

УДК 547.582.4:541.128

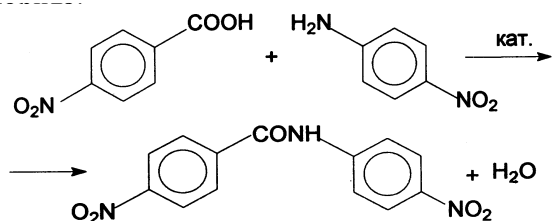
Л.Я. Штейнберг, С.М. Шейн, В.М. Диброва

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 4,4'-ДИНИТРОБЕНЗАНИЛИДА

Вивчено каталітичну реакцію 4-нітробензойної кислоти з 4-нітроаніліном у різних середовищах. Знайдено, що тетрабутоксититан, фосфориста кислота, трьоххлористий фосфор, чотирьоххлористий кремній, тетраетоксисилан, ацетат заліза (II) каталізують отримання 4,4'-динітробензаніліду. Каталітична активність зменшується у ряді: Ti(IV) > P(III), Fe(II) > Si(IV). Амідування проходить з відносно високим виходом в інтервалі температур 169—213 °С у середовищі псевдокумолу, *n*-декану, керосину, трихлорбензолу. При температурі вище 174 °С разом з основною реакцією здійснюються процеси окиснення, які знижують у цілому вихід 4,4'-динітробензаніліду.

4,4'-Диаминобензанилид — важный промежуточный продукт в синтезе красителей, мономеров для термостойких полимеров [1, 2]. Его получают из 4,4'-динитробензанилида (ДНБА), восстанавливая нитрогруппы последнего до аминогрупп различными методами. Традиционный способ производства самого ДНБА включает синтез из 4-нитробензойной кислоты (ПНБК) 4-нитробензоилхлорида и его конденсацию с 4-нитроанилином (ПНА) [1, 3]. Хорошо известны недостатки такого метода: применение стехиометрических количеств, а зачастую, избытка конденсирующих агентов (фосген или тионилхлорид), сильная коррозия оборудования, образование ряда побочных продуктов, большое количество отходов [4]. Поэтому разработка новых методов синтеза ДНБА является актуальной задачей.

Цель настоящей работы — изучение каталитической реакции 4-нитробензойной кислоты с 4-нитроанилином, синтез ДНБА с высоким выходом, минуя стадию образования 4-нитробензоил-



ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. ПНБК, ПНА, тетрабутоксититан (ТБТ), мезитилен, хлорбензол, *o*-ксилол, *o*-хлортолуол, псевдокумол, *n*-декан, 1,2,4-трихлорбензол, треххлористый фосфор, фосфористую кислоту очищали и использовали, как в работах [5—7]. Керосин промывали серной кислотой, водой, щелочью, снова водой, обрабатывали активированным углем, филь-

тровали, сушили над сульфатом натрия. Четыреххлористый кремний, тетраэтоксисилан, хлороформ, трихлорметилсилан, ацетат железа (II) классификации ч., техническое хлорное железо использовали без предварительной очистки.

Хроматографический анализ смесей и определение чистоты полученных продуктов проводили на пластинах Silufol UV-254, элюент — бинарные смеси ацетон—гексан, изопропанол—бензол, проявление в УФ-свете.

ИК-спектры записывали на приборе UR-20 в таблетках КВг.

Получение 4,4'-динитробензанилида. В колбу, снабженную термометром, мешалкой, трубкой для подачи азота, насадкой Дина—Старка и обратным холодильником, загружали 6 г (35.9 ммоль) ПНБК, 4.72 г (34.17 ммоль) ПНА, 70 см³ растворителя, нагревали в течение 0.5 ч до температуры, ниже на 5—10 °С температуры реакции (температуры кипения растворителя), добавляли 0.684 ммоль катализатора, нагревали массу до кипения в течение 5 мин и выдерживали при этой температуре. При проведении ацилирования в токе азота последний подавали через трубку над реакционной массой в момент начала ее нагрева. При использовании в качестве растворителя трихлорбензола насадку Дина—Старка оставляли пустой.

После окончания выдержки массу охлаждали, отгоняли растворитель в вакууме, осадок промывали 3×80 мл 5—10 %-го водного раствора аммиака, 60 мл воды, фильтровали. Из аммиачного фильтрата упариванием выделяли аммиачную соль непрореагировавшей ПНБК. Остаток на фильтре промывали горячей водой, отделяя не вступивший в реакцию ПНА, сушили. При необходимости для очистки промывали выделенный осадок хлороформом. Получали продукт с т.пл. 272—274 °С

© Л.Я. Штейнберг, С.М. Шейн, В.М. Диброва, 2011

(согласно [1] 272—273 °С).

В ИК-спектре синтезированного ДНБА отмечали следующие пики (см⁻¹): 1310, 1380 (нитрогруппа); 3360 (вторичная N–H группа), 1680 (карбонильная группа) [8].

Исходя из массы выделенного продукта и аммиачной соли ПНБК, рассчитывали выход ДНБА. Точность измерений составляла ± 2.5 % абс.

В качестве катализаторов синтеза ДНБА были выбраны ТБТ, треххлористый фосфор, фосфористая кислота, использованные нами ранее для каталитического ацилирования анилина замещенными бензойными кислотами, в том числе и для получения анилида 4-нитробензойной кислоты [5, 6]. ТБТ, как и в работе [9], был активирован водой при хранении.

Кроме упомянутых выше катализаторов, использовали также соединения железа, показавшие хорошую эффективность в синтезе ДНБА из 4-нитробензоилхлорида и ПНА [3]. Ряд новых катализаторов на основе кремния ранее успешно применялся для высокотемпературного синтеза амидов карбоновых кислот, полиамидов [4, 10].

В работе [7] показано, что ПНА обладает относительно низкой реакционной способностью при каталитическом взаимодействии с бензойной кислотой в присутствии ТБТ в *o*-ксилоле при 145 °С: выход 4'-нитробензанилида составил всего лишь 25 % за 22 ч. Поэтому для синтеза ДНБА были выбраны более высококипящие, чем *o*-ксилол, растворители, в которых ранее получены с относительно высоким выходом бензанилид и 4-нитробензамид [11, 12]. Результаты опытов по получению ДНБА представлены в табл. 1.

Исследовано взаимодействие ПНБК с ПНА в различных кипящих растворителях в интервале температур 132—213 °С в присутствии ТБТ (табл. 1, опыты 1—12). Показано, что последний катализирует образование ДНБА. Установлено, что воспроизводимые результаты по выходу ДНБА получаются только при интенсивной отгонке образующейся воды в насадку Дина–Старка за счет кипения растворителя, как и в катализируемом ТБТ синтезе бензанилида [11]. Ранее [13] показано, что снижение выхода бензанилида при неинтенсивном кипячении реакционной массы (рас-

Т а б л и ц а 1

Получение 4,4'-динитробензанилида

Опыт	Условия реакции				Выход ДНБА, %
	Катализатор	Растворитель	<i>T</i> , °С	τ , ч	
1	Ti(BuO) ₄	Хлорбензол	132	14	7.5
2	Ti(BuO) ₄	<i>o</i> -Ксилол	145	14	14
3	Ti(BuO) ₄	<i>o</i> -Хлортолуол	155	14	26.5
4	Ti(BuO) ₄	Мезитилен	164	14	47.7
5	Ti(BuO) ₄	Псевдокумол	169	14	60.1
6	Ti(BuO) ₄	<i>n</i> -Декан	174	12	80.2
				14	97(2) ^a
7	Ti(BuO) ₄	<i>n</i> -Декан	174	12	81 ^b
8	Ti(BuO) ₄	<i>n</i> -Декан	174	12	81 ^b
9	Ti(BuO) ₄	Керосин	193	14	60.3
10	Ti(BuO) ₄	Керосин	193	14	61 ^b
11	Ti(BuO) ₄	Трихлорбензол	213	14	75
12	Ti(BuO) ₄	Трихлорбензол	213	14	76 ^b
13	H ₃ PO ₃	<i>o</i> -Хлортолуол	155	16.5	9
14	H ₃ PO ₃	Трихлорбензол	213	14	70
				17	85
15	PCl ₃	Трихлорбензол	231	17	68
16	Si(EtO) ₄	Трихлорбензол	213	14	43.8
17	Si(CH ₃)Cl ₃	Трихлорбензол	213	14	14(3) ^a
18	SiCl ₄	Трихлорбензол	213	14	49.0
19	Fe(AcO) ₂ ·4H ₂ O	Трихлорбензол	213	14	69
20	FeCl ₃	Трихлорбензол	213	14	33 ^г

^a В скобках указан выход в некаталитической реакции; ^b опыты проведены в токе азота; ^в постепенная придача ПНБК в течение 10 ч; ^г кроме ДНБА, выделено 14.43 г неидентифицированных продуктов.

твора бензойной кислоты и анилина в *o*-ксилоле) связано с обратимой дезактивацией ТБТ выделяющейся водой и исчезает при возврате к режиму интенсивного кипячения и отгонки воды. Из реакционной массы, кроме ДНБА, выделены непрореагировавшие исходные вещества — ПНА и ПНБК.

Наблюдается осмоление — появление черной окраски первоначально коричневой реакционной массы, особенно при проведении ацилирования при относительно высокой температуре: в декане, керосине, трихлорбензоле. При этом целевой продукт образуется с примесями и пониженной температурой плавления. Осмолению подвергается именно ПНА. При кипячении в *n*-декане отдельно ПНБК, ДНБА, ПНА только последний дает осмоление и изменение окраски от коричневой до черной.

Ранее [7] при изучении ацилирования замещенных анилинов бензойной кислотой в присутствии ТБТ в *o*-ксилоле показано, что осмолению за счет взаимодействия с кислородом воздуха подвержены более основные, чем анилин, амины, и его удается избежать при проведении реакции в токе азота.

Однако при кипячении ПНБК с ПНА в присутствии ТБТ в токе азота (табл. 1, опыты 7, 10, 12) осмоление не исчезло, а значения выхода ДНБА близки к полученным в опытах, проведенных в воздушной атмосфере (табл. 1, опыты 6, 9, 11).

Не исключено, что окислительные процессы протекают не только за счет взаимодействия аминогруппы ПНА с кислородом воздуха, но и реакции с другими возможными окислителями. Известно, например, что нитробензойные кислоты и ДНБА применяются в качестве окислителей различных серосодержащих соединений, а процессы окисления при этом протекают интенсивно даже в токе азота [14].

Каталитическое ацилирование проводится в гетерофазной системе, поскольку в реакционной массе имеется несколько фаз: твердая фаза, расплав исходных веществ и продуктов реакции, кипящий раствор. Визуально отмечено, что ПНА и ДНБА плохо растворимы, даже в кипящих растворителях. Так, например, установлено, что растворимость ПНА (в г/мл) в декане, керосине, трихлорбензоле составляет, соответственно, всего лишь 0.01, 0.001 и 0.43.

Отдельными опытами показано (табл. 1, опыт 8), что при постепенном добавлении ПНБК в течение всего времени протекания реакции выход ДНБА сопоставим с выходом, полученным при первоначальной 100 %-й загрузке ПНБК (опыт 7). Не исключено, что каталитическое ацилирование протекает в одной из фаз, например, в растворе, при относительно небольших и постоянных концентрациях реагирующих веществ.

Для полуколичественной оценки влияния температуры на скорость протекания каталитической реакции изучена кинетика накопления ДНБА во времени при проведении каталитического ацилирования в псевдокумоле и *n*-декане (рис. 1).

Ранее [15], при изучении родственного процесса — ацилирования ПНА бензойной кислотой, в расплаве в интервале температур 180—220 °С (фактически в постоянно изменяющейся по ходу реакции среде) получены относительно простые кинетические закономерности как для реакции второ-

го порядка в растворах и отмечено подчинение зависимости скорости образования 4'-нитробензанилида от температуры уравнению Аррениуса. Поэтому изучение кинетики накопления ДНБА в гетерофазной системе мы считаем вполне корректным.

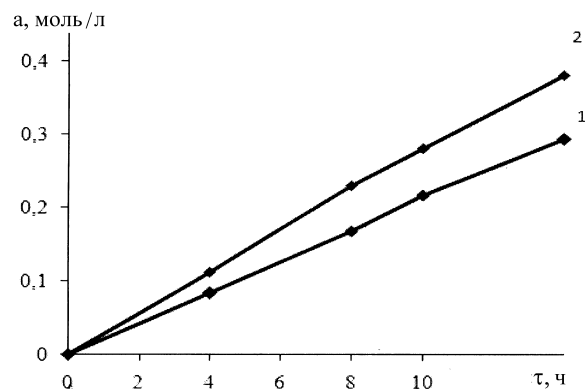


Рис. 1. Зависимость выхода ДНБА от времени τ , ч. Растворитель: 1 — псевдокумол, 169 °С; 2 — *n*-декан, 174 °С.

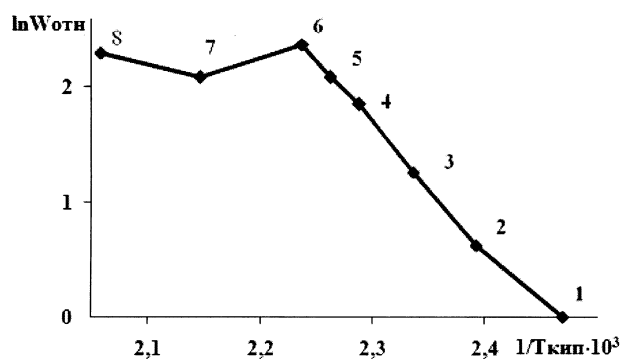


Рис. 2. Зависимость логарифма относительной начальной скорости образования ДНБА от величины обратной температуры $1/T_{\text{кип}}$. Растворитель: 1 — хлорбензол; 2 — *o*-ксилол; 3 — *o*-хлортолуол; 4 — мезитилен; 5 — псевдокумол; 6 — *n*-декан; 7 — керосин; 8 — трихлорбензол.

Как видно из рис. 1, кинетические кривые выходят из начала координат и прямолинейны до степени превращения (60—65 %) ПНБК. С учетом относительно невысокой точности и сложности проводимых кинетических измерений значения начальных скоростей накопления ДНБА в различных растворителях рассчитывали как средние w_0 (моль·л⁻¹·ч⁻¹) по формуле [16]:

$$w_0 = (c_0 \cdot a) / (100 \cdot \tau),$$

где c_0 — начальная концентрация ПНБК (моль·л⁻¹), a — выход ПНБА (%) при степени превращения 60—65 %, τ — время реакции (ч).

На рис. 2 представлена зависимость логарифма w_0 как относительной величины от обратной температуры (относительные начальные скорости рассчитывали по отношению к начальной скорости в среде кипящего хлорбензола при равных концентрациях ПНБК, ПНА и ТБТ). При ее построении, как и ранее [11] для катализируемого ТБТ взаимодействия анилина с бензойной кислотой, допускали рассмотрение используемых кипящих растворителей с относительно низкой полярностью (последняя меняется в узком интервале от 1.81 для *n*-декана до 3.98 для трихлорбензола [17, 18]) как один растворитель.

Как видно из рис. 2, несмотря на гетерофазность реакционной массы и различную полярность растворителей, зависимость логарифма начальной скорости от величины обратной температуры линейна в интервале температур 132—174 °С (точки 1—6) и хорошо описывается регрессионным уравнением (коэффициент корреляции 0.96):

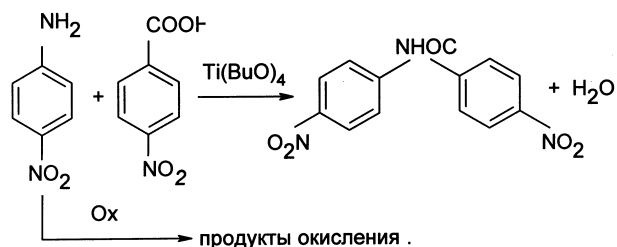
$$\ln w_{0\text{ТН}} = 25.70 - 10442/T_{\text{кип}}$$

При дальнейшем росте температуры (проведение амидирования в керосине при 193 °С и в трихлорбензоле при 213 °С) наблюдается снижение скорости реакции, и такая корреляция отсутствует.

Отсутствие линейной аррениусовской зависимости при получении ДНБА во всем интервале температур, аналогичной наблюдаемой зависимости для реакции бензойной кислоты с ПНА [15], может быть связано с интенсивным протеканием наряду с реакцией амидирования окислительных процессов [19], особенно при температуре выше 174 °С. Не исключено, что образующиеся в результате окисления ПНА побочные продукты снижают каталитическую активность ТБТ.

На основании данных по окислению более основных, чем анилин, аминов кислородом воздуха при их каталитическом ацилировании бензойной кислотой [7] и ПНА в изучаемой реакции можно дополнить схему каталитического взаимодействия ПНА с ПНБК. Поскольку такой процесс проводится только при повышенных температурах, наряду с основной реакцией образования ДНБА всегда протекают процессы окисления ПНА. Внешними окислителями (Ох) в таких процессах могут выступать как кислород воздуха, так и отдельные компоненты реакционной массы, в частности, исходные вещества, ДНБА, содержащие нитрогруппы (см. схему).

Не исключено, что катализаторы ацилирова-



ния, особенно на основе переходных металлов, например, ТБТ (известна роль алкоголятов титана как переносчиков кислорода при окислении олефинов [20]), хлорное железо могут также проявлять свойства и катализаторов окисления.

По регрессионным уравнениям, приведенным выше и в работе [11], можно посчитать энергию активации (E_a) для реакций ПНБК с ПНА и бензойной кислоты с анилином, катализируемых ТБТ (табл. 2, реакции (1), (2)). Для сравнения приведены значения энергии активации для некаталитического ацилирования ПНА и анилина бензойной кислотой в расплаве (табл. 2, реакции (3), (4)).

Т а б л и ц а 2

Значение энергии активации для реакций амидообразования

Реакция образования амида	E_a , кДж/моль	Литература
ПНБК + ПНА, катализ ТБТ (1)	40	—
Бензойная кислота + анилин, катализ ТБТ (2)	55	[11]
Бензойная кислота + ПНА (3)	44 ± 7	[15]
Бензойная кислота + анилин (4)	83 ± 3	[15]

Как видно из табл. 2, применение катализа уменьшает энергию активации, особенно существенно в реакции с анилином. С относительно более низкой энергией активации протекают процессы ацилирования ПНА. Кроме ТБТ, эффективными катализаторами синтеза ДНБА оказались соединения фосфора (табл. 1, опыты 13—15) и кремния (табл. 1, опыты 16—18).

Известно применение в синтезе амидов карбоновых кислот хлорсодержащих конденсирующих агентов — треххлористого фосфора и четыреххлористого кремния, используемых в стехиометрических количествах для образования реакционноспособных хлорангидридов карбоновых кислот [21]. Успешное использование этих же соединений в значительно меньших количествах, а также фосфористой кислоты и тетраэтоксисилана, вообще не содержащих

атомов галогена, в синтезе ДНБА указывает на то, что наличие хлора в составе молекул катализатора не является обязательным для протекания катализа.

ДНБА с относительно высоким выходом образуется также при катализе диацетатом железа (табл. 1, опыт 19). В то время как в присутствии хлорного железа (опыт 20) наряду с ДНБА получена смесь неидентифицированных продуктов (данные хроматографического анализа) с высокой температурой плавления (300—325 °С). По-видимому, хлорное железо катализирует не только образование ДНБА, но и протекание других побочных процессов. Судя по относительно высокой массе выделенных продуктов, в реакцию вовлечены не только ПНБК и ПНА, но и трихлорбензол.

В целом каталитическая активность уменьшается в ряду: Ti(IV) > P(III), Fe(II) > Si(IV).

Таким образом, найдены каталитические системы (ТБТ, фосфористая кислота, треххлористый фосфор, тетраэтоксисилан, тетрахлорсилан, диацетат железа) для прямого синтеза ДНБА. Реакция лучше протекает в малополярных растворителях в интервале температур 169—213 °С. Это позволяет исключить применение фосгена или тионилхлорида и предварительный перевод ПНБК в 4-нитробензоилхлорид.

РЕЗЮМЕ. Изучена каталитическая реакция 4-нитробензойной кислоты с 4-нитроанилином в различных средах. Найдено, что тетрабутоксититан, фосфористая кислота, треххлористый фосфор, четыреххлористый кремний, тетраэтоксисилан, ацетат железа (II) катализируют образование 4,4'-динитробензанилида. Каталитическая активность уменьшается в ряду: Ti(IV) > P(III), Fe(II) > Si(IV). Амидирование проходит с относительно высоким выходом в интервале температур 169—213 °С в среде псевдокумола, *n*-декана, керосина, трихлорбензола. При температуре выше 174 °С наряду с основной реакцией протекают процессы окисления, снижающие в целом выход 4,4'-динитробензанилида.

SUMMARY. The catalytic reaction of 4-nitrobenzoic acid with 4-nitroaniline in the different solvents was investigated. It was determined that tetrabutoxytitan, phosphorous acid, phosphorus trichloride, tetrachlorosilane, tetraethoxysilane, ferric (II) acetate catalyze the 4,4'-dinitrobenz-anilides production. The catalytic activity is decreased in the row: Ti(IV) > P(III), Fe(II) > Si(IV). The amidation proceeds with the relatively high yield at the temperature nearly 169—213 °С in the medium of pseudocumole,

n-decane, kerosine, trichlorobenzene. At the temperature above then 174 °С together with the main reaction the oxidation processes take place and increase the yield of the 4,4'-dinitrobenzanilide.

1. Simu G.M., Chicu S.A., Morins N. // Turk. J. Chem. -2004. -**28**. -Р. 579—586.
2. Moore J.A., Kaur S. // Macromolecules. -2000. -**33**, № 10. -Р. 3585—3589.
3. Вулах Е. Л., Морозова В. Я., Шекутьева Л. Ф. и др. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. "Современное состояние и перспективы развития синтеза мономеров для термостойких полимерных материалов". -М.: НИИТЭХИМ, 1984.
4. Лейтман Я.И., Певзнер М.С. // Журн. прикл. химии. -1963. -**36**, № 3. -С. 632—639.
5. Штейнберг Л. Я., Бойко В. Д., Кондратов С. А. и др. // Журн. орган. химии. -1992. -**28**, № 5. -С. 1034—1038.
6. Штейнберг Л.Я., Кондратов С.А., Шейн С.М. // Там же. -1988. -**24**, № 9. -С. 1968—1972.
7. Штейнберг Л.Я., Кондратов С.А., Шейн С.М. // Там же. -1989. -**25**, № 9. -С. 1945—1949.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1957.
9. Штейнберг Л. Я., Кондратов С. А., Шейн С. М. и др. // Кинетика и катализ. -1999. -**40**, № 4. -С. 566—571.
10. Пат. 4719285, США, МКИ C08G 69/00; C08G 69/28. -Оубл. 1988.
11. Штейнберг Л.Я., Кондратов С.А., Шейн С.М. // Журн. орган. химии. -2005. -**41**, № 2. -С. 312—313.
12. Штейнберг Л.Я. // Журн. прикл. химии. -2005. -**78**, № 10. -С. 1745—1747.
13. Штейнберг Л. Я., Кондратов С.А., Шейн С.М., Маршалова В.В. // Кинетика и катализ. -2007. -**48**, № 5. -С. 1—4.
14. Пат. 5086128, США, МКИ C08G 75/00; C08G 75/02; C08J 5/18. -Оубл. 1992.
15. Маслош В.З., Часнык О.Ф., Кудюков Ю.П., Игнаткина Т. Р. // Изв. вузов. Хим. и хим. технология -1983. -**26**, № 7. -С. 794—798.
16. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. Уч. пособие для вузов. -М.: Химия, 1985.
17. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Туж Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. -М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
18. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. -М.: Изд-во стандартов, 1972.
19. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. -М.: Мир, 1985.
20. Adam W., Griesbeck A., Staab E. // Tetr. letter. -1986. -**27**, № 25. -Р. 2832—2842.
21. Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. -М.: ГОНТИ ХЛ, 1955.