МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ

В І С Н И К

Східноукраїнського національного університету імені ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ

№ 8 (256)
2019

НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

Сєвєродонецьк 2019

# ВІСНИК	# VISNIK
СХІДНОУКРАЇНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ ІМЕНІ ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ	**OF THE VOLODYMYR DAHL EAST UKRAINIAN NATIONAL UNIVERSITY**
№ 8 (256) 2019	**№ 8 (256) 2019**
НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ	**THE SCIENTIFIC JOURNAL**
ЗАСНОВАНО У 1996 РОЦІ	**WAS FOUNDED IN 1996**
ВИХІД З ДРУКУ - ДВАНАДЦЯТЬ РАЗІВ НА РІК	**IT IS ISSUED TWELVE TIMES A YEAR**
Засновник	**Founder**
Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля	**Volodymyr Dahl East Ukrainian National University**
Журнал зареєстровано в Міністерстві юстиції України	Registered by the Ministry of Justice of Ukraine
Свідоцтво про державну реєстрацію	Registration **Certificate**
серія КВ № 15607-4079ПР	**КВ № 15607-4079ПР**
від 18.08.2009 р.	**dated 18.08.2009**

Журнал включено до Переліків наукових фахових видань України (Наказ МОН №1328 21.12.2015 р.), (Наказ МОН №515 16.05.2016 р.), в яких можуть публікуватися результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук з технічних, економічних та історичних наук відповідно.

Журнал включено до Міжнародної наукометричної бази даних Index Copernicus International (ICV 2018: 59.34).

ISSN 1998-7927

Головна редакційна колегія:

Поркуян О.В., докт. техн. наук (голова редакційної колегії),

Галгаш Р.А., докт. екон. наук, (заступник голови редакційної колегії),
Кудрявцев С.О., канд. техн. наук, (заступник голови редакційної колегії),
Білобородова Т.О. канд. техн. наук,
Глікін М.А., докт. техн. наук,
Глікіна І.М., докт. техн. наук,
Горбунов М.І., докт. техн. наук,
Грицюк В.Ю., канд. техн. наук,
Д'яченко Ю.Ю., докт. екон. наук,
Ковтанець М.В., канд. техн. наук,
Кравченко К.О., канд. техн. наук,
Лория М.Г., канд. техн. наук,
Ноженко В.С., канд. техн. наук,
Носко О.П., канд. техн. наук,
Проказа О.І., канд. техн. наук,
Семененко І.М., докт. екон. наук,
Сергієнко О.В., канд. техн. наук,
Скарга-Бандурова І.С., докт. техн. наук,
Соколов В.І., докт. техн. наук,
Суворін О.В., докт. техн. наук,
Целіщев О. Б., докт. техн. наук

Відповідальний за випуск: к.т.н., доцент Кудрявцев С.О.
Рекомендовано до друку Вченою радою Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (Протокол № 3 від 29 листопада 2019 р.)

Матеріали номера друкуються мовою оригіналу.

© Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, 2019
© Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, 2019

DOI: https://doi.org/10.33216/1998-7927-2019-256-8-51-56

УДК 547.673.4

ПРЯМОЕ ВВЕДЕНИЕ АМИНОГРУППЫ В АРОМАТИЧЕСКОЕ ЯДРО IV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БЕНЗОЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ГИДРОКСИЛАМИНОМ В КИСЛОЙ СРЕДЕ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

Кулыгина З.П., Исак А.Д. Попов Е.В.

DIRECT INTRODUCTION OF THE AMINO GROUP IN THE AROMATIC NUCLEUS IV. INTERACTION OF BENZENE CARBONIC ACIDS WITH HYDROXYLAMINE IN AN ACID MEDIUM IN THE PRESENCE OF METALS OF VARIABLE VALENCY

Kulygina Z.P., Isak A.D., Popov E.V.

Статья посвящена прямому введению первичной аминогруппы в бензольное кольцо, содержащее одну или несколько карбоксильних групп. Это оказалось возможным при использовании в качестве аминирующего агента гидроксиламина и проведения реакции в среде концентрированной серной кислоты. В качестве субстратов использованы бензойная кислота, изомерные бензолдикарбоновые кислоты, тримеллитовая кислота и их эфиры. Предложен механизм прямого введения аминогруппы с использованием гидроксиламина в кислой среде в присутствии металлов переменной валентности.

Ключевые слова: *Бензойная кислота, бензолдикарбоновые кислоты, тримеллитовая кислота, гидроксиламин, аминирование, свободные радикалы.*

В литературе имеется сообщение о том, что аминирование ароматических соединений системой соль гидроксиламина - соль двухвалентного железа протекает по свободнорадикальному механизму с участием радикала $\cdot NH_2$ [1]. Авторы работы, исходя из зависимости выходов *орто*-, *мета*- и *пара*-аминосоединений а также парциальных констант скорости аминирования в ядро бензойной кислоты смесью соль гидроксиламина – соль двухвалентного железа, учитывая величины свободной валентности различных положений бензойной кислоты, установили, что аминирование указанным аминирующим агентом протекает по свободнорадикальному механизму с участием радикала $\cdot NH_2$.

Легкость протекания реакции свободнорадикального замещения в ароматическое ядро зависит от резонансного и индукционного эффектов заместителя. Заместители, обладающие высоким резонансным эффектом или образующие способность усиливать электростатическое взаимодействие реагирующего положения с радикалом, облегчают протекание реакции.

Одностадийный синтез ароматических методом свободнорадикального аминирования действием солей гидроксиламина и каталитического количества солей металлов с переменой валентностью за последнее время приобретает все больший интерес среди химиков-органиков. С целью исследования одностадийного синтеза аминов ароматических соединений были проведены опыты прямого введения аминогруппы в ядро бензойной кислоты. Уотерс с сотрудниками [2] и Коффман [3] в качестве реагента применяли систему NH_2OH – Ti(III) в эквивалентном отношении к NH_2OH.

В ряде работ японских химиков [1,4] на примере аминирования бензойной кислоты и бензоата натрия показано, что при взаимодействии бензойной кислоты с гидроксиламином в качестве катализатора с успехом можно использовать соль железа Fe(II) в каталитическом количестве. При проведении реакции в водном растворе на моль бензойной кислоты использовали 0,2 моля семиводного закисного железа.

В случае проведения реакции в концентрованой серной кислоте соотношение субстрат : катализатор составило 1 : 0,065. Однако суммарный выход аминобензойных кислот составил около 11% на вступившую в реакцию бензойную кислоту. Авторами изучена зависимость между реакционной способностью каждого положения в ядре бензойной кислоты и его свободной валентностью показало, что аминирование действием соли гидроксиламина и двухвалентного железа, как и предполагалось, представляет собой свободнорадикальную реакцию, в которой атакую-атакующим радикалом является $\cdot NH_2$ группа.

Кроме того, было установлено [4], что аминирование под действием гидроксиламина и соли двухвалентного железа, как и аминирование с участием гидроксиламина и соли трехвалентного титана, представляет собой свободнорадикальную реакцию с участием радикала $\cdot NH_2$, образующегося в результате переноса электрона в системе гидроксиламин – соль металла. Медленной стадией, лимитирующей скорость этой реакции, является присоединение свободного радикала $\cdot NH_2$ к ароматическому ядру. Установлено, что увеличение количества железного катализатора выход аминосоединений почти не изменяется. Отсюда следует, что в системе «гидроксиламин – соль двухвалентного железа» достаточно применять каталитические количества соли двухвалентного железа и что свободный радикал $\cdot NH_2$ эффективно образуется чередованием следующих реакций:

$$NH_2\text{-}OH + Fe^{2+} \rightarrow \bullet NH_2 + Fe^{3+} + OH^- \quad (1)$$
$$NH_2\text{-}OH + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + \bullet(NH_2OH)^+ \quad (2)$$

Считают, что связь N–O в молекуле гидроксиламина может разрываться следующим образом:

$$H_2N\text{–}OH + h\nu \rightarrow H_2N\bullet + HO\bullet \quad (3)$$
$$H_2N\text{–}OH + e \rightarrow H_2N\bullet + HO^- \quad (4)$$
$$H_2N\text{–}OH - e \rightarrow H_2N^+ + HO\bullet \quad (5)$$
$$H_2N\text{–}OH + AlCl_3 \rightarrow H_2N^+ + HO^- \quad (6)$$

Дэвис, Эванс и Хиггинсон [5] в результате подробного исследования реакции в системе NH_2OH – Ti(III) с использованием в качестве активатора восстановления соли трехвалентного титана установили, что в данной системе протекает реакция (3) с образованием радикала $\cdot NH_2$ и не происходит реакция (4) с образованием радикала $\cdot OH$.

$$NH_2OH + Ti^{3+} \rightarrow \bullet NH_2 + OH^- + Ti^{4+} \quad (7)$$
$$NH_2OH + Ti^{3+} \rightarrow NH_2^- + \bullet OH + Ti^{4+} \quad (8)$$

Поскольку образующийся по уравнению (8) Ti(IV) не восстанавливается гидроксиламином, при использовании каталитических количеств соли титана свободный радикал $\cdot NH_2$ не образуется. Для получения свободных радикалов требуется применять эквимолекулярное по отношению к гидроксиламину количество соли трехвалентного титана, что, конечно, является недостатком метода.

Station Харащ и сотрудники [6] сообщили, что одновалентная медь эффективно связывает свободные группы и поэтому изменяет ход свободнорадикальных реакций. В ходе ряда опытов было установлено, что в присутствии одновалентной меди аминирование в ядро не идет. Этот факт можно объяснить, предположив, что одновалентная медь связывает свободные радикалы $\cdot NH_2$ и что именно этот радикал является атакующим реагентом.

В связи с тем, что свободные радикалы в обычном состоянии обладают небольшой продолжительностью «жизни», они трудно поддаются обнаружению и исследованию. Поэтому были разработаны методы спектроскопического обнаружения и исследования свободных радикалов после превращения их в «замороженные» радикалы, обладающие большой продолжительностью «жизни», путем улавливания их соответствующими веществами-матрицами (ловушками). В результате физико-химического исследования таких «замороженных» радикалов (исследование с помощью методов ультрафиолетовой спектроскопии [7], электронно-спинового резонанса [8, 9]) также было установлено присутствие свободного радикала $\cdot NH_2$.

Из сказанного выше ясно, что в соответствующих условиях можно выделить свободный радикал $\cdot NH_2$.

В святи с этим можно осуществить одностадийный синтез ароматических аминов в ходе реакции (уравнение 4) ароматического соединения ArH с полученным таким образом свободным радикалом $\cdot NH_2$.

$$ArH + \bullet NH_2 \rightarrow Ar\text{-}NH_2 + H\bullet \quad (9)$$

Хотя метод авторов данной статьи во многих отношения, в том числе и по выходу аминов, лучше известных методов аминирования в ядро [3, 4], но все же не обеспечивает достаточного, с точки зрения требований промышленности органического синтеза, выхода целевых продуктов и, следовательно, нуждается в дополнительных исследованиях.

В литературе имеются сообщения о том, что гидроксиламин и его О-замещенные производные в присутствии треххлористого алюминия образуют группу NH_2^+, которая может участвовать в електрофильной реакции замещения в ароматическое ядро [10]. Реакциям, приписываемым атаке ароматического ядра группой NH_2^+ посвящены сообщения Грабе и Кавачича [11].

Приведенные исследования каталитического аминирования ароматических соединений с использованием в качестве реагента солей гидроксиламина показали, что существующие методы являются малоэффективными из-за низких выходов конечных продуктов реакции, хотя и являются весьма заманчивыми. Суммарный выход продуктов аминирования не превышал 10-12 % от теоретического, что ограничивает практическое применение этого направления. В приведенных работах в качестве катализаторов использовали $TiCl_3$, $FeSO_4$, $AlCl_3$, соли меди.

В отличие от известных катализаторов, при использовании в качестве катализатора пентаоксида ванадия (V_2O_5) реакция протекает намного эффективнее. Причем молярное соотношени6 суб-субстрат : катализатор – 1 : 0,04. Реакцию можно проводить в пределах 120 – 125 ^{o}C (не выше!). Уже при температуре 128 - 130 ^{o}C реакция становится неуправляемой. Очень резко возрастает температура вплоть до того, что закипает серная кислота. Это лишний раз подтверждает тот факт, что реакция прямого введения аминогруппы с использованием гидроксиламина протекает по свободно-радикальному цепному механизму.

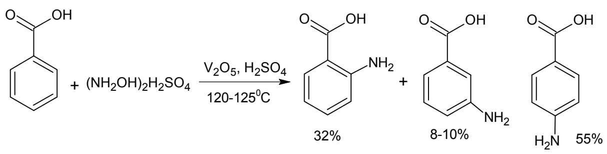
При растворении пентаоксида ванадия в концентрированной серной кислоте образуется светло-жёлтый раствор ванадилсульфата (IV):

$$V_2O_5 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2VOSO_4 + SO_2 + 3H_2O$$

При добавлении к раствору гидроксиламина, являющегося восстановителем, раствор приобретает светло-голубую окраску, характерную для радикала $\cdot NH_2$.

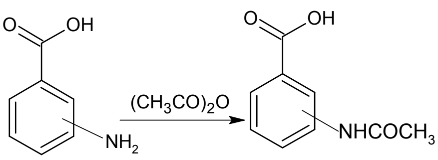
Изучено взаимодействие бензойной кислоты и изомерных бензолдикарбоновых кислот с гидроксиламинсулфатом в среде концентрированной серной кислоты в присутствии каталитических количеств пентаоксида ванадия. При этом для синтеза использовали хроматографически чистые соединения, отвечающие литературным данным.

Бензойная кислота в этих условиях образовывала смесь изомерных аминобензойных кислот:



Т.пл. 145^{0}C; 176-177,5^{0}C; 187-187,5^{0}C

При нагревании выделенной смеси аминобензойных кислот с уксусным ангидридом образуется смесь N-ацетиламинобензойных кислот, которую удалось разделить на хроматографической колонке с оксидом алюминия (вторая степень активности по Брокману) [12].



орто - ацетиламино т.пл.185-186^{0}C

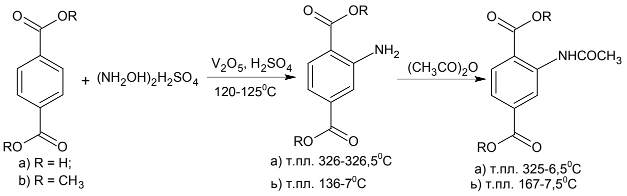
мета - ацетиламино т.пл.249-250^{0}C

пара - ацетиламино т.пл. 256-257,5^{0}C

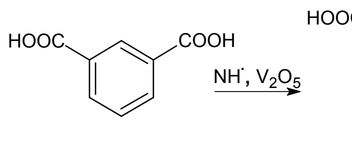
В аналогичные превращения и с високими выходами продуктов аминирования вступает изофталевая кислота. Однако, разделить полученную смесь аминов, ни продуктов их ацилирования, пока что не удалось. Хотя с помощью тонкослойной хроматографи на пластинках Silufol-254 обнаружено наличие трёх изомеров.

В аналогичных условиях при температуре 115 – 120 ^{o}C из 4-нитробензойнои кислоты с хорошим выходом получена 4-нитроантраниловая кислота. Поскольку NO_2-группа то согласно Полингу будет атаковать *мета*-положения.

Сравнительно гладко проходит аминирование терефталевой кислоты и её диметилового эфира, в которых имеется только один реакционный центр.

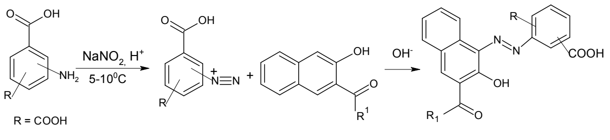


При использовании в качестве субстрата изофталевой кислоты (1,3-бензолдикароновая кислота) при взаимодействии NH·-радикалом, амино-группа будет ориентироваться в *мета*-положения.



В случае фталевого ангидрида или фталевой кислоты, в которой обе карбоксильные группы находятся рядом, они проявляют несогласованную ориентацию. Это означает, что если две одинаковые группы, как например, в нашем случае две карбоксильные группы расположены в *орто*-(фталевая кислота) или в *пара*-положении (терефталевая кислота), такие группы проявляют несогласованную ориентацию.

Первичные ароматические амины, как правило, определяют реакцией диазотирования, то есть, взаимодействием амина с раствором азотистой кислоты в слабокислой среде. Однако, среди продуктов реакции имеется небольшой избыток гидроксиламина в конце реакции и значительный избыток вначале реакции. Поэтому часть нитрита натрия сначала расходуется на связывание гидроксиламина, не вступившего в реакцию и только затем расходуется на реакцию диазотирования образовавшегося амина. В связи с этим, нельзя определить, где заканчивается реакция со свободным гидроксиламином и где начинается реакция с образовавшимся амином. Диазокомпонента может количественно реагировать только с азокомпонентой, образуя азокраситель. В качестве азокомпоненты были выбраны β-оксинафтойная кислота (БОН-кислота), также некоторые азотолы, содержащие фенольный гидроксил, и поэтому в реакции азосочетания всту-вступают в слабощелочной среде.



R = H, COOH R_1 = OH, PhNH, *p*-CH_3OPhNH, *p*-CH_3PhNH

Строение выделенных соединений подтверждено элементным анализом и данными ПМР-спектров ^{1}H, индивидуальность подтверждена тонкослойной и бумажной хроматографией.

Синтез смеси аминобензойных кислот. В трехгорлую колбу с механической мешалкой, обратным холодильником и контактным термометром в 25 мл (46 г) концентрированной серной кислоты загружают 6,1 г (0,05 моль) бензойной кислоты. К полученному раствору бензойной кислоты придают 5,75 г (0,070 моль) гидроксиламинсульфата и 0,080 г пентаоксид ванадия, растворенного в 2 мл концентрированной серной кислоты. Колбу с реакционной массой нагревают в масляной бане при размешивании до 120 - 125 ^{o}C (не выше!) и через каждые 30 минут отбирают квотную часть реакционной массы и определяют степень превращения исходного субстрата в виде суммы образующихся аминов. Пробу разбавляют водой, вносят несколько кристалликов бромида калия и диазотируют 0,01 н раствором нитрита натрия до слабого посинения йодкрахмальной бумажки. Избыток нитрита натрия удаляют придачей мочевины. Раствор полученной соли диазония нейтрализуют порошкообразным мелом и сочетают с 0,01н раствором 2,3-оксинафтойной кислоты или одного из азотолов. Конец реакции азосочетания определяют по вытеку с диазотированным п-нитроанилином. Аминирование продолжается 4-5 часов. После окончания выдержки реакционную массу охлаждают, разбавляют водой, фильтруют, промывают водой и сушат.

Получена смесь аминобензойных кислот с общим выходом 98,7 % (6,8 г). Состав смеси определен разделением на хроматографической колонке. При этом получено:

о-аминобензойная кислота (антраниловая кислота) – 36,5 % , $T_{пл}$-145 ^{o}C;
N-ацетилантраниловая кислота –$T_{пл}$ – 185 ^{o}C;
м-аминобензойная кислота – 5,2 %, $T_{пл}$- 174 ^{o}C;
м-N-ацетиламинобензой ная кислота $T_{пл}$ – 249 ^{o}C;
п-Аминобензойная кислота – 58,0 %, $T_{пл}$- 187 ^{o}C;
п-N-ацетиламинобензойная кислота $T_{пл}$ – 249 ^{o}C;

При температуре 110-115 ^{o}C процесс аминирования заканчивается за 5-7 часов практически с таким же выходом конечных продуктов.

Синтез 2-амино-4-нитробензойной кислоты. В трехгорлую колбу с механической мешалкой, обратным холодильником и контактным термометром в 25 мл концентрированной H_2SO_4 загружают 8,36 г (0,05 моля) п-нитробензойной кислоты, 5,75 г (0,070 моля) гидроксиламинсульфата и 0,080 г V_2O_5 в 2 мл концентрированной H_2SO_4. Колбу с приготовленной реакционной массой помещают в предварительно нагретую масляную баню до 110 – 115 ^{o}C и при размешивании выдерживают в течении 3,5 - 4 часов. При этом через каждые полчаса отбирают пробу для количественного определения аминогруппы в продукте реакции.

После окончания реакции содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры и выливают в стакан на 100 мл воды. На следующий день, выпавший осадок п-нитроантраниловой кислоты отфильтровывают и высушивают.

Получено 8,44 г (92,75%); $T_{пл}$.-268-269^{o}C (из AcOH).

Синтез 2-аминотерефталевой кислоты. В трехгорлую колбу с механической мешалкой, обратным холодильником и контактным термометром в 25 мл концентрированной H_2SO_4 загружают 8,31 г (0,05 моля) терефталевой кислоты, 5,75 г (0,070 моля) гидроксиламинсульфата и 0,100 г V_2O_5 в 2,5 мл концентрированной H_2SO_4. Колбу с приготовленной реакционной массой помещают в предварительно нагретую масляную баню до 120 ^{o}C и при размешивании выдерживают в течении 4,5 - 5 часов. При этом через каждые полчаса отбирают пробу для количественного определения аминогруппы в продукте реакции. После окончания реакции содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры и выливают в стакан на 100 мл охлажденной воды. На следующий день, выпавший осадок 2-аминотерефталевой кислоты отфильтровывают и высушивают.

Получено 8,17 г (90,3%); $T_{пл}$.-326-326,5^{o}C (из AcOH).

Синтез 5-аминоизофталевой кислоты. В трехгорлую колбу с механической мешалкой, обратным холодильником и контактным термометром в 25 мл концентрированной H_2SO_4 загружают 8,31 г (0,05 моля) изофталевой кислоты, 4,95 г (0,060 моля) гидроксиламинсульфата и 0,080 г V_2O_5 в 2 мл концентрированной H_2SO_4. Приготовленную реакционную массу помещают в предварительно нагретую масляную баню до 115 – 120 ^{o}C и при размешивании выдерживают в течении 4 - 5 часов. При этом через каждые полчаса отбирают пробу для количественного определения аминогруппы в продукте реакции. После окончания реакции содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры и выливают в стакан на 100 мл охлажденной воды. На следующий день, выпавший осадок 5-аминоизофталевой кислоты отфильтровывают и высушивают.

Получено 8,84 г (97,5%).

Синтез смеси 3- и 4-фталевых кислот. В трехгорлую колбу с механической мешалкой, обратным холодильником и контактным термомет-термометром в 25 мл концентрированной H_2SO_4 загружают 7,4 г (0,05 моля) фталевого ангидрида, 6,58 г (0,08 моля) гидроксиламинсульфата и 0,105 г V_2O_5 в 2,5 мл концентрированной H_2SO_4. Приготовленную реакционную массу помещают в предварительно нагретую масляную баню до 120 – 125 ^oC (не выше!) и при размешивании выдерживают в течении 4,5 - 5 часов. При этом через каждые полчаса отбирают пробу для количественного определения аминогруппы в продукте реакции. После окончания реакции содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры и выливают в стакан на 100 г толченого льда. На следующий день, выпавший осадок 3- и 4-смеси аминофталевых кислот отфильтровывают и высушивают.

Общий выход 8,54 г (94,5 %); 3-аминофталевая кислота $T_{пл}$.- 225 ^oC (из AcOH); 4-аминофталевая кислота

Выводы. При изучении возможности прямого введения первичной аминогруппы в ядро ароматических кислот, содержащих одну или две карбоксильные группы в бензольном кольце, рассмотрено влияние металлов с переменной валентностью на механизм свободнорадикального аминирования бензольного ядра. При этом показано, что при наличии в бензольном кольце двух заместителей, место вхождения свободной аминогруппы зависит от полярности заместителей. Более электроотрицательный заместитель оказывает существенное влияние на место вхождения NH_2-группы.

Отработанна методика получения аминобензолкарбоновых кислот с высоким выходом продуктов.

Л и т е р а т у р а

1. Иосида Дзэнъити. Прямое аминирование бензойной кислоты при помощи свободного аминорадикала / Иосида Дзэнъити, Мацумото Тосихико, Ода Рёхей // РЖХим. – 1963. - 13Ж149.
2. Seaman H., Taylor P.J., Waters W.A.// J. Chem. Sec.. – 1954. – P. 4690.
3. Coffma. D.D. / J. Am. Chem. Soc. – 1959. – V. 81, – P. 1489.
4. Иосида Дзэнъити. Влияние количества реагентов при прямом аминировании ядра бензойной кислоты / Иосида Дзэнъити, Мацумото Тосихико, Ода Рёхей // РЖХим. – 1965. - 1Ж185.
5. Davies D., Evans M.G., Higginson W.C.E. // J. Chem. Soc. – 1951. – P. 2563.
6. Kharasch M. New Metal Salt-Inducid Homolytic Reactions. II. Modification of Free Radical Reactions by Copper Salts / Kharasch M.S., Fono A. // J. Org. Chem. – 1959. – V. 24(5). – P. 606.
7. Robinson G.W., McCarty M. //J. Chem. Phys. – 1958. – V. 28. – P 349.
8. Foner S.N. et al. // Phys. Rev. Liirs. – 1958. – V. 1. – P. 9.
9. McConnel H.M.// J. Chem. Phys. – 1958. – V. 29. – P. 1422.
10. Keller R.N., Smith P.A.S. // J. Am. Chem. Soc. – 1944. – V. 66. – P. 1122.
11. Kovacic P., Bennet R.P. // J. Am. Chem. Soc. – 1961. – V. 83. – P. 211
12. Ісак О.Д. Хімія природних сполук / Ісак О.Д., Бальон Я.Г., Ісак В.О. – Луганськ: Ноулідж, 2012. - С.26.

R e f e r e n c e s

1. Iosida Dzjen’iti. Prjamoe aminirovanie benzojnoj kisloty pri pomoshhi svobodnogo aminoradikala / Iosida Dzjen’iti, Macumoto Tosihiko, Oda Rjohej // RZhHim. – 1963. - 13Zh149.
2. Seaman H., Taylor P.J., Waters W.A.// J. Chem. Sec.. – 1954. – P. 4690.
3. Coffma. D.D. / J. Am. Chem. Soc. – 1959. – V. 81, – P. 1489.
4. Iosida Dzjen’iti./ Vliyanie kolichestva reagentov pri pryamom aminirovanii yadra benzojnoj kisloty / Iosida Dzjen’iti, Macumoto Tosihiko, Oda Rjohej // RZhHim. – 1965. - 1Zh185.
5. Davies D., Evans M.G., Higginson W.C.E. // J. Chem. Soc. – 1951. – P. 2563.
6. Kharasch M. New Metal Salt-Inducid Homolytic Reactions. II. Modification of Free Radical Reactions by Copper Salts / Kharasch M.S., Fono A. // J. Org. Chem. – 1959. – V. 24(5). – P. 606.
7. Robinson G.W., McCarty M. //J. Chem. Phys. – 1958. – V. 28. – P 349.
8. Foner S.N. et al. // Phys. Rev. Liirs. – 1958. – V. 1. – P. 9.
9. McConnel H.M.// J. Chem. Phys. – 1958. – V. 29. – P. 1422.
10. Keller R.N., Smith P.A.S. // J. Am. Chem. Soc. – 1944. – V. 66. – P. 1122.
11. Kovacic P., Bennet R.P. // J. Am. Chem. Soc. – 1961. – V. 83. – P. 211
12. Isak O.D. Himija prirodnih spoluk / Isak O.D., Ba-l'on Ja.G., Isak V.O. – Lugans'k: Noulidzh, 2012. - S.26.

Кулигіна З.П. Ісак О.Д. Попов Є.В. Пряме введення аміногрупи в ароматичне ядро. IV. Взаємодія бензолкарбонових кислот з гідроксиламіном в кислому середовищі в присутності металів змінної валентності

Стаття присвячена прямому введенню первинної аміногрупи в бензольне кільце, що містить одну або кілька карбоксильних груп. Це виявилося можливим при використанні в якості амінуючого агента гидроксиламіна і проведення реакції в середовищі концентрованої сірчаної кислоти. В якості субстратів використані бензойна кислота, ізомерні бензолдікарбонові кислоти, тримеллітова кислота та їх ефіри. Запропоновано механізм прямого введення аміногрупи з використанням гідроксиламіна в кислому середовищі в присутності металів змінної валентності. Вплив кількості реагентів при прямому амінуванні ядра бензойної кислоти.

Ключові слова: *бензойна кислота, бензолдікарбонові кислоти, трімеллітова кислота, гідроксиламін,амінування, вільні радикали.*

Kulygina Z.P., Isak A.D., Popov Ye.V. Direct introduction of amino groups into the aromatic nucleus. IV. Interaction of benzene carbonic acids with hydroxylamine in an acid medium in the presence of metals of variable valancy.

The article is devoted to the direct appending of a primary amino group into a benzene ring, which contains one or more carboxylic groups.In a series of experiments, it was *found that the amination does not occur to the core in the presence of monovalent copper. This fact can be explained by assuming that monovalent copper binds free radicals of $\cdot NH_2$ and that this particular radical is an attacking reagent. Researches of the catalytic amination of aromatic compounds with the use of hydroxylamine salts as a reagent showed that existing methods are ineffective because of the low yields of the final reaction products, although they are very attractive. The total yield of amination products did not exceed 10-12% from theoretical, which limits the practical application of this direction. $TiCl_3$, $FeSO_4$, $AlCl_3$, and copper salts were used as catalysts.*

We have developed a method for producing aminobenzenecarboxylic acids with a high yield of products when using vanadium pentoxide (V_2O_5) as a catalyst. It was possible by using hydroxylamine as an amination agent and carrying out the reaction in concentrated sulfuric acid. Moreover, the molar ratio of substrate:catalyst is 1:0,04. The reaction can be carried out in the range of 120 - 125 ° C (not higher!). Already at a temperature of 128 - 130 °C the reaction becomes uncontrollable. This once again confirms the fact that the reaction of direct introduction of the amino group with the use of hydroxylamine proceeds according to the free-radical chain mechanism. Benzoic acid, isomeric benzenedicarboxylic acids, trimellitic acid and their esters were used as substrates. The influence of metals with variable valency on the mechanism of free radical amination of a benzene core is considered. It was shown that in the presence of two substituents in the benzene ring, the occurrence of the free amino group depends on the polarity of the substituents. A more electronegative substituent has a significant effect on the occurrence of the NH_2 group. The more electronegative substituent has a significant effect on the occurrence of the NH_2 group. It was offered a mechanism of direct appending of an amino group with the use of hydroxylamine in acidic medium in the presence of metals of variable valency.

Keywords: *benzoic acid, benzenedicarboxylic acids, trimellitic acid, hydroxylamine, amination, free radicals.*

Кулигіна Зоя Павлівна – асистент кафедри природничих та суспільно-гуманітарних дисциплін, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Рубіжне). *kulygina.zoya@gmail.com*

Ісак Олександр Дем'янович – к.х.н., доцент кафедри природничих та суспільно-гуманітарних дисциплін, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Рубіжне). *Isak_ad@ukr.net*.

Попов Євген Вадимович – д.т.н., професор, завідувач кафедри екології та технології полімерів. Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Рубіжне). popov@iht.lg.ua

Статья подана 30.10.2019 .