

СИНТЕЗ АНІЛІДУ 3-ОКСИ-2-НАФТОЙНОЇ КИСЛОТИ, ЩО КАТАЛІЗУЄТЬСЯ СПОЛУКАМИ ФОСФОРУ (III), В РІЗНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

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

Каталіз сполуками фосфору Р(III) (трихлористий фосфор і фосфориста кислота) при ацилюванні аніліну 3-окси-2-нафтойною кислотою в різних середовищах (толуол, октан, хлорбензол, *пара*-ксилол, *орто*-ксилол, *орто*-хлортолуол, мезитілен, *н*.-декан, псевдокумол, *орто*-дихлорбензол, суміші *орто*-ксилолу з нітробензолом) при кипінні та інтенсивному відгоні води призводить до отримання аніліду 3-окси-2-нафтойної кислоти. Наявність у складі розчинника ДМФА інгібує каталіз.

Зі збільшенням температури реакції в інтервалі від 111 (толуол) до 170 °С (псевдокумол) спостерігаємо монотонне зростання початкової швидкості утворення цільового продукту. При цьому залежність логарифму швидкості від температури підпорядковується рівнянню Арреніуса, а енергія активації E_a становить 66.2 кДж/моль. Із цієї залежності випадають більш висококиплячі *н*.-декан (175 °С) та *орто*-дихлорбензол (180 °С), у яких початкова швидкість утворення аніліду 3-окси-2-нафтойної кислоти, порівняно з такою для псевдокумолу (170 °С), знижується. Останнє може бути пов'язане з розкладанням або окисленням каталізатора за такої високої температури з переходом Р(III) в Р(V), що не має каталітичної активності.

Взаємодія аніліну з 3-окси-2-нафтойною кислотою протікає як низка послідовних і паралельних реакцій, в яких, крім аніліду 3-окси-2-нафтойної кислоти, утворюються як домішки 3-аніліно-2-нафтойна кислота та її анілід.

Найбільш прийнятними розчинниками є *орто*-ксилол та *орто*-хлортолуол із температурами кипіння 146 і 156 °С, в яких досягнуто вихід цільового продукту до 98%. Нижче 146 °С реакція протікає з відносно низькою швидкістю, вище 156 °С – кількість домішок істотно зростає, переважно симбатно зростає температура реакції, а максимальний вихід аніліду 3-окси-2-нафтойної кислоти знижується. Це вимагає додаткового очищення цільового продукту, значно ускладнюючи технологічний процес.

Додавання 10–20% об'ємних нітробензолу до *орто*-ксилолу призводить до підвищення виходу аніліду 3-окси-2-нафтойної кислоти в 1.25–1.42 рази в інтервалі температур 146–148 °С при підвищенні полярності розчинника (ϵ), відповідно, від 2.3 до 7.64. Це може бути пов'язано зі збільшенням кількості мономерів каталізатора і/або 3-окси-2-нафтойної кислоти та аніліну в масі і швидкості відділення води.

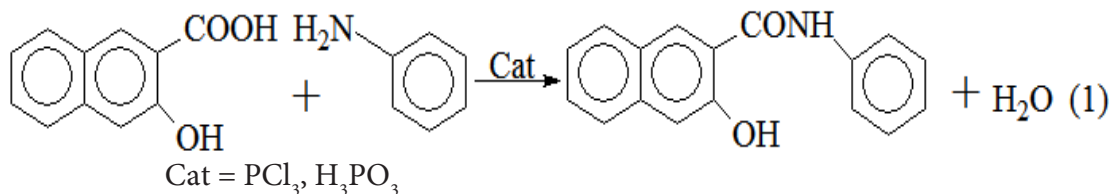
Ключові слова: трихлористий фосфор, фосфориста кислота, 3-окси-2-нафтойна кислота, анілід 3-окси-2-нафтойної кислоти, анілін, розчинники, каталіз.

ВСТУП. Ариламід 3-окси-2-нафтойної кислоти (ОНК) широко використовують в азоїдному фарбуванні, у виробництві органічних пігментів [1], як медичні препарати [2] і пестициди [3, 4].

Раніше розроблено новий метод синтезу аніліду ОНК її реакцією з аніліном в

орто-ксилолі у присутності каталітичних кількостей (2% мольн. від ОНК) сполук тривалентного фосфору P(III) та кремнію Si(IV) [5, 6].

Мета цієї роботи – вивчення каталізу P (III) у реакції ОНК з аніліном у різних середовищах.



ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Анілін, ОНК, *орто*-ксилол, трихлористий фосфор, фосфористу кислоту, толуол, хлорбензол, *орто*-хлортолуол, *н*-декан, ДМФА, *пара*-ксилол, нітробензол (НБ), мезитілен, октан, псевдокумол, *орто*-дихлорбензол очищували і використовували як у роботах [6, 7].

Отримання аніліду ОНК. Реакцію проводили в колбі, з мішалкою з регульованим числом оборотів, термометром у масі, з насадкою Діна – Старка діаметром 3 см у розширеній частині, заповненою розчинником (толуол, октан, *орто*-ксилол, *пара*-ксилол, мезитілен, *н*-декан або псевдокумол); зворотним холодильником, який приєднували до вакуумної лінії.

У колбу завантажували 15.57 г (180.0 ммоль) аніліну, 30.08 г (160.0 ммоль) ОНК, 200 см³ розчинника, включали слабкий вакуум (для унеможливлення втрат розчинника через ущільнення мішалки), мішалку, нагрівали масу до 45–55 °С до повного розчинення ОНК, додавали 3.2 ммоль каталізатора (PCl₃ застосовували у вигляді 20%-ного розчину в розчиннику), швидко нагрівали масу до кипіння, відзначаючи її

рівень у колбі (за ним відстежували відсутність втрат розчинника через ущільнення), витримували певний час, інтенсивно відганяючи азеотроп вода – розчинник для зсуву рівноваги у бік продуктів реакції.

При використанні як розчинника *орто*-хлортолуолу хлорбензолу або *орто*-дихлорбензолу, що мають щільність більше ніж у води, виключали зі схеми насадку Діна – Старка, зворотний холодильник замінювали на прямий, постійно відганяючи через нього азеотроп вода – розчинник у приймач, приєднаний до вакуумної лінії, і додаючи нову порцію розчинника в колбу через краплинну скляну лійку. Також надходили під час роботи з сумішами *орто*-ксилолу з НБ та ДМФА. При цьому в колбу постійно підливали *орто*-ксилол.

Потім масу охолоджували до 30–40 °С, відганяли під вакуумом розчинник і анілін, що не прореагував, промивали осад 100 см³ розчину соляної кислоти, 200 см³ води, 200 см³ содового розчину, 100 см³ води, відфільтровували. Осад на фільтрі промивали 100 см³ етилового спирту, сушили залишок за 120 °С, зважували отриманий анілід 3-окси-2-нафтойної кислоти. Спиртовий

фільтрат випаровували насухо, сушили за 100 °С, зважували отриманий анілід 3-аніліно-2-нафтоїної кислоти.

З об'єднаного водно-содового фільтрату дрібним підкисленням соляною кислотою виділяли: до рН=6.5–7.0 – 3-аніліно-2-нафтоїну кислоту; до рН=1.0 – ОНК, що не прореагувала, промивали їх водою, сушили за 105–110 °С і зважували. Точність вимірів становила $\pm 1.0\%$ абсол.

Ідентифікацію отриманих продуктів контролювали методами тонкошарової хроматографії (ТШХ), ІЧ- та ПМР-спектроскопії, елементним аналізом, по т. пл., порівнюючи з літературними даними.

Синтез речовин-свідків для ТШХ (2-аніліно-3-нафтоїна кислота, анілід 2-аніліно-3-нафтоїної кислоти, фенафтакридон) виробляли з ОНК за методиками, описаними в [8, 9].

Кінетичні вимірювання проводили у приладі, зазначеному вище, але без застосування мішалки та вакуумування колби. Завантаження складали 1.56 г (18.0 ммоль) аніліну, 3.01 г (16.0 ммоль) ОНК, 20 см³ розчинника, 0.026 г (0.32 ммоль) Н₃РО₃. Після закінчення амідування масову частку ОНК та її аніліду визначали за методиками потенціометричного неводного титрування, описаними у роботах [5, 10].

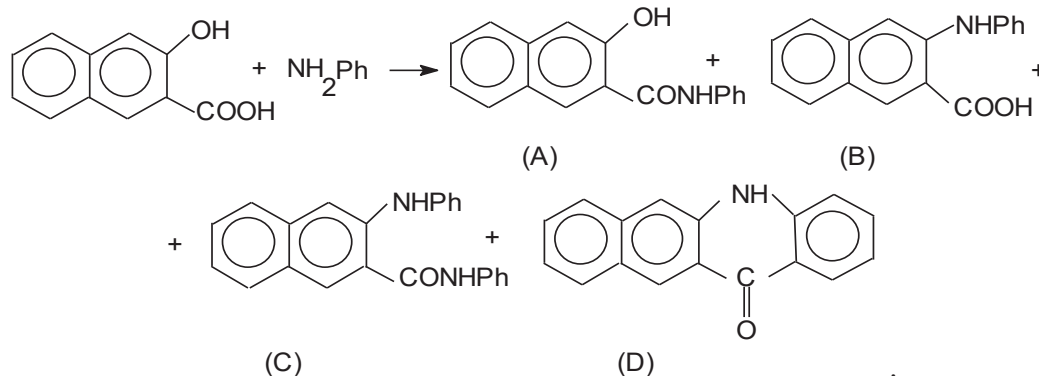
Спектри ЯМР¹Н реєстрували на спектрометрі Varian MR-400 (400 МГц) у дейте-

рованому ДМСО або CDCl₃ за 25°С, як внутрішній стандарт застосовували тетраметилсилан. ІЧ-спектри записували на приладі Specord UR-75 у таблетках KBr. Т. пл. визначали на приладі «Кофлер НМК».

Аналіз реакційних сумішей окремих виділених продуктів 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).

Для досліджень обрали низку розчинників, які переважно використовують у синтезі ариламідів ОНК за присутності конденсуючих агентів (толуол, хлорбензол, *орто*-хлортолуол, *орто*-дихлорбензол, НБ та інші [3, 4, 11–13]); при цьому реагуючі речовини застосовували у відносно великих, «промислових» концентраціях.

Зазначено, що до складу аніліду ОНК можуть входити ОНК, що не прореагувала, смоли [11]. Відомо [14], що при синтезі ариламідів ОНК у цільових продуктах є низка домішок. Крім аніліду ОНК (А) це можуть бути 2-аніліно-3-нафтоїна кислота (В), анілід 2-аніліно-3-нафтоїної кислоти (С), фенафтакридон (D):



Ідентифікувати індивідуальні домішки у чистому вигляді важко. Як правило, їх виділяють у вигляді окремих фракцій та ідентифікують методами ТШХ, за т. пл. та визначенням вмісту азоту [14].

Враховуючи це, попередньо було синтезовано **A**, продукти, **B**, **C** і **D**. Після перекристалізації з етанолу вони мали характерні т. пл., % азоту, ТШХ. Надалі їх застосовували при аналізі реакційних мас після проведення реакції (1) (продукт, т. пл., °C, літературне джерело): **A**, 246–248, [15]; **B**, 235–237, [8]; **C**, 157 [8]; **D**, 304–305, [16].

Реакція (1) протікає в індивідуальних розчинниках та їхніх сумішах, наприклад, *орто*-ксилол – НБ (табл.1, оп. 12, 13), що відрізняються – у табл.1 полярністю, температурою кипіння і розчинюючою здатністю до **A**. Ефективними каталізаторами є H_3PO_3 і PCl_3 .

Водночас суміш *орто*-ксилолу з ДМФА мало підходить для отримання **A** (табл.1,

оп. 14, 15) з урахуванням його низького виходу та відносно великої кількості домішок.

У роботі [19] щодо взаємодії аніліну (2 ммол) із бензойною кислотою (3 ммол) за присутності триметилфосфіту (3 ммол) показано, що синтез бензаніліду успішно проходить у різних середовищах за винятком ДМФА. Автори причину такого інгібування бачать у протіканні реакції Вільсмейєра (як за взаємодії ДМФА з трихлористим фосфором), що призводить до утворення неактивних при амідуванні продуктів, які містять фосфор (автори в подальшому припускають вивчити ці продукти). Не виключено, що подібним чином ДМФА інгібує каталітичний синтез **A**.

До температури 146 °C при проведенні амідування в толуолі, октані, хлорбензолі, *пара*-ксилолі, *орто*-ксилолі (табл. оп.1–10) **A** є єдиним продуктом реакції. Крім нього виділено тільки ОНК, що не прореагувала, з т. пл. 219–221 °C (221–223 °C [20]).

Таблиця 1

Каталітичне ацилювання аніліну ОНК у різних середовищах

Table 1.

Catalytic acylation of aniline by ONA in different environments.

№ оп.	Умови реакції ^в				Продукти реакції			
	Розчинник	t, °C	τ , ч	ϵ^d , T °C	A, %	ОНК, %	B, %	C, %
1	толуол	111	10	2.19,	27	72	0	0
2	толуол		10	110 °C	31	68	0	0
			40		98	0	0	0
3	октан	127	5	1.82,	25	74	0	0
4	октан		5	110 °C	33	65	0	0
			25		98 ^г	0	0	0
5	хлорбензол	133	5	4.14,	30	69	0	0
6	хлорбензол		5	132 °C	35	64	0	0
			25		98 ^г	0	0	0

Таблиця 1
Table 1.

№ оп.	Умови реакції ^а				Продукти реакції			
	Розчинник	t, °C	τ, ч	ε ^б , T °C	A, %	ОНК, %	B, %	C, %
7	<i>пара</i> -ксилол	140	5	2.1,	38	61	0	0
8	<i>пара</i> -ксилол		5	130 °C	46.5	52	0	0
9	<i>орто</i> -ксилол	146	20		98 ^г	1.0	0	0
10	<i>орто</i> -ксилол		5		46	53	0	0
11	<i>орто</i> -ксилол ^а		5		60	38	0	0
12	<i>орто</i> -ксилол : НБ 9:1	147	12	2.3, 130 °C	98 ^г	1	0	0
13	<i>орто</i> -ксилол : НБ 4:1	148	5		45	46	3	4
14	<i>орто</i> -ксилол : ДМФА 9:1	145	5	4.97, 130 °C	75	21	1	1
15	<i>орто</i> -ксилол : ДМФА 4 : 1	146	3	7.64, 130 °C	50	44.5	2	1.5
16	<i>орто</i> -хлортолуол	156	5		95	2	1	1
17	<i>орто</i> -хлортолуол ^а		5	4.37, 130 °C	12	78.5	4	3.5
18	<i>орто</i> -хлортолуол	146	5	6.44, 130 °C	6	75	7	10
19	<i>орто</i> -хлортолуол		5		86	11	0.5	0.5
20	<i>орто</i> -хлортолуол ^а	156	5	4.05, 85 °C	85	6	3	5
21	<i>орто</i> -хлортолуол		3		56.3	37.7	0.4	0.4
22	<i>орто</i> -хлортолуол	165	7		95.3 ^г	1.7	0.4	0.7
23	мезитілен		3		90	3	3	3
24	мезитілен	165	2	2.28, 25 °C	53	41	2	2
25	мезитілен		4		90 ^г	1.5	3	4
26	псевдокумол	170	1		43	48	3	4
27	псевдокумол		1	2.42, 25 °C	56.3	34.7	3	4
28	<i>н</i> .-декан	175	2		87 ^г	1	3	8
29	<i>н</i> .-декан		5	1.81, 150 °C	71	2.2	5	20.8
30	<i>н</i> .-декан	180	1.25		33	60	3.5	1.5
31	<i>орто</i> -дихлорбензол		5		83 ^г	0.3	0.5	15.2
32	<i>орто</i> -дихлорбензол	180	4	9.93, 25 °C	75	3.0	1.3	6.7
33	<i>орто</i> -дихлорбензол		1.5		55	41	1.0	1.0
34	<i>орто</i> -дихлорбензол		3		96 ^г	0	0	3

Примітки. ^аРеакцію проводили без перемішування. ^бДані за значеннями діелектричної проникності ε за певної температури (T) взяті з [17]; для бінарних сумішей *орто*-ксилолу з НБ та ДМФА є пороховано як адитивну величину, виходячи з об'ємних часток кожного компонента [18], зазначених у табл. ^вОп.1, 3, 5, 7, 9, 11, 16, 17, 19, 21, 23, 25 – Cat = PCl₃; оп. 2, 4, 6, 8, 10, 12–15, 18, 20, 22, 24, 26 – Cat = H₃PO₃. ^гМаксимально досягнуто вихід А.

При ацилюванні аніліну ОНК при більш високій температурі (табл.1, оп.11-13, 16-24) крім **A** з реакційної маси виділені **B** і **C**, ідентифіковані по ТШХ, т. пл. та елементному аналізу на азот (продукт, т. пл., % N): **B**, 222-235, 4.8-5.2; **C**, 142-154, 8.1-8.28. Продукт **D**, згідно ТШХ, у масі не виявлено.

Можна відзначити високу якість синтезованого **A** при проведенні реакції в розчинниках від толуолу до *орто*-хлортолуолу (табл. оп.1-10, 16): отримано світло-бежевий, майже білий цільовий продукт з т. пл. 248-250 °С, без додаткового промивання спиртом, і в ньому фактично не виявлено домішки.

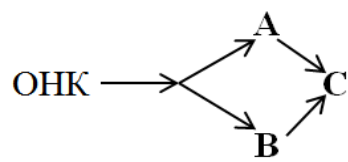
За відсутності перемішування продукти **B** і **C** виходять навіть в *орто*-ксилолі, а в *орто*-хлортолуолі їхня кількість збільшується (табл.1, оп.11, 17). Якість **A** при цьому є гіршою. Спочатку продукт виходить жовтий із т. пл. = 243-245 °С. При цьому високої якості можна досягти лише його промиванням етанолом.

На прикладі реакції (1) в *орто*-ксилолі встановлено, що перемішування впливає не тільки на якість **A**, а й на його вихід. За дуже високої швидкості обертання мішалки (понад 40 об/хв) спостерігаємо інтенсивне закипання реакційної маси. При цьому відбувається «захливання» насадки Діна – Старка, вода не встигає виділятися в ній з азеотропу *орто*-ксилол – вода, і утворення **A** припиняється. Тому надалі всі досліді проводили за швидкості обертання мішалки не більше 30 об/хв, візуально спостерігаючи за рівномірністю відділення води в насадці Діна – Старка. Окремими дослідями показано, що за виходом **A** можна стежити як за виділенням його з реакційної маси, так і за накопиченням води в насадці.

У більшості розчинників після ступеня перетворення понад 40-50% спостерігаємо випадання в осад **A**, який без перемішування осідає щільним шаром на дно і на стінки колби. Оскільки температура теплоносія в лазні становила, наприклад, при проведенні реакції в *орто*-ксилолі, 159 °С, то не виключено, що при цьому інтенсивно протікають побічні реакції утворення **B** і **C** у пристінному шарі реакційної маси, що має вищу температуру, ніж 146 °С.

Реакція по оксигрупі нафталінового кільця відома, наприклад, при араминуванні 2-нафтолу аніліном у синтезі 2-(*N*-феніл) нафтиламіну [21], де як каталізатор виступають різні сполуки три- і п'ятивалентного фосфору.

Вочевидь, за взаємодії ОНК з аніліном є можливим перебіг низки послідовних і паралельних реакцій, як некаталітичних, так і таких, що каталізуються PCl_3 і H_3PO_3 :



Це питання потребує окремого вивчення. Для оцінки впливу температури у процесі (1) досліджували кінетику. Зазначимо, що остання досить складна для вивчення: різний вплив перемішування, інтенсивність відгону води [10], випадання осаду **A**, перебіг послідовних та паралельних реакцій, можливі втрати розчинника через ущільнення мішалки, «старіння» каталізаторів у часі [6]. Тому для оцінки початкової швидкості отримання **A** використовували такі прийоми та припущення:

1. Кінетику вивчали для реакції (1) за присутності H_3PO_3 , оскільки з прикладу

ацилювання аніліну бензойною кислотою за присутності PCl_3 [22] показано початкове швидке утворення бензаніліду через стадію отримання бензоїлхлориду, швидкість якого значно вища за швидкість каталітичного амідування.

2. Окремі кінетичні досліді проводили з меншими завантаженнями за відносно малий час протікання реакції, унеможливаючи випадання осаду, перемішування та можливі втрати розчинника через ущільнення мішалки.

3. Фосфористу кислоту використовували не більше одного тижня, домагаючись сталості її каталітичної активності, не допускаючи «старіння», як у роботі [6].

4. Оскільки полярність розчинників відрізняється мало, то їх вважали одним розчинником за різних температур, як для вивчених нами раніше реакцій бензойної кислоти з аніліном і паранітробензойної кислоти з паранітроаніліном, що каталізуються полібутоксититанатами (РВТ) [7, 23].

5. На прикладі реакції (1), проведеної в низці розчинників, показано (рис.1), що кінетичні криві проходять через початок координат, як і для раніше вивченого ацилювання аніліну бензойною кислотою за присутності H_3PO_3 рис.1 [24], і прямолінійні до ступеня перетворення 50–60%.

6. Як видно з табл.1, для всіх розчинників за відносно невеликого часу протікання реакції кількість продуктів **В** і **С** є малою (наприклад, при взаємодії 5 г **А** з 2 г аніліну за присутності 2% мольн. PCl_3 в *орто*-ксилолі протягом 6 год. без перемішування утворюється **С** із виходом лише 1.8%). Вважаємо умовно, що при цьому утворюється лише **А**.

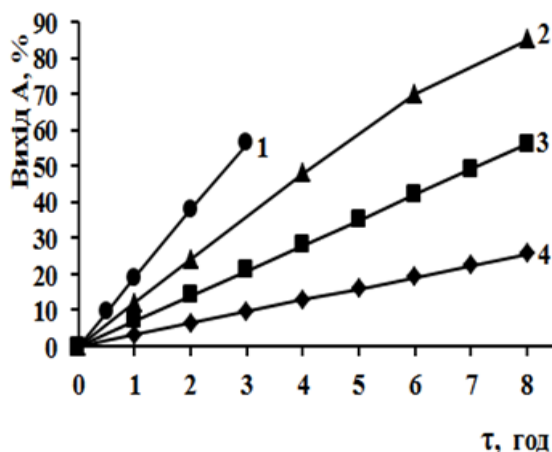


Рис. 1. Залежність виходу **А** від часу τ , год. Cat – H_3PO_3 , розчинник: 1 – *орто*-хлортолуол; 2 – *орто*-ксилол; 3 – хлорбензол; 4 – толуол

Fig. 1. Dependence of yield **A** on time τ , h. Cat – H_3PO_3 , solvent: 1 – *ortho*-chlorotoluene; 2 – *ortho*-xylene; 3 – chlorobenzene; 4 – toluene.

Оскільки початкова ділянка кінетичної кривої є прямолінійною, то значення початкових швидкостей накопичення **А** в різних середовищах розраховували як середні W_0 (моль·л⁻¹·год⁻¹) за формулою [25]:

$$W_0 = (c_0 \cdot a) / (100 \cdot \tau),$$

де c_0 – початкова концентрація ОНК (моль·л⁻¹),

a – вихід **А** (%),

τ – час реакції (год).

На рис. 2 (крива **Е**) представлено залежність логарифму W_0 як відносної величини від зворотної температури (відносні початкові швидкості розраховували відносно початкової швидкості реакції серед рис. 2 киплячого толуолу за даними табл.1).

Як видно з рис. 2, крива **Е**, залежність $\ln W_{\text{відн.}}$ від величини зворотної температури є лінійною в інтервалі температур 110–170°C (точки 3–10), підпорядковується

рівнянню Арреніуса [25] та її добре описано регресійним рівнянням (коефіцієнт кореляції 0.96) $\ln W_{\text{відн.}} = 20.573 - 7.962 \cdot (1/T_{\text{кип.}})$.

Виходячи з нього, у табл. 2 наведено E_a (пораховано енергію активації) для синтезу А за присутності H_3PO_3 .

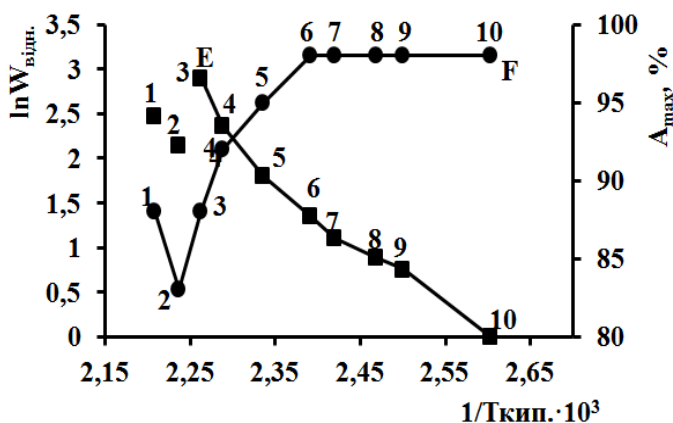


Рис. 2. Залежність логарифму відносної початкової швидкості отримання А ($\ln W_{\text{відн.}}$, крива Е) та максимального виходу А (A_{max} , крива F) від величини зворотної температури $1/T_{\text{кип.}} \cdot 10^3$. Розчинник: 1 – орто-дихлорбензол; 2 – н.-декан; 3 – псевдокумол; 4 – мезитілен; 5 – орто-хлортолуол; 6 – орто-ксилол; 7 – пара-ксилол; 8 – хлорбензол; 9 – октан; 10 – толуол

Fig. 2. Dependence of the logarithm of the relative initial rate of obtaining A ($\ln W_{\text{rel.}}$, curve E) and the maximum yield of A (A_{max} , curve F) on the value of the return temperature $1/T_{\text{boil.}} \cdot 10^3$. Solvent: 1 – ortho-dichlorobenzene; 2 – n.-decane; 3 – pseudo-cumene; 4 – mesitylene; 5 – ortho-chlorotoluene; 6 – ortho-xylene; 7 – para-xylene; 8 – chlorobenzene; 9 – octane; 10 – toluene.

Таблиця 2

Значення енергії активації E_a у синтезі аніліду ОНК та бензаніліду

Table 2.

The value of activation energy E_a in the synthesis of ONA anilide and benzanilide.

Реакція утворення аріламідів	Cat	E_a , кДж/моль	Література
ОНК+анілін	H_3PO_3	66.2	
Бензойна кислота+анілін	PBT	55	[7]
	–	83	[26]

Для порівняння там само показано значення E_a для синтезу бензаніліду у некаталітичній реакції та у вивченому нами раніше при каталізі PBT.

Як видно з табл. 2, значення E_a у досліджуваній реакції вище, ніж для синтезу бензаніліду, що каталізується PBT, але нижче, ніж для некаталітичної реакції бен-

зойної кислоти з аніліном.

З отриманої прямолінійної залежності (рис. 2, крива Е) випадають точки № 1, 2 для синтезу А в н.-декані та орто-дихлорбензолі. Відомо [27], що за підвищених температур у повітряній атмосфері може протікати розкладання фосфористої кислоти:



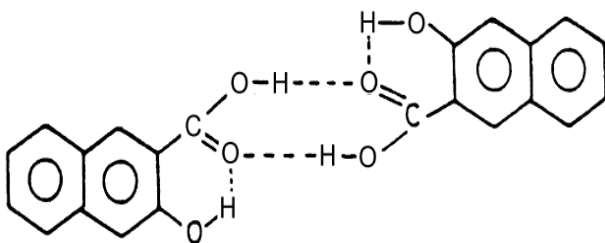
або її пряме окиснення до фосфорної кислоти, тоді як остання не каталізує утворення **A** у досліджуваній реакції (1) [6].

У роботі [28] нами виявлено окиснення киснем повітря більш основних, ніж анілін, заміщених анілінів у киплячому *орто*-ксилолі під час проведення їхнього ацилювання бензойною кислотою. У киплячих за 175 і 180 °С *н*-декані та *орто*-дихлорбензолі не виключено окиснення самого аніліну. Відомо [29], що при цьому продуктами його перетворень можуть бути сполуки, що містять нітро-, азокси-, нітрозогрупи, здатні окислювати P(III) до P(V) [30].

Прямолінійність залежностей на рис.1 до ступеня перетворення 50–60% формально свідчить про нульовий порядок перебігу реакції за реагентами [31]. Висока початкова концентрація ОНК (0.8 мол/л) та аніліну (0.9 мол/л) може призводити до того, що в реакційній масі останні існують переважно у вигляді різних гомо- і гетероасоціатів.

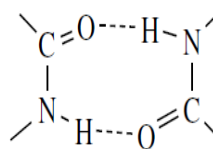
Для аніліну, розчиненого в неполярних розчинниках, відомі три-, тетрамери та гомоасоціати вищого порядку при концентрації на рівні 1.0 і більше мол/л, у тому числі і структури, до складу яких входить вода [32].

ОНК у малополярному толуолі знаходиться переважно у вигляді димера вже за концентрації 10^{-5} мол/л [33]:



За більш високих концентрацій, наприклад, бензойна кислота та інші карбонові кислоти, утворюють тримери, тетрамери і навіть зворотні міцели, які також здатні приєднувати молекули води [34].

Відома асоціація анілідів різних карбонових кислот з утворенням ланок, що мають пов'язані карбонільні та NH-групи [32]:



ОНК, аналогічно іншим карбоновим кислотам, здатна утворювати з аніліном іонні пари, Н-комплекси [35].

Загалом, у такій складній системі гомо- та гетероасоціатів не виключено мінімальну постійну концентрацію мономерів ОНК та аніліну, які взаємодіють із каталізатором, що й призводить до утворення аніліду ОНК.

Причому вода в таких асоціатах може міцно утримуватися в масі і її видалення лімітує швидкість утворення кінцевого продукту.

Подібні закономірності виявлено при взаємодії бензойної кислоти з бензиламіном, що каталізується похідними борної кислоти та протікає у толуолі або фторбензолі, що містять вологу [36]. Вивчення кінетики утворення *N*-бензиламіду бензойної кислоти показало нульовий порядок цієї реакції протягом 20 і більше годин, що можна пояснити лімітуючим впливом видалення води з киплячої маси на швидкість реакції.

Цікаво відзначити, що додавання 10–20% об'ємних НБ до *орто*-ксилолу призводить до підвищення виходу **A** в 1.25–1.42 рази в інтервалі температур 146–148 °С при підвищенні полярності розчинника (ϵ), відповідно, від 2.3 до 7.64 (табл.1, оп.10, 12, 13).

У більш полярній системі (табл.1, оп. 13) краще розчиняється **A**, менше утворюється різних асоціатів, може швидше відокремлюватися вода і протікати реакція (1).

Зростання W_0 за вищої полярності розчинника можна пов'язати з процесами асоціації/дисоціації каталізатора за наявності активності тільки його мономера. Відомо про вплив подібної дисоціації на каталіз фосфоровмісними кислотами та іншими сполуками фосфору в синтезі ариламідів карбонових кислот реакціями ароматичних амінів із галогенангідрідами та ангідридами карбонових кислот [37, 38], де відмічено каталітичну активність тільки у фосфоровмісних мономерів, але не у їхніх димерів.

Із практичного погляду цікавим є досягнення максимально можливого виходу $A_{\max}$. Для оцінки його змін, виходячи з даних табл. 1, побудовано залежність $A_{\max}$ від температури реакції (рис. 2, крива F).

Як видно з цієї кривої, вище 156° С температуру реакційної маси піднімати нецільно, оскільки при цьому, поряд зі збільшенням W_0 , спостерігаємо утворення у дедалі більшій кількості побічних продуктів **B** і **C**, що призводить загалом до зниження виходу **A** та погіршення його якості.

ВИСНОВКИ. Таким чином, анілід ОНК успішно утворюється за присутності каталізаторів (трихлористого фосфору та фосфористої кислоти) у різних малополярних середовищах. Найбільш прийнятними розчинниками є *орто*-ксілол та *орто*-хлортолуол з температурами кипіння 146 та 156 °С. Нижче 146 °С реакція протікає з відносно низькою швидкістю, вище 156 °С поряд з анілідом ОНК утворюється багато домішок. Це вимагає додаткового очищення цільового продукту, значно ускладнюючи технологічний процес.



Автор статті 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).

SYNTHESIS OF 3-HYDROXY-2-NAPHTHOIC ACID ANILIDE CATALYZED BY PHOSPHORUS (III) COMPOUNDS IN VARIOUS MEDIA

L. Ya. Shteinberg

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

Catalysis with phosphorus P(III) compounds (phosphorus trichloride and phosphorous acid) in the acylation of aniline with 3-hydroxy-2-naphthoic acid in various media (toluene, octane, chlorobenzene, *para*-xylene, *ortho*-xylene, *ortho*-chlorotoluene, mesitylene, pseudocumene, *n*-decan, *ortho*-dichlorobenzene, mixtures of *ortho*-xylene with nitrobenzene) upon boiling and vigorous distillation of water leads to the formation of 3-hydroxy-2-naphthoic acid anilide. With an increase in the reaction temperature in the range from 111 (toluene) to 170 °C (pseudocumene), a monotonous increase in the initial rate of formation of the target product is observed. In this case, the temperature dependence of the logarithm of the velocity obeys the

Arrhenius equation, and the activation energy E_a is 66.2 kJ/mol.

Higher-boiling *n*.-decane (175 °C) and *ortho*-dichlorobenzene (180 °C) fall out of this dependence, in which the initial rate of formation of anilide 3-hydroxy-2-naphthoic acid, compared with that for pseudocumene (170 °C), decreases. The latter may be due to the decomposition or oxidation of the catalyst at such a high temperature with the transition of P(III) to P(V), which does not have catalytic activity.

The interaction of aniline with 3-hydroxyl-2-naphthoic acid proceeds as a series of sequential and parallel reactions in which, in addition to 3-hydroxyl-2-naphthoic acid anilide, 3-aniline-2-naphthoic acid and its anilide are formed as impurities.

The most acceptable solvents are *ortho*-xylene and *ortho*-chlorotoluene with boiling points of 146 and 156°C, in which the yield of the target product is up to 98%. Below 146 °C the reaction proceeds at a relatively low rate; above 156°C the amount of impurities increases significantly, mainly in parallel with an increase in the reaction temperature, and the maximum yield of 3-hydroxyl-2-naphthoic acid anilide decreases. This requires its additional purification, significantly complicating the technological process.

The addition of 10–20% by volume of nitrobenzene to *ortho*-xylene leads to an increase in the yield of 3-oxy-2-naphthoic acid anilide by 1.25–1.42 times in the temperature range of 146–148°C with increasing solvent polarity (ϵ), respectively, from 2.3 to 7.64. This may be due to an increase in the quantity of the monomers of the catalyst and/or 3-oxy-2-naphthoic acid and aniline in reaction mass and the speed of water separation.

Keywords: phosphorus trichloride, phosphorous acid, 3-hydroxyl-2-naphthoic acid, 3-hydroxyl-2-naphthoic acid anilide, aniline, solvents, catalysis.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ворожцов Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М.: Госхимиздат, 1955.
2. Gonec T., Kos J., Zadrazilova I., Pesko M., Govender 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**. P. 9397–9419.
3. Kos J., Zadrazilova I., Pesko M., Keltosova S., Tengler J., Gonec T., Bobal P., Kauerovala 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. Gonec T., Zadrazilova I., Nevin E., Kauerovala T., Pesko M., Kos J., Oravec M., Kollar P., Coffey A., O'Mahony J., Cizek A., Kralova K., Jampilek J. Synthesis and biological evaluation of *N*-alkoxyphenoxyphenyl-3-hydroxynaphthalene-2-carboxanilides // *Molecules*, 2015. **20**. P. 9767–9787.
5. Штейнберг Л. Я. Каталітичний метод синтезу аніліду 3-окси-2-нафтоїної кислоти // *Укр. хім. журн.*, 2022. **88**. № 10. С. 77–89.
6. Штейнберг Л. Я. Каталіз сполуками фосфору і кремнію у синтезі анілідів оксинафтоїних кислот // *Укр. хім. журн.*, 2023. **89**. № 1. С. 46–59.
7. Штейнберг Л. Я., Кондратов С. А., Шейн С. М. Влияние растворителей в катализируемой реакции анилина с бензойной кислотой // *Журн. орган. химии*, 2003. **39**. № 7. С. 1033–1036.

8. Schopff M. Ueber die einwirkung von anilin auf die bei 216° schmelzende β -naphtholcarbon-säure // Berichte, 1892. **25**. S.2740-2745.
9. Law S.-J., Jiang Q., Fischer W., Unger J.T., Krodel E.K. Long emission wavelength chemiluminescent compounds and their use in test assays. Patent US 5702887(1997).
10. Штейнберг Л. Я. Каталіз сполуками тривалентного фосфору реакції заміщених бензойних кислот з аніліном // Укр. хім. журн., 2022. **88**. № 6. С. 119–137.
11. Weiss R.H., Wintringham A.C. Preparation of arylides of aromatic ortho-hydroxy carboxylic acids. Patent US2410397A (1943).
12. Liu Weibin, Yan Qinhua, Wang Huaquan, Xiong Jianping, Zhou Zhiyang, He Hongping, Yang Chunhua, Hu Changming. Process for preparing Naphthol AS products. Patent China CN1251834A (2000).
13. Huang Changliang, Gao Dongyun, Zhang Junting. Method for preparing azoic coupling component AS-D. Patent China CN 106316874A (2017).
14. Гусева Г. М. Масс-спектрометрическое исследование строения продуктов побочных реакций, протекающих при синтезе 2-нафтола, 3-гидрокси-2-нафтойной кислоты и ее ариламидов. Автореферат дисс. канд. хим. наук. Москва, 1983.
15. Liu Weibin, Yan Qinhua, Wang Huaquan, Xiong Jianping, Zhou Zhiyang, He Hongping, Yang Chunhua, Hu Changming. Process for preparing Naphthol AS products. Patent China. CN 1128134C (2003).
16. Allen C.F.H. Six-membered heterocyclic nitrogen compounds with four condensed rings. New-York: Interscience publishers Inc.; London: Interscience publishers Ltd., 1951.
17. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Туж Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во стандартов, 1972. AD-A278956. Table of dielectric constants of pure liquids. United States Department of Commerce National Bureau of standards, 1994.
- Ахадов Я. Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М.: Химия, 1989.
18. Фиалков Ю. Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990.
19. 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.
20. Дональдсон Н. Химия и технология соединенный нафталинового ряда. М.: ГОНТИ ХЛ, 1963.
21. Кондратьев В. Б., Голиков А. Г., Казаков П. В., Костикова Н. А., Климов Д. И., Антонова М. М. Способ получения N-фенил-2-нафтиламина. Патент РФ 2676692 (2018).
22. Штейнберг Л. Я., Шейн С. М. Треххлористый фосфор – катализатор и конденсирующий агент в синтезе бензанилида // Укр. хим. журн., 2012. **78**. № 10. С. 120–126.
23. Штейнберг Л. Я., Шейн С. М., Диброва В. М. Новый метод синтеза 4,4'-динитробензанилида // Укр. хим. журн., 2011. **77**. № 4. С. 4–8.
24. Штейнберг Л. Я., Диброва В. М., Шейн С. М. Каталіз фосфористой кислотой в синтезе бензанилида // Укр. хим. журн., 2012. **78**. № 2. С. 119–124.
25. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. Уч. пособие для вузов. М.: Химия, 1985.
26. Маслош В. З., Часнык О. Ф., Кудюков Ю. П., Игнаткина Т. Р. // Изв. вузов. Хим. и хим. технология, 1983. **26**. № 7. С. 794–798.
27. <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.
28. Штейнберг Л. Я. Влияние заместителей на

скорость реакции замещенных анилинов с бензойной кислотой, катализируемой полибутокситанатами // Укр. хим. журн., 2020. **86**. № 1. С. 3–23.

29. Общая органическая химия / Под ред. Бартона Д. и Оллиса У.Д. Т. 3. М.: Химия, 1982.
30. Хадсон Р. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений. М.: Мир, 1967.
31. Романовский Б. В. Основы химической кинетики. М.: Экзамен, 2006.
32. Patai Series: The Chemistry of Functional Groups. The chemistry of Anilines. Part 1. / Edited by Zvi Rappoport. Jerusalem. Wiley Interscience: The Hebrew University, 2007.
33. Mishra H., Joshi H.C., Tripathi H.B., Maheshwary S., Sathyamurth N., Panda M., Chandrasekhar J. Photoinduced proton transfer in 3-hydroxy-2-naphthoic acid // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001. **139**. P. 23–36.
34. Leo A., Hansch C., Elkins D. Partition coefficients and their uses // Chemical Reviews., 1971. **71**. № 6. P. 525–616.
35. Литвиненко Л. М., Олейник Н. М. Органические катализаторы и гомогенный катализ. К.: Наукова думка, 1981.
36. Arnold K., Batsanov A.S., Davies B., Whiting A. Synthesis, evaluation and application of novel bifunctional *N,N*-diisopropylbenzylamine-boronic acid catalysts for direct amide formation between carboxylic acids and amines // Green Chem., 2008. **10**. № 1. P. 124–134.
37. 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.
38. Литвиненко Л. М., Тицкий Г. Д., Степко О. П. Бифункциональный катализ фосфиновыми кислотами в реакциях бензоил-

лфторида с первичными ариламинами // Реакц. способн. орган. соед., 1973. **10**. № 4. С. 1061–1069.

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., Govender 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. Kos J., Zadrazilova I., Pesko M., Keltosova S., Tengler J., Gonec T., Bobal P., Kaueroval 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**: 7977.
4. Gonec T., Zadrazilova I., Nevin E., Kaueroval T., Pesko M., Kos J., Oravec M., Kollar P., Coffey A., O'Mahony J., Cizek A., Kralova K., Jampilek J. Synthesis and biological evaluation of *N*-alkoxyphenyl-3-hydroxynaphthalene-2-carboxanilides. *Molecules*. 2015. **20**: 9767.
5. Shteinberg L.Ya. Catalytic method for the synthesis of 3-hydroxy-2-naphthoic acid anilide. *Ukr. khim. zhurn*. 2022. **88**(10): 77.
6. Shteinberg L.Ya. Catalysis by compounds of phosphorus and silicon in the synthesis of anilides of oxynaphthoic acids. *Ukr. khim. zhurn*. 2023. **89**(1): 46.
7. Shteinberg L.Ya., Kondratov S.A., Shein S.M. Influence of solvents in the catalyzed reaction of aniline with benzoic acid. *Zhurn. organ. khimii*. 2003. **39**(7): 1033.
8. Schopff M. Ueber die einwirkung von anilin auf die bei 216° schmelzende β -naphtholcarbonsäure. *Berichte*. 1892. 25. S.2740-2745.

9. Law S.-J., Jiang Q., Fischer W., Unger J.T., Krodell E.K. Long emission wavelength chemiluminescent compounds and their use in test assays. *Patent US 5702887*(1997).
10. 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.
11. Weiss R.H., Wintringham A.C. Preparation of arylides of aromatic ortho-hydroxy carboxylic acids. *Patent US2410397A* (1943).
12. Liu Weibin, Yan Qinhua, Wang Huaquan, Xiong Jianping, Zhou Zhiyang, He Hongping, Yang Chunhua, Hu Changming. Process for preparing Naphthol AS products. *Patent China CN1251834A* (2000).
13. Huang Changliang, Gao Dongyun, Zhang Junting. Method for preparing azoic coupling component AS-D. *Patent China CN 106316874A* (2017).
14. Guseva G.M. Mass-spectrometric study of the structure of products of side reactions occurring during the synthesis of 2-naphthol, 3-hydroxy-2-naphthoic acid and its arylamides. *Abstract of diss. cand. chem. sciences.* Moscow. 1983.
15. Liu Weibin, Yan Qinhua, Wang Huaquan, Xiong Jianping, Zhou Zhiyang, He Hongping, Yang Chunhua, Hu Changming. Process for preparing Naphthol AS products. *Patent China. CN 1128134C* (2003).
16. Allen C.F.H. *Six-membered heterocyclic nitrogen compounds with four condensed rings.* New-York: Interscience publishers Inc.; London: Interscience publishers Ltd. 1951. [in English].
17. Weisberger A., Proskauer E., Riddick J., Tuzh E. *Organic solvents. Physical properties and cleaning methods.* Moscow: Publishing house of standards. 1972. [in Russian]. AD-A278956. *Table of dielectric constants of pure liquids.* (United States Department of Commerce National Bureau of standards, 1994). [in English].
- Akhadov Ya.Yu. *Dielectric properties of pure liquids.* Moscow: Chemistry, 1989. [in Russian].
18. Fialkov Yu.Ya. *Solvent as a means of controlling a chemical process.* L.: Chemistry. 1990. [in Russian].
19. Luo Q.-L., Lv L., Li Y., Tan J.-P., Nan W., Hui Q. An Efficient protocol for the amidation off carboxylic acids promoted by trimethyl phosphite and iodine. *Eur. J. Org. Chem.* 2011. **34**: 6916.
20. Donaldson N. *Chemistry and technology of compounds of the naphthalene series.* Moscow: GONTI HL. 1963. [in Russian].
21. Kondratiev V.B., Golikov A.G., Kazakov P. V., Kostikova N.A., Klimov D.I., Antonova M.M. Process for the production of N-phenyl-2-naphthylamine. *Patent RU 2676692* (2018). [in Russian].
22. Shteinberg L.Ya., Shein S.M. Phosphorus trichloride – catalyst and condensing agent in the synthesis of benzanilide. *Ukr. khim. zhurn.* 2012. **78** (10): 120.
23. Shteinberg L.Ya., Shein S.M., Dibrova V.M. A new method for the synthesis of 4,4'-dinitro-benzanilide. *Ukr. khim. zhurn.* 2011. **77**(4): 4.
24. Shteinberg L.Ya., Dibrova V.M., Shein S.M. Phosphorous acid catalysis in the synthesis of benzanilide. *Ukr. khim. zhurn.* 2012. **78**(2): 119.
25. Panchenkov G.M., Lebedev V.P. *Chemical kinetics and catalysis. Uch. allowance for univesities.* Moscow: Chemistry, 1985. [in Russian].
26. Maslosh V.Z., Chasnyk O.F., Kudryukov Yu.P., Ignatkina T.R. *Izv. vuzov. Chem. and chem. technology.* 1983. **26**(7): 794.
27. <https://theses.gla.ac.uk/79430/1/13849308.pdf> A Srudy of phosphites. A Thesis presented to the University of Glasgow in part fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy.1962.
28. 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.

29. *General Organic Chemistry*. Ed. Barton D. and Ollis W.D.V.3. Moscow: Chemistry, 1982. [in Russian].
30. Hudson R. *Structure and mechanism of reactions of organophosphorus compounds*. Moscow: Mir, 1967. [in Russian].
31. Romanovskiy B.V. *Fundamentals of chemical kinetics*. Moscow: Examine. 2006. [in Russian].
32. *Patai Series: The Chemistry of Functional Groups. The chemistry of Anilines*. Part 1. / Edited by Zvi Rappoport. Jerusalem. Wiley Interscience: The Hebrew University, 2007.
33. Mishra H., Joshi H.C., Tripathi H.B., Maheshwary S., Sathyamurth N., Panda M., Chandrasekhar J. Photoinduced proton transfer in 3-hydroxy-2-naphthoic acid. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2001. **139**: 23.
34. Leo A., Hansch C., Elkins D. Partition coefficients and their uses. *Chemical Reviews*. 1971. **71**(6): 525.
35. Litvinenko L. M., Oleinik N. M. *Organic catalysts and homogeneous catalysis*. Kyiv: Naukova Dumka. 1981. [in Russian].
36. Arnold K., Batsanov A.S., Davies B., Whiting A. Synthesis, evaluation and application of novel bifunctional *N,N*-diisopropylbenzylamineboronic acid catalysts for direct amide formation between carboxylic acids and amines. *Green Chem.* 2008. **10**(1): 124.
37. Titsky G.D., Stepko O.P., Litvinenko L.M. Bifunctional 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.
38. Litvinenko L.M., Titsky G.D., Stepko O.P. Bifunctional catalysis by phosphinic acids in the reactions of benzoyl fluoride with primary arylamines. *Reakts. sposobn. organ. soyed.* 1973. **10**(4): 1061.

Стаття надійшла 12.03.2023.