // *Phosphorus, sulfur, and silicon and the related elements*, 1994. **86**. № 1–4. P. 81–83.
31. Fife T.H., Singh R., Bembi R. Intramolecular general base catalyzed ester hydrolysis. The Hydrolysis of 2-aminobenzoate esters // *J. Org. Chem.*, 2002. **67**. № 10. P. 3179–3183.
32. Benali-Cherif N., Allouche F., Direm A., Soudani K. Hydrogen bonding in 2-carboxyanilinium dihydrogen phosphite at 100 K // *Acta crystallographica. Section E. Structure Reports*, 2009. **65**. № 4. P. o664–o665.
33. Lecomte M., Lipshultz J.M., Kim-Lee S.-H., Li G., Radosevich A.T. Driving recursive dehydration by P^{III}/P^V catalysis: annulation of amines and carboxylic acids by sequential C–N and C–C bond formation // *J Am Chem Soc.*, 2019. **141**. № 32. P. 12507–12512.

REFERENCES

1. Irving C.D., Floreancig J.T., Laulhe S. Amide synthesis through the in situ generation of chloro- and imido-phosphonium salts. *ACS Omega*. 2020. **5**: 15734.
2. Leggio A., Bagala J., Belsito E.L., Comandu A., Greco M., Liguori A. Formation of amides: one-pot condensation of carboxylic acids and amines mediated by $TiCl_4$. *Chem. Cent. J.* 2017. **11**(1): 87.
3. Chiriac C.I., Onciu M., Tanasa F. Synthesis of aromatic amides at room temperature using triphenyl phosphite-4-dimethylaminopyridine

- as reagent. *Designed monomers and polymers*. 2004. 7(4): 331.
4. Hu Chen, Xunfu Xu, Liu Liu, Guo Tang, Yufen Zhaoa. Phosphorus oxychloride as an efficient coupling reagent for the synthesis of esters, amides and peptides under mild conditions. *RSC Adv*. 2013. 3: 16247.
 5. Shteinberg L.Ya., Boyko V.D., Kondratov S.A., Shein S.M., Shteinberg Ya.B. Catalysis with phosphorus compounds in the reaction of benzoic acid with aniline. *Zhurn. organ. khimii*. 1992. 28(5): 1034.
 6. Shteinberg L.Ya., Dibrova V.M., Shein S.M. Phosphorous acid catalysis in the synthesis of benzanilide. *Ukr. khim. zhurn*. 2012. 78(2): 110.
 7. Shteinberg L.Ya., Shein S.M. Phosphorus trichloride – catalyst and condensing agent in the synthesis of benzanilide. *Ukr. khim. zhurn*. 2012. 78(10): 120.
 8. Shteinberg L.Ya., Kondratov S.A., Shein S.M. The influence of solvents in the catalyzed reaction of aniline with benzoic acid. *Zhurn. organ. khimii*. 2005. 41(7): 312.
 9. Shteinberg L.Ya., Kondratov S.A., Shein S.M. Metallocomplex catalysis in the acylation of aniline with substituted benzoic acids. *Zhurn. organ. khimii*. 1988. 24(9): 1968.
 10. Shteinberg L.Ya., Kondratov S.A., Shein S.M., Marshalova V.V. Effect of water on the kinetics of the catalytic reaction of benzoic acid with aniline. *Kinetics and catalysis*. 2007. 48(5): 1.
 11. Shteinberg L.Ya. Influence of substituents on the reaction rate of meta- and parasubstituted benzoic acids with aniline, catalyzed by polybutoxytitanates. *Ukr. khim. zhurn*. 2020. 86(6): 3.
 12. Shteinberg L.Ya. Influence of substituents on the reaction rate of orthosubstituted benzoic acids with aniline, catalyzed by polybutoxytitanates. *Ukr. khim. zhurn*. 2021. 87(3): 18.
 13. Pokhodenko V.D., Degtyarev L.S., Koshechko V.G., Kuts V.S. *Free radical chemistry problems*. (Kyiv: Naukova dumka, 1981) [in Russian].
 14. Koshechko V.G., Khizhny V.A., Pokhodenko V.D. Kinetics and mechanism of oxidation of stable radicals by Lewis acids. *Zhurn. organ. khimii*. 1976. 12(1): 103.
 15. Gireva R.N. On the use of phosphorus trichloride for the acylation reaction of aromatic amines. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic Institute*. 1956. 83: 129.
 16. Van Wazer J.R. *Phosphorus and its compounds*. (Moscow: IL, 1962) [in Russian].
 17. Shteinberg L.Ya., Kondratov S.A., Shein S.M., Mishchenko S.E., Dolmat V.M., Dibrova V.M. Water as a regulator of the catalytic activity of tetrabutoxytitanium in the amide formation reaction. *Kinetics and catalysis*. 1999. 40(4): 566.
 18. Nagy D.I., Grün A., Greiner I., Keglevich G. The Role of phosphorus trichloride and phosphorous acid in the formation of α -hydroxymethylenebisphosphonic acids from the corresponding carboxylic acids – a mechanistic overview. *Current Organic Chemistry*. 2017. 21(16): 1567.
 19. Kirby A.J., Warren S.G. *The Organic chemistry of phosphorus*. (Moscow: Mir, 1971) [in Russian].
 20. Hudson R.F. *Structure and mechanism of reactions of organophosphorus compounds*. (Moscow: Mir, 1967) [in Russian].
 21. Cabral J., Laszlo P., Montaufer M.-T., Randriamahefa S.L. The phosphazo route to 2-alkenamides from acrylic acid and its derivatives. *Tetrahedron Letters*. 1990. 31(12): 1705.
 22. Panchenkov G.M., Lebedev V.P. *Chemical kinetics and catalysis. Training for universities*. Moscow: Chimiya, 1985 [in Russian].
 23. Zhdanov Yu.A., Minkin V.I. *Correlation analysis in organic chemistry*. Rostov: Publishing house of Rostov University, 1966 [in Russian].
 24. Zhongwen Li, Jianyu Dong, Xiuling Chen,

- Qiang Li, Yongbo Zhou, Shuang-Feng Yin. Metal- and oxidant-free synthesis of quinaldinones from β -ketoesters with *o*-aminobenzamides via phosphorous acid-catalyzed cyclocondensation and selective C–C bond cleavage. *J. Org. Chem.* 2015. **80**: 9392.
25. Albert A., Serjeant E. *Acid and base ionization constants*. M.-L.: Khimiya, 1964 [in Russian].
26. Litvinenko L.M., Oleynik N.M. *Organic catalysts and homogeneous catalysis*. Kyiv: Naukova dumka, 1981 [in Russian].
27. Titsky G.D., Stepko O.P., Litvinenko L.M. Bi-functional catalysis by organic acids of pentavalent phosphorus in the formation of N-aryl-amides. Quantitative assessment of the mutual influence of substituents in the catalyst and arylamine. *Zhurn. organ. khimii*. 1975. **11**(5): 1021.
28. Titsky G.D., Litvinenko L.M., Stepko O.P. Catalytic activity of amides of organophosphorus acids in the reaction of benzoyl chloride with *m*-chloroaniline in benzene. *Ibid.* 1974. **44**(8): 1688.
29. Oberlander E. A., Tebby J. C. Reactions of phosphoric anhydride with acyclic amides. Synthesis of amidines and imides. *Heteroatom Chemistry*. 1998. **9**(2): 261.
30. Efremov D.A., Oberlander E.A., Tebby J.C. Phosphorylation of benzanilides by phosphoric anhydride. *Phosphorus, sulfur, and silicon and the related Elements*. 1994. **86**(1–4): 81.
31. Fife T.H., Singh R., Bembi R. Intramolecular general base catalyzed ester hydrolysis. The Hydrolysis of 2-aminobenzoate esters. *J. Org. Chem.* 2002. **67**(10): 3179.
32. Benali-Cherif N., Allouche F., Direm A., Soudani K. Hydrogen bonding in 2-carboxyanilinium dihydrogen phosphite at 100 K. *Acta crystallographica. Section E. Structure Reports*. 2009. **65**(Pt.4): o664.
33. Lecomte M., Lipshultz J.M., Kim-Lee S.-H., Li G., Radosevich A.T. Driving recursive dehydration by P^{III}/P^V catalysis: annulation of amines and carboxylic acids by sequential C–N and C–C bond formation. *J Am Chem Soc.* 2019. **141**(32): 12507.

Стаття надійшла 13.07.2022.