

П. А. Гуревич, Ф. М. Харрасова, Д. Б. Багаутдинова,
В. И. Босяков, Г. В. Андреева

СИНТЕЗ АРИЛБЕНЗОАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Ключевые слова: бензойная кислота, арилбензоаты.

Для синтеза арилбензоатов вместо используемой уксусной кислоты предложено взаимодействие бензойной кислоты с ариловыми эфирами кислот P^{III}.

Keywords: benzoic acid, aryl benzoates.

For the synthesis aryl benzoates it suggests used benzoic acid in reaction with aryl esters of acids P^{III} instead of acetic acid

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 (дibenзоилфенилфосфит или бензоилтриметилсилилполифосфат) [19-23].

Описан способ получения фенолбензоата реакцией фенола с гидрохлоридом амида [24] или дихлоридом диметиламида бензойной кислоты [25].

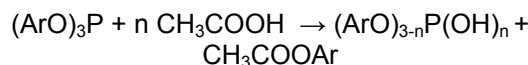
В жёстких условиях фенолбензоат был получен реакцией бензойного ангидрида с дифенилкарбонатом [21], бензоилхлорида с трифенилфосфитом [26].

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 триалкилтретиофосфитов [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, эфирами, 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 °С и молярном соотношении триарилфосфит : уксусная кислота 3 : 1. Авторы предложили схему реакции:



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-, диарилалкилфосфитов, диарилэтил- и диарилфенилфосфонитов.

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.

Таблица 1 - Арилбензоаты $C_6H_5C(O)OC_6H_4-X$

X	Выход, %	T _{кип.} , °C	Давление, мм. рт. ст.	T _{пл.} , °C	Литература
H	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-CH ₃	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 %

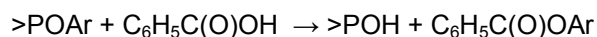
$C_2H_5OP(OC_6H_4Cl-4)_2$ - 77 %

Таблица 2

№ п/п	Формула	R	X	T _{кип.} , °C	мм.рт.ст.	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D найд.	MR _D выч.	δ ³¹ P, м.д.	Литература
1	I	C ₅ H ₁₁ *	-	152-153	0.04	1.2130	1.5479	97.69	96.31	- 129,3	-
2	I	C ₂ H ₅ **	-	140-141	0.04	1.2598	1.5770	82.90	81.50	- 182	-
3	I	C ₆ H ₅ ***	-	174-175	0.04	1.2979	1.6160	97.78	97.48	- 160	-
4	II		H	225-226, 183-184	10 1	- -	1.5905 1.5890 ²⁵	- -	- -	- -	[38]
5	II		3-CH ₃	238-239, 189	10 1	- -	1.5811 1.5734 ²⁵	- -	- -	- 128	[38]
6	II		**** 4-Br	224-225	0.02	T.пл. 75- 76 °C		-		- 126.7	-
7	II		4-Cl	219	0.02	T.пл. 55- 56 °C	1.6030 ²²			- 127	[38]

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):



Перечень выделенных арилбензоатов приведён в табл. 1

Результаты данного исследования позволяют сделать вывод, что для синтез 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.

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°C.

Бензоил хлорид

Образец для лабораторного синтеза получают реакцией бензойной кислоты с избытком тионилхлорида; т. кип. 101-102°C/25 мм. рт. ст. [39]. Литературные данные [36]: т. кип. 82°C при 12 мм. рт. ст.

Фенилбензоат (модельный образец)

Т.пл. 71-72°C готовят взаимодействием фенолята натрия с бензоилхлоридом. Литературные данные [34]: т.пл. 71-72°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. Охлажденную реакционную массу промывают дважды: 7 % раствором гидроксида натрия и затем насыщенным раствором сульфата натрия; упаривают и перегоняют при пониженном давлении. После двух перегонки выделяют 2.77 г (выход 45.3 %) 3-крезилбензоата; т. кип. 164-166 °C (7 мм. рт. ст.); т.пл. 55-56 °C. Литературные данные [36]: т.кип. 168-170 °C (8 мм. рт. ст.); т.пл. 55-56 °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 °C (8 мм.рт.ст.); т. пл. 64-65 °C. Промывают 30 % раствором водного спирта, сушат над P_2O_5 (в вакуум - эксикаторе) т. пл. 71-72 °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 CO_2 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 CO_2 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 CO_2 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 P_2O_5 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: $C_6H_6 - 4$, $CH_3COOH - 1$, 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.

Литература

1. Краткая химическая энциклопедия. Советская энциклопедия, Москва, 1967. 305 с.
2. Пат. США 2822378 (1958)
3. Пат. Великобритания 796862 (1958)
4. Пат. Германия 2015249 (1970)
5. Пат. Германия 2015250 (1971)
6. Пат. Германия 1011848 (1957)
7. Пат. Великобритания 796862 (1957)
8. Пат. Германия 1115252 (1962)
9. Пат. СССР 182417 (1966)
10. Пат. Бельгия 622139 (1963)
11. Пат. США 3408336 (1969)
12. Н.Н. Мельников Пестициды. Химия, технология и применение. Химия, Москва, 1986. 710 с.

13. Пат. Германия 3430611 (1986)
14. Пат. Германия 957781 (1957)
15. Пат. Япония 51-110021 (1977)
16. К.В. Мацуро, Г.Л. Мищенко. *Именные реакции в органической химии. Справочник*. Химия, Москва, 1976. С. 431-432
17. R. Baltzly, W.S. Jole, A.P. Phillips, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 9, 2522-2533 (1955)
18. M.C. Otto, *Chem. Soc. Commun.*, **9**, 685-697 (1988)
19. Пат. Бельгия 634563 (1963)
20. B.W. Thomas *J. Org. Chem.*, **25**, 10, 1703-1707 (1960)
21. Пат. США 3056827 (1962)
22. C.J. Chiriac, *Rev. roum. Chim.*, **27**, 7, 831-834 (1982)/РЖХим.–1983.–9ж169
23. C. Rav, Somesuiara, M. Rambabu, P.S. Srinivasar, *Indian J. Chem.*, **26**, 5, 401-407 (1987)
24. Е.Н. Зильберман, Л.Е. Куликова, *Ж. Прикл. Хим.*, **35**, 4, 672-869 (1962)
25. H. Eilingsfield, M. Scefelder, H. Wedinger, *Chem. Ber.*, **96**, 10, 2671-2696 (1963)
26. W. Hewertso, R.A. Show, B.C. Smith, *J. Chem. S.*, **8**, 3267-3268 (1962)
27. Э.Е. Нифантьев, *Химия фосфорорганических соединений*, Изд. МГУ, Москва, 1971. С. 21
28. М.С. Ахметханов, *ЖОХ*, **46**, 3, 548-583 (1976)
29. Пат. Германия 3612629 (1988)
30. Houalla D., R. Wolf, *C. r. Acad. Sci.*, **247**, 4, 482-485 (1958)
31. А.М. Кулиев, *Химия и технология присадок к маслам и топливам*, Химия, Москва, 1985. 312 с.
32. Б.П. Струнин, П.А. Гуревич, И.Б.Струнина, Т.Б. Пахомова, Д.В. Антипова, В.А. Изергин, В.И. Дорожкин, А.В. Прохлицкий. *Вестник КГТУ*, **13**, 5, 142-149 (2010).
33. Ф.М.Харрасова, П.А. Гуревич, Л.Ф.Саттарова, Н.А.Фанюк, Б.П.Струнин, В.А.Антипов, А.С.Петровский. *Вестник КГТУ*, **13**, 9, 147-156 (2010).
34. Т.В. Романова, Ф.М. Харрасова, *Межв. Сб. Казань*, 3-7. (1998)
35. J.W. William, *Chem. Ber.*, **42**, 16, 4369-4374 (1909)
36. Л. Гаттерман, Т. Виланд, *Практические работы по органической химии*, Госхимиздат, Ленинград, 1948. С. 164, 279
37. А.А. Потехин, *Свойства органических соединений*, Химия, Ленинград, 1984. 127 с.
38. E.N. Walsch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 12, 3023 (1959)
39. *Препаративная органическая химия* (пер. с польс.), Госхимиздат, Москва, 1959. С. 379

© **П. А. Гуревич** – д.х.н., проф. каф. органической химии КНИТУ, petr_gurevich@mail.ru; **Ф. М. Харрасова** – к.х.н., с.н.с. той же кафедры; **Д. Б. Багаутдинова** – к.х.н., доц. той же кафедры; **В. И. Босяков** – асп. той же кафедры; **Г. В. Андреева** – асс. каф. ХТОСА КНИТУ.