

Бензойная кислота и её производные являются ценными полупродуктами органического синтеза и находят большое практическое применение. Это бактерициды и антисептики в медицине, консерванты в пищевой промышленности, душистые вещества в парфюмерии [1]. Арилбензоаты используются как полупродукты в производстве резин [2], при получении полимеров на основе формальдегида [3], полимеров и сополимеров олефинов на основе капролактама [4, 5], облегчают процесс крашения искусственных волокон [6], применяются в качестве растворителей терефталата [7], антикоррозионных материалов и пластификаторов сополимеров полифениловых эфиров, сополимера стирола с бутадиеном-1,3 [4, 5, 8-10]. Продукт поликонденсации фенолбензоата и полибензилимидазола является носителем в хроматографических колонках при определении радиоактивных материалов [11]. Арилбензоаты являются активными компонентами пестицидных препаратов [12-15]. По реакции Фриса [16,17] из арилбензоатов синтезированы ароматические кетоны с гидроксильной группой в ядре, которые обладают пестицидными свойствами. Способы получения арилбензоатов основаны на обычных методах синтеза сложных эфиров [1]. Это взаимодействие фенолов с бензойной кислотой, переэтерификация алкиловых эфиров кислоты фенолом [18], реакции фенолов с хлорангидридом или с ангидридом бензойной кислоты, её смешанными ангидридами (дибензоилфенилфосфит или бензоилтриметилсилилполифосфат) [19-23]. Описан способ получения фенилбензоата реакцией фенола с гидрохлоридом амида [24] или дихлоридом диметиламида бензойной кислоты [25]. В жёстких условиях фенилбензоат был получен реакцией бензойного ангидрида с дифенилкарбонатом [21], бензоилхлорида с трифенилфосфитом [26]. Описанные способы получения арилбензоатов осуществляются в присутствии катализаторов на основе минеральных кислот, щелочных реагентов, солей гетероциклических аминов или солей щелочно-земельных металлов и алюминия, олова и др. Постоянно разрабатываются более доступные методы получения этих перспективных соединений. Трифенилфосфит и его производные, как одни из наиболее доступных соединений фосфора, являются полупродуктами синтеза большого числа фосфорорганических соединений. Некоторые из них имеют и прикладное значение [12, 27]. Следует отметить, что трифенилфосфит в своё время служил модельным соединением для доказательства механизма реакции Арбузова [27]. Трифенилфосфит и его аналоги использовались для получения триалкилфосфитов и триалкилтритиофосфитов [12, 27, 30], третичных фосфинов [29], диарилфосфитов [30]. У трифенилфосфита и ряда его аналогов выявлены пестицидные свойства [12]; их используют в качестве антикоррозионных и антиоксидантных присадок к смазочным маслам [31]. На кафедрах органической химии и оборудования пищевых производств разработана технология производства биоцидного средства «Роксацин» и изучены его коррозионные

свойства [32]. Сотрудниками кафедры органической химии получен ряд фосфорилированных аммонийных солей, эфиромидов, фосфатов, фосфонатов и фосфинатов с целью обнаружения среди них биологически активных соединений [33]. В работе [34] показано, что взаимодействие триарилфосфитов с уксусной кислотой может быть использовано для получения арилацетатов. Найдено, что лучшие выходы арилацетата достигаются при температуре 160-180 °C и молярном соотношении триарилфосфит : уксусная кислота 3 : 1. Авторы предложили схему реакции: $(ArO)_3P + n CH_3COOH \rightarrow (ArO)_3-nP(OH)_n + n CH_3COOAr$. Примеров использования бензойной кислоты в реакциях с триарилфосфитом нами не найдено. В данной работе сообщается, что реакцию указанного типа можно применять для синтеза арилбензоатов. Нами исследовано взаимодействие бензойной кислоты с рядом триарил-, диарилалкил- фосфитов, диарилэтил- и диарилфенил- фосфонитов. Смесь бензойной кислоты и соответствующего фосфорилированного эфира в токе инертного газа и в среде кипящего орто-дихлорбензола кипятили с обратным холодильником в течение 8 – 10 часов. Затем растворитель и продукты реакции перегоняли при пониженном давлении. Фракцию арилбензоата очищали перегонкой или перекристаллизацией из водного спирта. Опыты с бензойной кислотой показали, что, в отличие от реакций с уксусной кислотой [34], при молярном соотношении трифенилфосфит – бензойная кислота 1 : 3, а также при использовании низко кипящего растворителя выходы фенилбензоатов низки - 9-12 %. Большая часть бензойной кислоты, взятой в реакцию, возвращалась обратно. По всей вероятности, избыток бензойной кислоты и образующаяся в ходе взаимодействия фосфористая кислота способствовали гидролизу фенилбензоата с образованием бензойной кислоты и фенола. В случае же использования избытка трифенилфосфита (молярное соотношение трифенилфосфит – бензойная кислота 1.5-2 : 1) выход фенилбензоата составил 76%. В опытах с использованием эквимолекулярных количеств реагентов образование арилбензоатов протекало с удовлетворительными выходами. Необходимо отметить, что при работе с фосфонистыми эфирами появлялся тяжёлый фосфинный запах. Однако, в случае с ди-(4-хлорфенил)этилфосфонитом при взаимодействии его с бензойной кислотой (соотношение 1 : 2, соответственно) запах быстро исчезал, а выход 4-хлорфенилбензоата составил 75-77%. Общая схема реакций аналогична схеме, предложенной в работе [34] (фосфоросодержащая часть исследованных реакций использовалась в дальнейшем в реакциях фосфорилирования): $>POAr + C_6H_5C(O)OH \rightarrow >POH + C_6H_5C(O)OAr$. Перечень выделенных арилбензоатов приведён в табл. 1. Результаты данного исследования позволяют сделать вывод, что для синтеза арилбензоатов с успехом можно использовать взаимодействие ариловых эфиров кислот трёхвалентного фосфора с бензойной кислотой. Отличие наблюдалось лишь в поведении три(4-бромфенил)фосфита. При нагревании смеси этого

фосфита и бензойной кислоты в среде кипящего о-дихлорбензола наблюдалось обильное выделение бурого дыма, что побудило прекратить нагревание через 1.5 часа. Константы синтезированных соединений приведены в табл. 2. Таблица 1 - Арилбензоаты $C_6H_5C(O)OC_6H_4-X$ X Выход, % Ткип., $^{\circ}C$ Давление, мм. рт. ст. Тпл., $^{\circ}C$ Литература Н 83.5 155-157 8 71-72 71-72 [36] 4-Br 25.0 - - 106-107 108-109 [35] 4-Cl* 72.4 - - 88.5-89.5 89-89.5 [35] 3-CH₃ 72.5 164-166 168-170 7 8 55-56 55-56 [35] Модел. образец 164-166 54.5-55 [36] *Выход этого соединения при использовании в реакции: $C_5H_{11}OP(OC_6H_4Cl-4)_2$ - 48-46 % $C_6H_5OP(OC_6H_4Cl-4)_2$ - 47-48 % $C_2H_5OP(OC_6H_4Cl-4)_2$ - 77 % Таблица 2 № п/п Фор-мула R X Ткип. $^{\circ}C$ мм.рт.ст. d₄₂₀ n_{D20} MRD найд. MRD выч. δ 31P, м.д. Литература 1 I $C_5H_{11}^*$ - 152-153 0.04 1.2130 1.5479 97.69 96.31 - 129,3 - 2 I $C_2H_5^{**}$ - 140-141 0.04 1.2598 1.5770 82.90 81.50 - 182 - 3 I $C_6H_5^{***}$ - 174-175 0.04 1.2979 1.6160 97.78 97.48 - 160 - 4 II Н 225-226, 183-184 10 1 - - 1.5905 1.589025 - - - - - [38] 5 II 3-CH₃ 238-239, 189 10 1 - - 1.5811 1.573425 - - - 128 [38] 6 II ****4-Br 224-225 0.02 Т.пл. 75-76 $^{\circ}C$ - - 126.7 - 7 II 4-Cl 219 0.02 Т.пл. 55-56 $^{\circ}C$ 1.603022 - 127 [38] Окончание табл. 2

Соединение Найдено, Р % (среднее из 2 определений) Брутто формула
Вычислено, Р % (среднее из 2 определений) * 8.29 $C_{17}H_{19}O_3PCl_2$ 8.53 ** 9.40
 $C_{14}H_{13}O_2PCl_2$ 9.83 *** 8.59 $C_{18}H_{13}O_2PCl_2$ 8.53 **** С Н Р $C_{18}H_{12}Br_3O_3P$ С Н Р
48.05 3.29 6.33 48.00 2.70 6.93 Экспериментальная часть Бензойная кислота
Марка ч.д.а., т. пл. 123-124 $^{\circ}C$. Бензоил хлорид Образец для лабораторного
синтеза получают реакцией бензойной кислоты с избытком тионилхлорида; т.
кип. 101-102 $^{\circ}C/25$ мм. рт. ст. [39]. Литературные данные [36]: т. кип. 82 $^{\circ}C$ при 12
мм. рт. ст. Фенилбензоат (модельный образец) Т.пл. 71-72 $^{\circ}C$ готовят
взаимодействием фенолята натрия с бензоилхлоридом. Литературные данные
[34]: т.пл. 71-72 $^{\circ}C$. 3-Крезилбензоат (модельный образец) Смесь 3.42 г (0.0277 г-
моль) бензойной кислоты, 3 г (0.0277 г-моль) м-крезола и 2.9 г $POCl_3$ кипятят в
течение 15 ч в среде бутилового эфира. Охлаждённую реакционную массу
промывают дважды: 7 % раствором гидроксида натрия и затем насыщенным
раствором сульфата натрия; упаривают и перегоняют при пониженном
давлении. После двух перегонок выделяют 2.77 г (выход 45.3 %) 3-
крезилбензоата; т. кип. 164-166 $^{\circ}C$ (7 мм. рт. ст.); т.пл. 55-56 $^{\circ}C$. Литературные
данные [36]: т.кип. 168-170 $^{\circ}C$ (8 мм. рт. ст.); т.пл. 55-56 $^{\circ}C$. Трифенилфосфит –
бензойная кислота 1. Смесь 15.0 г (0.0483 г-моль) трифенилфосфита, 5.9 г
(0.0483 г-моль) бензойной кислоты в 20 мл о-дихлорбензола (ОДХБ) кипятят в
токе CO_2 в течение 12 ч. После упаривания и перегонки при пониженном
давлении выделяют 8г (выход 83.5 %) фракцию фенилбензоата: т. кип. 155-157
 $^{\circ}C$ (8 мм.рт.ст.); т. пл. 64-65 $^{\circ}C$. Промывают 30 % раствором водного спирта,
сушат над P_2O_5 (в вакуум - эксикаторе) т. пл. 71-72 $^{\circ}C$ (смешанная проба с
модельным образцом депрессии т.пл. не показывает). 2. В опыте с
использованием 13.5 г (0.0435 г-моль) трифенилфосфита и 3.8 г (0.032 г-моль)
бензойной кислоты, 20 мл о-дихлорбензола после кипячения смеси в колбе с

обратным холодильником в токе CO₂ в течение 6.5 ч при температуре бани 180-190 °C и обработке реакционной смеси так же, как в случае 1, выделяют 4.0 г фенилбензоата с т. пл. 71-72 °C, Выход 76.2 %. Три-(3-крезил)фосфит Смесь 21.1 г (0.06 г-моль) три-(3-крезил)фосфита, 7.1 г (0.06 г-моль) бензойной кислоты и 25 мл ОДХБ кипятят в колбе с обратным холодильником в токе CO₂ в течение 8 ч. После упаривания и двух последовательных перегонки в вакууме выделяют 9.2 г (выход 72.2 %) 3-крезилбензоата в виде кристаллизующейся жидкости – т. кип. 162-166 °C (10 мм. рт. ст.), т. пл. 54-55 °C. После промывки 30 % водным спиртом и сушки в вакуум эксикаторе т.пл. 55-56 °C. Этот образец 3-крезилбензоата при смешении с модельным образцом 3-крезилбензоата не оказывал депрессии т. пл. Литературные данные [35]: т. кип. 168-170 °C (8 мм. рт. ст.), т. пл. 55-56 °C. Аналогично проводят реакции бензойной кислоты и три-(4-хлорфенил)фосфитом; бензойной кислоты и ди-(4-хлорфенил)амилфосфитом. Ди-(4-хлорфенокси)этилфосфонит – бензойная кислота Смесь 7.6 г (0.0224 г-моль) фосфонистого эфира, 5.9 г (0.0448 г-моль) бензойной кислоты, 25 мл ОДХБ кипятят в колбе с обратным холодильником в токе CO₂ в течение 10.5 ч (температура бани 185-210 °C). Реакционную массу выдерживают до достижения комнатной температуры и охлаждают смесью снега и хлорида кальция. Выпавшие кристаллы отфильтровывали. Фильтрат упаривали и выделили дополнительную порцию кристаллов. Всего получено 6 г кристаллического соединения, т. пл. 90.5-91 °C. После перекристаллизации из водного спирта и сушки над P₂O₅ вес кристаллов составил 4.2 г (выход 75 %), т. пл. не изменилась. Блестящие чешуйки (т. пл. 90.5-91 °C), ТСХ на пластинках Silufol одно пятно с R_f = 0.88 (состав элюента, ч: C₆H₆ – 4, CH₃COOH – 1, ацетон – 3; проявитель – пары йода); у бензойной кислоты в этом же элюенте R_f = 0.64. Аналогично проводят реакцию между ди-(4-хлорфенокси)фенилфосфонитом и бензойной кислотой.