

КАТАЛІТИЧНИЙ МЕТОД СИНТЕЗУ АНІЛІДУ 3-ОКСИ-2-НАФТОЙНОЇ КИСЛОТИ

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

Ариламід 3-окси-2-нафтойної кислоти широко застосовують у виробництві органічних азопігментів як медичні препарати і пестициди.

Використані раніше для синтезу найважливішого з них, аніліду 3-окси-2-нафтойної кислоти, кип'ятінням останньої в аніліні (184 °С), тетрахлорид титану, тетрабутоксититан і полібутоксититанати виявилися неефективними як каталізатори при проведенні цієї реакції в *орто*-кислоті.

Вивчення причин такого інгібування каталізу показало, що воно може бути пов'язаним зі взаємодією $Ti(4+)$ з оксигрупою 3-окси-2-нафтойної кислоти, її окисненням, що супроводжується зменшенням ефективного заряду титану.

З урахуванням такого інгібування при пошуку нових каталізаторів синтезу аніліду 3-окси-2-нафтойної кислоти було використано відомі літературні дані щодо окислювальної здатності (за значеннями константи швидкості реакції k) відносно феноксильних радикалів ряду кислот Льюїса, включаючи тетрахлорид титану:

$$k, \text{ л}\cdot\text{мол}^{-1}\cdot\text{с}^{-1} \quad \text{SbCl}_5 > \text{TiCl}_4 > \text{SnCl}_4 > \text{PCl}_5 > \text{AlCl}_3 \\ 10^5 \quad 157 \quad 156 \quad 42 \quad 18.$$

Це дозволило підібрати як ефективний каталізатор трихлористий фосфор. Показано, що ця сполука в кількості всього лише 2% мольн. від 3-окси-2-нафтойної кислоти дозволяє в киплячому *орто*-кислоті (145 °С) за м'яких умов порівняно з киплячим аніліном (184 °С) отримати анілід 3-окси-2-нафтойної кислоти (реакцією останньої з аніліном) хорошої якості з практично кількісним виходом.

Подібні властивості каталізатора на рівні ефективності трихлористого фосфору має і трифториста сурма.

Здатність каталізаторів виступати у ролі окислювача треба, вірогідно, враховувати завжди під час проведення каталітичного амідування ароматичних оксикарбонових кислот за підвищених температур.

Ключові слова: трихлористий фосфор, трифториста сурма, 3-окси-2-нафтойна кислота, бензойна кислота, анілід 3-окси-2-нафтойної кислоти, каталіз.

ВСТУП. Ариламіді 3-окси-2-нафтойної кислоти широко використовують в азоїдному фарбуванні та друці різних волокон і тканин за «крижаним» способом у виробництві органічних пігментів [1], як медичні препарати [2] і пестициди [3].

Традиційний метод їхнього отримання – це взаємодія 3-окси-2-нафтойної кислоти (ОНК) з ароматичними амінами в неполярних органічних розчинниках за присутності стехіометричних кількостей і часто надлишку (30–50% мольн. відносно ОНК), хлорвмісних конденсуючих агентів, наприклад, PCl_3 , $POCl_3$ [1]. За його реалізації в промисловості виділяється значна кількість хлористого водню, що викликає сильну корозію обладнання та вимагає його нейтралізації та/або вловлювання [4].

Раніше знайдено [5], що тетрабутоксититан (ТВТ) є ефективним каталізатором синтезу аніліду ОНК при її кип'ятінні в надлишку аніліну за 184 °С. Однак цей метод не є універсальним і не дозволяє отримати інші ариламіді ОНК та аніліди інших оксинафтойних кислот (як описано нижче).

Водночас нами показано [6, 7], що в цих умовах ТВТ та полібутоксититанати (РВТ) успішно каталізують взаємодію аніліну з нафтойними і заміщеними бензойними кислотами та бензойної кислоти із заміщеними аніліну, нафтиламінами, аміноантрахінонами.

Встановлено, що реальний каталізатор утворюється *in situ* і являє собою полібутоксиацилоксититанат різної будови, залежно від структури карбонової кислоти, яку використовують для амідування, і арила-

міду, який утворюється в процесі реакції.

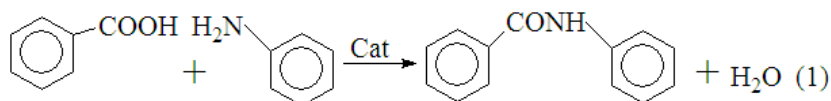
На підставі даних про вплив замісників, концентрації вихідних речовин та продуктів реакції запропоновано механізм прямого каталітичного амідування, що включає поліфункціональний координаційний та кислотний каталіз із нуклеофільним сприянням. Запропоновано математичну модель, що пояснює отримані швидкості каталітичної реакції, включаючи *орто*-ефект [8–10], який спостерігають у рамках рівняння Гаммета, і ця реакція загалом відповідає загальноприйнятим сучасним уявленням про реакції нуклеофільного заміщення у карбонільному атомі вуглецю [11].

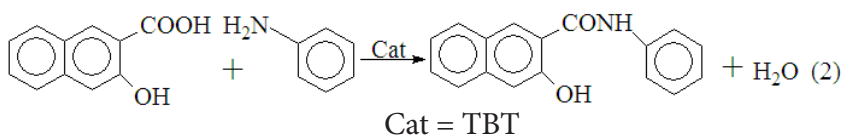
Із цих залежностей випадають лише бензойні кислоти і аніліни, які містять ароматично пов'язану оксигрупу, а також ОНК [5], які не реагують за присутності ТВТ в *орто*-кислоті за 145 °С.

Враховуючи важливість ариламідів оксинафтойних кислот, пошук нових каталітичних методів їхнього синтезу, які виключають окислення амінів та розкладання оксинафтойних кислот, є актуальним завданням. Було б логічним зрозуміти причини відсутності каталізу ТВТ реакції аніліну з ОНК в *орто*-кислоті, що допоможе підібрати іншу, більш ефективну каталітичну систему.

Мета цієї роботи – вивчення причин такого інгібування каталізу, пошук універсального каталітичного методу отримання ариламідів ОНК.

Як модельні реакції досліджували взаємодію аніліну з бензойною кислотою та ОНК:





ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. ОНК, бензойну, 4-оксибензойну кислоти; анілід ОНК, анілін, 4-толуїдин, 4-анізидин, *орто*-ксилол, ТВТ, РВТ, TiCl_4 , SbF_3 , SbCl_5 , SnCl_4 , PCl_5 , PCl_3 , AlCl_3 очищували та використовували як у роботах [5–7]. 1-Окси-2-нафтоїну, 2-окси-1-нафтоїну і 1-окси-4-нафтоїну кислоти виробництва компаній Merck, Sigma Aldrich, Alfa Aesar, а також ОНК, додатково перекристалізували з *орто*-ксилолу.

Одержання аніліду 3-окси-2-нафтоїної кислоти. У колбу з насадкою Діна – Старка, яку заповнено *орто*-ксилолом, зворотним холодильником, завантажували 2.97 г (31.92 ммоль) аніліну, 5.0 г (26.6 ммоль) ОНК, 40 см³ *орто*-ксилолу, нагрівали масу до 40–45 °С до повного розчинення ОНК, додавали 0.532 ммоль каталізатора, швидко нагрівали масу до кипіння (145 °С), витримували певний час, інтенсивно відганяючи азеотроп вода – *орто*-ксилол для зсуву рівноваги у бік продуктів реакції. Потім масу охолоджували до 30–40 °С, відганяли під вакуумом *орто*-ксилол та анілін, що не прореагував, промивали осад 20 см³ розчином соляної кислоти, 40 см³ содового розчину, 20 см³ води, відфільтровували і сушили залишок за 120 °С. З об'єданого водно-содового фільтрату підкисленням соляною кислотою до рН=1 виділяли ОНК, що не прореагувала, промивали її водою, сушили за 120 °С.

Ідентифікацію ОНК і аніліду ОНК здійснювали за т. пл., даними елементного аналізу та ІЧ-спектра.

ІЧ-спектри записували на приладі Spеcord UR-75 у таблетках KBr. Т. пл. ОНК та її аніліду визначали на приладі Кофлера НМК. Для аніліду ОНК т.пл. = 244–246 °С (242–243 °С [1]); для виділеної ОНК т.пл. = 220–222 °С (222–223 °С [1]).

Аналіз реакційних сумішей та аніліду ОНК методом тонкошарової хроматографії проводили з використанням пластин, покритих силікагелем 60 F254 (Merck). Різні плями візуалізували за допомогою УФ-лампи (254 нм), у низці випадків – із подальшим проявом у парах йоду. Елюенти – *n*-гексан : етилацетат = 4 : 1 або ацетон : хлорбензол = 1 : 4 (об'ємні співвідношення).

За методикою, описаною в роботі [5], за присутності ТВТ у киплячому аніліні проводили протягом 3 годин реакцію 1-окси-2-нафтоїної, 2-окси-1-нафтоїної і 1-окси-4-нафтоїної кислот. У всіх випадках спостерігали сильне розкладання цих кислот.

За методикою, описаною в роботі [5], проводили протягом 3 годин за присутності ТВТ реакцію ОНК у киплячих 4-толуїдині (201 °С) та 4-анізидині (243 °С). В обох випадках спостерігали сильне осмолення реакційної маси.

При проведенні кінетичних вимірювань у колбу завантажували 0.763 г (8.2 ммоль) аніліну, 0.771 г (4.1 ммоль) ОНК, 20 см³ *орто*-ксилолу, 0.028 г (0.082 ммоль) РВТ, нагрівали до кипіння та витримували певний час. Потім реакційну масу швидко охолоджували до кімнатної температури, кількісно переносили в мірну колбу об'ємом 100 см³, доводили ДМФА до мітки,

відбирали 10 см³ і проводили неводне потенціометричне титрування на іонімірі ЕВ-74 за методикою, описаною в роботі [6]. Як робочий електрод застосовували скляний електрод ЕСЛ-43-07, електрод порівняння – хлорсрібний електрод. Масову частку визначали за стрибком потенціалу в області: для ОНК – 150 ÷ –230 мВ; для аніліду ОНК – 310 ÷ –540 мВ. Точність вимірів становила ±1.0% абсолютних.

При проведенні кінетичних вимірювань в інертній атмосфері в колбу після завантаження *орто*-ксилолу, аніліну та ОНК постійно подавали слабкий струм аргону або азоту. Після нагрівання маси до 60–80 °С у колбу додавали каталізатор.

Інтенсивність та рівномірність кипіння реакційної маси (145 °С) контролювали, підтримуючи температуру теплоносія у лазні на рівні 159.0 °С, як у роботі [8].

Дослідження впливу добавок заміщених фенолів на каталітичну активність ТВТ, SnCl₄, SbCl₅ та TiCl₄ у реакції (1) проводили, як у роботі [7].

При вивченні змін забарвлення розчинів у колбу завантажували 0.25 ммоль ОНК або її аніліду, 0.25 ммоль аніліну, 10 см³ *орто*-ксилолу, 0.021 г (0.063 ммоль) ТВТ, нагрівали до 100 °С, витримували протягом 5 хв за цієї температури, охолоджували розчин до 25 °С і візуально оцінювали забарвлення у видимому світлі.

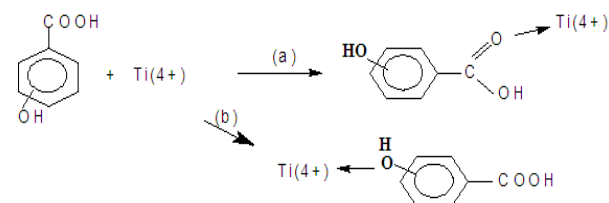
Ацилювання проводили в киплячому *орто*-ксилолі за температури 145 °С. За цих умов утворення аніліду ОНК (рівняння 2) протікає з виходом лише у 2–3 % за 3 год. Заміна ТВТ на TiCl₄ або РВТ, який більш активний у реакції (1) за рахунок попереднього гідролізу ТВТ водою [6, 7], практично не підвищує вихід цільового продукту.

Аналіз літературних даних дозволив виявити кілька можливих причин низької швидкості реакції (2) за присутності вищезгаданих каталізаторів, які розглянуто нижче.

1. Координація Ti (4+) за оксигрупою, а не за карбонільною групою ОНК

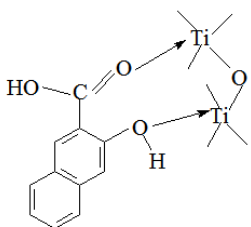
Така координація відома для комплексоутворення оксизаміщених бензойних кислот та ацетофенонів із тетрахлоридом та іншими сполуками титану (4+) [12, 13].

Раніше [8–10] на підставі вивчення впливу замісників у синтезі заміщених бензанілідів, які каталізуються ТВТ та РВТ, припускали можливий механізм координаційного каталізу. Маршрут (а) відображає такий шлях і включає координацію Ti(4+) за карбонільною групою карбонової кислоти, її поляризацію та подальшу атаку утвореного комплексу аміном:

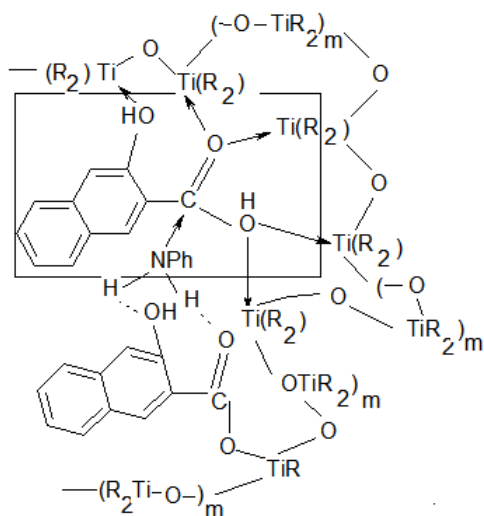


Маршрут (b) можна розглядати як тупиковий, коли координація Ti (4+) за мета- або пара-оксигрупою не викликає поляризації карбонільного зв'язку і, відповідно, каталітична реакція не протікає.

Показано [10], що для реакції ортозаміщених бензойних кислот з аніліном за присутності РВТ, навпаки, є можливою їхня активація в хелатному комплексі за одночасної координації з Ti(4+) карбонільної групи та ортозамісника. За аналогією з такими комплексами для ОНК, мабуть, також є можливою координація на фрагменті ланцюга політитанату:



Загалом процес активації для реакції ОНК з аніліном, з урахуванням представлених у [8–10] структур каталітичного комплексу, може виглядати наступним чином (для повноти сприйняття активовану до нуклеофільної атаки аніліном ОНК виділено прямокутною рамкою):



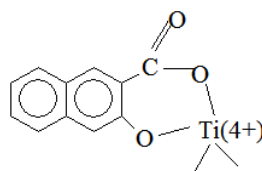
$R=2\text{-НОС}_{10}\text{H}_6\text{-3-COO, BuO, OH, =O; n=1, 2...5...10...}$

Як видно з будови цього комплексу, координація ортозаміщеної оксигрупи ОНК за атомом титану не тільки не перешкоджає каталізу, а, швидше, прискорюватиме його за рахунок наведення додаткового позитивного заряду на карбонільному атомі вуглецю. Тому переважна реалізація маршруту (b) не повинна призводити до інгібування каталізу ТВТ або РВТ у синтезі

аніліду ОНК, що не відповідає експериментальним даним.

2. Утворення міцних хелатних комплексів ОНК із ТВТ, що перешкоджають регенерації каталізатора в каталітичному циклі.

Відомим є утворення хелатних комплексів не координаційного, а іонного типу, титану (4+) з ОНК, що проходить з одночасним депротонуванням її окси- та карбоксильної груп [13]:



Показано [13, 15], що сполуки титану утворюють подібні хелатні комплекси і з іншими ортозаміщеними оксикарбоновими кислотами та амінофенолами (наприклад, із саліциловою кислотою, орто-амінофенолом), а не тільки з ОНК. За умов відносної міцності таких комплексів із ТВТ або РВТ може бути утрудненою регенерація каталізатора в каталітичному циклі амідуювання.

Однак, як показано в роботі [7], додавання саліцилової кислоти та її аніліду, здатних утворювати подібні хелатні цикли, викликає менше зниження каталітичної активності РВТ у реакції (1) порівняно з 3- та 4-оксибензойними кислотами.

Встановлено, що ОНК та її анілід також виявляють відносно малий інгібуєчий ефект у реакції (1) (табл.1, оп.5, 8).

4-Оксибензойна кислота виявляє великий інгібуєчий ефект не тільки для РВТ, але й для SnCl_4 (табл. 1, оп. 2, 9), SbCl_5 (табл. 1, оп. 3, 11), TiCl_4 (табл. 1, оп. 4, 12), знайдених раніше активних каталізаторів реакції (1) [6].

Таблиця 1

Залежність виходу бензаніліду в реакції (1) від природи добавки, (5 моль на 1 моль Cat, орто-ксилол, 145°C, час реакції – 2 год)

№ оп.	Добавка	Cat	Вихід, %	№ оп.	Добавка	Cat	Вихід, %
1	–	PBT	85 ^a	7	Анілід саліцилової кислоти	PBT	48 ^a
2	–	SnCl ₄	50	8	Анілід ОНК	PBT	65
3	–	SbCl ₅	55	9	4-Оксибензойна кислота	SnCl ₄	18
4	–	TiCl ₄	69	10	4-Оксибензойна кислота	PBT	0 ^a
5	ОНК	PBT	59	11	4-Оксибензойна кислота	SbCl ₅	8
6	Саліцилова кислота	PBT	63 ^a	12	4-Оксибензойна кислота	TiCl ₄	5

Примітки. ^a Дані взяті з роботи [7].

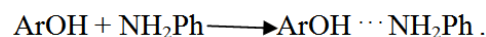
Таким чином, хелатування ТВТ при ацилюванні аніліну ОНК та утворенні міцного комплексу з одночасним депротонуванням окси- та карбоксильної груп ОНК, в якому утруднений обмін Ti(4+), не може бути причиною малої ефективності каталізу реакції (2).

3. Асоціація ОНК з аніліном

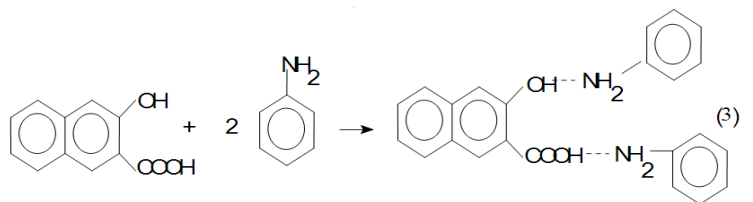
Відомо, що заміщені феноли можуть взаємодіяти з ароматичними амінами з частковим протонуванням останніх і втрачати ними нуклеофільних властивостей та реакційної здатності відносно карбонільної групи. Так, наприклад, показано [16], що синтез бензаніліду при ацилюванні аніліну бензоїлхлоридом пригнічується 2,4,6-тринітрофенолом. При цьому відбувається зв'язування щодо кислотої оксигрупи

2,4,6-тринітрофенолу аміногрупи аніліну та його осадження з бензолного розчину у вигляді нереакційної солі.

Загалом такий шлях уповільнення реакції можна представити рівнянням, коли амін при взаємодії із заміщеним фенолом ArOH утворює сіль, іонну пару або Н-комплекс зі зниженою здатністю до нуклеофільної атаки карбонільної групи карбонової кислоти:



Тоді для ОНК (реакція 2) можна припустити існування комплексу, у якому дві молекули аніліну втрачають реакційну здатність у синтезі аніліду, зв'язуючись водночас з окси- та карбоксильними групами (рівняння 3):



Однак у роботах [6, 7] при проведенні реакції (1) використовували подвійний мольний надлишок аніліну відносно бензойної кислоти, а добавка оксибензойних кислот-інгібіторів становила лише 10% мольн. від кількості останньої і не могла так суттєво вплинути на швидкість реакції та вихід бензаніліду.

Раніше також встановлено [17], що сама бензойна кислота зв'язується з аніліном у Н-комплекс та інгібує каталіз реакції (1) лише тоді, коли її концентрація перевищує концентрацію аніліну у понад 4 рази.

Збільшення концентрації аніліну в 3 рази при проведенні реакції (2) призводить до зростання виходу аніліду ОНК лише з 3 до 7% за 3 год.

Всі ці дані свідчать про те, що зв'язування аніліну з окси- та карбоксигрупами оксибензойних кислот та ОНК (рівняння 3) не може бути причиною низької швидкості реакцій (1, 2).

4. Окислення амінів

Відомо [18, 19], що сполуки перехідних металів здатні каталізувати окислення амінів; при цьому оксикарбонові кислоти, у тому числі й саліцилова кислота, можуть виступати як активатори каталізаторів таких реакцій. Показано [20], що ОНК та інші оксинафтоїні кислоти регулюють характеристики TiO_2 -каталізатора при окисненні амінів киснем повітря, тобто потенційно також можуть виступати у ролі активатора.

Відома здатність алкоголятів титану, у тому числі й ТВТ, служити переносником кисню, кисню повітря та інших кисневмісних окислювачів у реакціях окислення різних органічних сполук (алкани, алкіларени,

алкени, спирти, альдегіди, хінони), включаючи аміни [21–23].

Раніше нами показано [8–10], що швидкість реакції аніліну із заміщеними бензойними і нафтоїними кислотами підпорядковується рівнянню другого порядку (першого за концентрацією аніліну і карбонової кислоти). Якщо концентрація аніліну в реакції (2) істотно знижується за рахунок його окислення киснем повітря, то вихід аніліду ОНК буде низьким.

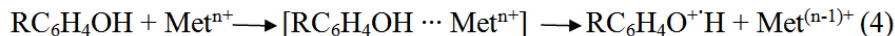
Для перевірки такого варіанту зниження виходу аніліду ОНК за рахунок зменшення концентрації аніліну в реакційній масі досліджено кінетику реакції (2). Як видно з рис., кривої 1, спостерігаємо повільне монотонне зростання виходу аніліду ОНК упродовж тривалого проміжку часу.

При проведенні реакції (2) у струмі азоту або аргону, що повинно виключити окислення аніліну, а також за некаталітичного синтезу аніліду ОНК кінетичні криві практично збігаються (рис., криві 2–4).

Це свідчить про те, що маршрут зниження виходу аніліду ОНК у реакції (2) за рахунок перебігу побічного процесу окислення аніліну не реалізується або не відіграє суттєвої ролі. Раніше [8] при проведенні реакції (1) в атмосфері азоту та повітря також не відзначено відмінностей у швидкості утворення бензаніліду.

5. Зниження зарядності $Ti(4+)$ із втратою ним каталітичних властивостей при взаємодії ТВТ з ОНК та її анілідом

Зниження зарядності центрального іона $Ti(4+)$ відоме при окисненні фенолів, наприклад, окислення феноксильних радикалів (рівняння 4) різними кислотами Лььюїса Met^{n+} , зокрема і $Ti(4+)$ [24, 25]:



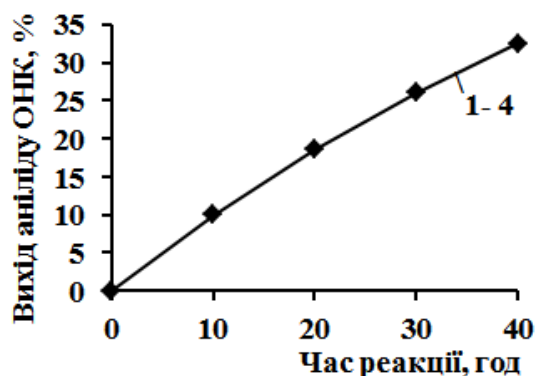


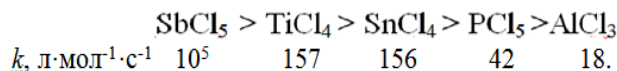
Рис. Зміна виходу аніліду 3-окси-2-нафтоїної кислоти в часі (*орто*-кислота, 145 °С, [ОНК]₀=0.205мол/л; [PhNH₂]₀=0.41 мол/л; [ТВТ]₀=0.0041 мол/л) в атмосфері: 1 – повітря; 2 – азоту; 3 – аргону; 4 – повітря, але без каталізатора.

Показано, що таке зниження ефективності заряду центрального іона каталізатора відбувається в міру збільшення числа фенолятних і нафтолятних лігандів у координаційній сфері титану і призводить до зменшення активності каталізаторів, що містять титан, у різних реакціях: етерифікації та поліетерифікації [26], поляризації карбонільного зв'язку [27], полімеризації та сополімеризації етилену [28], тобто має, вірогідно, загальний характер і супроводжується у низці випадків утворенням забарвлених комплексів із переносом заряду [29]. Раніше відзначено утворення комплексів червоного кольору при взаємодії

модії оксибензойних кислот, на відміну від інших замічених бензойних кислот, із ТВТ/РВТ [9, 10]. При додаванні до ТВТ в *орто*-кислоті ОНК, її суміші з аніліном, аніліду ОНК спостерігають забарвлення розчину в червоний (у разі добавки аніліду ОНК) і темно-червоний (вишневий) колір, що свідчить про сильну взаємодію.

Це може бути непрямим доказом взаємодії ТВТ з ОНК, як і з оксибензойними кислотами, переважно за ароматично пов'язаною оксигрупою, з можливим утворенням комплексу з переносом заряду і втратою каталітичних властивостей іона титану в досліджуваній реакції (2).

Тому було продовжено пошук інших, відмінних від титанових каталізаторів. У роботі [30] для синтезу анілідів оксибензойних кислот вдалося підібрати ефективний каталізатор – трихлористий фосфор. Для пояснення його відмінностей від ТВТ було використано дані щодо констант швидкості окислення (*k*) фенокисильних радикалів (рівняння 4) різними кислотами Льюїса [24, 25]:



Було перевірено як каталізатори реакції (2) всі сполуки з вищенаведеного ряду, а також їхні галоїдні похідні з нижчим ступенем окислення (табл. 2).

Таблиця 2

Залежність виходу аніліду ОНК від природи каталізатора (*орто*-кислота, 145 °С, час реакції 8 год)

№ оп.	Каталізатор	Вихід аніліду, %	№ оп.	Каталізатор	Вихід аніліду, %
1	–	7	6	SbCl ₅	14
2	ТВТ	8	7	SbF ₃	65(98) ⁶
3	РВТ ^a	9	8	PCl ₅	19
4	TiCl ₄	14	9	PCl ₃	80 (98) ⁶
5	SnCl ₄	8	10	AlCl ₃	9

Примітки. ^aАктивованій водою [6, 7]. ⁶У дужках дано вихід аніліду ОНК за 12 год.

Встановлено, що трихлористий фосфор, який загалом є відновником, трифториста сурма і меншою мірою п'ятихлористий фосфор у кількості лише 2% мольн. від ОНК є ефективними каталізаторами реакції (2) (табл. 2, оп.7–9). Крім аніліду ОНК із реакційної маси виділено анілін та ОНК, які не прореагували, а інших продуктів немає.

Більш сильні, ніж PCl_5 , окислювачі (SbCl_5 , TiCl_4 , SnCl_4), а також слабкий окислювач, який має високу здатність до комплек-

соутворення відносно карбонільної групи – AlCl_3 [31], показали низьку каталітичну активність (табл. 2, оп. 4–6, 10, 11).

Для наочної оцінки ефективності дії каталізаторів проведено їхнє порівняння для реакції (2) у двох розчинниках, представлених нижче у вигляді рядів зменшення відносної каталітичної активності. Значення останньої пораховано для реакції в киплячому аніліні за даними роботи [5] та цього дослідження з виходу аніліду ОНК у порівняльних умовах.

Реакція (2) у киплячому аніліні [5]

каталізатор	SbF_3	>	PCl_3	>	PbT^a	>	TiCl_4	>	SbCl_5	>	PCl_5	>	AlCl_3
каталітична активність	1.00		0.66		0.57		0.36		0.30		0.26		0.03

Реакція (2) в орто-ксилолі

каталізатор	PCl_3	>	SbF_3	>	PCl_5	>	TiCl_4	, SbCl_5	>	PbT^a	, AlCl_3	>	SnCl_4	, TVT
каталітична активність	1.00		0.81		0.29		0.10		0.03				0.01	

^aкаталізатор, активований водою, як у роботах [6, 7].

Як переконливо свідчать представлені ряди, вони принципово різняться: каталітична активність PCl_3 і PbT відрізняється всього лише в 1.15 разів у киплячому аніліні і у понад 30 разів у киплячому орто-ксилолі. SbF_3 активний більш ніж PCl_3 в аніліні та дещо менш активний, ніж PCl_3 в орто-ксилолі.

ВИСНОВКИ. Таким чином, можливою причиною зниження каталітичної активності TVT/PbT у реакції ОНК з аніліном є зниження ефективного заряду іона титану за рахунок його взаємодії з оксигрупою ОНК та її окислення з переносом електрону на центральний іон каталізатора. З урахуванням цієї побічної реакції підібрано нову, менш схильну до окислення ОНК сполуку: PCl_3 , що дозволяє у відносно м'яких

умовах (орто-ксилол, 145 °C) каталізувати отримання аніліду ОНК із практично кількісним виходом. Це дає підстави для розроблення нового каталітичного методу синтезу ариламідів ОНК та інших оксифтойних кислот.

Здатність каталізаторів виступати у ролі окислювача необхідно, мабуть, враховувати завжди під час проведення каталітичного амідуювання ароматичних оксикарбонових кислот за підвищених температур.



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).

CATALYTIC METHOD FOR THE SYNTHESIS OF 3-HYDROXY-2-NAPHTHOIC ACID ANILIDE

L. Ya. Shteinberg

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

Arylamides of 3-hydroxy-2-naphthoic acid are widely used in the production of organic azo pigments, as medicines and pesticides.

Titanium tetrachloride, tetrabutoxytitanium and polybutoxytitanates, previously used for the synthesis of the most important of them, 3-hydroxy-2-naphthoic acid anilide by boiling of the latter in aniline (184 °C), proved to be ineffective as catalysts in carrying out this reaction in *ortho*-xylene.

The study of the reasons for this inhibition of catalysis showed that it can be associated with the interaction of Ti(4+) with the hydroxy group of 3-hydroxy-2-naphthoic acid, its oxidation, accompanied by a decrease in the effective charge of titanium.

Taking into account this inhibition, in the search for new catalysts for the synthesis of 3-hydroxy-2-naphthoic acid anilide, the known literature data on the oxidizing ability (according to the values of the reaction rate constant k) with respect to phenoxyl radicals of a number of Lewis acids, including titanium tetrachloride, were used:

$\text{SbCl}_5 > \text{TiCl}_4 > \text{SnCl}_4 > \text{PCl}_5 > \text{AlCl}_3$
 $k, \text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1} \quad 10^5 \quad 157 \quad 156 \quad 42 \quad 18.$

This made it possible to choose phosphorus trichloride as an effective catalyst. It is

shown that this compound, in an amount of only 2% mole. from 3-hydroxy-2-naphthoic acid, allows in boiling *ortho*-xylene (145 °C), under relatively mild conditions, compared to boiling aniline (184 °C), to obtain anilide 3-hydroxy-2-naphthoic acid (by reaction of the latter with aniline) of good quality with a practically quantitative yield.

Antimony trifluoride also has similar properties as a catalyst, at the level of efficiency of phosphorus trichloride.

The ability of catalysts to act as an oxidizing agent should, apparently, always be taken into account during the catalytic amidation of aromatic oxycarboxylic acids at elevated temperatures.

Keywords: phosphorus trichloride, antimony trifluoride, 3-hydroxy-2-naphthoic acid, benzoic acid, 3-hydroxy-2-naphthoic acid anilide, catalysis.

ЛІТЕРАТУРА

1. Доналдсон Н. Химия и технология соединенный нафталинового ряда. М.: ГОТИ ХЛ, 1963.
2. Michalik M., Poliak P., Lukes V. B3LYP Study of 3-hydroxynaphthalene-2-carboxanilide *para*-derivatives // Acta Chim. Slov, 2018. **65**. P. 23–33.
3. Kos J., Zadrzilova I., Pesko M., Keltosova S., Tengler J., Gonec T., Bobal P., Kauerova T., Oravec M., Kollar P., Cizek A., Kralova K., Jampilek J. Antibacterial and herbicidal activity of ring-substituted 3-hydroxynaphthalene-2-carboxanilides // Molecules, 2013. **18**. P. 7977–7997.
4. CN 104447392A (2016).
5. Кондратов С. А., Штейнберг Л. Я., Шейн С. М., Удовиченко Л. В., Бойко В. Д. Каталитический аминолиз 2,3-оксинафтойной

- кислоты // Журн. орган. химии, 1994. **30**. № 2. С. 284–285.
6. Штейнберг Л. Я., Кондратов С. А., Шейн С. М. Металлокомплексный катализ при ацилировании анилина замещенными бензойными кислотами // Журн. орган. химии, 1988. **24**. № 9. С. 1968–1972.
 7. Штейнберг Л. Я., Кондратов С. А., Шейн С. М. Катализ тетрабутоксититаном в реакции замещенных анилинов с бензойной кислотой // Журн. орган. химии, 1989. **25**. № 9. С. 1945–1949.
 8. Штейнберг Л. Я. Влияние заместителей на скорость реакции замещенных анилинов с бензойной кислотой, катализируемой полибутоксититанатами // Укр. хим. журнал, 2020. **86**. № 1. С. 3–23.
 9. Штейнберг Л. Я. Вплив замісників на швидкість реакції мета- і паразаміщених бензойних кислот з аніліном, що каталізується полібутоксититанатами // Укр. хім. журнал. 2020. **86**. № 6. С. 3–25.
 10. Штейнберг Л. Я. Вплив замісників на швидкість реакції ортозаміщених бензойних кислот з аніліном, що каталізується полібутоксититанатами // Укр. хім. журнал, 2021. **87**. № 3. С. 18–40.
 11. Литвиненко Л. М., Олейник Н. М. Органические катализаторы и гомогенный катализ. Киев: Наукова думка, 1981. Савёлова В. А., Олейник Н. М. Механизмы действия органических катализаторов. Бифункциональный и внутримолекулярный катализ. Киев: Наукова думка, 1990.
 12. Rossetti G.P., Susz B.P. Etude des composés d'addition des acides de Lewis XX.I.). Composés d'addition de derives para-substituées de l'acetophenone avec $ZnCl_2$ et $TiCl_4$ // Helv. Chim. Acta, 1964. **47**. № 1. P. 289–299.
 13. Попова Т. Н. Координационные соединения металлов подгруппы титана с азот- и кислородсодержащими лигандами. Дисс. канд. хим. наук. Кишинев, 1980.
 14. Savić T.D., Šaponjić Z.V., Čomor M.I., Nedeljković J.M., Dramićanin M.D., Nikolić M.G., Veljković D.Ž., Zarić S.D., Janković I.A. Surface modification of anatase nanoparticles with fused ring salicylate-type ligands (3-hydroxy-2-naphthoic acids): a combined DFT and experimental study of optical properties // *Nanoscale*, 2013. № 5. P. 7601–7612.
 15. Kapoor R.N., Mehrotra R.C. Organic Compounds of zirconium. VII. Studies in zirconium salicylates // *J. Am. Chem. Soc.*, 1960. **82**. № 14. P. 3495–3498.
 16. Литвиненко Л. М., Александрова Д. М. Среда и реакционная способность. 2. Влияние добавок некоторых нитрофенолов на кинетику реакции между анилином и бензоилхлоридом в бензольном растворе // Укр. хим. журнал, 1960. **26**. № 2. С. 66–68.
 17. Штейнберг Л. Я., Маршалова В. В., Шейн С. М. Влияние концентрации бензойной кислоты на скорость катализируемой тетрабутоксититаном реакции образования бензанилида // Журн. общей химии, 2012. **82**. № 5. С. 798–806.
 18. Бончев П. П. Комплексообразование и каталитическая активность. М.: Мир, 1975.
 19. Бончев П. П., Яцимирский К. Б. Активирование в гомогенном катализе // Теорет. экпер. химия, 1965. № 1. С. 179–189.
 20. Xia Li, Xiaoming Ma, Xianjun Lang. Blue light-powered hydroxynaphthoic acid-titanium dioxide photocatalysis for the selective aerobic oxidation of amines // *J. Colloid and Interface Science*, 2021. **602**. P. 534–543. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/34144307/> - affiliation-1
 21. US 5026911 (1991).
 22. Толстиков Г. А. Реакции гидроперекисного окисления. М.: Наука, 1976.
 23. Гуленова М. В. Окисление органических и элементарноорганических субстратов бинарными системами алкоколят переходного металла (M = Ti, Zr, V) – гидропероксид. Автореферат дисс. канд. хим. н. Нижний Новгород, 2006.

24. Походенко В.Д., Дегтярев Л. С., Кошечко В. Г., Куц В. С. Проблемы химии свободных радикалов. Киев: Наукова думка, 1984.
25. 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.
26. Leverd F., Fradet A., Marechal E. Study of model esterifications and of polyesterifications catalyzed by various organometallic derivatives - I. Study of esterifications catalyzed by titanium derivatives // Eur. Polym. J., 1987. **23**. № 9. – P. 695–698.
21. Malhotra K.C., Mahajan K.C., Chaudhry S.C. Lewis acid character of naphthoxydes of titanium (IV) // Indian J. Chem., 1984. **23**. № 4. P. 348–349.
28. Jianwei Wang, Yingchun Ren, Sheng Xu, Puke Mi. Synthesis of ArOTiCl₃ complexes and their application for ethylene polymerization and copolymerization // Advances in Materials Research., 2017. **6**. № 3. P. 303–316.
29. Ромашикин С. В. Исследование свойств и превращений тетрабутоксититана с органическими дигидроксисоединениями. Дисс. канд. хим. н. Москва, 2013.
30. Штейнберг Л. Я. Каталізі сполуками тривалентного фосфору реакції заміщених бензойних кислот з аніліном // Укр. хім. журн., 2022. **88**. № 6. С. 119–137.
31. Томас Ч. Безводный хлористый алюминий в органической химии. М.: Изд-во: ИЛ, 1949.
4. CN 104447392A (2016).
5. Kondratov S.A., Shteinberg L.Ya., Shein S.M., Udovichenko L.V., Boyko V.D. Catalytic aminolysis of 2,3-hydroxynaphthoic acid. *Zhurn. organ. khimii*. 1994. **30**(2): 284.
6. 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.
7. Shteinberg L.Ya., Kondratov S.A., Shein S.M. Catalysis with tetrabutoxytitanium in the reaction of substituted anilines with benzoic acid. *Zhurn. organ. khimii*. 1989. **25**(9): 1945.
8. Shteinberg L.Ya. The effect of substituents on the reaction rate of substituted anilines with benzoic acid, catalyzed by polybutoxytitanates. *Ukr. khim. zhurn.* 2020. **86**(1): 3.
9. 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.
10. 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.
11. Litvinenko L.M., Oleinik N.M. *Organic catalysts and homogeneous catalysis*. Kyiv: Naukova Dumka, 1981 [in Russian].
Savelova V.A., Oleinik N.M. *Mechanisms of action of organic catalysts. Bifunctional and intramolecular catalysis*. Kyiv: Naukova Dumka, 1990 [in Russian].
12. Rossetti G.P., Susz B.P. Etude des composés d'addition des acides de Lewis XX.I.). Composés d'addition de dérivés para-substitués de l'acetophénone avec ZnCl₂ et TiCl₄. *Helv. Chim. Acta*. 1964. **47**(1): 289.
13. Popova T.N. Coordination compounds of

REFERENCES

1. Donaldson N. *Chemistry and technology of compounds of the naphthalene series*. Moscow: GONTI HL, 1963 [in Russian].
2. Michalik M., Poliak P., Lukes V. B3LYP Study of 3-hydroxynaphthalene-2-carboxanilide *para*-derivatives. *Acta Chim. Slov.* 2018. **65**: 23.
3. Kos J., Zadrazilova I., Pesko M., Keltosova S., Tengler J., Gonec T., Bobal P., Kauerova T.,

- metals of the subgroup of titanium with nitrogen- and oxygen-containing ligands. *Dis. cand. chemical sciences*. Kishinyov. 1980.
14. Savi'c T.D., Saponji'c Z.V., Comor M.I., Nedeljkovi'c J.M., Drami'canin M.D., Nikoli'c M.G., Veljkovi'c D. Z., Zari'cb S.D., Jankovi'c I.A. Surface modification of anatase nanoparticles with fused ring salicylate-type ligands (3-hydroxyl-2-naphthoic acids): a combined DFT and experimental study of optical properties. *Nanoscale*. 2013. (5): 7601.
 15. Kapoor R.N., Mehrotra R.C. Organic Compounds of zirconium. VII. Studies in zirconium salicylates. *J. Am. Chem. Soc.* 1960. 82(14): 3495.
 16. Litvinenko L.M., Aleksandrova D.M. Medium and reactivity. 2. Influence of additives of some nitrophenols on the kinetics of the reaction between aniline and benzoyl chloride in a benzene solution. *Ukr. khim. zhurn.* 1960. 26(2): 66.
 17. Shteinberg L.Ya., Marshalova V.V., Shein S.M. The effect of the benzoic acid concentration on the rate of the tetrabutoxytitanium-catalyzed reaction of the benzanilide formation. *Zhurn. obsh. khimii*. 2012. 82(5): 798.
 18. Bonchev P.R. *Complex formation and catalytic activity*. Moscow: Mir, 1975 [in Russian].
 19. Bonchev P.R., Yatsimirsky K.B. Activation in homogeneous catalysis. *Theoret. Exper. Khimiya*. 1965. (1): 179.
 20. Xia Li, Xiaoming Ma, Xianjun Lang. Blue light-powered hydroxynaphthoic acid-titanium dioxide photocatalysis for the selective aerobic oxidation of amines. *J. Colloid and Interface Science*. 2021. 602: 534. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/34144307/-affiliation-1>
 21. US 5026911 (1991).
 22. Tolstikov G.A. *Reactions of hydroperoxidation*. Moscow: Nauka, 1976 [in Russian].
 23. Gulenova M.V. Oxidation of organic and organoelement substrates by binary systems transition metal alcoholate (M = Ti, Zr, V)-hydroperoxide. *Dis. cand. chem. sciences*. Nizhny Novgorod, 2006.
 24. Pokhodenko V.D., Degtyarev L.S., Koshechko V.G., Kuts V.S. *Free radical chemistry problems*. Kyiv: Naukova dumka, 1984 [in Russian].
 25. 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.
 26. Leverd F., Fradet A., Marechal E. Study of model esterifications and of polyesterifications catalyzed by various organometallic derivatives - I. Study of esterifications catalyzed by titanium derivatives. *Eur. Polym. J.* 1987. 23(9): 695.
 27. Malhotra K.C., Mahajan K.C., Chaudhry S.C. Lewis acid character of naphthoxydes of titanium (IV). *Indian J. Chem.* 1984. 23(4): 348.
 28. Jianwei Wang, Yingchun Ren, Sheng Xu, Puke Mi. Synthesis of $ArOTiCl_3$ complexes and their application for ethylene polymerization and copolymerization. *Advances in Materials Research*. 2017. 6(3): 303.
 29. Romashkin S.V. Study of the properties and transformations of tetrabutoxy titanium with organic dihydroxy compounds. *Dis. cand. chemical sciences*. Moscow. 2013.
 30. Shteinberg L.Ya., Catalysis of the reaction of substituted benzoic acids with aniline by compounds of trivalent phosphorus. *Ukr. khim. zhurn.* 2022. 88(6). 119.
 31. Thomas C. *Anhydrous aluminum chloride in organic chemistry*. Moscow: Izd-vo IL, 1949 [in Russian].

Стаття надійшла 21.11.2022.