УДК 547.5+ 547.65+ 546.72

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.4.11

«ONE-POT» МЕТОД ВВЕДЕНИЯ СЛОЖНОЭФИРНОЙ ГРУППЫ В МОЛЕКУЛЫ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© А. Р. Байгузина^{1,2*}, И. Р. Рамазанов^{1,2}¹Институт нефтехимии и катализа РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.

²Уфимский государственный нефтяной технический университет

Россия, Республика Башкортостан, 450062 г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

Тел./факс: +7 (347) 284 27 50.

*Email: bayguzina2014@gmail.com

Разработан новый метод введения сложноэфирной группы в молекулы ароматических соединений: бензола, фенола, анизола и нафталина с получением практически важных эфиров бензойной, салициловой, *p*-гидроксibenзойной, *o*-метоксибензойной, *p*-метоксибензойной, 1-, 2-нафталинкарбоновых и 1,5-, 2,6-нафталиндикарбоновых кислот, основанный на реакции указанных аренов с CCl_4 и алифатическими спиртами под действием металлического железа и промотора – ацетилацетона. В ходе реакции металлическое железо переходит в раствор, превращаясь в соединение состава $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cl})]$, которое может быть представлено в виде смеси следующих соединений железа $[\text{FeCl}_3; \text{Fe}(\text{acac})_3]$ (1:3). Заведомо взятая бинарная смесь $\text{FeCl}_3 : \text{Fe}(\text{acac})_3$ (1:3) способствует прохождению реакции аналогично металлическому железу, активированному ацетилацетоном.

Ключевые слова: бензол, фенол, метоксибензол, нафталин, ацетилацетон, алкиловые эфиры ароматических карбоновых кислот, металлическое (карбонильное) железо.

Введение

Ароматические карбоновые кислоты находят широкое практическое применение. Так, бензойная кислота является основой для приготовления фармацевтических препаратов с антисептическим, противомикробным и противогрибковым эффектом. Бензоат натрия применяется в качестве отхаркивающего и жаропонижающего средства. Бензойная кислота и ее натриевая соль служат консервантами пищевых продуктов (E210, E211, E212, E213) [1–2]. Эфиры бензойной кислоты (от метилового до амиллового) применяются в парфюмерной и косметической промышленности [3]. Одной из наиболее востребованных среди ароматических карбоновых кислот является салициловая кислота. Салициловая кислота обладает антисептическими свойствами, поэтому входит в состав мазей, применяется для пропитывания перевязочных материалов, в растворах для промываний ран, гнойных полостей, является средством против угревой сыпи, а также используется для консервации фруктовых соков и фармацевтических препаратов. Аспирин (ацетилсалициловая кислота) оказывает противовоспалительное, анальгезирующее и жаропонижающее действие, а также угнетает агрегацию тромбоцитов [4–5]. Нафталинкарбоновые кислоты находят широкое применение в органическом синтезе. Они используются в синтезе гербицидов, гормонов роста растений, красителей, фотоматериалов и полимеров. Производные нафталинкарбоновых кислот применяются в медицине и косметологии [6–8].

Основным промышленно важным методом синтеза ароматических карбоновых кислот (ААК)

является окисление алкил-, алкенил- и алкинилароматических соединений [9–10].

К числу перспективных и широко применяющихся методов синтеза ароматических карбоновых кислот следует отнести окислительное карбонилирование и карбоксилирование аренов с помощью CO и CO_2 под действием Co -, Pd -, Ru - и Rh -содержащих катализаторов [11–15].

Вместе с тем указанные методы синтеза ААК не являются универсальными и имеют свои ограничения. Распространенные методы синтеза ароматических карбоновых кислот окислением боковой цепи замещенных бензолов и нафталинов требуют применения пожаро- и взрывоопасных реагентов, а также сопровождаются образованием токсичных отходов. Карбоксилирование и окислительное карбонилирование легко проходит с галогенаренами и с трудом с другими производными аренов. Кроме того, CO и CO_2 являются газообразными соединениями, что создает большие трудности в аппаратном оформлении промышленных процессов. По этим причинам в настоящее время весьма актуальными являются работы, направленные на разработку эффективных, альтернативных методов синтеза ААК.

Для решения указанных проблем требуется разработка альтернативного дешевого метода синтеза алкиловых эфиров ароматических кислот, имеющего заметные преимущества перед описанными выше методами.

Целью данной работы являлась разработка эффективного и безопасного «однореакторного» метода получения алкиловых эфиров бензойной и нафталинкарбоновых кислот.

Результаты и их обсуждения

Нам удалось осуществить синтез алкиловых эфиров бензойной кислоты из бензола и алифатических спиртов с помощью четыреххлористого углерода в присутствии металлического железа.

Были проведены исследования по изучению влияния на ход реакции следующих условий: температуры от 100 °С до 180 °С, продолжительности 1–12 ч, различных мольных соотношений катализатора и реагентов.

Установлено, что при взаимодействии бензола с четыреххлористым углеродом и алифатическими спиртами ROH (где R = Me, Et, Prⁿ, Buⁿ, Pentⁿ) в присутствии металлического железа (дисперсный порошок) и ацетилацетона при температуре 130–150 °С в течение 4–8 ч при мольном соотношении [Fe⁰]: [ацетилацетон]: [бензол]: [CCl₄]: [спирт] = 10–20: 1–10: 20: 20–400: 20–400 образуется эфир бензойной кислоты. Оптимальные условия реакции и концентрации катализатора и реагентов были определены на примере взаимодействия бензола с этанолом, CCl₄ в присутствии Fe⁰. В качестве промотирующих добавок были испытаны: пиридин, трифенилфосфин, триэтиламин и ацетилацетон. Наилучшие результаты были получены при использовании ацетилацетона (Насас) в качестве добавки. Бидентантный лиганд ацетилацетон – известный реагент для получения ацетилацетонатов металлов [16].

Оптимальными для проведения реакции являются следующие соотношения реагентов [Fe⁰]: [Насас]: [бензол]: [CCl₄]: [спирт] = 10: 1:20: 200:200. При температуре 130 °С и продолжительности реакции 6 ч выход метилового **2a**, этилового **2b**, *n*-пропилового **2c**, *n*-бутилового **2d**, *n*-пентилового **2e** эфиров бензойной кислоты составляет 4, 42, 50, 32 и 30% соответственно (схема 1). Побочными продуктами реакции являются HCl и эфир ROR.

Низкий выход метилового эфира бензойной кислоты **2a** можно объяснить легкостью окисления

MeOH с помощью CCl₄ под действием металлического железа с образованием формальдегида, диметилацетала формальдегида, метилформината в условиях реакции.

В дальнейшем с целью исследования механизма реакции мы изучили методом ГЖХ кинетику процесса образования этилового эфира бензойной кислоты **2b**. В частности, было обнаружено, что в первые 3 ч наблюдается незначительный расход металлического железа, однако через 6 ч после начала реакции железо практически полностью расходуется, переходя в раствор в виде соли.

С помощью химического анализа был определен элементный состав катализатора, выделенного после реакции (состав, %: С 38.27; Н 3.15; О 8.43; Cl 36.15; Fe 14.0).

Качественными реакциями на Fe²⁺ и Fe³⁺ в присутствии красной и желтой кровяных солей было доказано присутствие в пробах преимущественно Fe³⁺, а титрование показало наличие в реакционной массе HCl в количестве 4.1 моль/л.

На основе полученных данных определен следующий элементный состав осадка – [Fe(C₁₀H₁₄O₄Cl)], который может быть представлен в виде бинарной смеси соединений железа [FeCl₃: Fe(асас)₃] (1:3).

Заведомо взятая бинарная смесь FeCl₃: Fe(асас)₃ (1:3) также способствует протеканию исследованной реакции (выход **2b** составил 45%). Индивидуальные FeCl₃ и Fe(асас)₃ в указанной реакции практически неактивны (выход **2b** < 5%).

В разработанных условиях мы попытались ввести сложноэфирную группу в молекулу фенола **3** (схема 2). Реакция фенола **3** с системой [Fe⁰–Насас]–CCl₄–ROH приводит к образованию смеси двух продуктов: этилового эфира салициловой кислоты **4a** и этилового эфира *n*-гидроксibenзойной кислоты **5a**.

Схема 1

R = Me (a), Et (b), Pr (c), Bu (d), Pent (e)

Схема 2

Схема 3

Схема 4

Таблица

Зависимость выхода алкиловых эфиров нафталинкарбоновых (11, 12) и нафталиндикарбоновых (13–14) кислот от условий реакции^a

Мольное соотношение реагентов [Fe ⁰]:[Hacac]:[нафталин]:[CCl ₄]:[ROH]	Спирт ROH, где R =	Выход ^b , %			
		11	12	13	14
10:1:20:200:200	Me (a)	36	14	0	0
	Et (b)	65	6	14	5
	Pr ⁿ (c)	70	0	22	8
1:1:20:200:200	Me (a)	25	10	0	0
	Et (b)	22	7	0	0
	Pr ⁿ (c)	35	15	0	0

^a Реакции проводили при 130 °C за 6 ч;

^b На превращенный нафталин

Несмотря на полную конверсию фенола **3**, общий выход с эфиров **4a** и **5a** не превысил 35%. Низкий выход эфиров **4** и **5** обусловлен окислением фенола с образованием гидрохинона и хинона с последующей их конденсацией (осмолением).

При замене этилового спирта на *n*-пропиловый спирт выходы *n*-пропилового эфира салициловой **4b** и *n*-гидроксibenзойной **5b** кислот возрастают до 25 и 34% соответственно.

Чтобы исключить окисление OH-группы, мы в аналогичных условиях ввели в реакцию фенол с защищенной гидроксильной группой – анизол **6**. Как показали эксперименты, основными продуктами реакции в случае анизол **6** являются алкиловые эфиры 2-метоксибензойной **7a,b** и 4-метоксибензойной **8a,b** кислот, но процесс осложняется из-за образования смеси алкиловых эфиров метоксизамещенных бензолдикарбоновых кислот **9** (схема 3).

В дальнейшем мы попытались ввести сложноэфирную группу в производные бензола. Однако в случае бензойной кислоты, бензонитрила и бензамида попытки оказались неудачными: во всех трех случаях продуктом реакции оказался этиловый эфир бензойной кислоты **2b**. Для толуола, ксилолов и бензилхлорида выходы соответствующих эфиров оказались низкими из-за протекания побочной реакции хлорирования последних по ме-

тильной группе с помощью CCl₄ и последующего алкилирования по Фриделю – Крафтсу с образованием диарилметанов [17].

Исследованную реакцию удалось распространить на нафталин **10**. Как показали эксперименты, продуктами реакции нафталина с CCl₄ и EtOH в присутствии металлического железа являются моноэфиры 1-, 2-нафталинкарбоновых **11,12** и диэфиры 1,5-, 2,6-нафталиндикарбоновых **13,14** кислот (схема 4, табл.). Из табл. видно, что использование каталитического количества железа (5 мол. %) способствует увеличению селективности реакции по алкиловым эфирам 1- и 2-нафталинкарбоновых кислот **11** и **12**, но при этом снижается конверсия нафталина.

Следует отметить, что MeOH и EtOH в условиях реакции легче окисляются, чем PrⁿOH, поэтому выходы соответствующих метиловых и этиловых эфиров нафталинкарбоновых и нафталиндикарбоновых кислот **11-14(a,b)** существенно ниже, по сравнению с *n*-пропиловыми **11-14(c)**.

Экспериментальная часть

Материалы и реагенты

В качестве исходных реактивов использовали бензол (ACS reagent, ≥99.0%, «Merck», «Merck»), фенол (≥99%, «Merck»), метоксibenзол (≥99%, FCC, FG, «Merck»), нафталин (99%, «Merck»), аце-

тилацетон (ReagentPlus®, ≥99%, «Merck»), четыреххлористый углерод (anhydrous, ≥99.5%, «Merck»), метиловый спирт (99+%, extra pure, «Acros Organics»), этиловый спирт (96%, technical, not denaturated, «Acros Organics»), *n*-пропиловый спирт (99+%, extra pure, «Acros Organics»), *n*-бутиловый спирт (99%, extra pure, «Acros Organics»), *n*-пентиловый спирт (99%, pure, «Acros Organics»), металлургическое (карбонильное) железо (≥97% Fe basis, «Merck»).

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker Avance-400 (400.13 и 100.62 МГц, соответственно) в CDCl_3 . Химические сдвиги даны относительно ТМС. Масс-спектры получены на хроматомасс-спектрометре Finnigan MAT-112S (ЭУ, 70 эВ). Хроматографический анализ проводили на приборе Shimadzu GC-9A [колонка 2 мх3 мм, неподвижная фаза – силикон SE-30 (5%) на Chromaton N-AW-HMDS, температурный режим от 50 до 270 °С со скоростью 8 град/мин, газ-носитель – гелий (47 мл/мин)]. Реакции проводили в стеклянной ампуле ($V=10$ мл), помещенной в микроавтокла́в из нержавеющей стали ($V=17$ мл), при постоянном перемешивании и регулируемом нагреве.

В ампулу под аргоном загрузили катализатор Fe^0 (56 мг, 1 ммоль (или 5.6 мг, 0.1 ммоль в случае нафталина)); ацетилацетон Насас (10 мг, 0.1 ммоль), 2 ммоль ароматического соединения (бензол 156 мг; фенол 188 мг; метоксибензол 216 мг; нафталин 256 мг), четыреххлористый углерод (3 080 мг, 20 ммоль) и 20 ммоль спирта (метиловый спирт 640 мг; этиловый спирт 920 мг; *n*-пропиловый спирт 1200 мг; *n*-бутиловый спирт 1 480 мг; *n*-пентиловый спирт 1 760 мг). Запаянную ампулу поместили в автоклав, автоклав герметично закрыли и нагревали при 130 °С в течение 6 ч с постоянным перемешиванием. После окончания реакции автоклав охлаждали до 20 °С, ампулу вскрывали, реакционную массу нейтрализовали Na_2CO_3 , кипятили с углем в петролейном эфире в течение 10–15 мин и фильтровали через бумажный фильтр. Растворитель отогнали, остаток перегоняли в вакууме или перекристаллизовывали. Для идентификации соединений были использованы объединенные образцы, полученные в 3–6 экспериментах. Строение полученных соединений доказано методами ЯМР, масс-спектрометрии, а также сравнением с известными образцами и справочными данными.

Метиловый эфир бензойной кислоты (2а). Выход 11 мг (4%), бесцветная жидкость: т. кип. 98 °С (30 мм рт. ст.) (лит. данные: т. кип. 199–200 °С [18]). Данные ЯМР-спектроскопии согласуются с литературными спектрами [19–20].

Этиловый эфир бензойной кислоты (2б). Выход 126 мг (42%), бесцветная жидкость: т. кип. 92–94 °С (20 мм рт. ст.) (лит. данные: т. кип. 204–

207 °С [21]). Данные ЯМР-спектроскопии согласуются с литературными спектрами [22].

***n*-Пропиловый эфир бензойной кислоты (2с).** Выход 164 мг (50%), бесцветная жидкость: т. кип. 108–110 °С (10 мм рт. ст.) (лит. данные: т. кип. 231 °С (747.6 мм рт. ст.) [21]).

***n*-Бутиловый эфир бензойной кислоты (2д).** Выход 114 мг (32%), бесцветная жидкость: т. кип. 55–56 °С (лит. данные: т. кип. 129 °С (21 мм рт. ст.) [21]). Данные ЯМР-спектроскопии согласуются с литературными спектрами [22].

***n*-Пентиловый эфир бензойной кислоты (2е).** Выход 115 мг (30%), бесцветная жидкость: т. кип. 126–126 °С (20 мм рт. ст.) (лит. данные: т. кип. 167 °С (44 мм рт. ст.) [21]). Данные ЯМР-спектроскопии согласуются с литературными спектрами [22].

Этиловый эфир салициловой кислоты (4а). Выход 63 мг (19%), бесцветная жидкость: т. кип. 120–122 °С (20 мм рт. ст.) (лит. данные: т. кип. 106–108 °С (12 мм рт. ст.) [23]). Данные ЯМР-спектроскопии согласуются с литературными спектрами [23].

Этиловый эфир *p*-гидроксibenзойной кислоты (5а). Выход 53 мг (16%), тв. в-во: т. пл. 115–116 °С (лит. данные: т. пл. 115–116 °С [23]). Данные ЯМР-спектроскопии согласуются с литературными спектрами [23].

***n*-Пропиловый эфир салициловой кислоты (4б).** Выход 90 мг (25%), бесцветная жидкость: 114–116 °С (10 мм. рт. ст.) (лит. данные: 120–122 °С (12 мм рт. ст.) [23]). Данные ЯМР-спектроскопии согласуются с литературными спектрами [23].

***n*-Пропиловый эфир *p*-гидроксibenзойной кислоты (5б).** Выход 125 мг (34%), тв. кристалл. вещество: т. пл. 96–97 °С (лит. данные: т. пл. 95–97 °С [23]). Данные ЯМР-спектроскопии согласуются с литературными спектрами [23].

Этиловый эфир 2-метоксибензойной 7а. Выход 209 мг (58%), бесцветная жидкость: 125–126 °С (10 мм. рт. ст.) (лит. данные: т. кип. 135–136 °С (12 мм рт. ст.) [23]). Данные ЯМР-спектроскопии согласуются с литературными спектрами [23].

Этиловый эфир 4-метоксибензойной кислот 8а. Выход 58 мг (16%), бесцветная жидкость: 120–122 °С (8 мм рт. ст.) (лит. данные: т. кип. 133–134 °С (10 мм рт. ст.) [23]). Данные ЯМР-спектроскопии согласуются с литературными спектрами [23].

***n*-Пропиловый эфир 2-метоксибензойной 7б.** Выход 233 мг (60%), бесцветная жидкость: 125–126 °С (10 мм рт. ст.) (лит. данные: т. кип. 140–146 °С (10 мм рт. ст.) [23]). Данные ЯМР-спектроскопии согласуются с литературными спектрами [23].

***n*-Пропиловый эфир 4-метоксибензойной 8б кислот.** Выход 132 мг (34%), бесцветная жидкость: 120–122 °С (8 мм. рт. ст.) (лит. данные: т. кип. 112–115 °С (2 мм рт. ст.) [23]). Данные ЯМР-спектроскопии согласуются с литературными спектрами [23].

Метилловый эфир 1-нафталинкарбоновой кислоты (11a). Выход 134 мг (36%), бесцветная жидкость: 167–169 °С (20 мм рт. ст.) (лит. данные: т. кип. 155–157 °С (10 мм рт. ст.) [24]). Данные ЯМР-спектроскопии согласуются с литературными спектрами [24].

Метилловый эфир 2-нафталинкарбоновой кислоты (12a). Выход 52 мг (14%), тв. кристалл. вещество: пл. 76–77 °С (лит. данные: т. пл. 76–78 °С [24]). Данные ЯМР-спектроскопии согласуются с литературными спектрами [24].

Этиловый эфир 1-нафталинкарбоновой кислоты (11b). Выход 65%. Выход 260 мг (65%), бесцветная жидкость: 120–122 °С (1 мм рт. ст.) (лит. данные: т. кип. т. кип. 165–166 °С (10 мм рт. ст.) [24]). Данные ЯМР-спектроскопии согласуются с литературными спектрами [24].

Этиловый эфир 2-нафталинкарбоновой кислоты (12b). Выход 28 мг (6%), бесцветная жидкость: 177–179 °С (12 мм рт. ст.) (лит. данные: т. кип. т. кип. т. кип. 165–166 °С (10 мм рт. ст.) [24]). Данные ЯМР-спектроскопии согласуются с литературными спектрами [24].

Диэтиловый эфир 1,5-нафталиндикарбоновой кислоты (13b). Выход 76 мг (14%), бесцветная жидкость: 120–125 °С (0.02 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 14.37 (CH_3), 61.22 (CH_2O), 126.17 ($\text{C}^{4,8}$), 126.60 ($\text{C}^{3,7}$), 131.37 ($\text{C}^{2,6}$), 133.23 ($\text{C}^{9,10}$), 133.85 ($\text{C}^{1,5}$), 167.57 (COO). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.40 м (3H, CH_3 J 15.3 Гц), 4.3 кв (2H, CH_2CH_3 J 4.3 Гц), 9.10 д (2H, $\text{C}^{2,6}\text{H}$ J 9 Гц), 7.65 м (1H, C^7H , 8 Гц), 8.28 д (2H, $\text{C}^{4,8}\text{H}$ J 7 Гц).

Диэтиловый эфир 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты (14b). Выход 27 мг (5%), бесцветная жидкость: 122–126 °С (0.02 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 14.34 (CH_3), 61.25 (CH_2O), 130.56 ($\text{C}^{4,8}$), 127.66 ($\text{C}^{3,7}$), 133.23 ($\text{C}^{2,6}$), 133.85 ($\text{C}^{9,10}$), 130.96 ($\text{C}^{1,5}$), 167.59 (COO). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.35 м (3H, CH_3 J 15.3 Гц), 4.4 кв (2H, CH_2CH_3 J 7.6 Гц), 8.6 с (2H, $\text{C}^{1,5}\text{H}$), 8.71 д (2H, $\text{C}^{3,7}\text{H}$ J 8 Гц), 7.95 д (2H, $\text{C}^{4,8}\text{H}$ J 8 Гц). Данные ^1H ЯМР-спектроскопии согласуются с литературными спектрами [25].

н-Пропиловый эфир 1-нафталинкарбоновой кислоты (12c). Выход 300 мг (70%), бесцветная жидкость: т. кип. 104–106 °С (0.2 мм рт. ст.) (лит. данные: т. кип. 105–107 °С (0.2 мм рт. ст.) [24]), т. кип. 146 °С (0.4 мм рт. ст.) [26]. Данные ЯМР-спектроскопии согласуются с литературными спектрами [24].

н-Пропиловый эфир 2-нафталинкарбоновой кислоты (12c). Выход 17%. Выход 64 г (15%), бесцветная жидкость: т. кип. 105–107 °С (0.2 мм рт. ст.) (лит. данные: т. кип. 107–109 °С (0.2 мм рт. ст.) [24]), т. кип. 141 °С (0.1 мм рт. ст.) [25]. Данные ЯМР-спектроскопии согласуются с литературными спектрами [24].

Ди-н-пропиловый эфир 1,5-нафталиндикарбоновой кислоты (11c). Выход 132 мг (22%), бесцветная жидкость: 158–161 °С (0.2 мм рт. ст.) (лит. данные: т. кип. 160–162 °С (0.2 мм рт. ст.) [24]).

Данные ЯМР-спектроскопии согласуются с литературными спектрами [24].

Ди-н-пропиловый эфир 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты (14c). Выход 17%. Выход 48 мг (8%), бесцветная жидкость: 160–163 °С (0.2 мм рт. ст.) (лит. данные: т. кип. т. кип. 163–165 °С (0.2 мм рт. ст.) [24]). Данные ЯМР-спектроскопии согласуются с литературными спектрами [24].

Качественное определение катионов железа (II) и железа (III).

Определение содержания катионов железа (II): К 2–3 каплям анализируемого раствора прибавляют 2–3 капли 2 н раствора HCl и одну каплю раствора с массовой долей 5% $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Выпадает темно-синий осадок турбулентной сини.

Определение содержания катионов железа (II): К 2–3 каплям анализируемого раствора прибавляют 2–3 капли 2 н раствора HCl и одну каплю раствора с массовой долей 5% $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Выпадает синий осадок берлинской лазури [27].

Определение HCl в реакционной массе (меркуриметрическое титрование)

Сущность метода определения иона Cl^- меркуриметрическим методом заключается в титровании водного раствора в кислой среде раствором азотнокислой ртути в присутствии индикатора дифенилкарбазона. Определение проводилось в следующих условиях: ампулу вскрывали и помещали в колбу ($V=100$ мл) с 20 мл воды, затем общий объем раствора довели до 100 мл дистиллированной водой. К отобранной аликвоте ($V=1$ мл) добавляли индикатор фенолфталеин и 10%-й раствор NaOH (4 капли) до появления розовой окраски, далее нейтрализовали избытком 0.5 н азотной кислоты (1 мл). Полученный раствор титровали $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии дифенилкарбазона до перехода цвета из желтого в сиреневый [28].

Выводы

Реакция ароматических соединений (бензола, фенола, анизола и нафталина) с четыреххлористым углеродом и метиловым, этиловым, н-пропиловым, н-бутиловым и н-амиловым спиртами под действием системы Fe^0 -ацетилацетон приводит к образованию практически важных эфиров бензойной и моно- и динафталинкарбоновых кислот, а также салициловой и n -гидроксibenзойных кислот. Оптимальными для синтеза эфиров являются условия 130 °С и 6 ч при мольном соотношении реагентов $[\text{Fe}^0]: [\text{ацетилацетон}]: [\text{арен}]: [\text{CCl}_4]: [\text{спирт}] = 10:1:20:200:200$. Преимуществом разработанного «однореакторного» метода синтеза эфиров ароматических карбоновых кислот является доступность и дешевизна основных исходных ароматических соединений, CCl_4 , спиртов и металлического (карбонильного) железа Fe^0 , удешевление себестоимости и упрощение технологии, умеренная продолжительность реакции (6 ч), относительно невысокая температура, одностадий-

ность процесса, возможность использования данной реакции в промышленных условиях (масштабирование).

Работа выполнена в рамках Госзадания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (темы АААА-А19-119022290009-3, АААА-А19-119022290008-6).

Структурные исследования проведены в Региональном Центре коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chipley J. R. Sodium benzoate and benzoic acid. Antimicrobials in Food. CRC Press, 2020. Pp. 41–88.
2. Temkin O. N. In: Encyclopedia of Catalysis / Ed. I. T. Horvath// John Wiley & Sons. 2003. Vol. 5. Pp. 394–424.
3. Войткевич С. А. 865 душистых веществ для парфюмерии и бытовой химии. М.: Пищевая промышленность, 1994. 59 с.
4. Vane J. R., Botting R. M. The mechanism of action of aspirin // Thromb. res. 2003. Vol. 110. No. 5–6. Pp. 255–258.
5. Beaver W. T. Mild analgesics: a review of their clinical pharmacology // Am. J. Med. Sci. 1965. No. 250. Pp. 577–604.
6. Prim D., Large, B. C–H Functionalization Strategies in the Naphthalene Series: Site Selections and Functional Diversity // Synthesis. 2020. Vol. 52. No. 18. Pp. 2600–2612.
7. Lillwitz L. D. Production of dimethyl-2,6-naphthalenedicarboxylate: precursor to polyethylene naphthalate // Appl. Catal., A. 2001. Vol. 221. No. 1–2. Pp. 337–358.
8. Химия и технология соединений нафталинового ряда / Под ред. А. И. Королева. М.: Химическая литература, 1963. С. 478–481.
9. Feng J.-B., Wu X.-F. Transition metal-catalyzed oxidative transformations of methylarenes // Appl. Organomet. Chem. 2015. Vol. 29. Pp. 63–86.
10. Tomás R. A. F., Bordado J. C. M., Gomes J. F. P. p-Xylene Oxidation to Terephthalic Acid: A Literature Review Oriented toward Process Optimization and Development//Chem. Rev. 2013. Vol. 113. No. 10. Pp. 7421–7469.
11. Beller M., Wu X.-F. Transition Metal Catalyzed Carbonylation Reactions: Carbonylative Activation of C–X Bonds//Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2013. Vol. 8. Pp. 147–166.
12. Эльман А. Р., Корнеева Г. А. Окислительное карбонилирование ароматических соединений в растворах комплексов палладия // Рос. хим. ж. 2006. Т. 50. С. 115–128.
13. Sakakura T., Choi J.-C., Yasuda H. Transformation of Carbon Dioxide//Chem. Rev. 2007. Vol. 107. No. 6. Pp. 2365–2387.
14. Huang K., Sun C.-L., Shi Z.-J. Transition-metal-catalyzed C–C bond formation through the fixation of carbon dioxide // Chem. Soc. Rev. 2011. Vol. 40. Pp. 2435–2452.
15. Colquhoun H. M., Thompson D. J. In Carbonylation: Direct synthesis of carbonyl compounds. N.-Y.: Plenum., 1991. Pp. 89–143.
16. Джемилев У. М., Поподько Н. Р., Козлова Е. В. Металло-комплексный катализ в органическом синтезе. М.: Химия, 1999. 35 с.
17. Khusnutdinov R. I., Shchadnina N. A., Baiguzina A. R., Lavrent'eva Yu. Yu., Burangulova R. Yu., Dzhemilev U. M. A new method for the synthesis of benzyl chlorides and diarylmethanes by the coupled reaction of methylarenes with CCl₄ in the presence of manganese- and molybdenum-containing catalysts // Petrol. Chem. 2004. Vol. 44. No. 4. Pp. 265–272.
18. Gazizov M. B., Khairullina O. D., Ibragimov S. N., Karimova R. F., Bagautdinova D. B., Sinyashin O. G. Reaction of acyl halides and P(III) chlorides with alkyl diphenyl(or triphenyl)methyl ethers // Russ. J. Gen. Chem. 2007. Vol. 77. No. 2. Pp. 309–311.
19. Abraham R. J., Bardsley B., Mobli M., Smith R. J. ¹H chemical shifts in NMR. Part 21 – Prediction of the ¹H chemical shifts of molecules containing the ester group: a modelling and ab initio investigation // Magn. Reson. Chem. 2004. Vol. 43. No. 1. Pp. 3–15.
20. Liu Q., Lan Y., Liu J., Li G., Wu Y.-D., Lei A. Revealing a second transmetalation Step in the Negishi coupling and its competition with reductive elimination: improvement in the interpretation of the mechanism of biaryl syntheses // J. Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131. No. 29. Pp. 10201–10210.
21. Post H. W. The reaction of benzoyl chloride with certain aliphatic ortho esters and acetals // J. Org. Chem. 1936. Vol. 1. No. 3. Pp. 231–235.
22. Gowrisankar S., Neumann H., Beller M. General and Selective Palladium-Catalyzed Oxidative Esterification of Alcohols // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. Vol. 50. No 22. Pp. 5139–5143.
23. Baiguzina A. R., Khusnutdinov R. I., Tarisova L. I. Synthesis of hydroxybenzoic acids and their esters by reaction of phenols with carbon tetrachloride and alcohols in the presence of iron catalysts // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. No. 2. Pp. 208–215.
24. Baiguzina A. R., Khusnutdinov R. I., Erokhina I. S. Synthesis of naphthalenecarboxylic and naphthalenedicarboxylic acids from naphthalene, carbon tetrachloride, and alcohols in the presence of iron catalysts Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. No. 3. Pp. 389–395.
25. Xiao Z.-Y., Zhao X., Jiang X.-K., Li Z.-T. Self-assembly of porphyrin–azulene–porphyrin and porphyrin–azulene conjugates//Org. Biomol. Chem. 2009. 7(12). Pp. 2540–2547.
26. Arrowsmith G. B., Jeffery G. H., Vogel, A. I. 369. Physical properties and chemical constitution. Part XLI. Naphthalene compounds // J. Chem. Soc. (Res.). 1965. Pp. 2072–2077.
27. Артеменко А. И., Тикунова И. В., Малеванный В. А. Справочное руководство по химии. М.: Высшая школа, 2003. 194 с.
28. Алексеев В. Н. Количественный анализ. М.: Химия, 1972. С. 335–336.

Поступила в редакцию 29.09.2021 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.4.11

“ONE-POT” METHOD OF INTRODUCING AN ESTER GROUP INTO MOLECULES OF AROMATIC COMPOUNDS© A. R. Bayguzina^{1,2*}, I. R. Ramazanov^{1,2}¹*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Oktyabrya Avenue, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*²*Ufa State Petroleum Technological University
1 Kosmonavtov Street, 450062 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (347) 284 27 50.

*Email: bayguzina2014@gmail.com

The aim of this work is to develop a one-stage catalytic method for the preparation of alkyl esters of aromatic carboxylic acids by the direct reaction of benzene and its derivatives and naphthalene with aliphatic alcohols and halogenmethanes. The method is based on the reaction of these arenes with CCl₄ and aliphatic alcohols under the action of metallic iron and acetylacetone as a promoter. The authors of the article found that the reaction of benzene, phenol, anisole and naphthalene with carbon tetrachloride CCl₄ and alcohol ROH under the action of the Fe⁰–acetylacetone reagent system leads to the formation of practically important esters of alkyl benzoates, as well as salicylic and p-hydroxybenzoic acids, as well as mono- and dinaphthalene carboxylic acids. Based on the data obtained, the following elemental composition of the sediment was determined – [Fe(C₁₀H₁₄O₄Cl)], which can be represented as a binary mixture of iron compounds [FeCl₃ : Fe(acac)₃] (1:3). A deliberately taken binary mixture FeCl₃ : Fe(acac)₃ (1:3) promotes the reaction similarly to metallic iron activated by acetylacetone. The advantage of the developed method for the synthesis of esters of benzoic acid is the availability and low cost of the main starting reagents (benzene, phenol, anisole, naphthalene, carbon tetrachloride, alcohols and iron), cost reduction and simplification of technology, moderate reaction time (6 h), relatively low temperature, one-step process, possibility of using this reaction in an industrial environment (scaling).

Keywords: benzene, phenol, anisole, naphthalene, acetylacetone, alkyl esters of aromatic carboxylic acids, metallic iron.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Chipley J. R. Sodium benzoate and benzoic acid. Antimicrobials in Food. CRC Press, 2020. Pp. 41–88.
2. Temkin O. N. John Wiley & Sons. 2003. Vol. 5. Pp. 394–424.
3. Voitkevich S. A. 865 dushistyykh veshchestv dlya parfyumerii i bytovoi khimii [865 fragrances for perfumery and household chemicals]. Moscow: Pishchevaya promyshlennost', 1994.
4. Vane J. R., Botting R. M. Thromb. res. 2003. Vol. 110. No. 5–6. Pp. 255–258.
5. Beaver W. T. Am. J. Med. Sci. 1965. No. 250. Pp. 577–604.
6. Prim D., Large, B. Synthesis. 2020. Vol. 52. No. 18. Pp. 2600–2612.
7. Lillwitz L. D. Appl. Catal., A. 2001. Vol. 221. No. 1–2. Pp. 337–358.
8. Khimiya i tekhnologiya soedinenii naftalinovogo ryada [Chemistry and technology of naphthalene compounds]. Ed. A. I. Koroleva. Moscow: Khimicheskaya literatura, 1963. Pp. 478–481.
9. Feng J.-B., Wu X.-F. Appl. Organomet. Chem. 2015. Vol. 29. Pp. 63–86.
10. Tomás R. A. F., Bordado J. C. M., Gomes J. F. P. Chem. Rev. 2013. Vol. 113. No. 10. Pp. 7421–7469.
11. Beller M., Wu X.-F. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2013. Vol. 8. Pp. 147–166.
12. El'man A. R., Korneeva G. A. Ros. khim. zh. 2006. Vol. 50. Pp. 115–128.
13. Sakakura T., Choi J.-C., Yasuda H. Chem. Rev. 2007. Vol. 107. No. 6. Pp. 2365–2387.
14. Huang K., Sun C.-L., Shi Z.-J. Chem. Soc. Rev. 2011. Vol. 40. Pp. 2435–2452.
15. Colquhoun H. M., Thompson D. J. In Carbonylation: Direct synthesis of carbonyl compounds. N.-Y.: Plenum., 1991. Pp. 89–143.
16. Dzhemilev U. M., Popod'ko N. R., Kozlova E. V. Metallokompleksnyi kataliz v organicheskom sinteze [Metal-complex catalysis in organic synthesis]. Moscow: Khimiya, 1999.

17. Khusnutdinov R. I., Shchadneva N. A., Baiguzina A. R., Lavrent'eva Yu. Yu., Burangulova R. Yu., Dzhemilev U. M. *Petrol. Chem.* 2004. Vol. 44. No. 4. Pp. 265–272.
18. Gazizov M. B., Khairullina O. D., Ibragimov S. N., Karimova R. F., Bagautdinova D. B., Sinyashin O. G. *Russ. J. Gen. Chem.* 2007. Vol. 77. No. 2. Pp. 309–311.
19. Abraham R. J., Bardsley B., Mobli M., Smith R. J. *Magn. Reson. Chem.* 2004. Vol. 43. No. 1. Pp. 3–15.
20. Liu Q., Lan Y., Liu J., Li G., Wu Y.-D., Lei A. J. *Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131. No. 29. Pp. 10201–10210.
21. Post H. W. *J. Org. Chem.* 1936. Vol. 1. No. 3. Pp. 231–235.
22. Gowrisankar S., Neumann H., Beller M. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. Vol. 50. No. 22. Pp. 5139–5143.
23. Baiguzina A. R., Khusnutdinov R. I., Tarisova L. I. *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. Vol. 88. No. 2. Pp. 208–215.
24. Baiguzina A. R., Khusnutdinov R. I., Erokhina I. S. Synthesis of naphthalenecarboxylic and naphthalenedicarboxylic acids from naphthalene, carbon tetrachloride, and alcohols in the presence of iron catalysts *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87. No. 3. Pp. 389–395.
25. Xiao Z.-Y., Zhao X., Jiang X.-K., Li Z.-T. *Org. Biomol. Chem.* 2009. 7(12). Pp. 2540–2547.
26. Arrowsmith G. B., Jeffery G. H., Vogel, A. I. 369. Physical properties and chemical constitution. Part XLI. *J. Chem. Soc. (Res.)*. 1965. Pp. 2072–2077.
27. Artemenko A. I., Tikunova I. V., Malevannyi V. A. *Spravochnoe rukovodstvo po khimii* [Chemistry reference book]. Moscow: Vysshaya shkola, 2003.
28. Alekseev V. N. *Kolichestvennyi analiz* [Quantitative analysis]. Moscow: Khimiya, 1972. Pp. 335–336.

Received 29.09.2021.