

КАТАЛІЗ СПОЛУКАМИ ФОСФОРУ (III) У СИНТЕЗІ АРИЛАМІДІВ 3-ОКСИ-2-НАФТОЙНОЇ КИСЛОТИ

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

Ариламід 3-окси-2-нафтойної кислоти широко використовують у синтезі барвників і пігментів, як пестициди, медичні препарати. Тому розроблення нових методів їхнього синтезу є актуальним завданням.

Встановлено, що каталіз трихлористим фосфором та/або фосфористою кислотою (2% мольн.) у киплячих *орто*-кислоті або *орто*-хлортолуолі ацилювання ариламідів 3-окси-2-нафтойною кислотою призводить до отримання відповідних ариламідів із високим, практично з кількісним виходом. У реакцію в повітряній атмосфері успішно вступають заміщені аніліну, що містять електронодонорні та електроноакцепторні замісники в *орто*-, *мета*- і *пара*-положеннях. Каталітична взаємодія 1-нафтиламіну та 5-амінобензімідазолону з 3-окси-2-нафтойною кислотою дозволяє отримати з високим виходом, відповідно, 1-нафтиламід 3-окси-2-нафтойної кислоти та 5-(2'-гідрокси-3'-нафтоїламід)-2-бензімідазолон тільки в атмосфері азоту.

По виходу ариламідів 3-окси-2-нафтойної кислоти за певний час в *орто*-кислоті в реакції, що каталізується фосфористою кислотою, на напівкількісному рівні пораховано середні початкові швидкості амідування і побудовано в логарифмічних координатах їхню залежність від pK_a відповідних ариламідів згідно з рівнянням Бренстеда. Графік являє собою ламану криву з двома максимумами і мінімумом, при цьому найбільшу реакційну здатність мають ариламіни, що містять електроноакцепторні замісники (4-Br; 3-F; 3-Br; 3-Cl), а найменшу – найбільш сильноосновний 4-анізидин і слабоосновний 3-нітроанілін.

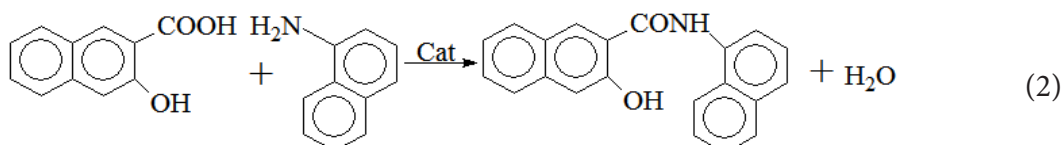
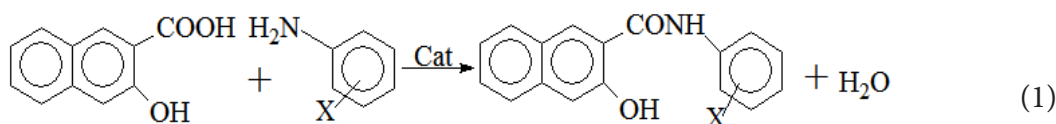
На підставі цих даних, а також результатів раніше проведеної в порівняльних умовах взаємодії заміщених анілінів із бензойною кислотою, що каталізується полібутоксититанатами; та заміщених бензойних кислот і 3-окси-2-нафтойної кислоти з аніліном, що каталізується трихлористим фосфором та фосфористою кислотою; запропоновано механізм амідування. Він включає утворення в перші хвилини реакції *in situ* фосфіту ариламіну, здатного виступати в ролі P=O-кисеньнуклеофільного каталізатора, що утворює при взаємодії з 3-окси-2-нафтойною кислотою відповідний фосфіт, який надалі атакує вільна молекула ариламіну з отриманням ариламід 3-окси-2-нафтойної кислоти. На швидкість реакції, крім основності ариламіну на стадії нуклеофільної атаки, можуть впливати його окислення як такого і утвореного ним фосфіту киснем повітря, непродуктивне зв'язування ариламіну в сіль або H-комплекс із 3-окси-2-нафтойною кислотою, участь кінцевого цільового продукту в амідо-імідному перегрупуванні з подальшим інгібуванням каталізу імідною формою, що утворюється.

Ключові слова: трихлористий фосфор, фосфориста кислота, 3-окси-2-нафтойна кислота, ариламід 3-окси-2-нафтойної кислоти, ариламіни, *орто*-кислот, каталіз.

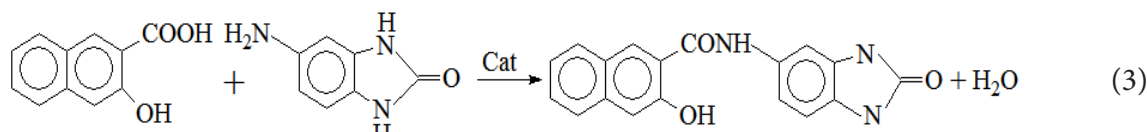
ВСТУП. Ариламід 3-окси-2-нафтоїної кислоти (ОНК) широко використовують у синтезі барвників і пігментів [1], як пестициди [2], медичні препарати [3]. Раніше було розроблено новий метод синтезу аніліду ОНК реакцією аніліну з ОНК за присутності каталітичних кількостей, 2% мольн. від ОНК (далі будемо зазначати просто %) сполук тривалентного фосфору [4]; підібрано розчинники – киплячі *орто*-ксилол (146 °C) та *орто*-хлортолуол (156 °C),

що дозволяють отримати цільовий продукт за відсутності побічних сполук (2-аніліно-3-нафтоїна кислота та анілід 2-аніліно-3-нафтоїної кислоти), що утворюються за більш високих температур [5].

Мета цієї роботи – вивчити каталіз сполуками фосфору (Cat) реакції ОНК із заміщеними анілінами (АнХ), розробити універсальний метод отримання заміщених анілідів ОНК:



X=H, 2-CH₃, 3-CH₃, 4-CH₃, 2-OCH₃, 3-OCH₃, 4-OCH₃, 4-OCH₂CH₃, 3-Br, 4-Br, 2-Cl, 3-Cl, 4-Cl, 3-F, 3-NO₂, 2,3-C₄H₄; 2,4-(OCH₃)₂-5-Cl; 2-OCH₃-5-CH₃; 2,5-(OCH₃)₂.



Cat = PCl₃, H₃PO₃.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Анілін, ОНК, *орто*-ксилол, *орто*-хлортолуол, трихлористий фосфор і фосфористу кислоту очищували і використовували як у роботах [4, 5]. АнХ (X= 2-CH₃, 3-CH₃, 4-CH₃, 4-OCH₂CH₃, 2-OCH₃, 3-OCH₃, 4-OCH₃, 3-Br, 4-Br, 2-Cl, 3-Cl, 4-Cl, 3-F, 3-NO₂, 2,3-C₄H₄; 2,4-(OCH₃)₂-5-Cl; 2-OCH₃-5-CH₃; 2,5-(OCH₃)₂), 5-амінобензімідазолон (5-АБІА) виробництва компаній Merck, Sigma Aldrich, Alfa Aesar та Starshine Chemical Ltd. Co. очищували, використо-

ували та аналізували як у роботах [6–8]. 5-АБІА додатково дворазово перекристалізовували з етанолу.

Отримання ариламідів ОНК. Реакцію проводили у колбі об'ємом 500 см³, із магнітною мішалкою, термометром у масі, з насадкою Діна – Старка діаметром 3 см у розширеній частині, заповненою *орто*-ксилолом, зворотним холодильником.

У колбу завантажували 234.0 ммоль АнХ, 44.0 г (234.0 ммоль) ОНК, 200 см³ розчинника (*орто*-ксилолу), включали

мішалку, нагрівали масу до 45–55°C до повного розчинення ОНК, додавали 4.68 ммоль PCl_3 (застосовували у вигляді розчину в *орто*-ксилолі або в *орто*-хлортолуолі) або фосфористої кислоти, швидко нагрівали масу до кипіння, витримували певний час, інтенсивно відганяючи азеотроп вода – розчинник для зсуву рівноваги у бік продуктів реакції.

Реакцію ОНК із 5-АБІА і 1-нафтиламіном ($\text{X} = 2,3\text{-C}_4\text{H}_4$) проводили у струмені азоту, подаючи його в колбу над поверхнею розчинника.

При використанні в ролі розчинника *орто*-хлортолуолу, що має більшу щільність, ніж у води, виключали зі схеми насадку Діна – Старка, зворотний холодильник замінювали на прямий, постійно відганяючи через нього азеотроп вода – *орто*-хлортолуол у приймач і додаючи нову порцію розчинника в колбу через краплинну скляну лійку.

Потім масу охолоджували до 30–40 °C, відганяли під вакуумом розчинник і AnX , що не прореагував, промивали осад 100 cm^3 розчину соляної кислоти, 200 cm^3 води, фільтрували, додавали 100 cm^3 води, содовий розчин до $\text{pH}=10$, відганяли залишки аміну з водяним паром. Осад відфільтровували та сушили за 110–120°C, важили отриманий ариламід ОНК. Із содового фільтрату підкисленням соляною кислотою до $\text{pH}=1$ виділяли ОНК, що не прореагувала.

Точність вимірів становила $\pm 1.5\%$ абсол.

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

Сpektри ЯМР¹H реєстрували на спект-

рометрі Varian MR-400 (400 МГц) у дейтерованому DMSO або CDCl_3 за 25 °C, як внутрішній стандарт застосовували тетраметилсилан. ІЧ-спектри записували на приладі Specord UR-75 у таблетках KBr. Т. пл. визначали на приладі ІА 9100.

Аналіз реакційних сумішей і 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 : *n*-гексан = 1 : 3 (об'ємні співвідношення).

Досліджено можливість синтезу ариламідів ОНК (рівняння 1–3). Реакцію проводили при кип'ятінні в *орто*-ксилолі та *орто*-хлортолуолі, що, як показано на прикладі взаємодії аніліну з ОНК, дозволяє уникнути накопичення домішок [5]. ОНК і AnX брали у високих концентраціях, щоб оцінити перебіг реакцій (1–3) у загальноприйнятих промислових умовах [9, 10]

Встановлено, що за присутності лише 2% PCl_3 або H_3PO_3 утворюються відповідні ариламіді ОНК (табл.).

Як видно з табл., в реакцію (1) вступають AnX , що містять електронодонорні та електроноакцепторні замісники в *орто*-, *мета*- і *пара*-положеннях.

Судячи з кількості ОНК, що не прореагувала, в реакційній масі фактично знаходяться тільки ариламіді ОНК, які виділені кількісно, а їхню будову, крім т. пл., підтверджено даними ЯМР¹H- і ІЧ-спектрів, елементним аналізом.

Таблиця

Ацилювання ариламінів (AnX) 3-окси-2-нафтойною кислотою (ОНК) в *орто*-кси-
лолі за 147–148°C

Table

Acylation of arylamines (AnX) by 3-hydroxy-2-naphthoic acid (ONA) in *ortho*-xylene at
147–148°C.

№ оп		Умови реакції			Кінцевий ариламід ОНК		
№	AnX, X=	Cat	Час, год	Вихід, %	Т. пл., °C	Т. пл., °C літ. дані	Література
1	H	PCl ₃	12	97.0	248–250	245–246	[2]
2	H	H ₃ PO ₃	5	60.0			
3 ^a	H	H ₃ PO ₃	6	96.0			
4	2-CH ₃	PCl ₃	12	97.0	196–198	195–196	[2]
5	2-CH ₃	H ₃ PO ₃	5	64.7			
6 ^a	2-CH ₃	H ₃ PO ₃	10	97.0			
7	3-CH ₃	PCl ₃	12	97.0	206–208	207–208	[2]
8	3-CH ₃	H ₃ PO ₃	5	59.3			
9 ^a	3-CH ₃	H ₃ PO ₃	6	96.0			
10	4-CH ₃	PCl ₃	12	96.0	229–230	228–230	[8]
11	4-CH ₃	H ₃ PO ₃	5	55.9			
12	4-CH ₃	H ₃ PO ₃	10	95.0			
13	2-OCH ₃	PCl ₃	10	96.0	166–168	165–166	[4]
14	2-OCH ₃	H ₃ PO ₃	5	67.3			
15 ^a	2-OCH ₃	H ₃ PO ₃	7	97.0			
16	3-OCH ₃	PCl ₃	10	94.0	194–195	194–195	[2]
17	3-OCH ₃	H ₃ PO ₃	5	60.0			
18 ^a	3-OCH ₃	H ₃ PO ₃	6	97.0			
19	4-OCH ₃	PCl ₃	10	87.0	234–235	235–236	[2]
20	4-OCH ₃	H ₃ PO ₃	5	46.6			
21	4-OCH ₃	H ₃ PO ₃	10	90.0			
22	2,5-(OCH ₃) ₂	H ₃ PO ₃	5	56.0	181–182	180–181	[1]
23	2,5-(OCH ₃) ₂	H ₃ PO ₃	10	90.0			
24	4-OCH ₂ CH ₃	PCl ₃	10	89.0	221–223	221–224	[3]
25	4-OCH ₂ CH ₃	H ₃ PO ₃	5	51.2			
26	4-OCH ₂ CH ₃	H ₃ PO ₃	10	92.0			

Таблиця
Table

№ оп		Умови реакції		Кінцевий ариламід ОНК			
№	АнХ, Х=	Cat	Час, год	Вихід, %	Т. пл., °С	Т. пл., °С літ. дані	Література
27	2-OCH ₃ -5-CH ₃	H ₃ PO ₃	5	60.0	179–180	178–179	[11]
28	2-OCH ₃ -5-CH ₃	H ₃ PO ₃	10	96.0			
29	2,4-(OCH ₃) ₂ -5-Cl	H ₃ PO ₃	5	44.0	197–198	193–194	[1]
30	2,4-(OCH ₃) ₂ -5-Cl	H ₃ PO ₃	10	88.0			
31 ^a	2,4-(OCH ₃) ₂ -5-Cl	H ₃ PO ₃	7	96.0			
32	3-Br	PCl ₃	7	97.0	250–252	251–252	[2]
33	3-Br	H ₃ PO ₃	3	57.0			
34	3-Br	H ₃ PO ₃	5	95.0			
35 ^a	3-Br	H ₃ PO ₃	3	95.0			
36	4-Br	H ₃ PO ₃	5	79.1	252–253	253–254	[2]
37	4-Br	H ₃ PO ₃	8	97.0			
38	2-Cl	H ₃ PO ₃	5	70.5	225–227	226–227	[2]
39	2-Cl	H ₃ PO ₃	8	96.0			
40	3-Cl	H ₃ PO ₃	5	80.9	259–260	257–258	[2]
41	3-Cl	H ₃ PO ₃	7	97.0			
42	4-Cl	H ₃ PO ₃	5	53.5	263–265	263–264	[3]
43	4-Cl	H ₃ PO ₃	10	92.0			
44	3-F	H ₃ PO ₃	3	54.5	248–249	248–249	[2]
45	3-F	H ₃ PO ₃	6	96.0			
46	2,3-C ₄ H ₄ ^b	H ₃ PO ₃	5	70.5	223–224	223	[1]
47	2,3-C ₄ H ₄ ^b	H ₃ PO ₃	8	96.0			
48	3-NO ₂	H ₃ PO ₃	5	46.0	250–251	250–251	[2]
49	3-NO ₂	H ₃ PO ₃	10	90.0			
50	5-АБІА ^b	H ₃ PO ₃	12	92.0 ^c	394–398	396–400	[9]

Примітки.

^a Оп.3, 6, 9, 15, 18, 31, 35 – розчинник – *орто*-хлортолуол; т. кипіння реакційної маси = 157–158°С.^b Мольне співвідношення ОНК : 5-АБІА = 1.1 : 1.0. Вихід порахований на взятий у недоліку 5-АБІА.^c Реакцію проводили в струмені азоту.

Ефективними каталізаторами виявилися як H_3PO_3 , так і PCl_3 . При використанні останнього, як і у вивченій раніше реакції ОНК з аніліном [4], відмічено утворення відразу ж після додавання каталізатора в масу та її нагрівання до кипіння невеликої кількості осаду, який частково виганяли в насадку Діна – Старка та зворотний холодильник. Такі осади було виділено та ідентифіковано у кількох дослідах (табл., оп. 4, 10, 13, 19). Судячи з т. пл. після сушіння, всі осади є хлоргідратами відповідних АНХ (Х, т. пл., °С, літературне джерело): 2- CH_3 , 215–217, [12]; 4- CH_3 , 242–245, [13]; 4- OCH_3 , 216–219, [14]; 2- OCH_3 , 225–227, [15].

Візуально можна відзначити, що фосфориста кислота тільки з часом розчиняється в реакційній масі, утворюючи, мабуть, спочатку, як і з аніліном [16], малорозчинні в орто-ксілолі фосфіти АНХ.

Відзначено невелике потемніння реакційної маси під час проведення реакції (1) з більш основними АНХ. Причому у багатьох випадках вихід ариламідів ОНК близький до кількісного, а т. пл. мають досить високі значення, незважаючи на проведення ацилювання у повітряній атмосфері.

У струмі азоту с ОНК також реагують 1-нафтиламін (табл., оп. 46, 47; $\text{X}=2,3\text{-C}_4\text{H}_4$) і 5-АБІА (табл., оп. 50) з утворенням, відповідно, 1-нафтиламіду ОНК (реакція 2) та 5-(2'-гідрокси-3'-нафтоїламід)-2-бензімідазолону (5-ГНБІА, реакція 3). При проведенні реакцій (2, 3) у повітряній атмосфері 1-нафтиламід ОНК фактично не утворюється, а 5-ГНБІА виходить із низьким виходом, поганої якості та утворенням великої кількості смол.

Раніше показано [16], що в реакції (1, $\text{X}=\text{H}$) можна отримати фактично кількіс-

ний вихід аніліду ОНК, використовуючи лише 2–4% H_3PO_3 або PCl_3 як каталізаторів. Як видно з табл., такого виходу можна досягти також для багатьох амінів. Це істотно відрізняється від інших варіантів оптимізації синтезу ариламідів ОНК, що добре видно, наприклад, для отримання 5-ГНБІА (реакція 3) за присутності PCl_3 .

В [10] зазначено, що тільки використання не менше 47% мольн. PCl_3 (від 5-АБІА) при взаємодії 120% ОНК зі 100% 5-АБІА дозволяє досягти виходу цільового продукту 94%. У [9] високий вихід (понад 90%) і якість 5-ГНБІА при наведенні реакції (3) в N-метилпірролідоні (NMP) забезпечує одночасне застосування в масі трьох каталізаторів ($(\text{PhO})_3\text{P}$, етилендіамін (ЕДА), PCl_3), а також попереднього очищення ОНК, 5-АБІА, PCl_3 , $(\text{PhO})_3\text{P}$ і промивки кінцевого продукту метанолом (MetOH). Масове співвідношення описаних компонентів реакційної суміші орієнтовно становить:

100 : 9 : 13 : 12 : 6 :

NMP : 5-АБІА : ОНК : $(\text{PhO})_3\text{P}$: PCl_3 :

4.3 : 45

ЕДА : MetOH.

Потрібно також повільне поступове дозування PCl_3 в масі, щоб зменшити утворення побічного продукту: гідрохлориду 5-АБІА.

Як видно з табл. (оп. 50), застосування в реакції (3) 2 % H_3PO_3 як каталізатора дозволяє значно зменшити матеріальний індекс процесу, фактично зменшити кількість використовуваних фосфоровмісних каталізаторів, повністю виключити утворення гідрохлориду 5-АБІА.

Для оцінки впливу замісників у процесі (1) досліджували кінетику. Зазначимо, що остання є досить складною: вплив перемі-

шування, інтенсивності відгону води за різної в'язкості маси (відзначено особливо для синтезу ариламідів ОНК [9]), окиснення в масі киснем повітря та «старіння» у часі каталізаторів [16], випадання з *орто*-ксилолу осаду кінцевих продуктів та фосфітів ариламінів [5]. Відомо [17], що збільшення числа фаз у системі призводить до непропорційного зростання труднощів її макрокінетичного аналізу.

Тому розглядали реакцію (1) тільки у присутності H_3PO_3 , а не PCl_3 (щоб виключити утворення хлоргідратів АНХ та швидкого отримання ариламідів ОНК через стадію утворення хлорангідридів ОНК [16]), а значення початкових швидкостей накопичення ариламідів ОНК, з урахуванням прямолінійності до ступеня перетворення 50–60% кінетичних кривих отримання аніліду ОНК [5], розраховували як середні W_{ox} (моль·л⁻¹·год⁻¹) за формулою [17]:

$$W_{ox} = (c_0 \cdot a) / (100 \cdot \tau), \text{ де}$$

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

a – вихід ариламиду ОНК (%);

τ – час реакції (год).

Для всіх АНХ некаталітична реакція (1) протікає з виходом не більше 0.5–1.0 % за 1 год, тому її розгляд виключали.

Реакційну здатність АНХ оцінювали за рівнянням Бренстеда [18], яке з урахуванням можливого нульового порядку за реагуючими речовинами [5] можна записати наступним чином:

$$\lg(W_{ox}/W_{он}) = \alpha \cdot \lg(K_{ax}/K_{ah})$$

При розрахунках K_{ax} із використанням pK_a ариламінів у воді великий вплив, особливо для *орто*-Х, здійснює гідратація замісників Х, що може призводити до спо-

творення результатів [19] і не відповідати значенням основності АНХ в *орто*-ксилолі. Для CCl_4 ($\epsilon=2.238$), близького за полярністю до *орто*-ксилолу ($\epsilon=2.3$) [20], є відомими значення констант асоціації ($K_{ac,X}$) АНХ із фенолом [21]. Якщо взяти ці дані за основу та побудувати логарифмічну залежність у координатах $\lg(K_{ac,X}/K_{ac,H})$ від $\lg(K_{ax}/K_{ah})$, то отримаємо графік, зображений на рис. 1 (крива А).

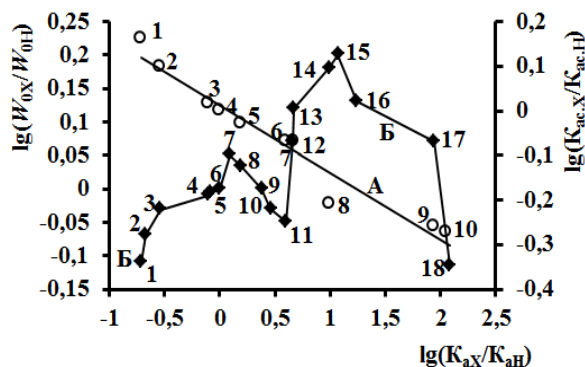


Рис. 1. Залежність $\lg(K_{ac,X}/K_{ac,H})$ заміщених анілінів із фенолом у CCl_4 (крива А) та $\lg(W_{ox}/W_{он})$ для реакції (1) (крива Б) від $\lg(K_{ax}/K_{ah})$ у воді. Дані щодо $K_{ac,X}$ взято з [21]. Дані по pK_a – взято з [22–24]. Крива А: 1 – 4-ОСН₃; 2 – 4-СН₃; 3 – 3-СН₃; 4 – Н; 5 – 2-СН₃; 6 – 4-СН₃; 7 – 4-Br; 8 – 3-F; 9 – 2-Cl; 10 – 2-Br. Крива Б: 1 – 4-ОСН₃; 2 – 4-ОСН₂СН₃; 3 – 4-СН₃; 4 – 3-СН₃; 5 – 2-ОСН₃-5-СН₃; 6 – Н; 7 – 2-ОСН₃; 8 – 2-СН₃; 9 – 3-ОСН₃; 10 – 2,5-(ОСН₃)₂; 11 – 4-Cl; 12 – 2,3-С₄Н₄; 13 – 4-Br; 14 – 3-F; 15 – 3-Br; 16 – 3-Cl; 17 – 2-Cl; 18 – 3-NO₂.

Fig. 1. Dependence of $\lg(K_{ac,X}/K_{ac,H})$ of substituted anilines with phenol in CCl_4 (curve A) and $\lg(W_{ox}/W_{on})$ for reaction (1) (curve B) on $\lg(K_{ax}/K_{ah})$ in water. Data on $K_{ac,X}$ are taken from [21]. Data on pK_a are taken from [22–24]. Curve A: 1 – 4-ОСН₃; 2 – 4-СН₃; 3 – 3-СН₃; 4 – Н; 5 – 2-СН₃; 6 – 4-СН₃; 7 – 4-Br; 8 – 3-F; 9 – 2-Cl; 10 – 2-Br. Curve B: 1 – 4-ОСН₃; 2 – 4-ОСН₂СН₃; 3 – 4-СН₃; 4 – 3-СН₃; 5 – 2-ОСН₃-5-СН₃; 6 – Н; 7 – 2-ОСН₃; 8 – 2-СН₃; 9 – 3-ОСН₃; 10 – 2,5-(ОСН₃)₂; 11 – 4-Cl; 12 – 2,3-С₄Н₄; 13 – 4-Br; 14 – 3-F; 15 – 3-Br; 16 – 3-Cl; 17 – 2-Cl; 18 – 3-NO₂.

Виявилося, що криву А добре описано відрізком прямої із задовільною кореляцією ($R^2=0.953$), що дозволяє застосувати значення pK_a для оцінки реакційної здатності $АнХ$. За рівнянням Бренстеда побудовано графік залежності $\lg(W_{ox}/W_{on})$ від $\lg(K_{ax}/K_{an})$ (рис. 1, крива Б). Як видно з рис. 1 (крива Б), ця залежність має складну форму кривої з двома максимумами, одним мінімумом і спадаючою гілкою в області сильноосновних $АнХ$.

Відомо [19, 25], що нелінійні співвідношення для констант швидкості, залежно від основності амінів типу U-подібної кривої з максимумом або мінімумом, ламаною кривою, опуклих і увігнутих кривих, можуть свідчити про складний багатостадійний механізм, кілька паралельних маршрутів протікання реакції, наявність таутомерних рівноваг, зміну швидкості визначальної стадії реакції, близькість значень констант швидкості або констант рівноваги окремих стадій, у тому числі і в хімії каталітичних процесів.

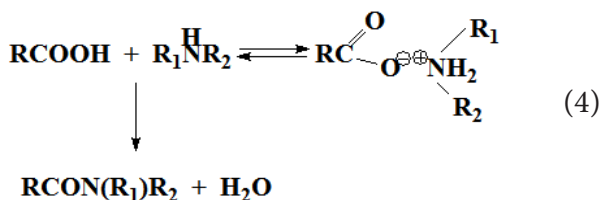
Для прямого синтезу амідів карбонових кислот це проявляється, першою чергою, в утворенні солі, в якій більш основний амін може мати знижену реакційну здатність відносно карбонової кислоти, що й призводить до наявності максимуму в описі амідуювання за наведеним вище рівнянням Бренстеда. Такі залежності відомі як для некаталітичної [26], так і для каталітичної [27] реакцій, синтезу амідів карбонових

кислот в умовах мікрохвильової активації [28]. Можливим є зв'язування амінів з карбоновими кислотами не тільки вільно, як вказано в рівнянні (4), а й у більш слабкіший Н-комплекс ($RCOOH \cdots N(H)(R_1)R_2$) [26].

При амідуюванні за присутності кислих каталізаторів останні теж можуть протонувати більш основні аміни, що призводить в цілому до зниження швидкості каталітичної реакції [19], в тому числі і для амідуювання за присутності фосфоровмісних кислот як каталізаторів [29].

У реакції амінів з карбоновими кислотами, що каталізуються $Hf(Cp)_2Cl_2$, відзначено індукційний період на кінетичних кривих і складніша залежність реакційної здатності амінів від їхньої основності, особливо спочатку, на стадії формування активного каталізатора *in situ* [30]. Однак у чому полягає вплив амінів та карбонових кислот на активність $Hf(Cp)_2Cl_2$, автори не розшифровують, у роботі про це є лише згадка.

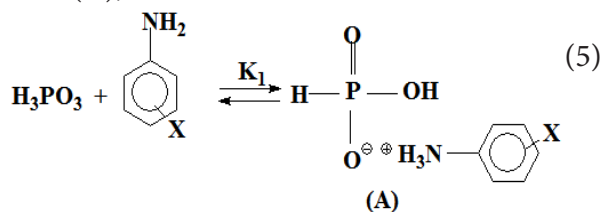
Нами раніше [7] у реакції $АнХ$ із бензойною кислотою, яку каталізують полібутоксититанатами (РВТ) і яка протікає в киплячому орто-ксилолі, також відзначено складний вплив основності амінів на їхню реакційну здатність (один максимум, один мінімум). При цьому лише окремі групи замісників X добре описано прямолінійними кореляціями за рівняннями Гаммета чи Бренстеда. Запропоновано варіант механізму амідуювання та низку математичних рівнянь, які добре описують експериментальні дані та враховують вплив замісників X на формування активного каталізатора, його дезактивацію за рахунок гідролізу водою в масі; нуклеофільну атаку на бензойну кислоту, наявність двох маршрутів каталізу (координаційний та кислотний), існування амідо-імідного пе-



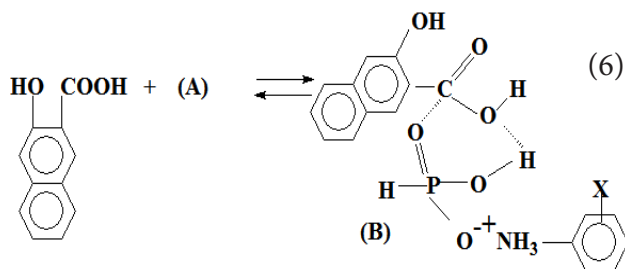
регрупування кінцевих заміщених бензанілідів, окислення в масі більш основних, ніж анілін, AnX киснем повітря.

У роботі [31] вивчено вплив замісників у реакції заміщених бензойних кислот з аніліном за присутності катализаторів, що містять фосфор. Запропоновано механізм $\text{P}=\text{O}$ -нуклеофільного каталізу за рахунок фосфіту аніліну, що утворюється в масі. Подібний механізм розглядали і для реакції (1, $\text{X}=\text{H}$) [5]. Якщо взяти цей опис для AnX для реакції (1) за присутності H_3PO_3 , то отримаємо наступні рівняння:

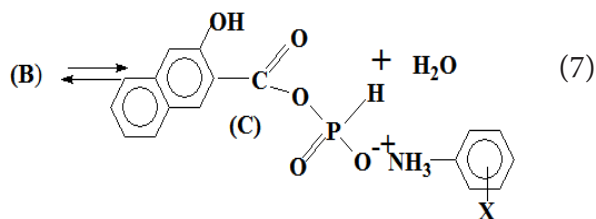
– початкова отримання в масі фосфіту AnX (A);



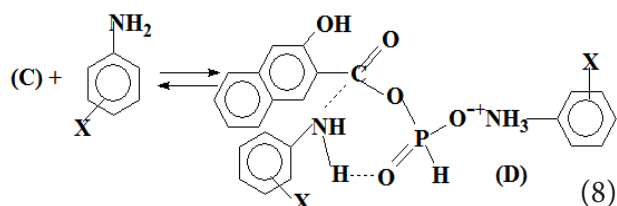
– його атака на ОНК через утворення комплексу (B), що призводить до отримання



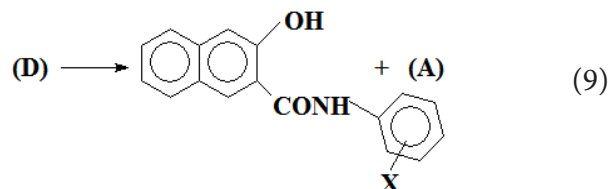
реакційноздатного фосфіту ОНК (C);



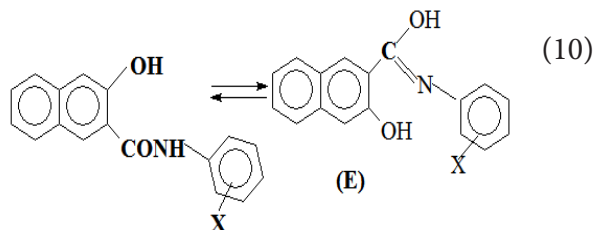
– атака AnX на (C), що призводить до утворення проміжного продукту (D);



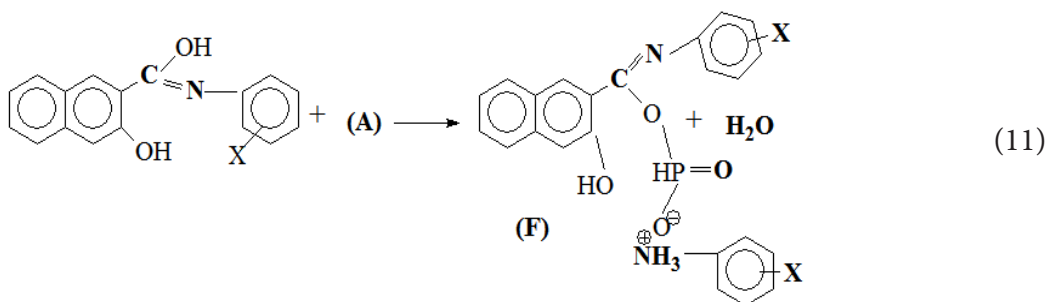
– подальший розпад (D) на кінцевий ариламід ОНК із регенерацією катализатора (A) та його поверненням у каталітичний цикл.



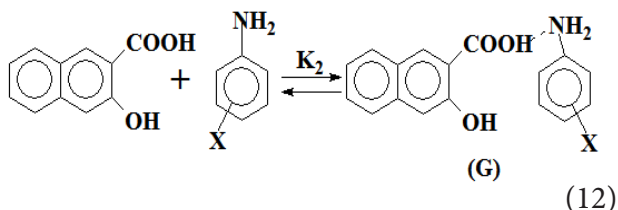
Згадане вище амідно-імідне перегрупування в неполярних розчинниках більшою мірою властиве ариламідам ароматичних карбонових кислот, що містять електроноакцепторні X, і у низці випадків цю залежність добре описано рівнянням Гаммета [32]. Тільки з її допомогою вдалося пояснити вплив X у реакціях бензойної кислоти з AnX за присутності РВТ [7] та заміщених бензойних кислот з аніліном при каталізі PCl_3 [31]. Для ариламідів ОНК це перегрупування може виглядати так:



При цьому не виключено реакцію імідної форми (E) з (A) з отриманням сполуки (F), не активної до нуклеофільної атаки за рахунок AnX :



Можливим є зв'язування AnX у вигляді Н-комплексу (**G**) або навіть солі, не активних до подальшої нуклеофільної атаки на (**C**) (рівняння 8):



Раніше нами встановлено [33], що бензойна кислота ($\text{pK}_a = 4.2$ [22]) утворює Н-комплекс з аніліном. Можна припустити, що кислота ОНК ($\text{pK}_a = 2.79$ [16]) сильніше зв'язуватиметься з AnX , ніж бензойна кислота.

Для наочності подання обговорюваних результатів (рис. 1, крива Б) зміни окремих факторів, що впливають на величину початкової швидкості каталітичної реакції, яку спостерігаємо, представлено у вигляді кривих залежності від $\lg(K_{ax}/K_{an})$ (рис. 2). При цьому криві обговорюють на якісному рівні, без кількісних даних та відповідного масштабування.

Зростання концентрації імідної форми (**E**) (рівняння 10) відбувається, як показано вище, прямо пропорційно до збільшення кислотності AnX (рис. 2, крива 1).

Зменшення за рахунок утворення не-реакційноздатної протонованої форми (**G**) (рівняння 12) концентрації вільного AnX

відбувається обернено пропорційно його основності (рис. 2, крива 2). Можливо, що і ОНК у такій депротонаній формі не є активною при амідуванні.

Для розрахунку початкової концентрації каталізатора $[\text{A}]_0$ необхідно враховувати можливе зв'язування AnX не тільки з H_3PO_3 , але й з ОНК. Тоді відповідно до рівняння (5) $[\text{A}]_0 = K_1 \cdot [\text{AnX}]_0 \cdot [\text{H}_3\text{PO}_3]_0$, а концентрація солі або Н-комплексу (**G**), відповідно до рівняння (12), складає $K_2 \cdot [\text{AnX}] \cdot [\text{ОНК}]_0$.

Баланс по AnX можна записати як

$$[\text{AnX}]_0 = [\text{AnX}] + K_1 \cdot [\text{AnX}] \cdot [\text{H}_3\text{PO}_3]_0 + K_2 \cdot [\text{AnX}] \cdot [\text{ОНК}]_0$$

$$[\text{AnX}] = [\text{AnX}]_0 / (1 + K_1 \cdot [\text{H}_3\text{PO}_3]_0 + K_2 \cdot [\text{ОНК}]_0), \text{ а}$$

$$[\text{A}]_0 = K_1 \cdot [\text{AnX}] \cdot [\text{H}_3\text{PO}_3]_0 = K_1 \cdot [\text{AnX}]_0 \cdot [\text{H}_3\text{PO}_3]_0 / (1 + K_1 \cdot [\text{H}_3\text{PO}_3]_0 + K_2 \cdot [\text{ОНК}]_0).$$

Якщо AnX – слабоосновний амін, K_1 та K_2 мають мале значення, можна припустити, що $1 \gg K_1 \cdot [\text{H}_3\text{PO}_3]_0 + K_2 \cdot [\text{ОНК}]_0$, і $[\text{A}]_0 = K_1 \cdot [\text{AnX}]_0 \cdot [\text{H}_3\text{PO}_3]_0$. При цьому $[\text{A}]_0$ росте прямо пропорційно до збільшення K_1 .

Якщо AnX – сильноосновний амін, K_1 і K_2 – великі, $1 \ll K_1 \cdot [\text{H}_3\text{PO}_3]_0 + K_2 \cdot [\text{ОНК}]_0$, а з урахуванням того, що $[\text{H}_3\text{PO}_3]_0$ у 50 разів менше $[\text{ОНК}]_0$,

$$\begin{aligned} [\text{A}]_0 &= K_1 \cdot [\text{AnX}]_0 \cdot [\text{H}_3\text{PO}_3]_0 / (K_1 \cdot [\text{H}_3\text{PO}_3]_0 + K_2 \cdot [\text{ОНК}]_0) = K_1 \cdot [\text{AnX}]_0 \cdot [\text{H}_3\text{PO}_3]_0 / \\ &= K_1 \cdot [\text{AnX}]_0 \cdot [\text{H}_3\text{PO}_3]_0 / (K_1 \cdot [\text{H}_3\text{PO}_3]_0 + 50 \cdot K_2 \cdot [\text{H}_3\text{PO}_3]_0) = \\ &= K_1 \cdot \text{An}_0 / (K_1 + K_2 \cdot 50) \end{aligned}$$

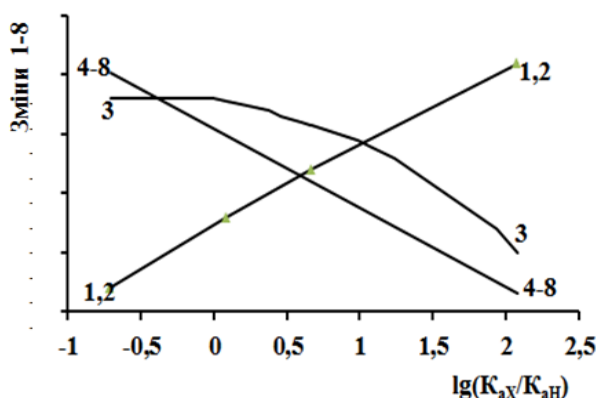


Рис. 2. Можливі зміни концентрацій катализаторів, вільного ариламіну АнХ, констант швидкості та рівноваги, схильність до окислення при каталітичному амідуванні як функції $\lg(K_{ax}/K_{ah})$. Крива 1 – зміна кількості імідної форми (Е) (рівняння 10). Крива 2 – зміна концентрації вільного АнХ за рахунок утворення нереакційної протонованої форми (Г) (рівняння 12). Крива 3 – зміна початкової концентрації катализатора (А). Крива 4 – здатність АнХ утворювати фосфіт (А) (рівняння 5). K_1 зростає зі збільшенням основності. Крива 5 – зміна реакційної здатності (А) стосовно ОНК (рівняння 6, 7). Крива 6 – зміна реакційної здатності АнХ відносно (С) (рівняння 8, 9). Крива 7 – схильність АнХ до окислення за рахунок кисню повітря. Крива 8 – схильність (А) до окиснення за рахунок кисню повітря.

Fig. 2. Possible changes in the concentrations of catalysts, free arylamine AnX, rate and equilibrium constants, susceptibility to oxidation during catalytic amidation as a function of $\lg(K_{ax}/K_{ah})$. Curve 1 – change in the amount of the imide form (E) (equation 10). Curve 2 – change in the concentration of free AnX due to the formation of a nonreactive protonated form (G) (equation 12). Curve 3 – change in the initial concentration of the catalyst (A). Curve 4 – the ability of AnX to form phosphite (A) (equation 5). K_1 increases with increasing basicity. Curve 5 – change in reactivity of (A) in relation to ONA (equations 6, 7). Curve 6 – change in the reactivity of AnX in relation to (C) (equations 8, 9). Curve 7 – tendency of AnX to oxidation due to air oxygen. Curve 8 – tendency of (A) to oxidation due to air oxygen.

Судячи зі значень pK_a ОНК і фосфористої кислоти ($pK_a=1.8$, [22]), можна припустити, що $K_1 \sim 10 \cdot K_2$. Тоді $[A]_0 = 10 \cdot K_2 \cdot [AnX]_0 / (10 \cdot K_2 + K_2 \cdot 50) = [AnX]_0 / 6$ – є константою, тобто залежність виходить на плато (рис. 2, крива 3).

Здатність утворювати фосфіт (А) для АнХ (K_1 , рівняння 5) зростає зі збільшенням його основності (рис. 2, крива 4).

Реакційна здатність фосфітів (А) стосовно ОНК (рівняння 6, 7) також збільшується зі зростанням основності АнХ (рис. 2, крива 5). Відомими є хороші прямолінійні кореляції констант основності багатьох класів фосфорорганічних сполук з константами замісників для різних реакцій [34].

Реакційна здатність АнХ відносно фосфітів ОНК (С) у комплексі (D) може мати форму, вказану на рис. 2 (крива 6), при додатковому нуклеофільному сприянні за рахунок $P=O$ -групи відриву протона від АнХ, що атакує (С) (рівняння 8, 9).

Можливим є різний вплив кисню повітря на швидкість каталітичного амідування. Окисленню може піддаватися безпосередньо АнХ, що призводить до зниження його концентрації в масі та потемнінню останньої (рис. 2, крива 7). Відомо [35], що при цьому продуктами перетворень АнХ можуть бути сполуки, що містять нітро-, азокси-, нітрозогрупи; здатні окислювати Р(III) до Р(V) [36], який не є активним у каталізі.

Раніше [7] таке потемніння маси спостерігали в реакції бензойної кислоти з більш основними, ніж анілін, АнХ, що каталізується РВТ в киплячому орто-ксилолі у повітряній атмосфері; що призводило до істотного зменшення виходу та якості відповідних заміщених бензанілідів. Це ми пов'язували

з окисленням AnX киснем повітря, якого не було при проведенні реакції в струмі азоту. Причому для таких амінів обидві залежності (у повітряній атмосфері та струмі азоту) швидкості реакції є добре описаними окремими відрізками за рівнянням Гаммета.

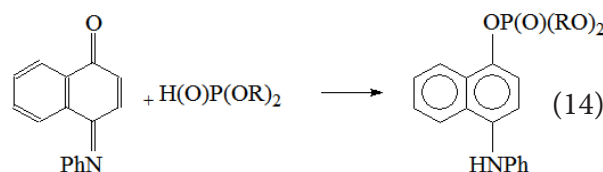
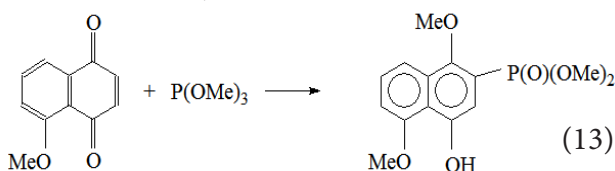
Раніше відзначено суттєве зниження ефективності каталізу PCl_3 і H_3PO_3 у синтезі заміщених бензанілідів, навіть за короткочасного припинення інтенсивного кипіння *орто*-ксилольного розчину заміщених бензойних кислот з аніліном [31], що може бути пов'язано з відсутністю «захисної парової подушки» і швидким окисленням P(III) у фосфіті (**A**) до сполук P(V) , які не мають каталітичних властивостей. Таке швидке зниження швидкості реакції за відсутності «захисної парової подушки» навіть упродовж 1–2 хв. може опосередковано свідчити, що процеси окислення мало стосуються AnX , але сильно впливають на окислення та дезактивацію фосфітів (**A**). При цьому можна зазначити такий самий вплив замісників X в (**A**), як зазначено в [34] (рис. 2, крива 8).

Як видно з рис. 1 (крива Б), для сильно-основних AnX спостерігають монотонне зниження їхньої реакційної здатності в міру збільшення їхньої основності, а найбільш основний 5-АБІА (передбачене значення $\text{pK}_a = 11.8$ [37], на рис. 1, крива Б не вказано) реагує з ОНК тільки в струмі азоту.

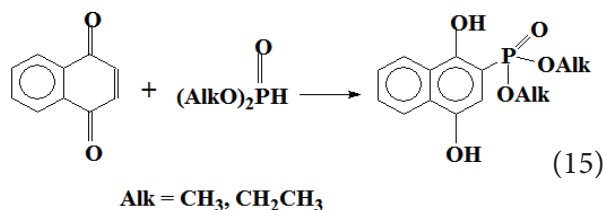
З цієї залежності, отриманої при проведенні реакції (1), випадає 1-нафтиламін ($\text{X} = 2,3\text{-C}_4\text{H}_4$). За присутності РВТ він добре реагує з бензойною кислотою в повітряній атмосфері [8] з утворенням 1-нафтиламіду бензойної кислоти, оскільки є слабкоосновним AnX і мало схильний до окислення. А ось при каталізі P(III) 1-нафтиламін вза-

галі не реагує з ОНК у повітряній атмосфері, як зазначено вище. Можливо, для нього реалізується інший механізм пригнічення каталізу і утворюються інші продукти окислення.

Відомою є здатність ароматичних амінів, у тому числі і 1-нафтиламіну, окислюватися до відповідних хінонів та хінонімінів [1, 38]. Останні при реакції зі сполуками P(III) окислюють їх до P(V) . Так, наприклад, у роботі [39] наведено кілька прикладів таких реакцій для продуктів окислення похідних 1-нафтиламіну:



В [40] показано отримання діетилфосфоніл-1,4-нафталіндіолу і диметилфосфоніл-1,4-нафталіндіолу реакцією 1,4-нафтохінону з відповідними диалкілфосфітами в толуолі або ксилолі за 100–120°C за присутності кислих каталізаторів – фосфорної та оцтової кислот:



Оскільки у реакції (1) фосфориста кислота існує у вигляді фосфіту AnX , то вона навряд чи може діяти як кислий каталізатор (наприклад, pK_a фосфіту аніліну = 6.2

[30]). Водночас ОНК може каталізувати реакції типу (13–15), враховуючи її більш високу кислотність (зазначено вище) порівняно з оцтовою кислотою (для останньої $pK_a=4.756$ [22]).

Можна припустити, що при проведенні ацилювання в повітряній атмосфері 1-нафтиламін утворює відповідні хінони або хіноніміни, що вступають у подальшу реакцію типу (15), що призводить до дезактивації каталізатора, що містить фосфор.

Питання механізму інгібування реакцій (1–3) у повітряній атмосфері потребує додаткового вивчення.

ВИСНОВКИ. Таким чином, трихлористий фосфор і фосфориста кислота, взяті в кількості лише 2% мольн., є ефективними каталізаторами синтезу ариламідів 3-окси-2-нафтойної кислоти реакцією останньої з ариламинами.

Одержання 20 ариламідів 3-окси-2-нафтойної кислоти, що мають велике практичне значення, з відносно високим виходом та гарною якістю дозволяють говорити про створення нового загального методу їхнього синтезу в рамках концепції «зеленої хімії» з наступними характерними ризиками (каталізатор – фосфориста кислота):

- низький матеріальний індекс процесу;
- відсутність корозії обладнання за рахунок хлористого водню, що виділяється за традиційного синтезу (при використанні 40–60% мольн. трихлористого фосфору);
- суттєве зниження (у 20–30 разів) фосфоровмісних стічних вод;
- значне спрощення всього технологічного процесу та апаратурного оформлення;
- висока якість ариламідів 3-окси-2-нафтойної кислоти, що дозволяє скоротити витрати на їхнє додаткове очищення.



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

CATALYSIS BY PHOSPHORUS (III) COMPOUNDS IN THE SYNTHESIS OF ARYLAMIDES OF 3-OXY-2-NAPHTHOIC ACID.

L. Ya. Shteinberg

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

Arylamides of 3-hydroxy-2-naphthoic acid are widely used in the synthesis of dyes and pigments, as pesticides and medicines. Therefore, the development of new methods for their synthesis is an urgent task.

It has been found that catalysis by phosphorus trichloride and/or phosphorous acid (2 mol %) of acylation in refluxing *ortho*-xylene or *ortho*-chlorotoluene of arylamines with 3-hydroxy-2-naphthoic acid leads to the formation of the corresponding arylamides with a high, and often almost quantitatively yield. Substituted anilines, containing electron-bearing and electron-withdrawing substituents in *ortho*-, *meta*- and *para*-positions, successfully enter the reaction in an air atmosphere. The catalytic reaction of 1-naphthylamine and 5-aminobenzimidazolone with

3-hydroxy-2-naphthoic acid makes it possible to obtain in high yield, respectively, 1-naphthylamide of 3-hydroxy-2-naphthoic acid and 5-(2'-hydroxy-3'-naphthoylamido)-2-benzimidazolone only in a nitrogen atmosphere.

Based on the yield of 3-hydroxy-2-naphthoic acid arylamides over a certain time in the reaction catalyzed by phosphorous acid in *ortho*-xylene, the average initial amidation rates were calculated at a semi-quantitative level and their dependence on pK_a of the corresponding arylamines was plotted in logarithmic coordinates, according to the Bronsted equation. The graph is a curved line with two maxima and one minimum, while arylamines containing electronwithdrawing substituents (4-Br; 3-F; 3-Br; 3-Cl) are the most reactive, and the most strongly basic 4-anisidine and weakly basic 3-nitroaniline are the least reactive.

Based on these data, as well as the results of the earlier interaction of substituted anilines with benzoic acid, catalyzed by polybutoxytitanates, and substituted benzoic acids and 3-hydroxy-2-naphthoic acid with aniline, catalyzed by phosphorus trichloride and phosphorous acid, under comparable conditions, a mechanism of amidation was proposed. It includes the formation in the first minutes of the reaction in situ of arylamine phosphite, which can act as a P=O-oxygennucleophilic catalyst, which forms the corresponding phosphite upon interaction with 3-hydroxy-2-naphthoic acid, which is subsequently attacked by a free arylamine molecule to obtain arylamide 3-hydroxy-2-naphthoic acid. In addition to the basicity of arylamine at the stage of nucleophilic attack, the reaction rate can be affected by its oxidation as such and the phosphite formed by it with atmospheric oxygen, unproductive binding of arylamine into a salt or H-complex

with 3-hydroxy-2-naphthoic acid, participation of the final target product in amido-imide rearrangement with further inhibition of catalysis by the resulting imide form.

Keywords: phosphorus trichloride, phosphorous acid, 3-hydroxy-2-naphthoic acid, 3-hydroxy-2-naphthoic acid arylamides, arylamines, *ortho*-xylene, catalysis.

ЛИТЕРАТУРА

1. Доналдсон Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда. М.: ГОНТИ ХЛ, 1953.
2. Kos J., Zadrzilova I., Pesko M., Keltosova S., Tengler J., Gonce T., Bobal P., Kaueroval T., Oravec M., Kollar P., Cizek A., Kralova K., Jampilek J. Antibacterial and herbicidal activity of ring-substituted 3-hydroxy-naphthalene-2-carboxanilides // *Molecules*, 2013. **18**. P. 7977–7997.
3. Gonce T., Zadrzilova 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-hydroxy-naphthalene-2-carboxanilides // *Molecules*, 2015. **20**. P. 9767–9787.
4. Штейнберг Л.Я. Каталіз сполуками фосфору і кремнію у синтезі анілідів оксинафтойних кислот // *Укр. хім. журн.*, 2023. **89**. № 1. С. 46–59.
5. Штейнберг Л. Я. Синтез аніліду 3-окси-2-нафтойної кислоти, що каталізується сполуками фосфору (III), в різних середовищах // *Укр. хім. журн.*, 2023. **89**. № 3. С. 55–69.
6. 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. 1945–1950.

7. Штейнберг Л.Я. Влияние заместителей на скорость реакции замещенных анилинов с бензойной кислотой, катализируемой полибутоксититанатами // Укр. хим. журн., 2020. **86**. № 1. С. 3–23.
8. Штейнберг Л. Я. Катализ в реакциях ацилирования ариламинов ароматическими карбоновыми кислотами: дисс. канд. хим. н. Москва, 1988.
9. Guo Xiangrong, Zhuang Shaogong, Wang Cui, Guo Ziwen, Guo Xuesun, Li Houqiang, Zhao Haozhi, Xiong Laser, Zhu Haohui, Sun Jiangyan, Zhang Yunling. Method for synthesizing azoic coupling component AS-BI. Patent China CN102532035B (2014).
10. Arndt O., Mees B., Tromich W., Dietz E. New crystal modification of 5-(2'-hydroxy-3-naphthoylamino)-benzimidazolone-(2), processes for its preparation and its use. EP0002747A1 (1981).
11. Бойко В. Д., Штейнберг Л. Я., Шейн С. М., Кондратов С. А., Салов Б. В., Боченкова К. А., Сахарова Г. Н. Способ получения арилидов 2-окси-3-нафтойной кислоты. Авт. свид. СССР 1810331(1990).
12. Weast R.C. (ed.) Handbook of Chemistry and Physics. 69th ed. Boca Raton, FL: CRC Press Inc., 1988–1989. P. C–525.
13. National Toxicology Program, Institute of Environmental Health Sciences, National Institutes of Health (NTP). 1992. <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/p-Toluidine-hydrochloride#section=Melting-Point>>
14. Thermo Scientific Chemicals. <<https://www.fishersci.com/shop/products/p-anisidine-hydrochloride-99-thermo-scientific/AC401300050>>
15. National Toxicology Program, Institute of Environmental Health Sciences, National Institutes of Health (NTP). 1992. <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/O-Anisidine-hydrochloride#section=Physical-Description>>
16. Штейнберг Л. Я. Вплив концентрації хлорвмісних конденсуючих агентів у синтезі анілідів карбонових кислот // Укр. хім. журн., 2023. **89**. № 5. С. 23–38.
17. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ: уч. пособие для вузов. М.: Химия, 1985.
18. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики: учебник для хим.фак. ун-тов. М.: Высшая школа, 1984.
19. Литвиненко Л. М., Олейник Н. М. Органические катализаторы и гомогенный катализ. Киев: Наукова думка, 1981.
20. Ахадов Я. Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М.: Химия, 1989.
21. Davis M.M. Acid-base Behavior in Aprotic Organic Solvents. Monograph U.S. National Bureau of Standards, 1968. **105**. P. 129.
22. Альберт А., Серженет Е. Константы ионизации кислот и оснований. М. – Л.: Химия, 1964.
23. https://m.chemicalbook.com/chemicalproductproperty_ru_cb8190774.htm
24. <https://m.chemicalbook.com/chemicalproductproperty_ru_cb6191898.htm>
25. Бендер М., Бергерсон Р., Комияма М. Биоорганическая химия ферментативного катализа. Москва: Мир, 1987.
26. Charville H., Jackson D.A., Hodges G., Whiting A., Wilson M.R. The Uncatalyzed direct amide formation reaction – mechanism studies and the key role of carboxylic acid H-bonding // Eur. J. Org. Chem., **2011**. P. 5981–5990.
27. Charville H., Jackson D., Hodges G., Whiting A. The thermal and boron-catalysed direct amide formation reactions: Mechanistically understudied yet important processes // Chem. Commun., 2010. **46**. № 11. P. 1813–1823.
28. Perreux L., Loupy A., Volatron F. Solventfree preparation of amides from acids and primary amines under microwave irradiation. Tetrahedron, 2002. **58**. № 11. P. 2155–2162.

29. Жубанов Б. А., Бойко Г. И., Мухамедова Р. Ф. Фосфорорганические кислоты – катализаторы полициклоконденсации // Высокомол. соед. Сер. В., 1988. **30**. № 7. С. 548–551.
30. Lundberg H., Adolfsson H. Hafnium-catalyzed direct amidation at room temperature // ACS Catal., 2015. **5**. № 6. P. 3271–3277.
31. Штейнберг Л. Я. Каталіз сполуками тривалентного фосфору реакції заміщених бензойних кислот з аніліном // Укр. хім. журн., 2022. **88**. № 6. С. 119–137.
32. Гальперн Г. М., Крешков А. П., Теплова В. В., Сульповар А. А., Серьянова С. Е., Яндуганова Н. П. Определение анилидов карбоновых кислот методом потенциометрического титрования неводных растворов // Журн. аналитич. химии., 1977. **32**. № 3. С. 586–591.
33. Штейнберг Л. Я. Влияние концентрации анилина на скорость катализируемой продуктами гидролиза тетрабутоксититана реакции образования бензанилида // Укр. хим. журн., 2017. **83**. № 12. С. 1–12.
34. Матрюкова Т. А., Кабачник М.И. Применение уравнения Гамметта с константами σ° в химии фосфорорганических соединений. // Успехи химии, 1969. **38**. № 10. С. 1751–1782.
35. Общая органическая химия / Под ред. Бартона Д. и Оллиса У. Д. Т. 3. М.: Химия, 1982.
36. Хадсон Р. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений. М.: Мир, 1967.
37. <<https://www.chembk.com/en/chem/5-Ami-nobenzimidazolone>>
38. Бончев П. Комплексообразование и каталитическая активность. Москва: Высшая школа, 1985.
39. Купырев А. А., Москва В. В. Фосфорорганические соединения в реакциях с хинонами. // Успехи химии, 1987. **56**. № 11. С. 1799–1831.
40. Ken Tamura, Elichi Tatsuya, Yochirou Kaneda, Natsuhiro Sano. Phosphorus-containing hydroquinone derivatives, process for their production, phosphorus-containing epoxyresins made by using the derivatives, flame-retardant resin compositions, sealing media and laminated sheets. Patent US 2003/0125433 A1 (2003).

REFERENCES

1. Donaldson N. *Chemistry and technology of compounds of the naphthalene series*. Moscow: GONTI HL, 1963. [in Russian].
2. Kos J., Zadrazilova I., Pesko M., Keltosova S., Tengler J., Gonec T., Bobal P., Kaueroва 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.
3. Gonec T., Zadrazilova I., Nevin E., Kaueroва 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.
4. 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.
5. Shteinberg L.Ya. Synthesis of 3-oxy-2-naphthoic acid anilide, catalyzed by phosphorus (III) compounds, in different environments. *Ukr. khim. zhurn.* 2023. **89**(3): 55.
6. 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.
7. 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.
8. Shteinberg L.Ya. Catalysis in acylation reac-

- tions of arylamines with aromatic carboxylic acids. *Diss. cand. chim. nauk.* Moscow, 1988.
9. Guo Xiangrong, Zhuang Shaogong, Wang Cui, Guo Ziwen, Guo Xuecun, Li Houqiang, Zhao Haozhi, Xiong Laser, Zhu Haohui, Sun Jiangyan, Zhang Yunling. Method for synthesizing azoic coupling component AS-BI. Patent China CN102532035B (2014).
 10. Arndt O., Mees B., Tromich W., Dietz E. New crystal modification of 5-(2'-hydroxy-3-naphthoylamino)-benzimidazolone-(2), processes for its preparation and its use. EP0002747A1 (1981).
 11. Boyko V.D., Shteinberg L.Ya., Shein S.M., Kondratov S.A., Salov B.V., Bochenkova K.A., Sakharova G.N. Method for obtaining arylides of 2-hydroxy-3-naphthoic acid. *Avt. svid.* USSR 1810331(1990).
 12. Weast R.C. (ed.) *Handbook of Chemistry and Physics*. 69th ed. Boca Raton, FL: CRC Press Inc., 1988–1989. P. C–525.
 13. National Toxicology Program, Institute of Environmental Health Sciences, National Institutes of Health (NTP). 1992. <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/p-Toluidine-hydrochloride#section=Melting-Point>>
 14. Thermo Scientific Chemicals. <<https://www.fishersci.com/shop/products/p-anisidine-hydrochloride-99-thermo-scientific/AC401300050>>
 15. National Toxicology Program, Institute of Environmental Health Sciences, National Institutes of Health (NTP). 1992. <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/O-Anisidine-hydrochloride#section=Physical-Description>>
 16. Shteinberg, L.Ya. Influence of the concentration of chlorine-containing condensing agents in the synthesis of anilides of carboxylic acids. *Ukr. khim. zhurn.* 2023. **89**(5): 23.
 17. Panchenkov G.M., Lebedev V.P. *Chemical kinetics and catalysis. Uch. allowance for universities*. Moscow: Chemistry, 1985. [in Russian].
 18. Emanuel N.M., Knorre D.G. *Course of chemical kinetics*: Textbook for chemical faculty. Univ. Moscow: Visshaya shkola, 1984. [in Russian].
 19. Litvinenko L.M., Oleinik N.M. *Organic catalysts and homogeneous catalysis*. Kyiv: Naukova Dumka, 1981. [in Russian].
 20. Akhadov Ya.Yu. *Dielectric properties of pure liquids*. Moscow: Chemistry, 1989. [in Russian].
 21. Davis M.M. *Acid-base Behavior in Aprotic Organic Solvents*. Monograph U.S. National Bureau of Standards, 1968. **105**: 129.
 22. Albert A., Sergeant E. *Ionization constants for acids and bases*. M.-L.: Khimiya, 1964. [in Russian].
 23. https://m.chemicalbook.com/chemicalproductproperty_ru_cb8190774.htm
 24. <https://m.chemicalbook.com/chemicalproductproperty_ru_cb6191898.htm>
 25. Bender M., Bergerson R., Komiyama M. *Bioorganic chemistry of enzymatic catalysis*. Moscow: Mir, 1987. [in Russian].
 26. Charville H., Jackson D.A., Hodges G., Whiting A., Wilson M.R. The Uncatalyzed direct amide formation reaction – mechanism studies and the key role of carboxylic acid H-bonding. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**: 5981.
 27. Charville H., Jackson D., Hodges G., Whiting A. The thermal and boron-catalysed direct amide formation reactions: Mechanistically understudied yet important processes. *Chem. Commun.* 2010. **46**(11): 1813.
 28. Perreux L., Loupy A., Volatron F. Solvent-free preparation of amides from acids and primary amines under microwave irradiation. *Tetrahedron*. 2002. **58**(11): 2155.
 29. Zhubanov B.A., Boyko G.I., Mukhamedova R.F. Organophosphorus acids – polycyclocondensation catalysts. *Vysokomol. soyed. Ser. B*. 1988. **30**(7): 548.
 30. Lundberg H., Adolfsson H. Hafnium-catalyzed direct amidation at room temperature. *ACS Catal.* 2015. **5**(6): 3271.

31. 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.
32. Galpern G.M., Kreshkov A.P., Teplova V.V., Sulpovar A.A., Seryanova S.E., Yanduganova N.P. Determination of anilides of carboxylic acids by potentiometric titration of non-aqueous solutions. *Zhurn. analytical khimii.* 1977. **32**(3): 586.
33. Shteinberg L.Ya. Influence of aniline concentration on the rate of benzanilide formation reaction catalyzed by tetrabutoxytitanium hydrolysis products. *Ukr. khim. zhurn.* 2017. **83**(12): 1.
34. Mastryukova T.A., Kabachnik M.I. Application of the Hammett equation with constants σ^p in the chemistry of organophosphorus compounds. *Uspechi khimii.* 1969. **38**(10): 1751.
35. *General Organic Chemistry*. Ed. Barton D. and Ollis W.D.V.3. (Moscow: Chemistry, 1982). [in Russian].
36. Hudson R. *Structure and mechanism of reactions of organophosphorus compounds*. (Moscow: Mir, 1967). [in Russian].
37. <<https://www.chembk.com/en/chem/5-Amino benzimidazolone>>
38. Bonchev P. *Complex formation and catalytic activity*. Moscow: Visshaya shkola, 1985. [in Russian].
39. Kupyrev A.A., Moscow V.V. Phosphorus organic compounds in reactions with quinones. *Uspekhi khimii.* 1987. **56**(11): 1799.
40. Ken Tamura, Eichi Tatsuya, Yochirou Kaneda, Natsuhiko Sano. Phosphorus-containing hydroquinone derivatives, process for their production, phosphorus-containing epoxyresins made by using the derivatives, flame-retardant resin compositions, sealing media and laminated sheets. Patent US 2003/0125433 A1 (2003).

Стаття надійшла 05.08.2023.