

## КАТАЛІЗ СПОЛУКАМИ ФОСФОРУ І КРЕМНІЮ У СИНТЕЗІ АНІЛІДІВ ОКСИНАФТОЙНИХ КИСЛОТ

Л. Я. Штейнберг

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

Каталіз сполуками фосфору P(III) і кремнію Si(IV) при ацилюванні аніліну 3-окси-2-нафтоїною, 1-окси-2-нафтоїною, 2-окси-1-нафтоїною та 1-окси-4-нафтоїною кислотами призводить до отримання анілідів відповідних оксинафтоїних кислот у м'яких умовах (*орто*-ксилол, 146.5–147 °C) практично з кількісним виходом.

Серед P(III) активними каталізаторами виявилися трихлорид та трибромід фосфору; фосфориста, 1-оксиетилідендифосфонова, пірофосфориста, та метафосфориста кислоти; триметил-, диметил- та диетилфосфіти; фосф(III)азан; серед Si(IV) – активні трихлор(метил)силан, дихлор(етил)силан, дихлор(диметил)силан, тетрахлорсилан і тетраетоксисилан.

Каталізатори застосовували в кількості всього лише 2% мольн. від оксинафтоїної кислоти, що у 15–35 разів менше, ніж загальноприйняте використання тих самих сполук як конденсуючих агентів у синтезі ариламідів карбонових кислот.

Практично не виявляють каталітичної активності сполуки P(V), хлористий тіоніл та хлористий сульфуріл.

Наявність каталітичної активності тільки у сполук P(III), здатних утворювати в реакційній масі фосфористу кислоту, не суперечить раніше запропонованому для реакції заміщених бензойних кислот з аніліном, що каталізується  $\text{PCl}_3$ , механізму  $\text{P}=\text{O}$ -нуклеофільного каталізу.

Загалом застосування як каталізаторів сполук P(III) і Si(IV) при отриманні анілідів оксibenзойних і оксинафтоїних кислот вдало доповнює ряд каталізаторів на основі сполук Ti(IV), які використовували раніше при утворенні анілідів заміщених бензойних і нафтоїних кислот (що не містять ароматично зв'язаної оксигрупи), дозволяючи створити універсальний метод їхнього синтезу.

**Ключові слова:** трихлористий фосфор, фосфориста кислота, чотирихлористий кремній, оксинафтоїні кислоти, аніліди оксинафтоїних кислот, анілін, каталіз.

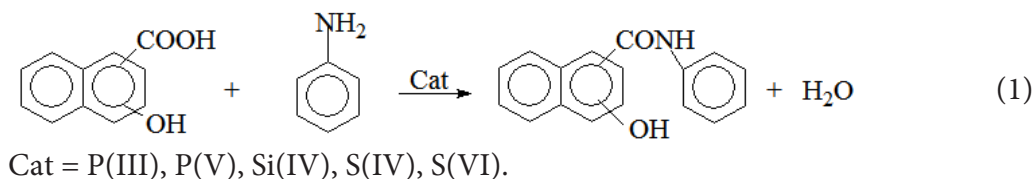
**ВСТУП.** Ариламід оксинафтойних кислот (ОНК) широко використовують в азодному фарбуванні, у виробництві органічних пігментів [1], як медичні препарати [2,3] і пестициди [4].

Традиційний метод їхнього отримання – це взаємодія ОНК з ароматичними амінами в неполярних органічних розчинниках за присутності стехіометричних кількостей, а часто і надлишку (35–50 % мольн. стосовно ОНК), конденсуючих агентів (КА), що містять хлор ( $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiCl}_4$ ) [1,5]. За його реалізації в промисловості виділяється значна кількість хлористого водню, що викликає сильну корозію обладнання та вимагає нейтралізації та/або уловлювання [6]. Інколи є необхідним складне поступове дозування КА [7], а також содове розварювання кінцевої реакційної маси і промивання великою

кількістю води, щоб відокремити продукти їхніх перетворень від цільових речовин, що утворюються [8].

Раніше встановлено [9], що кількість  $\text{PCl}_3$  можна зменшити лише до 2% мольн. від 3-окси-2-нафтойної кислоти (3-О-2-НК) і отримати її анілід у процесі взаємодії цієї кислоти та аніліну в *орто*-ксилолі з виходом 98%. Цей метод синтезу має кілька переваг і вирішує ключові проблеми «зеленої» хімії [10], такі як одностадійна конденсація без попередньої активації карбонової кислоти хлоруючими КА, значне зниження кількості токсичних побічних продуктів, що утворюються, і відсутність їхньої трудноюїстою і небезпечною утилізації.

Мета цього дослідження – вивчення каталізу сполуками фосфору та інших неметалів у реакції ОНК з аніліном, розроблення уніфікованого методу синтезу їхніх анілідів:



**ЕКСПЕРИМЕНТ I ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Анілін, 3-О-2-НК, 1-окси-2-нафтойну (1-О-2-НК), 2-окси-1-нафтойну (2-О-1-НК) та 1-окси-4-нафтойну (1-О-4-НК) кислоти; *орто*-ксилол, диетилфосфіт, трифенілфосфін, трихлористий, трибромистий і п'ятихлористий фосфор; хлорокис та пентаоксид фосфору, трифенілфосфат, трибутилфосфат, 1-оксиетилідендифосфонову(OEDP), фосфорну, фосфористу та метафосфористу ( $(\text{HPO}_2)_n$ ) кислоти; фосф(III)азан ( $\text{PhN}=\text{PNHPh}$ )<sub>2</sub>, гексахлорциклофосфазотрієн ( $\text{PNCl}_2$ )<sub>3</sub>, октахлорциклофосфазотетраєн ( $\text{PNCl}_2$ )<sub>4</sub>, хлористоводневий ані-

лін, гексаметилфосфортриамід, сірчану кислоту, тетрабутоксититан (ТБТ) очищували і використовували як у роботах [9, 11, 12]. Пірофосфористу кислоту синтезували та ідентифікували за т. пл. (38–39 °С) згідно [13]. Дифенілхлорфосфат, диметилфосфіт, пірофосфорну кислоту, триметилфосфіт, дихлорфенілфосфат, хлористий сульфуріл, дихлорметилфенілсилан, трихлорметилсилан, хлористий тіоніл, дихлордиметилсилан, тетраетоксисилан, тетрачлорсилан, бензімідазол, піридин, β-піколін, триетаноламін, бромистоводневий анілін, хлориди кальцію та магнію виробництва компаній Merck,

Sigma Aldrich, Alfa Aesar і Starshine Chemical Ltd. Co. використовували як такі. Додатково піддавали зневодненню хлорид кальцію при нагріванні до 200 °С і фосфористу кислоту при витримюванні над силікагелем. Фосфіт аніліну ( $\text{PhNH}_3^+\text{O}_2(\text{H})\text{POH}$ ) отримували та аналізували за методикою, описаною в роботі [14].

**Отримання анілідів ОНК.** У колбу, з насадкою Діна – Старка, заповненою *орто*-ксилолом; зворотним холодильником, завантажували 2.97 г (31.92 ммоль) аніліну, 5.0 г (26.6 ммоль) ОНК, 40 см<sup>3</sup> *орто*-ксилолу, нагрівали масу до 40–45°C до повного розчинення ОНК, додавали 0.532 ммоль каталізатора ( $\text{PCl}_3$  застосовували у вигляді 20%-ного розчину в *орто*-ксилолі), швидко нагрівали масу до кипіння (146.5–147 °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 і анілін, що не прореагував, промивали осад 20 см<sup>3</sup> розчину соляної кислоти, 40 см<sup>3</sup> содового розчину, 20 см<sup>3</sup> води, відфільтровували і сушили залишок за 120 °С. З об'єднаного водно-содового фільтрату підкисленням соляною кислотою до рН=1 виділяли ОНК, що не прореагувала, промивали її водою, сушили за 105–110 °С. Точність вимірів становила  $\pm 1.0\%$  абсолютних. Інтенсивність та рівномірність кипіння реакційної маси контролювали, підтримуючи температуру теплоносія в бані на рівні 159.0 °С, як у роботі [11].

Ідентифікацію отриманих продуктів проводили за т. пл., порівнюючи з літературними даними; методами тонкошарової хроматографії (ТШХ), ІЧ- та ЯМР-спектроскопії, елементним аналізом. Т. пл. син-

тезованих анілідів ОНК (т. пл., °С, ОНК, літературне джерело): 246–248, 3-О-2-НК [7]; 172–173, 2-О-1-НК [4]; 155–156, 1-О-2-НК [1]; 145–146, 1-О-4-НК [15].

Спектри ЯМР<sup>1</sup>H реєстрували на спектрометрі Varian MR-400 (400 МГц) у дейтерованому ДМСО або  $\text{CDCl}_3$  за 25°C, як внутрішній стандарт застосовували тетраметилсилан. ІЧ-спектри записували на приладі Specord UR-75 у таблетках KBr. Т. пл. визначали на приладі Кофлера НМК.

Аналіз реакційних сумішей та анілідів ОНК методом ТШХ проводили з використанням пластин, покритих силікагелем 60 F254 (Merck). Різні плями візуалізували за допомогою УФ-лампи (254 нм), у низці випадків – із наступним 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).

На прикладі реакції (1) 3-О-2-НК з аніліном вивчили каталітичну активність різних сполук фосфору, які використовують зазвичай як водовіднімаючі засоби і КА [1], а також їхніх сумішей з можливими активаторами амідуювання, обраними згідно даних [16–18] (табл.).

В усіх дослідах, крім аніліду 3-О-2-НК, з реакційної маси виділено анілін та вихідну 3-О-2-НК, що не прореагували, – інших продуктів немає.

Некаталітична реакція протікає з низьким виходом аніліду (табл., досл. 1). Ефективними каталізаторами є сполуки тривалентного фосфору: трихлористий та трибромистий фосфор; триметил-, диметил- та диетилфосфіти; фосф(III)азан, фосфориста, OEDP, пірофосфориста та  $(\text{HPO}_2)_n$  кислоти;  $\text{PhNH}_3^+\text{O}_2(\text{H})\text{POH}$  (досл. 2–13).

Таблиця

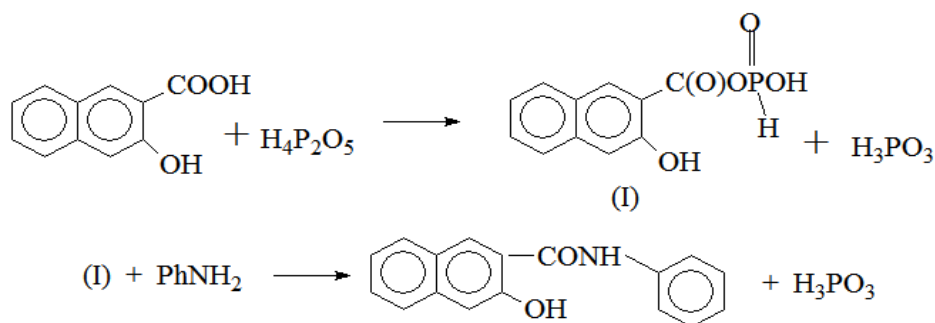
**Залежність виходу (В, %) аніліду 3-О-2-НК від природи Cat (2% мольн. від 3-О-2-НК), *орто*-ксилол, 146.5–147°C, час реакції 5 годин**

| № досл. | Cat                                                                          | В, %                   | № досл. | Cat                                                               | В, %                 |
|---------|------------------------------------------------------------------------------|------------------------|---------|-------------------------------------------------------------------|----------------------|
| 1       | –                                                                            | 2–3                    | 25      | PhNH <sub>2</sub> ·HCl                                            | 4–5                  |
| 2       | PCl <sub>3</sub>                                                             | 46–57(98) <sup>a</sup> | 26      | PhNH <sub>2</sub> ·HBr                                            | 4–5                  |
| 3       | PBr <sub>3</sub>                                                             | 71(98) <sup>a</sup>    | 27      | PCl <sub>5</sub>                                                  | 12                   |
| 4       | P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                            | 55 (98) <sup>a</sup>   | 28      | (PNCl <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>                                 | 23                   |
| 5       | HP(O)(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                        | 45                     | 29      | (PNCl <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>                                 | 21                   |
| 6       | HP(O)(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                        | 46                     | 30      | O=P(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>                 | 4                    |
| 7       | H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>                                               | 54–80(98) <sup>a</sup> | 31      | O=P(OPh) <sub>3</sub>                                             | 5                    |
| 8       | H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> (30% водн.)                                   | 37                     | 32      | O=P(Cl(OPh) <sub>2</sub> )                                        | 5                    |
| 9       | H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                 | 75 (98) <sup>a</sup>   | 33      | O=P(Cl <sub>2</sub> (OPh))                                        | 12                   |
| 10      | (HPO <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>                                             | 35                     | 34      | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                                    | 6                    |
| 11      | (PhN=PNHPh) <sub>2</sub>                                                     | 50 (98) <sup>a</sup>   | 35      | H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                      | 10                   |
| 12      | OEDP                                                                         | 52 (98) <sup>a</sup>   | 36      | POCl <sub>3</sub>                                                 | 8                    |
| 13      | PhNH <sub>3</sub> <sup>+</sup> O <sub>2</sub> (H)POH                         | 60                     | 37      | POCl <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>6</sup>    | 11                   |
| 14      | P(Ph) <sub>3</sub>                                                           | 7                      | 38      | O=P[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>               | 10                   |
| 15      | PCl <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>                             | 36                     | 39      | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                     | 8                    |
| 16      | PCl <sub>3</sub> + 2 H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>                           | 20                     | 40      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Si(Cl <sub>2</sub> )CH <sub>3</sub> | 32                   |
| 17      | H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>6</sup> | 49                     | 41      | CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>                                 | 48 (95) <sup>a</sup> |
| 18      | H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> +бензімідазол <sup>6</sup>                    | 49                     | 42      | (EtO) <sub>4</sub> Si                                             | 52 (98) <sup>a</sup> |
| 19      | H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> +триетаноламін <sup>6</sup>                   | 25                     | 43      | EtSi(H)Cl <sub>2</sub>                                            | 38                   |
| 20      | H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> + піридин <sup>6</sup>                        | 46                     | 44      | SiCl <sub>4</sub>                                                 | 47 (98) <sup>a</sup> |
| 21      | H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> + β-піколін <sup>6</sup>                      | 42                     | 45      | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>                 | 32                   |
| 22      | PCl <sub>3</sub> + TBT                                                       | 30                     | 46      | SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                   | 6                    |
| 23      | H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> + MgCl <sub>2</sub> <sup>6</sup>              | 14                     | 47      | SOCl <sub>2</sub>                                                 | 3                    |
| 24      | H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> + CaCl <sub>2</sub> <sup>6</sup>              | 19                     |         |                                                                   |                      |

Примітки. <sup>a</sup>У дужках дано вихід аніліду за 12 год. <sup>6</sup>Мольне співвідношення Cat : активатор = 1 : 1; у досл. 21 – PCl<sub>3</sub> : TBT = 2 : 1. <sup>b</sup>Гідроліз розчину PCl<sub>3</sub> водою в *орто*-ксилолі.

( $\text{HPO}_2$ )<sub>n</sub> (табл., досл. 10) і OEDP (табл., оп. 12) раніше не відомі ні як каталізатори, ні як КА в синтезі амідів. Перша утворюється за фосфазним методом синтезу амідів, завжди вважалася відходом і відокремлювалася у вигляді осаду помаранчевого кольору [19]. Тоді як OEDP відома як каталізатор конденсації карбонільних сполук з амінами, наприклад, суміші заміщеного бензальдегіду і 1-(2-гідроксифеніл)-2-нітроетанону з сечовиною, що призводить до отримання нітродігідропіримідинів [20].

Найбільшу каталітичну активність має пірофосфориста кислота (табл., досл. 9), що може бути пов'язано з наявністю у неї в молекулі двох активних атомів фосфору, що утворюють дві молекули фосфористої кислоти. Відомо [12], що карбонові кислоти у м'яких умовах взаємодіють із пірофосфористою кислотою, а отримані ацилфосфіти швидко реагують з амінами з утворенням відповідних амідів карбонових кислот. Для 3-О-2-НК це можна записати такими рівняннями:



Із цих рівнянь видно, що формально кількість каталізатора,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , підвищується вдвічі – до 4% мольн. від 3-О-2-НК, що, згідно з даними роботи [14], має призводити до збільшення виходу амідів.

Серед усіх сполук тривалентного фосфору неактивним як каталізатор виявився трифенілфосфін (табл., досл. 14), хоча він відомий як КА в синтезі амідів [16, 21]. Зазначимо, що йому притаманні певні відмінності. Усі активні каталізатори формально мають ступінь окислення  $\text{P}^{3+}$  [22] і можуть перетворюватися в масі в Р-ОН кислоти, тобто у них є можливість  $\text{P}=\text{O}$ -нуклеофільного каталізу з утворенням ацилфосфітів, як показано в [11]. Тоді як ступінь окислення фосфору в грифенілфосфіні є  $\text{P}^{3-}$  [22], і Р-ОН кислот у масі він не утворює.

Наявність хлору чи бром у Р(III) є не обов'язковою для успішного отримання аніліду 3-О-2-НК (табл., досл. 4–13).

Раніше при каталізі  $\text{PCl}_3$  у синтезі бензаніліду показано [12], що в перші хвилини реакції виділяється осад, ідентифікований за т. пл. ( $197\text{--}198^\circ\text{C}$ ) та ІЧ-спектром як хлоргідрат аніліну. Те саме зазначено в досліджуваній реакції (1) для всіх каталізаторів на основі хлоровмісних сполук фосфору. При каталізі трибромистим фосфором (табл., досл. 3) також виділено осад, ідентифікований як бромгідрат аніліну за ІЧ-спектром і т. пл. =  $282\text{--}283^\circ\text{C}$  [23]. Обидва осаді виявилися неактивними як каталізатори (табл., досл. 25, 26).

Додавання до активних каталізаторів відомих активаторів не підвищує вихід аніліду

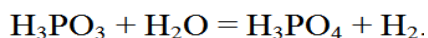
3-О-2-НК (табл., досл. 17–21), а добавки  $\text{CaCl}_2$  і  $\text{MgCl}_2$  (табл., досл. 23, 24) суттєво його знижують. Також не виявлено синергічного ефекту при використанні як каталізаторів пари ( $\text{PCl}_3 + \text{TBT}$ ) (табл., досл. 22).

Цікавим є вплив води на ефективність дії  $\text{H}_3\text{PO}_3$  та  $\text{PCl}_3$ . Встановлено, що вихід аніліду 3-О-2-НК у порівнянних умовах зменшується від 80 до 54% у міру використання сухої  $\text{H}_3\text{PO}_3$  упродовж одного – двох місяців (табл., досл. 7). Не виключено, що це пов'язано з поступовим поглинанням води з повітря фосфористою кислотою, яке, як відомо [24], може протікати в інтервалі температур від кімнатної до 118 °C і, відповідно, неконтрольованим поступовим зменшенням її дозування для синтезу аніліду 3-О-2-НК.

Водночас при використанні як каталізатора 30% водного розчину  $\text{H}_3\text{PO}_3$  вихід аніліду є істотно нижчим (табл., досл. 8).

Раніше показано [11], що очищений *орто*-ксилол може містити 0.028% мас. води, що в ~1.03 (мольн.) більше по відношенню до P(III), який використовують для каталізу. У разі застосування 30% водного розчину  $\text{H}_3\text{PO}_3$  вода у вихідній реакційній масі

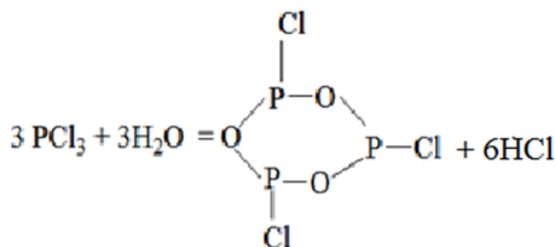
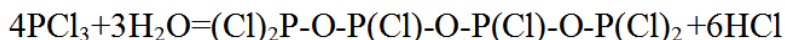
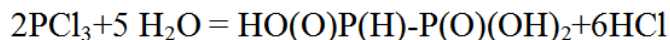
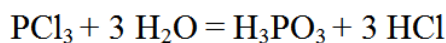
перевершує каталізатор вже в 11.67 рази. Не виключено, що при цьому може більш інтенсивно протікати побічна реакція розкладання фосфористої кислоти [24], і кількість каталізатора в масі істотно скорочується:



За тривалого, протягом одного – двох місяців використання ортоксилольного розчину  $\text{PCl}_3$  (табл., досл. 2) та, відповідно, його повільного гідролізу спостерігається збільшення, а потім зниження каталітичної активності. З урахуванням води, що знаходиться сумарно в *орто*-ксилолі, який використовують для приготування розчину каталізатора та проведення реакції, мольне співвідношення  $\text{H}_2\text{O} : \text{PCl}_3$  складе 1.04.

За попереднього гідролізу  $\text{PCl}_3$  відносно великою кількістю води (табл., досл. 14, 15) його активність значно зменшується, а мольне співвідношення  $\text{H}_2\text{O} : \text{PCl}_3$  складе, відповідно, 1.37 і 1.71.

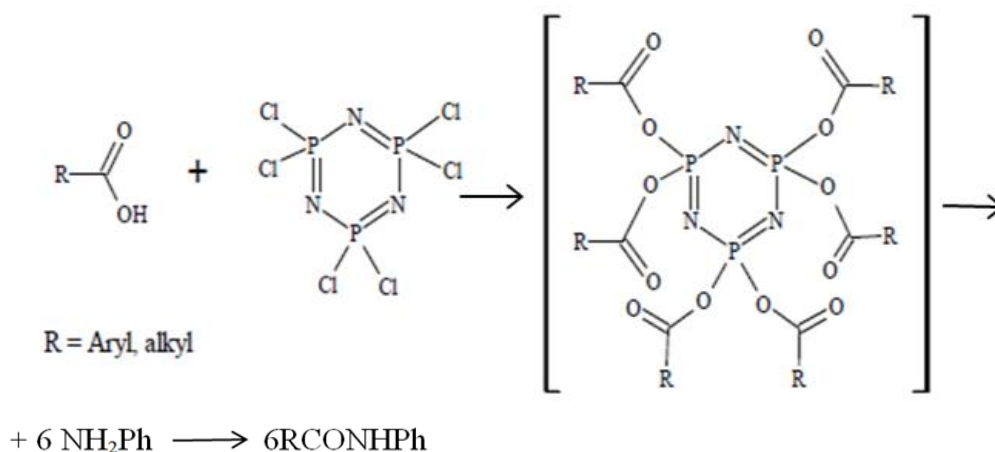
Відомо [25], що гідроліз  $\text{PCl}_3$ , залежно від кількості води, яку використовують, та інших умов, може протікати різними шляхами:



Не виключено, що при цьому утворюються продукти, які не є ефективними у синтезі аніліду 3-О-2-НК.

Каталітично не активними виявилися всі сполуки п'ятивалентного фосфору (табл., оп 27–39), хоча вони відомі як КА, активатори синтезу амідів карбонових кислот [1, 16, 26–28].

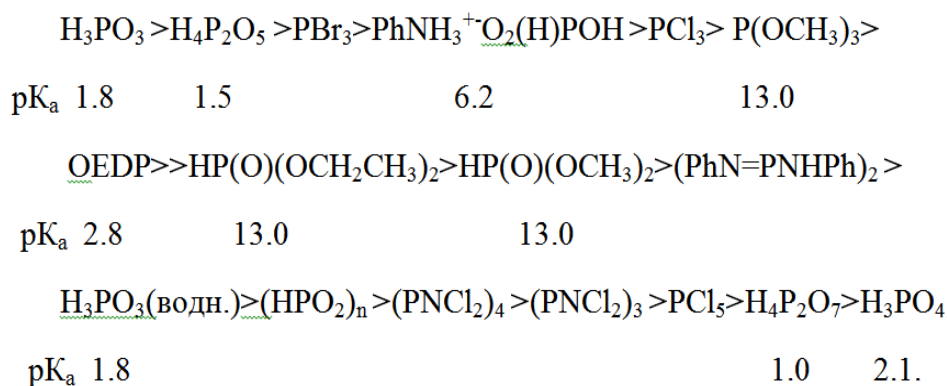
Відносно високий вихід аніліду 3-О-2-НК спостерігається лише за присутності  $(\text{PNCl}_2)_3$  та  $(\text{PNCl}_2)_4$  (табл., досл. 28, 29). Це можна пояснити тим, що останні сприяють утворенню хлорангідридів карбонових кислот [29] та/або змішаних ангідридів із подальшим швидким отриманням амідів карбонових кислот [30]:



Як стає очевидним із наданої схеми, з прикладу гексахлорфосфазотриєна, на 2% мольн. взятого  $(\text{PNCl}_2)_3$  може утворюватися до 12 і більше % аніліду карбонової кислоти ще до того, як вихідний каталізатор через гідроліз водою перетвориться на суміш  $\text{NH}_4\text{Cl}$  і  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [29].

По виходу аніліду 3-О-2-НК в *орто*-

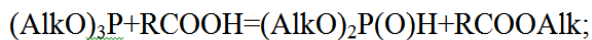
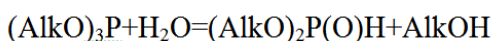
кислоті, згідно з отриманими результатами та даними роботи [9], спостерігається наступний ряд зменшення каталітичної активності, нижче якого для окремих сат розташовані їхні відомі значення  $\text{pK}_a$  [31–33] (для багатоосновних кислот дано значення  $\text{pK}_a$  для першої константи дисоціації):



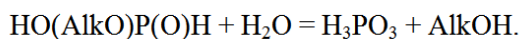
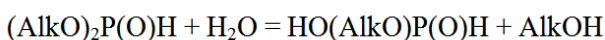
Судячи з цього ряду, у синтезі аніліду 3-О-2-НК чистий кислотний катализ не присутній. Каталітичні властивості взагалі відсутні у відносно сильних фосфорній та пірофосфорній кислотах. Водночас відомо [34], що, на відміну від ефективного катализатора – фосфористої кислоти, фосфорна кислота не має здатності до фосфорилування та таутомерних перетворень.

Тригалогеніди фосфору та  $(\text{PhN}=\text{P}(\text{NHR})_2)_2$ , як показано в [11, 12, 14], після початкової взаємодії з водою, карбоною кислотою та аніліном у реакційній масі можуть перетворюватися на фосфористу кислоту. Це може бути притаманне іншим катализаторам.

Так, триалкілфосфіти в м'яких умовах реагують з водою і карбоною кислотою в масі, утворюючи діалкілфосфіти [22]:



далі гідроліз за температури лише 70 °С поспідовно проходить до моноалкілфосфіту та фосфористої кислоти [35]:



Відомо розкладання метафосфористої кислоти за присутності вологи також до фосфористої кислоти [36].

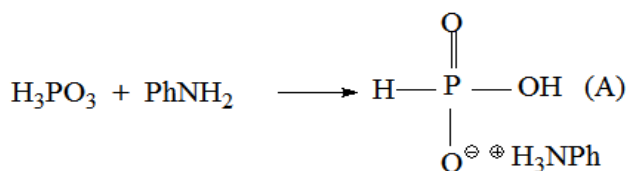
Анілін може алкілуватися триалкіл- та діалкілфосфітами, наприклад, триметилфосфітом, диетилфосфітом, за підвищеної температури з отриманням моно- та діалкіланілінів та утворенням фосфористої кислоти [37].

Таким чином, всі катализатори синтезу аніліду 3-О-2-НК у реакційній масі послі-

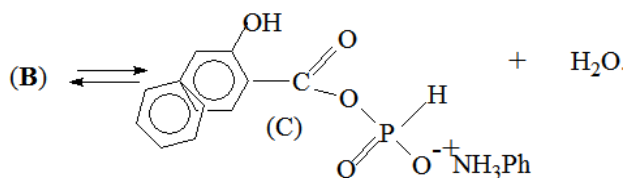
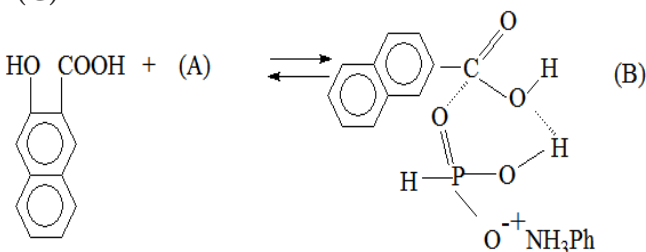
довно здатні перетворюватися на фосфористу кислоту.

Раніше на основі вивчення впливу замісників у реакції заміщених бензойних кислот з аніліном, що каталізується  $\text{PCl}_3$ , запропоновано механізм  $\text{P}=\text{O}$ -нуклеофільного каталізу в синтезі заміщених бензанілідів [11].

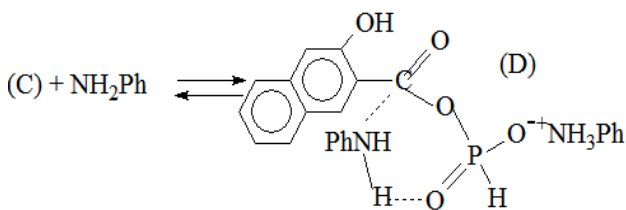
Отримані дані щодо каталізу  $\text{P}(\text{III})$  у синтезі аніліду 3-О-2-НК не суперечать такому механізму реакції. При цьому фосфориста кислота в масі спочатку перетворюється на фосфіт аніліну (А), який утворює комплекс (В) з 3-О-2-НК, що



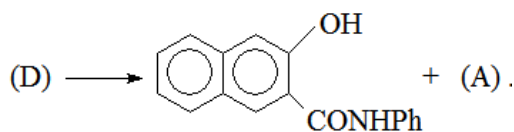
переходить в активний змішаний ангідрид (С)



Останній у реакції з аніліном утворює комплекс (D), що розпадається на кінцевий



анілід 3-О-2-НК та вихідний фосфіт аніліну (А)

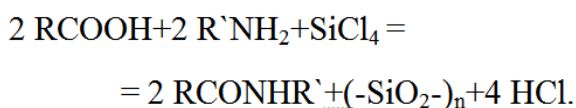


Оскільки, за винятком трифенілфосфіну, всі випробувані Р(III) ефективно каталізують утворення аніліду 3-О-2-НК, було перевірено можливість синтезу анілідів інших ОНК. У порівнянних умовах в *орто*-кислоті за присутності 2% мольн.  $\text{PCl}_3$  або  $\text{H}_3\text{PO}_3$  отримано також аніліди 1-О-2-НК, 2-О-1-НК і 1-О-4-НК (реакція 1) із виходом 95–97% за 12 год.

У роботі [9] вибір  $\text{PCl}_3$  як каталізатора синтезу аніліду 3-О-2-НК було зроблено на основі того, що він не виявляє окисних властивостей відносно фенокисильних радикалів на відміну від інших активних каталізаторів синтезу бензаніліду ( $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{PCl}_5$ ) і є, як зазначено вище, відомим КА.

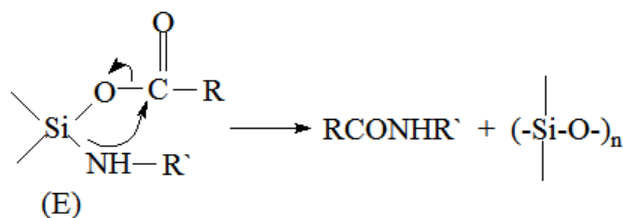
Багато сполук кремнію Si(IV) також є КА і виявляють відновлювальні властивості [38, 39]. Виходячи з цього, перевірили каталітичну активність ряду Si(IV) при взаємодії 3-О-2-НК з аніліном (реакція 1). Встановлено, що сполуки кремнію, взяті в кількості лише 2% мольн. від 3-О-2-НК, каталізують утворення аніліду 3-О-2-НК (табл., досл. 39–44) на рівні сполук Р(III).

Серед них можна відзначити  $\text{SiCl}_4$ , раніше використаний як КА для синтезу ряду амідів у піридині, що протікає за рівнянням [39]:

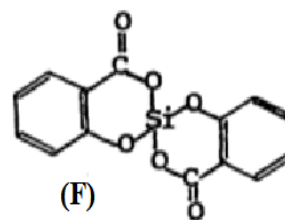


При цьому високий вихід амиду отримували зазвичай при використанні молярного надлишку тетрахлориду кремнію.

Вважають [39], що конденсація може проходити через проміжний комплекс (Е), який має ацилокси- та аміногрупи, приєднані до одного і того ж атома кремнію:



Цей висновок зроблено автором на основі експериментальних даних про те, що в порівнянних умовах за присутності  $\text{SiCl}_4$  реакція аніліну з параоксибензойною кислотою протікає на 50%, а з саліциловою кислотою взагалі не протікає. Вважається, що саліцилова кислота реагує з тетрахлоридом кремнію з утворенням міцного хелатного дисаліцилату кремнію (F), в якому не може відбуватися взаємодія



карбоксилатного та амінного лігандів за типом (Е), тоді як із пара-гідроксибензойною кислотою відповідна спіросполука не утворюється.

Враховуючи те, що 3-О-2-НК можна розглядати як аналог саліцилової кислоти, не зазначено інгібування її реакції з аніліном за присутності  $\text{SiCl}_4$ , кількість якого майже в 100 разів менша, ніж взято в роботі [39].

Судячи з наявності каталітичної активності у тетраетоксисилану (табл., досл. 42),

присутність хлору, приєднаного до Si, не є обов'язковою для успішного каталізу в реакції (1). Водночас відомо [40], що  $(\text{EtO})_4\text{Si}$  використовують у 200–250% мольн. надлишку для утворення амідів у киплячому толуолі. При цьому додатково доводиться відганяти з маси на колонці за зниженого тиску велику кількість етанолу, що виділився.

Спроба синтезувати анілід 3-О-2-НК за присутності сполук сірки (табл., досл. 46, 47) виявилася невдалою.

**ВИСНОВКИ.** Таким чином сполуки P(III) і Si(IV), у тому числі і відомі КА, можна успішно застосовувати в значно меншій кількості як катализатори синтезу анілідів ОНК реакцією останніх з аніліном у відносно м'яких умовах (146.5–147°C, орто-ксилон). Збільшенням часу ацилювання вдається досягти близького до 100%-ного виходу анілідів 3-О-2-НК, 1-О-2-НК, 2-О-1-НК і 1-О-4-НК.

Наявність каталітичної активності тільки у сполук P(III), здатних утворювати в масі фосфористу кислоту, на відміну від сполук P(V) не суперечить раніше припущенню для реакції заміщених бензойних кислот з аніліном, що каталізується  $\text{PCl}_3$ , механізму  $\text{P}=\text{O}$ -нуклеофільного каталізу.

Загалом застосування як катализаторів сполук P(III) і Si(IV) при отриманні анілідів оксибензойних і оксинафтойних кислот вдало доповнює ряд катализаторів на основі сполук Ti(IV), які використовували раніше при утворенні анілідів заміщених бензойних і нафтойних кислот (що не містять ароматично пов'язаної оксигрупи), дозволяючи створити універсальний метод їхнього синтезу.



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

#### CATALYSIS BY PHOSPHORUS AND SILICON COMPOUNDS IN THE SYNTHESIS OF OXYNAPHTHOIC ACID ANILIDES

**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*

Catalysis of the acylation of aniline with 3-hydroxy-2-naphthoic, 1-hydroxy-2-naphthoic, 2-hydroxy-1-naphthoic and 1-hydroxy-4-naphthoic acids by phosphorus P(III) and silicon Si(IV) compounds leads to the formation anilides of the corresponding hydroxy-naphthoic acids under mild conditions (*ortho*-xylene, 146.5–147 °C) in almost quantitative yield.

Among P(III) phosphorus trichloride and tribromide; phosphorous, 1-hydroxyethylidene-diphosphonic, pyrophosphorous and metaphosphorous acids; trimethyl-, dimethyl- and diethylphosphites; phosph(III)azan proved to be active catalysts; among Si(IV) – trichloro(methyl)silane, dichloro(ethyl)silane, dichloro(dimethyl)silane, tetrachlorosilane and tetraethoxysilane are active.

The catalysts were used in an amount of only 2% mole. from hydroxynaphthoic acid, which is 15–35 times less than the conventional use of the same compounds as condensing agents in the synthesis of carboxylic acid arylamides.

P(V) compounds, thionyl chloride, and sulfuryl chloride practically do not exhibit catalytic activity.

The presence of catalytic activity only in P(III) compounds, capable of forming phosphorous acid in the reaction mass, does not contradict to the previously proposed mechanism of P = O-nucleophilic catalysis for the reaction of substituted benzoic acids with aniline catalyzed by  $\text{PCl}_3$ .

In general, the use of P(III) and Si(IV) compounds as catalysts in the preparation of hydroxybenzoic and hydroxynaphthoic acid anilides successfully complements the range of catalysts, based on Ti(IV) compounds, previously used in the formation of substituted benzoic and naphthoic acid anilides (containing no aromatically bonded hydroxy group), allowing to create a universal method for their synthesis.

**Key words:** phosphorus trichloride, phosphorous acid, silicon tetrachloride, hydroxynaphthoic acids, hydroxynaphthoic acid anilides, aniline, catalysis.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Ворожцов Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М.: Госхимиздат, 1955.
2. Gonce T., Kos J., Zadrazilova I., Pesko M., Govenader R., Keltosova S., Chambel B., Pereira D., Kollar P., Imramovsky A., O'Mahony J., Coffey A., Cizek A., Kralova K., Jampilek J. Antibacterial and herbicidal activity of ring-substituted 2-hydroxynaphthalene-1-carbox-anilides // *Molecules*. 2013. **18**. P. 9397–9419.
3. Michalik M., Poliak P., Lukes V. B3LYP Study of 3-hydroxynaphthalene-2-carboxanilide *para*-derivatives // *Acta Chim. Slov.* 2018. **65**. P. 23–33.
4. Gonce T., Kos J., Pesko M., Dohanosova J., Oravec M., Liptaj T., Kralova K., Jampilek J. Halogenated 1-hydroxynaphthalene-2-carboxanilides affecting photosynthetic electron transport in photosystem II // *Molecules*. 2017. **22**, № 10. P.1709–1720.
5. Губен И. Методы органической химии. 3(2). Москва: ОНТИ – Главная редакция химической литературы, 1935.
6. CN104447392A (2016).
7. CN106316874A (2017).
8. CN1128134C (2003).
9. Штейнберг Л. Я. Каталітичний метод синтезу аніліду 3-окси-2-нафтоїної кислоти // *Укр. хім. журн.* 2022. **88**, № 10. С.77–89.
10. Sharma P.K., Mathur D., Malhotra S., Rana N., Singh B.K., Prasad A.K., Varma A.J., Shakil N.A., Ghosh B., Len C., Kuhad R.C., Jerome F., Parmar V.S. Triphenylphosphite-mediated «green» synthesis of novel carboxycoumarin amides // *Current Green Chemistry*. 2016. **3**, № 4. P. 366–373.
11. Штейнберг Л. Я. Каталіз сполуками тривалентного фосфору реакції заміщених бензойних кислот з аніліном // *Укр. хім. журн.* 2022. **88**, № 6. С.119–137.
12. Штейнберг Л. Я., Бойко В. Д., Кондратов С. А., Шейн С. М., Штейнберг Я. Б. Катализ соединениями фосфора реакции бензойной кислоты с анилином // *Журн. орган. хим.* 1992. **28**, № 5. С.1034–1038.
13. А.С. 477941(1975).
14. Штейнберг Л. Я., Диброва В. М., Шейн С. М. Катализ фосфористой кислотой в синтезе бензанилида // *Укр. хім. журн.* 2012. **78**, № 2. С.119–124.
15. Дональдсон Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда. М.: ГОНТИ ХЛ, 1953.

16. Кацарава Р. Д. Конденсирующие агенты поликонденсации // Успехи химии. 1989. 58, № 9. С. 1549–1574.
17. Luo Q.-L., Lv L., Li Y., Tan J.-P., Nan W., Hui Q. An Efficient protocol for the amidation of carboxylic acids promoted by trimethyl phosphite and iodine // *Eur. J. Org. Chem.* 2011. № 34. P. 6916–6922.
18. Wade Jr.L.G. Organic Chemistry. 6th ed., P. 1051, Pearson/Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, USA, 2005.
19. US Patent 3200150 (1965).
20. Savant M.M., Pansuriya A.M., Bhuva C.V., Kapuriya N.P., Naliapara Y.T. Etidronic acid: a new and efficient catalyst for the synthesis of novel 5-nitro-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones // *Catal. Lett.* 2009. 132, 1. P. 281–284.
21. Zhen Yang, Siwei Chen, Chenxi Zhang, You Dou, Qiuju Zhou, Yizhe Yan, Lin Tang. PPh<sub>3</sub>/selectfluor-mediated transformation of carboxylic acids into acid anhydrides and acyl fluorides and its application in amide and ester synthesis // *Eur. J. Organ. Chem.* 2019. 34. P. 5998–6002.
22. Корбридж Д. Фосфор: основы химии, биохимии, технологии. М.: Мир, 1982.
23. Nitta I., Watanabe T., Taguchi I. The Crystal structure of orthorhombic aniline hydrobromide // *Bulletin of chemical society of Japan.* 1961. 34, № 10. P.1405–1410.
24. <https://theses.gla.ac.uk/79430/1/13849308.pdf> A Study of phosphites. A Thesis presented to the University of Glasgow in part fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy.1962.
25. Ван Везер. Фосфор и его соединения. М.: ИНЛИТ, 1962.
26. Joullie M.M., Lassen K.M. Evolution of amide bond formation // *ARKIVOC.* 2010. № 8. P. 189–250.
27. Ghosh M.K., Mittal K.L. Polyimides: Fundamentals and Applications. New-York – Basel: Marcel Dekker, Inc.1996.
28. Valeur E., Bradley M. Amide bond formation: beyond the myth of coupling reagents // *Chem. Soc. Rev.* 2009. 38. P. 606–631.
29. Вапиров В. В. Реакционная способность гексахлорциклотрифосфазотриена в реакциях нуклеофильного замещения. Дисс. докт. хим. наук. Санкт-Петербург. 2000.
30. Pulle J.S. Synthesis of amides by activation of carboxylic acids using phosphonitrilic chloride // *Indo American Journal of Pharmaceutical Research.* 2020. 10, № 1. P. 599–604.
31. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М. – Л.: Химия, 1964.
32. Хадсон Р. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений. М.: Мир, 1967.
33. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988.
34. Савёлова В. А., Олейник Н. М. Механизмы действия органических катализаторов. Бифункциональный и внутримолекулярный катализ. Киев: Наукова думка, 1990.
35. Каслина Н. А., Криницкая Л. В., Кессених А. В., Балашова Т. М., Решетников Ю. П., Скалацкий Э. В. Исследование гидролиза диметилфосфита методом ЯМР-спектроскопии // *Химические реактивы и особочистые вещества. Научные труды. М.* 1989. № 51. С. 56–61.
36. Копылов В. А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. Л.: Химия, 1972.
37. US Patent 3253036 (1966).
38. Silicon compounds: silanes and silicones. A Survey of properties and chemistry. 3<sup>rd</sup> Edition. Edited by Arkles B. and Larson G.L. 2013. Copyright by Gelest, Inc., Morrisville, PA. P.1–608. <[https://www.researchgate.net/publication/273439829\\_Silicon\\_Compounds\\_Silanes\\_Silicones](https://www.researchgate.net/publication/273439829_Silicon_Compounds_Silanes_Silicones)>
39. Wong L.T. L. Part 1. Silicon tetrachloride as a coupling reagent for amide bond formation. A thesis submitted in conformity with the re-

- quire-ments for the degree of Doctor of Philosophy. McGill University. 1971.  
<https://escholarship.Mc gill.ca › downloads>
40. Braddock D.C., Lickiss P. D., Rowley B.C, Pugh D., Purnomo T., Santhakumar G., Fussel S.J. Tetramethyl orthosilicate (TMOS) as a reagent for direct amidation of carboxylic acids // *Org. Lett.* 2018. **20**. P. 950–953.
- ### REFERENCES
1. Vorozhtsov N.N. *Fundamentals of the synthesis of intermediates and dyes.* (M.: Goshimizdat, 1955) [in Russian].
  2. Gonec T., Kos J., Zadrazilova I., Pesko M., Govenender R., Keltosova S., Chambel B., Pereira D., Kollar P., Imramovsky A., O'Mahony J., Coffey A., Cizek A., Kralova K., Jampilek J. Antibacterial and herbicidal activity of ring-substituted 2-hydroxynaphthalene-1-carboxanilides. *Molecules.* 2013. **18**: 9397.
  3. Michalik M., Poliak P., Lukes V. B3LYP Study of 3-hydroxynaphthalene-2-carboxanilide *para*-derivatives. *Acta Chim. Slov.* 2018. **65**: 23.
  4. Gonec T., Kos J., Pesko M., Dohanosova J., Oravec M., Liptaj T., Kralova K., Jampilek J. Halogenated 1-hydroxynaphthalene-2-carboxanilides affecting photosynthetic electron transport in photosystem II. *Molecules.* 2017. **22**(10): 1709.
  5. Guben I. *Methods of organic chemistry.* Moscow: ONTI-Main edition of chemical literature, 1935. **3**(2) [in Russian].
  6. CN104447392A (2016).
  7. CN106316874A (2017).
  8. CN1128134C (2003).
  9. Shteinberg L.Ya. Catalytic method for the synthesis of 3-hydroxy-2-naphthoic acid anilide. *Ukr. khim. zhurn.* 2022. **88**(10): 77.
  10. Sharma P.K., Mathur D., Malhotra S., Rana N., Singh B.K., Prasad A.K., Varma A.J., Shakil N.A., Ghosh B., Len C., Kuhad R.C., Jerome F., Parmar V.S. Triphenyl phosphite-mediated «green» synthesis of novel carboxycoumarin amides. *Current Green Chemistry.* 2016. **3**(4): 366.
  11. 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.
  12. 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.
  13. C.A. 477941(1975).
  14. Shteinberg L.Ya., Dibrova V.M., Shein S.M. Phosphorous acid catalysis in the synthesis of benzanilide. *Ukr. khim. zhurn.* 2012. **78**(2): 119.
  15. Donaldson N. *Chemistry and technology of compounds of the naphthalene series.* Moscow: GONTI HL, 1963 [in Russian].
  16. Katsarava R.D. Condensing agents in polycondensation. *Uspechi khimii.* 1989. **58**(9): 1549.
  17. Luo Q.-L., Lv L., Li Y., Tan J.-P., Nan W., Hui Q. An Efficient protocol for the amidation of carboxylic acids promoted by trimethylphosphite and iodine. *Eur. J. Org. Chem.* 2011. **34**: 6916.
  18. Wade Jr.L.G. *Organic Chemistry.* 6th ed., P. 1051, Pearson/Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, USA, 2005.
  19. US Patent 3200150 (1965).
  20. Savant M.M., Pansuriya A.M., Bhuva C.V., Kapuriya N.P., Naliapara Y.T. Etidronic acid: a new and efficient catalyst for the synthesis of novel 5-nitro-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones. *Catal. Lett.* 2009. **132**(1): 281.
  21. Zhen Yang, Siwei Chen, Chenxi Zhang, You Dou, Qiuju Zhou, Yizhe Yan, Lin Tang. PPh<sub>3</sub>/selectfluor-mediated transformation of carboxylic acids into acid anhydrides and acyl fluorides and its application in amide and ester synthesis. *Eur. J. Organ. Chem.* 2019. **2019**(34): 5998.
  22. Corbridge D. *Phosphorus: Fundamentals of Chemistry, Biochemistry, Technology.* M.: Mir, 1982 [in Russian].
  23. Nitta I., Watanabe T., Taguchi I. The Crystal

- structure of orthorhombic aniline hydrobromide. *Bulletin of chemical society of Japan*. 1961. **34**(10): 1405.
24. <https://theses.gla.ac.uk/79430/1/13849308.pdf>  
A Study of phosphites. A Thesis presented to the University of Glasgow in part fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy. 1962.
25. Van Vesper. *Phosphorus and its compounds*. M.: INLIT, 1962 [in Russian].
26. Joullie M.M., Lassen K.M. Evolution of amide bond formation *ARKIVOC*. 2010. (8): 189.
27. Ghosh M.K., Mittal K.L. *Polyimides: Fundamentals and Applications*. New-York – Basel: Marcel Dekker, Inc. 1996.
28. Valeur E., Bradley M. Amide bond formation: beyond the myth of coupling reagents. *Chem. Soc. Rev.* 2009. **38**: 606.
29. Vapirov V.V. Reactivity of hexachlorocyclo-triphosphazotriene in nucleophilic substitution reactions. *Diss. doct. chem. sciences*. St. Petersburg. 2000.
30. Pulle J.S. Synthesis of amides by activation of carboxylic acids using phosphonitrilic chloride. *Indo American Journal of Pharmaceutical Research*. 2020. **10**(1): 599.
31. Albert A., Sergeant E. *Ionization constants for acids and bases*. M. – L.: Khimiya, 1964 [in Russian].
32. Hudson R. *Structure and mechanism of reactions of organophosphorus compounds*. M.: Mir, 1967 [in Russian].
33. Dyatlova N.M., Temkina V.Ya., Popov K.I. *Metal complexons and complexonates*. M: Khimiya, 1988 [in Russian].
34. Savelova V.A., Oleinik N.M. *Mechanisms of action of organic catalysts. Bifunctional and intramolecular catalysis*. Kyiv: Naukova Dumka, 1990 [in Russian].
35. Kaslina N.A., Krinitskaya L.V., Kessenikh A.V., Balashova T.M., Reshetnikov Yu.P., Skalatsky E.V. Investigation of the hydrolysis of dimethyl phosphite by NMR spectroscopy. *Chemical reagents and extra pure substances. Scientific works*. M. 1989. (51): 56.
36. Kopylov V.A. *Technology of extraction phosphoric acid*. L.: Khimiya, 1972 [in Russian].
37. US Patent 3253036 (1966).
38. Silicon compounds: silanes and silicones. *A Survey of properties and chemistry*. 3<sup>rd</sup> Edition. Edited by Arkles B. and Larson G.L. 2013. Copyright by Gelest, Inc., Morrisville, PA.1608. <[https://www.researchgate.net/publication/273439829\\_Silicon\\_Compounds\\_Silanes\\_Silicones](https://www.researchgate.net/publication/273439829_Silicon_Compounds_Silanes_Silicones)>
39. Wong L.T. L. Part 1. Silicon tetrachloride as a coupling reagent for amide bond formation. A thesis submitted in conformity with the requirements for the degree of Doctor of Philosophy. McGill University. 1971. <https://escholarship.mcgill.ca/downloads>
40. Braddock D.C., Lickiss P. D., Rowley B.C., Pugh D., Purnomo T., Santhakumar G., Fussell S.J. Tetramethyl orthosilicate (TMOS) as a reagent for direct amidation of carboxylic acids. *Org. Lett.* 2018. **20**: 950.

Стаття надійшла 09. 02. 2023.