УДК 547.493 + 547.426

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.4.25

**СИНТЕЗ АЛЬДЕГИДОВ И МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ АЛКИЛАРЕНОВ С MeOH И CCl₄
ПОД ДЕЙСТВИЕМ Mn(acac)₃ И Mo(CO)₆**

© Н. А. Щаднева^{1*}, 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: Shadneva50@mail.ru

Целью настоящего исследования являлась разработка нового каталитического метода получения альдегидов и метиловых эфиров ароматических карбоновых кислот, основанного на окислении алкиларенов с метилгипохлоритом, генерированным *in situ* на реакции метанола с CCl₄ под действием Mn(acac)₃ или Mo(CO)₆.

Определены оптимальные молярные соотношения реагентов и катализатора: [катализатор]:[CCl₄]:[MeOH]:[алкиларен] = 1:300:500:100÷150 и предпочтительные условия реакции: 170–200 °С, 3–6 ч. Существенное влияние на выход продуктов оказывают положение и природа заместителя в молекуле метиларена.

Ключевые слова: метилгипохлорит, окисление, алкиларены, соединения марганца и молибдена, бензальдегиды, сложные арилметиловые эфиры.

Введение

Активация С–С- и С–Н-связей и селективная функционализация C(sp³)–Н-связей являются одной из важных проблем органического синтеза. В настоящее время жидкофазное каталитическое окисление ароматических углеводородов превратилось в самостоятельную отрасль технологии основного органического синтеза, которая обеспечивает сырьем процессы получения различных полимерных материалов (в т.ч. ароматических смол, волокон и лаков), фармацевтических и парфюмерных препаратов, пестицидов, антиоксидантов, стабилизаторов для полимерных материалов, красителей, растворителей и специальных химических веществ [1].

Толуол, самый простой и доступный алкиларен, может быть превращен под действием катализаторов в бензиловый спирт, бензилалкиловые эфиры, бензальдегид и ароматические карбоксилаты [2–6]. В литературе описаны методы получения ароматических карбоксилатов с помощью окислительной этерификации метиларенов со спиртами с использованием гомогенного органофотокатализа (органокатализаторы: CBr₄ или антрахинон-2,3-дикарбоновая кислота) при облучении светом [7–11], а также окислительной этерификацией алкиларенов спиртами, катализируемой Bu₄NI и трет-бутилгидропероксидом (окислитель) [12], под действием полиоксометаллатов H₅PV₂Mo₁₀O₄₀·32H₂O в разбавленном водном растворе серной кислоты [13], в присутствии наночастиц биметаллических Au-Pd- и Mn-Co-катализаторов, гетерогенного катализатора в виде смеси оксидов марганца и железа, Co(OAc)₂–N-гидроксифталимида с добавлением

ионной жидкости или гексафторпропан-2-ола, CuI–1,10-phen (phen – 1,10-фенантролин) или [(tmpa)Cu](ClO₄)₂–(Ac⁺-Mes)(ClO₄) (tmpa – {трис (2-пиридилметил)амин}; Ac⁺-Mes – ион 9-мезитил-10-метил акридиния) и молекулярным кислородом в качестве окислителя [14–23] или электрохимическим окислением [24]. Окисление толуола перхлоратом железа Fe(OC₄)₂ в среде H₂O₂–H₂O–CH₃CN проходит с образованием бензилового спирта и бензальдегида [25]. Однако указанные методы не получили широкого синтетического применения из-за использования дорогостоящих катализаторов, стехиометрических количеств окислителей и молекулярного кислорода.

Целью настоящей работы является разработка нового каталитического метода синтеза альдегидов и метиловых эфиров ароматических карбоновых кислот взаимодействием метиларенов с метилгипохлоритом, генерируемым *in situ* окислением метанола с помощью CCl₄ под действием катализаторов Mn(acac)₃ или Mo(CO)₆.

Результаты и обсуждение

В настоящей работе нами установлено, что при проведении реакции толуола **1** с системой Mn(acac)₃–CCl₄–MeOH в условиях: 200 °С, 6 ч при молярном соотношении реагентов [Mn(acac)₃]:[CCl₄]:[MeOH]:[толуол] = 1:300:500:100÷150 основными продуктами реакции являются бензальдегид **1a** (47%), метилбензоат **1b** (32%) и бензилметиловый эфир **1c** (11%). Методами УФ-спектроскопии и иодометрическим титрованием в реакционной смеси обнаружен метилгипохлорит MeOCl (концентрация 0.3–1.5 мг/мл), который очевидно является ответственным за окисление толуо-

ла. Другими побочными продуктами являются бензилхлорид **1d** и хлороформ. Аналогичная реакция толуола **1** с MeOH и CCl₄ проходит и в присутствии комплекса молибдена Mo(CO)₆. Заметные превращения толуола **1** наблюдаются при использовании в качестве катализатора Mo(CO)₆ при 160 °С в течение 3 ч. Основными продуктами реакции являлись бензальдегид **1a** и метилбензоат **1b** в соотношении 1:4 (схема 1).

Установлено, что окисление ди-, три- и тетраметилбензолов **2-6** с помощью системы Mo(CO)₆-CCl₄-MeOH проходит селективно по одной из метильных групп, а остальные CH₃-группы остаются неизменными (схема 2). В присутствии окислительной системы Mn(асас)₃-CCl₄-MeOH *орто*- и *мета*-ксилолы (**2**, **4**) и *псевдо*-кумол **5** превращаются только в соответствующие замещенные бензилхлориды и замещенные метилбензиловые эфиры. *n*-Ксилол при взаимодействии с указанной каталитической системой дает 4-метилбензальдегид (48%), метиловый эфир 4-метилбензойной кислоты (34%) и небольшое количество 4-метилбензилметилового эфира (8%). В случае

тетраметилбензола **6** (дурола) выход 2,4,5-триметилбензальдегида **6a** составил 21%, а метилового эфира 2,4,5-триметилбензойной кислоты **6b** – 35%. В реакционной смеси обнаружены также продукты хлорирования и последующего метоксилирования замещенных бензилхлоридов.

Метилнафталин окисляется метилгипохлоритом, генерируемым *in situ* с помощью обеих систем при 180 °С в течение 6 ч исключительно по боковой цепи с образованием нафтилальдегида и метилового эфира 1-нафтойной кислоты с общим выходом 66% в соотношении 1:10 (схема 3).

Окисление метиларенов, имеющих в ароматическом кольце дополнительные полярные заместители с системой Mn(асас)₃-CCl₄-MeOH, проходит с трудом и низкой селективностью. В связи с этим заслуживает внимания случай окисления 3,4-дифтортолуола **8**, в результате которого реакция останавливается на стадии образования 3,4-дифторбензальдегида **8a** (схема 4).

В табл. приведены результаты взаимодействия алкиларенов с системой Mn(асас)₃ (или Mo(CO)₆)-CCl₄-MeOH.

Схема 1

Схема 2

2a, 2b: R₁ = CH₃, R₂ = R₃ = H (39%); **3a,b:** R₁ = R₃ = H, R₂ = CH₃ (70%); **4a,b:** R₁ = R₂ = H, R₃ = CH₃ (58%);

5a,b: R₁ = R₂ = CH₃, R₃ = H (70%); **6a,b:** R₁ = R₂ = R₃ = CH₃ (49%)

Схема 3

Схема 4

Таблица

Влияние природы катализатора и положения заместителя в молекуле метиларена на выход продуктов

Катализатор (1 мол %)	Алкиларен (1-8)	Условия реакции	Конверсия алкиларена, %	Выход продуктов реакции, %	
				ArCHO	ArCO ₂ Me
$\text{Mn}(\text{acac})_3$	1	200°C , 6 ч	100*	47	32
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	1	160°C , 3 ч	98	24	74
—«—	2	170°C , 3 ч	39	9	30
$\text{Mn}(\text{acac})_3$	3	200°C , 6 ч	90	48	42
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	3	170°C , 3 ч	70	17	53
—«—	4	170°C , 3 ч	58	15	43
—«—	5	170°C , 3 ч	70	18	52
$\text{Mn}(\text{acac})_3$	6	200°C , 8 ч	71	21	50
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	6	170°C , 3 ч	49	13	36
—«—	7	180°C , 6 ч	66	7	59
$\text{Mn}(\text{acac})_3$	8	200°C , 6 ч	80*	42	-
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	8	160°C , 3 ч	28*	18	-

*В реакционной смеси присутствуют замещенные метилбензиловые эфиры и замещенные бензилхлориды

Экспериментальная часть

Использовали коммерчески доступные реагенты. Реакции проводили в атмосфере сухого аргона. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометре Bruker Avance 400 (100.62 МГц для ^{13}C и 400.13 МГц для ^1H). При записи спектров ЯМР ^1H и ^{13}C в качестве внутренних стандартов использовали SiMe_4 и CDCl_3 соответственно. Масс-спектры измеряли с использованием прибора Finnigan 4021 с энергией ионизирующих электронов 70 эВ и температурой ионизационной камеры 200°C . Элементный анализ образцов проводился на элементном анализаторе Carlo Erba, модель 1106.

Материалы и реагенты

В работе в качестве исходных реагентов использовали толуол (х.ч.), *о*-, *м*- и *п*-ксилолы (х.ч.), псевдо-кумол (х.ч.), дурол (х.ч.), 3,4-дифтортолуол (х.ч.), 1-метилнафталин (х.ч.) фирмы “Acros Organics”, которые перед применением перегоняли или перекристаллизовали (этанол-гексан). Метанол и CCl_4 перед использованием перегоняли. Катализаторы $\text{Mn}(\text{acac})_3$ и $\text{Mo}(\text{CO})_6$ сушили в вакуумном эксикаторе.

Общая методика окисления толуола и его производных

Реакцию проводили в стеклянной ампуле ($V = 10$ мл), помещенной в микроавтоклав из нержавеющей стали емкостью 17 мл. В ампулу помещали 0.1 ммоль катализатора ($\text{Mo}(\text{CO})_6$ или $\text{Mn}(\text{acac})_3$), 10 ммоль алкиларена, 30 ммоль CCl_4 и 50 ммоль MeOH , ампулу запаивали и помещали в автоклав, который герметично закрывали, и реакционную смесь нагревали при $160\text{--}200^\circ\text{C}$ в течение 3–8 ч при постоянном перемешивании. После окончания реакции автоклав (ампулу) охлаждали до комнатной температуры, вскрывали, реакционную массу фильтровали через слой Al_2O_3 . Непрореагировавшие CCl_4 и MeOH отгоняли, остаток реакционной массы перегоняли при атмосферном давлении или в вакууме или кристаллизовали из смеси этанол-гексан (1:4).

Ход реакции и чистоту полученных соединений контролировали методом газовой хроматографии.

Строение синтезированных соединений **1a,b-8a,b** установлено с помощью спектральных методов (ЯМР, масс-спектрометрия) и сравнением их с известными образцами и литературными данными.

2,4,5-Триметил-1-метилбензоат (6b). Выход 50%, т. пл. 59 °С (этанол). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 7.27 (с, 5H, ArH), 2.04 (с, 3H, CH₃), 2.19–2.24 (т, 9H, CH₃). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 167.45 (C-7), 136.39 (C-4), 135.35 (C-2), 133.78 (C-1), 133.59 (C-4), 131.88 (C-5), 129.45 (C-6), 129.12 (C-3), 51.24 (C-11), 19.52 (C-9), 18.67 (C-10), 18.46 (C-8). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 164.20 [$\text{M}]^+$ (23), 39 (9), 41 (8), 50 (4), 51 (7), 52 (4), 63 (4), 64 (8), 65 (8), 66 (4), 77 (8), 78 (3), 79 (3), 63 (4), 64 (8), 65 (8), 66 (4), 77 (8), 78 (3), 79 (3), 91 (14), 105 (12), 115 (12), 116 (7), 117 (12), 11 (8), 127 (2), 128 (2), 129 (2), 131 (4), 132 (12), 133 (100), 134 (14), 153 (2), 164 (23), 170 (7). Найдено (%): C, 80.87; H, 10.00. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$. Вычислено (%): C, 80.44; H, 9.83.

Метил 1-нафтоат (7b). Выход 59%, т. кип. 155–157 °С (10 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.99 (с, 3H, CH₃), 8.7 (д, 1H, 2H), 7.69 (дд, 1H, 3-H), 8.23 (д, 1H, 4-H), 8.00 (д, 1H, 5-H), 7.5 (м, 1H, 6-H), 7.58 (м, 1H, 7-H), 7.9 (д, 1H, 8-H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 167.32 (C=O), 133.47 (C-4'), 132.69 (C-4), 132.59 (C-8'), 130.44 (C-2), 128.77 (C-1), 128.36 (C-5), 127.19 (C-8), 126.39 (C-7), 125.34 (C-3), 126.27 (C-6), 52.19 (CH₃). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 186.17 (69) [$\text{M}]^+$, 155 (100), 127 (81), 126 (15), 77 (10), 75 (5).

3,4-Дифторбензальдегид (8a). Выход 42%, т. кип. 80 °С (18 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 6.97–7.32 (м, 3H, ArH); 9.92 (с, 1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 189.47 (C-7), 156.18–156.89 (C-4), 154.68–155.33 (C-3), 133.55 (C-1), 128.41 (C-6), 119.31 (C-2), 117.74 (C-5). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 142.10 [$\text{M}]^+$ нет, 31 (5), 38 (3), 39 (4), 50 (5), 51 (6), 56 (5), 57 (6), 62 (3), 63 (6), 75 (6), 77 (5), 78 (5), 81 (5), 101 (12), 107 (6), 109 (6), 126 (12), 127 (100), 128 (52).

Выводы

Осуществлено окисление моно-, ди-, три- и тетраметилбензолов, 3,4-дифтортолуола, а также 1-метилнафталина и 3,4-дифтортолуола с помощью метилгипохлорита, генерированного *in situ* окислением метанола с помощью четыреххлористого углерода под действием катализаторов $\text{Mn}(\text{acac})_3$ или $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Найдены оптимальные соотношения катализатора и реагентов, а также предпочтительные условия для селективного синтеза альдегидов и сложных эфиров ароматических карбоновых кислот.

Преимуществом использования Mn - и Mo -содержащих катализаторов является отсутствие взрывоопасных окислителей (молекулярного кислорода, гидроперекисей, надкислот), что позволяет масштабировать предложенный метод синтеза ароматических альдегидов и метиловых ароматических карбоновых кислот.

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

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Vanjari R., Singh K. N. Utilization of methylarenes as versatile building blocks in organic synthesis // *Chem. Soc. Rev.* 2015. Vol. 44. №22. P. 8062–8096.
2. Majji G., Rout S. K., Rajamanickam S., Guin S., Patel B. K. Synthesis of esters via sp^3 C–H functionalization // *Org. Biomol. Chem.* 2016. Vol. 14. №35. P. 8178–8211.
3. Feng J.-B., Wu X.-F. Transition metal-catalyzed oxidative transformations of methylarenes // *Appl. Organometal. Chem.* 2014. Vol. 29. №2. P. 63–86.
4. Khusnutdinov R. I., Bayguzina A. R., Dzhemilev U. M. Advances in the Synthesis of Aromatic and Heteroaromatic Carboxylic Acids and Their Esters // *Russ. J. Org. Chem.* 2017. Vol. 53. №8. P. 1113–1169.
5. Bayguzina A. R., Erokhina I. S., Khusnutdinov R. I. Synthesis of Naphthalenecarboxylic and Naphthalenedicarboxylic Acids from Naphthalene, Carbon Tetrachloride, and Alcohols in the Presence of Iron Catalysts // *Rus. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87. №3. P. 389–395.
6. Хуснутдинов Р. И., Байгузина А. Р., Джемилев У. М. Органические и неорганические гипогалогениты в органическом синтезе. М.: Наука, 2016. 279 с.
7. Khusnutdinov R. I., Bayguzina A. R., Gallyamova L. I., Dzhemilev U. M. Novel Method for Synthesis of Benzyl Alkyl Ethers Using Vanadium-Based Metal Complex Catalysts // *Petrol. Chem.* 2013. Vol. 52. №4. P. 261–266.
8. Nobuta T., Fujiya A., Hirashima S.-i., Tada N., Miura T., Itoh A. Aerobic oxidative esterification of benzyl alcohols with catalytic tetrabromomethane under visible light irradiation // *Tetrahedron Lett.* 2012. Vol. 53. №39. P. 5306–5308.
9. Yu C., Özkaya B., Patureau F. W. Electro-oxidative selective esterification of methylarenes and benzaldehydes // *Chem. Eur. J.* 2021. Vol. 27. №11. P. 3682–3687.
10. Zhang Y., Schilling W., Das S. Metal-free Photocatalysts for the C–H Bond Oxygenation Reactions Using Oxygen as the Oxidant // *ChemSusChem.* 2019. Vol. 12. №48. P. 2898–2910.
11. Hirashima S.-i., Nobuta T., Tada N., Miura T., Itoh A. Direct Aerobic Photo-oxidative Synthesis of Aromatic Methyl Esters from Methyl Aromatics via Dimethyl Acetals // *Org. Lett.* 2010. Vol. 12. №6. P. 3645–3647.
12. Tada N., Ikebata Y., Hirashima S.-i., Miura T., Itoh A. Direct aerobic photo-oxidative syntheses of aromatic methyl esters from methyl aromatics using anthraquinone-2,3-dicarboxylic acid as organophotocatalyst // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2012. Vol. 11. P. 616–619.
13. Liu L., Yun L., Wang Z., Fu X., Yan C.-h. Transition metal free oxidative esterification of alcohols with toluene // *Tetrahedron Lett.* 2013. Vol. 54. №39. P. 5383–5386.
14. Sarma B. B., Irena Efremenko I., Neumann R. Oxygenation of Methylarenes to Benzaldehyde Derivatives by a Polyoxometalate Mediated Electron Transfer-Oxygen Transfer Reaction in Aqueous Sulfuric Acid // *J. Amer. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137. №18. P. 5916–5922.
15. Liu H., Chen G., Jiang H., Li Y., Luque R. Alkyl Aromatics to Aromatic Esters: Efficient and selective C–H Activation Promoted by a Bimetallic Heterogeneous Catalyst // *ChemSusChem.* 2012. Vol. 5. №10. P. 1892–1896.
16. Karakhanov E., Maximov A., Zolotukhina A., Vinokurov V., Ivanov E., Glotov A. Manganese and Cobalt Doped Hierarchical Mesoporous Halloysite-Based Catalysts for Selective Oxidation of *p*-Xylene to Terephthalic Acid // *Catalysts.* 2020. Vol. 10. №1. P. 7–21.
17. Nicolae S., Neatu F., Florea M. Selective catalytic oxidation reaction of *p*-xylene on manganese-iron mixed oxide materials // *C. R. Chimie.* 2018. Vol. 21. №3–4. P. 354–361.
18. Mahmood S., Xu B.-H., Ren T.-L., Zhang Z.-B., Liu X.-M., Zhang S.-J. Cobalt/*N*-Hydroxyphthalimide (NHPI)-Catalyzed

- Aerobic Oxidation of Hydrocarbons with Ionic Liquid Additive // *Mol. Catal.* 2018. Vol. 447. P. 90–96.
19. Gaster E., Kozuch S., Pappo D. Selective Aerobic Oxidation of Methylarenes to benzaldehydes Catalyzed by *N*-Hydroxyphthalimide and Cobalt(II) Acetate in Hexafluoropropyl-2-ol. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. Vol. 56. №21. P. 5912–5915.
20. Sterckx H., Morel B., Maes B. U. W. Recent advances in catalytic aerobic oxidation of C(sp³)-H bonds // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. Vol. 58. No. 24. P. 7946–7970.
21. Liu M., Chen T., Yin S.-F. Copper-Catalysed Aerobic Oxidative Esterification on *N*-Heteroaryl Methanes with Alcohols // *Catal. Sci. Technol.* 2016. Vol. 6. №3. P. 690–693.
22. Yamada Y., Maeda K., Ohkubo K., Karlin K. D., Fukuzumi S. Improvement of durability of an Organic Photocatalyst in *p*-xylene oxygenation by addition of a Cu(II) complex // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. Vol. 14. №27. P. 9654–9659.
23. Zhang L., Yi H., Wang J., Lei A. Visible-light induced oxidative Csp³-H activation of methyl aromatics to methyl esters // *Green Chem.* 2016. Vol. 18. №19. P. 5122–5126.
24. Yu C., Özkaya B., Patureau F. W. Electro-oxidative selective esterification of methylarenes and benzaldehydes // *Chem. Eur. J.* 2021. Vol. 27. №11. P. 3682–3687.
25. Ramu R., Wana W. H., Janmanchi D., Tsai Y.-F., Liu C.-C., Mou C.-Y., Yu S. S.-F. Mechanistic study for the selective oxidation of benzene and toluene catalyzed by Fe(ClO₄)₂ in an H₂O₂-H₂O-CH₃CN systems // *Mol. Catal.* 2017. Vol. 441. P. 114–121.

Поступила в редакцию 29.09.2021 г.

**SYNTHESIS OF ALDEHYDES AND METHYL ESTERS OF CARBOXYLIC
ACIDS VIA INTERACTION BETWEEN ALKYLARENES WITH MeOH
AND CCl₄ UNDER THE ACTION OF Mn(acac)₃ OR Mo(CO)₆**

© N. A. Shchadneva^{1*}, 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: shadneva50@mail.ru

It was found that during the oxidation of toluene and its derivatives, using methyl hypochlorite generated in situ from MeOH – CCl₄ reagent system under the action of Mn(acac)₃ or Mo(CO)₆ catalysts under conditions: 160–200 °C, 3–6 hours at a molar ratio of reagents [Mn(acac)₃]:[CCl₄]:[MeOH]:[alkylarene] = 1:300:500:100 ÷ 150, the main reaction products are substituted benzaldehydes and substituted methyl benzoates. Methyl hypochlorite MeOCl (concentration of 0.3–1.5 mg/ml) was found in the reaction mixture by UV spectroscopy and iodometric titration, which is obviously responsible for the oxidation of toluene. Substituted benzyl chloride and chloroform were also observed in the reaction mixture. Oxidation takes place exclusively at one of the methyl groups while other alkyl groups remain unaffected. The oxidation reaction with methyl hypochlorite involves toluene, ortho-, meta-, and para-xylenes, pseudo-cumene, durene, 1-methylnaphthalene, and 3,4-difluorotoluene. The position of the substituent in substituted toluene molecule has a significant effect on the yield of reaction products. Thus, under the action of the Mo(CO)₆ catalyst, the yield of 2-methyl-, 3-methyl-, and 4-methyl methyl benzoates under typical conditions is 39%, 58%, and 70%, respectively; and the ratio of benzaldehydes and methyl benzoates in the reaction products is 1:4, respectively. The volume of the molecule affects the selectivity of the reaction. Thus, in the oxidation of 1-methylnaphthalene using the system Mo(CO)₆ – CCl₄ – MeOH, the ratio of naphthaldehyde to methyl ester of 1-naphthoic acid is 1:10 with a total yield of 66%. Oxidation of methylarenes with additional polar substituents in the nucleus is difficult. In this regard, the result of the oxidation of 3,4-difluorotoluene, which stops at the stage of obtaining 3,4-difluorobenzaldehyde, deserves attention. The advantages of Mn- and Mo-containing catalysts are availability, selectivity of the reaction with respect to aromatic aldehydes and methyl esters of aromatic carboxylic acids. The absence of explosive oxidants (molecular oxygen, hydroperoxides, peracids) makes it possible to scale the proposed method of synthesis of aldehydes and methyl esters of aromatic carboxylic acids.

Keywords: alkylarenes, benzaldehydes, esters, manganese catalysts, methyl hypochlorite, molybdenum catalysts, oxidation.

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

REFERENCES

1. Vanjari R., Singh K. N. Chem. Soc. Rev. 2015. Vol. 44. No. 22. Pp. 8062–8096.
2. Majji G., Rout S. K., Rajamanickam S., Guin S., Patel B. K. Org. Biomol. Chem. 2016. Vol. 14. No. 35. Pp. 8178–8211.
3. Feng J.-B., Wu X.-F. Appl. Organometal. Chem. 2014. Vol. 29. No. 2. Pp. 63–86.
4. Khusnutdinov R. I., Bayguzina A. R., Dzhemilev U. M. Russ. J. Org. Chem. 2017. Vol. 53. No. 8. Pp. 1113–1169.
5. Bayguzina A. R., Erokhina I. S., Khusnutdinov R. I. Rus. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. No. 3. Pp. 389–395.
6. Khusnutdinov R. I., Baiguzina A. R., Dzhemilev U. M. Organicheskie i neorganicheskie gipogalogenity v organicheskom sinteze [Organic and inorganic hypohalogenites in organic synthesis]. Moscow: Nauka, 2016.
7. Khusnutdinov R. I., Bayguzina A. R., Gallyamova L. I., Dzhemilev U. M. Petrol. Chem. 2013. Vol. 52. No. 4. Pp. 261–266.
8. Nobuta T., Fujiya A., Hirashima S.-i., Tada N., Miura T., Itoh A. Tetrahedron Lett. 2012. Vol. 53. No. 39. Pp. 5306–5308.

9. Yu C., Özkaya B., Patureau F. W. Chem. Eur. J. 2021. Vol. 27. No. 11. Pp. 3682–3687.
10. Zhang Y., Schilling W., Das S. ChemSusChem. 2019. Vol. 12. No. 48. Pp. 2898–2910.
11. Hirashima S.-i., Nobuta T., Tada N., Miura T., Itoh A. Org. Lett. 2010. Vol. 12. No. 6. Pp. 3645–3647.
12. Tada N., Ikebata Y., Hirashima S.-i., Miura T., Itoh A. Photochem. Photobiol. Sci. 2012. Vol. 11. Pp. 616–619.
13. Liu L., Yun L., Wang Z., Fu X., Yan C.-h. Transition metal free oxidative esterification of alcohols with toluene. Tetrahedron Lett. 2013. Vol. 54. No. 39. Pp. 5383–5386.
14. Sarma B. B. J. Amer. Chem. Soc. 2015. Vol. 137. No. 18. Pp. 5916–5922.
15. Liu H., Chen G., Jiang H., Li Y., Luque R. ChemSusChem. 2012. Vol. 5. No. 10. Pp. 1892–1896.
16. Karakhanov E., Maximov A., Zolotukhina A., Vinokurov V., Ivanov E., Glotov A. Catalysts. 2020. Vol. 10. No. 1. Pp. 7–21.
17. Nicolae S., Neatu F., Florea M. C. R. Chimie. 2018. Vol. 21. No. 3–4. Pp. 354–361.
18. Mahmood S., Xu B.-H., Ren T.-L., Zhang Z.-B., Liu X.-M., Zhang S.-J. Mol. Catal. 2018. Vol. 447. Pp. 90–96.
19. Gaster E., Kozuch S., Pappo D. Angew. Chem. Int. Ed. 2017. Vol. 56. No. 21. Pp. 5912–5915.
20. Sterckx H., Morel B., Maes B. U. W. Angew. Chem. Int. Ed. 2019. Vol. 58. No. 24. Pp. 7946–7970.
21. Liu M., Chen T., Yin S.-F. Catal. Sci. Technol. 2016. Vol. 6. No. 3. Pp. 690–693.
22. Yamada Y., Maeda K., Ohkubo K., Karlin K. D., Fukuzumi S. Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. Vol. 14. No. 27. Pp. 9654–9659.
23. Zhang L., Yi H., Wang J., Lei A. Green Chem. 2016. Vol. 18. No. 19. Pp. 5122–5126.
24. Yu C., Özkaya B., Patureau F. W. Chem. Eur. J. 2021. Vol. 27. No. 11. Pp. 3682–3687.
25. Ramu R., Wana W. H., Janmanchi D., Tsai Y.-F., Liu C.-C., Mou C.-Y., Yu S. S.-F. Mol. Catal. 2017. Vol. 441. Pp. 114–121.

Received 29.09.2021.