

## НОВОЕ В СИНТЕЗЕ МОНО- И ПОЛИЯДЕРНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

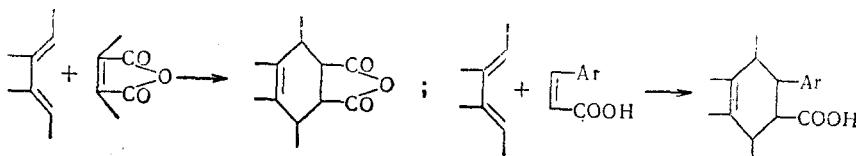
*B. P. Скварченко*

### ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение . . . . .	1297
2. Ароматизация аддуктов диенового синтеза — тетрагидрофталевых кислот и их ангидридов — реакциями декарбоксилирования и дегидрирования . . . . .	1297
3. Ароматизация аддуктов диенового синтеза — тетрагидрофталевых кислот, их ангидридов и тетрагидробензойных кислот — реакциями декарбонилирования и дегидратации . . . . .	1317

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Тетрагидрофталевые ( $\Delta^4$ -циклогександикарбоновые) кислоты и их ангидриды, а также тетрагидробензойные кислоты являются соединениями, легко доступными,— они получаются диеновым синтезом сопряженных диеновых углеводородов с малеиновым ангидридом, его гомологами и циклическими аналогами и, соответственно, с коричными кислотами:



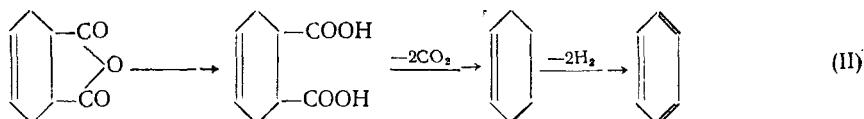
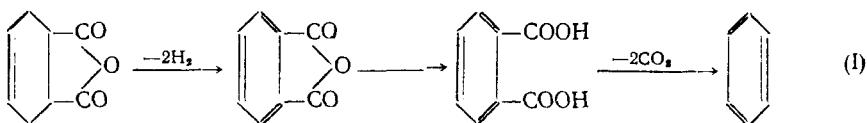
Химическим и физическим свойствам тетрагидрофталевых кислот различного строения посвящен обзор Баклеса<sup>1</sup>, в котором рассмотрены методы их получения, реакции присоединения по двойной связи, реакции карбоксильных групп, окислительные реакции, а также реакции изомеризации и дегидрирования.

Настоящий обзор посвящен превращению 1,2,3,6-тетрагидрофталевых кислот и их ангидридов, а также 1,2,3,6-тетрагидробензойных кислот в ароматические углеводороды.

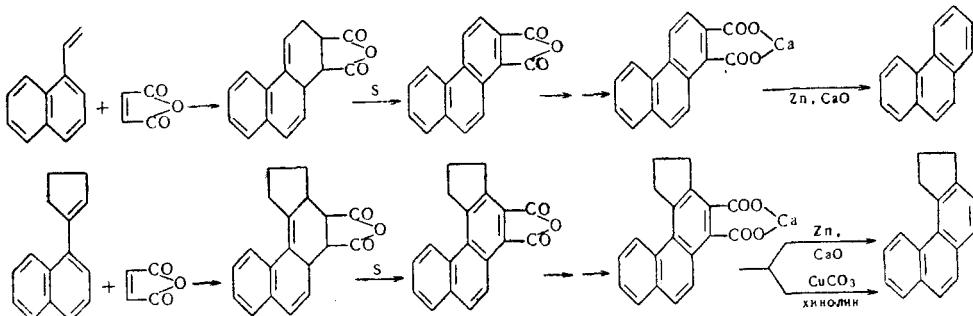
### 2. АРОМАТИЗАЦИЯ АДДУКТОВ ДИЕНОВОГО СИНТЕЗА — ТЕТРАГИДРОФТАЛЕВЫХ КИСЛОТ И ИХ АНГИДРИДОВ — РЕАКЦИЯМИ ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЯ И ДЕГИДРИРОВАНИЯ

Процесс ароматизации аддуктов диенового синтеза обычно осуществляется в три последовательные стадии: тетрагидрофталевый ангидрид дегидрируют и полученный ароматический ангидрид, превращенный в кислоту или ее соль, подвергают далее декарбоксилированию (I); либо исходный тетрагидрофталевый ангидрид сначала превращают в тетрагидрофталевую кислоту или ее соль, декарбоксилированием получают

гидроароматический углеводород (или смесь углеводородов изомерного строения) и затем дегидрируют его в ароматический углеводород (II); либо, наконец, аддукты подвергают реакциям одновременного декарбоксилирования и дегидрирования (III):

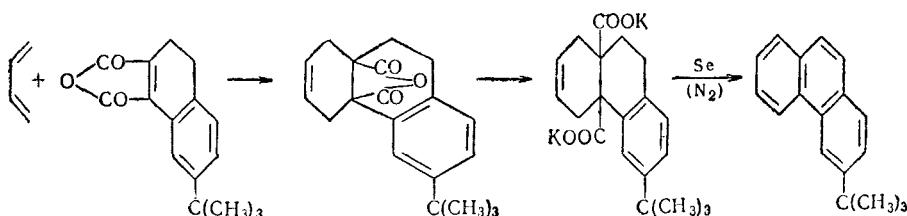


Так, первый ряд реакций (I) был применен для синтеза фенантрена и 3,4-цикlopентанофенантрена<sup>2</sup>:

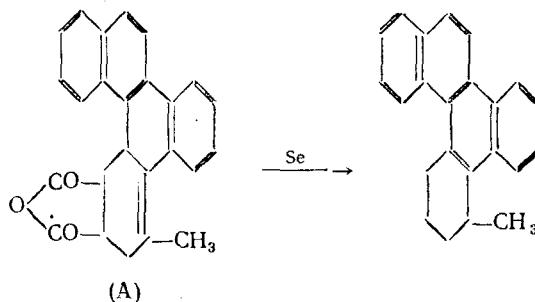


Как отмечают авторы, при декарбоксилировании кальциевой соли фенантрендикарбоновой-1,2 кислоты нагреванием с углекислой медью в хинолине вместо фенантрена было получено вещество неустановленного строения.

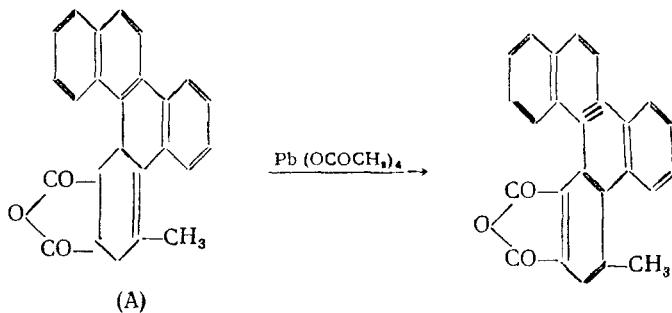
*Дегидрирование аддукта диенового синтеза* нагреванием с серой описано и другими авторами<sup>3-5</sup>. Некоторые аддукты оказываются устойчивыми к нагреванию с серой (как, например, ангидрид 1,2-диметил-1,2,3,4-тетрагидрофенантрендикарбоновой-3,4 кислоты), но легко дегидрируются селеном<sup>4</sup>. Однако при нагревании аддуктов с селеном, в зависимости от их строения, может протекать, помимо дегидрирования, также одновременное декарбоксилирование; например<sup>6</sup>:



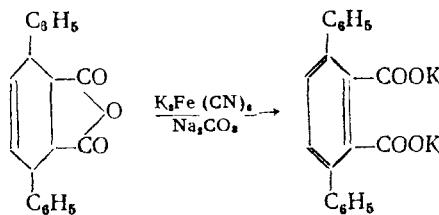
либо только декарбоксилирование<sup>7</sup>:



Дегидрирование тетрагидрофталевых кислот и их ангидридов может быть осуществлено и другими способами. Так, ангидрид (A), который при нагревании с селеном декарбоксилировался и превращался в метилциклогексанохризен, при нагревании с тетраацетатом свинца<sup>7</sup> не декарбоксилировался, а дегидрировался:

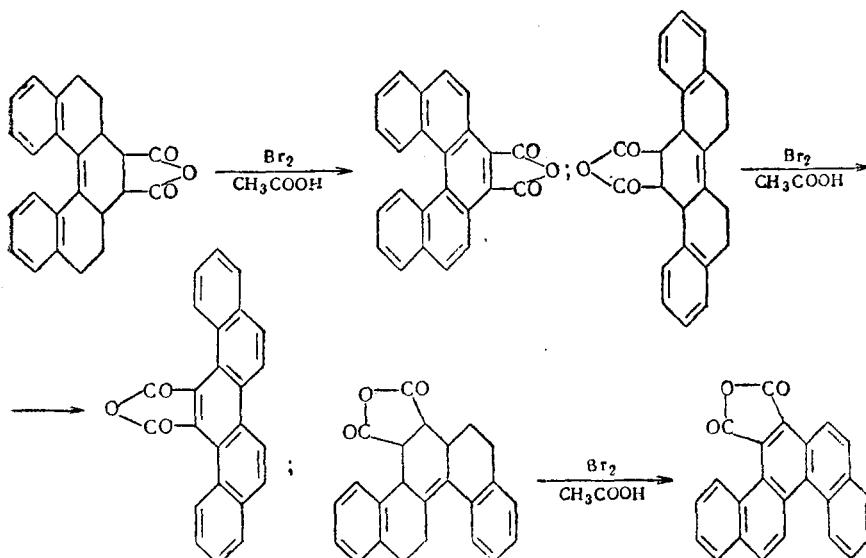


Для превращения 1,6-дифенил-1,2,3,6-тетрагидрофталевого ангидрида в соль 3,6-дифенилфталевой кислоты его нагревали с красной кровяной солью \* (в растворе соды)<sup>8</sup>:

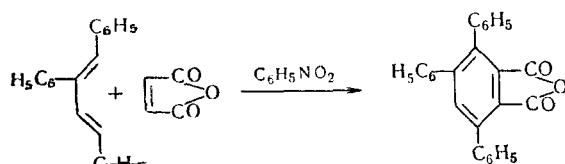


Этот же ангидрид дегидрировался нагреванием в нитробензоле<sup>10</sup>. Описано частичное дегидрирование гидроароматических ангидридов конденсированного строения при нагревании их с бромом в уксусной кислоте<sup>11</sup>:

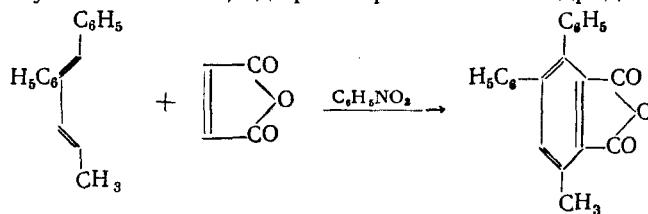
\* При действии этого реагента на ангидрид тетрагидрофлуорантендикарбоновой кислоты, помимо дегидрирования, протекало декарбоксилирование, что привело к получению флуорантина<sup>9</sup> (см. стр. 1312).



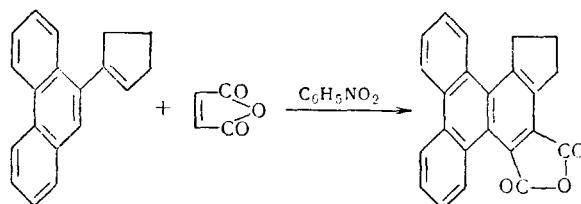
При проведении диенового синтеза в нитробензоле продуктами реакции оказываются непосредственно ароматические ангидриды. Так, при нагревании 1,2,4-трифенилбутадиена-1,3 с малеиновым ангидридом в нитробензоле был выделен только 3,4,6-трифенилфталевый ангидрид<sup>12</sup>:



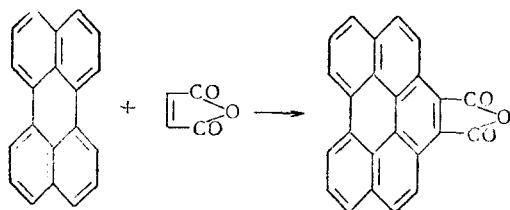
Из 1,2-дифенилпентадиена-1,3 и малеинового ангидрида в этих условиях был получен 6-метил-3,4-дифенилфталевый ангидрид<sup>12</sup>:



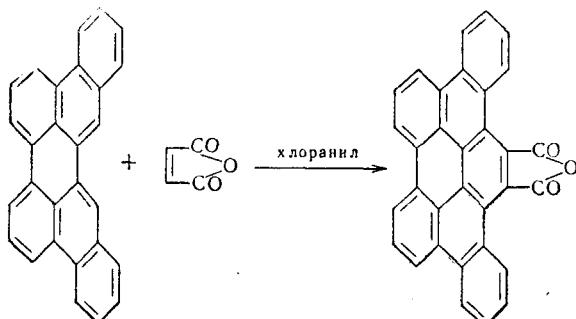
Аналогично протекал диеновый синтез 9-цикlopентенилфенантрена с малеиновым ангидридом в нитробензоле<sup>12</sup>:



Многие поликонденсированные ароматические углеводороды (перилен<sup>13</sup>, овален<sup>14</sup>, 2,3,4,5-дибензокоронен<sup>15</sup>), не дающие аддуктов с малеиновым ангидридом при нагревании в инертных растворителях, образуют аддукты ароматического строения при нагревании в нитробензоле; например:

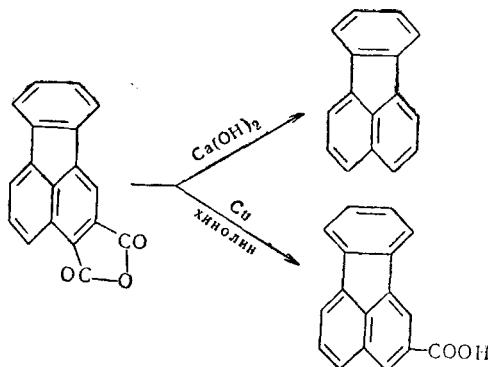


Ангидриды ароматического строения могут быть получены также при нагревании компонентов диенового синтеза в присутствии хлоранила<sup>16-20</sup>:

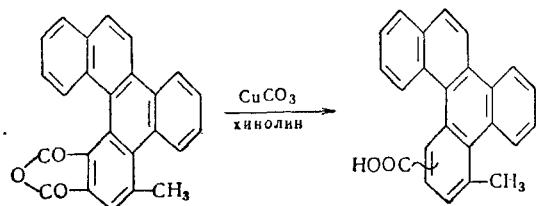
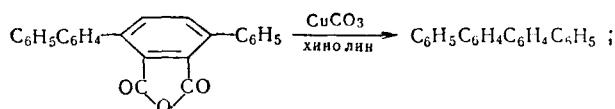


*Декарбоксилирование дикарбоновых ароматических кислот, их солей и ангидридов, полученных дегидрированием аддуктов диенового синтеза,* производилось различными способами — сухой перегонкой с цинковой пылью в присутствии окиси кальция<sup>2</sup>, нагреванием с порошком меди в присутствии соды и окиси кальция<sup>21</sup>, окиси бария<sup>4, 11</sup>, или гидрата окиси бария<sup>5</sup>, прокаливанием с гидратом окиси кальция<sup>22, 23</sup>, длительным нагреванием в автоклаве с едким кали<sup>20</sup>, сухой перегонкой с натронной известью<sup>8, 13-15, 17-19</sup>, кипячением в хинолине с медью<sup>11, 15-18, 21</sup> или углекислой медью<sup>3, 7</sup>.

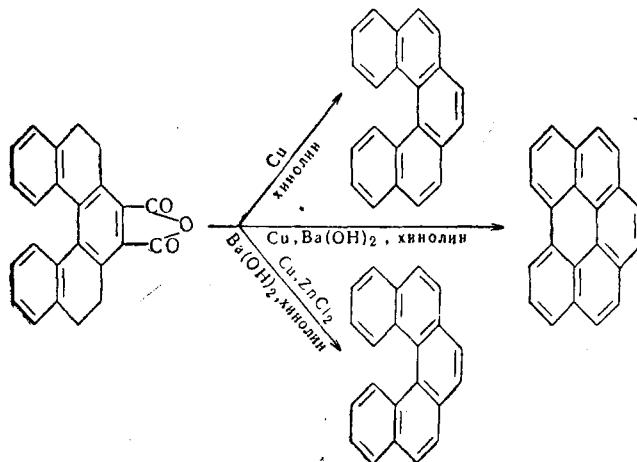
Наиболее часто применяется декарбоксилирование сухой перегонкой с натронной известью и кипячением с порошком меди в хинолине. В зависимости от строения исходного соединения и от применяемого реагента, реакция может протекать по разным направлениям. Так, например, прокаливание при температуре красного каления ангидрида флуорантен-дикарбоновой-3,4 кислоты с гидратом окиси кальция приводит к получению флуорантена с 50%-ным выходом; при кипячении этого же ангидрида с медной бронзой в хинолине протекало лишь частичное декарбоксилирование, и продуктом реакции оказалась флуорантенкарбоновая-3 кислота<sup>22</sup>:



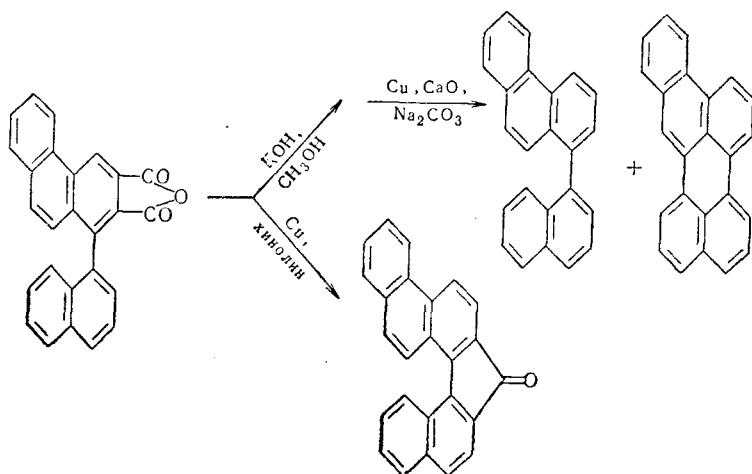
3-Фенил-6-*p*-дифенилфталевый ангидрид при нагревании в хинолине с углекислой медью был превращен в кватерфенил (выход 31%)<sup>3</sup>; в то же время при нагревании в этих условиях ароматического ангидрида с полиядерной конденсированной системой протекало лишь частичное декарбоксилирование, и продуктом реакции оказалась монокарбоночная кислота соответствующего строения<sup>7</sup>:



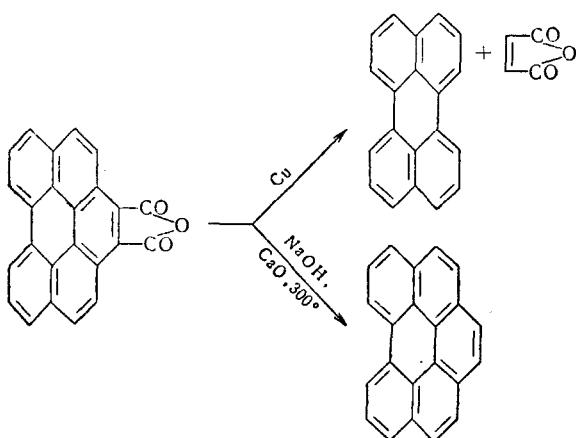
Ангидрид 3,4,5,6-дibenзооктантрендикарбоновой-9,10 кислоты, подвергнутый декарбоксилированию нагреванием с медью в хинолине, дал тетрагидро-3,4,5,6-дibenзофенантрен; при нагревании этого ангидрида в тех же условиях, но в присутствии также и гидрата окиси бария, помимо декарбоксилирования, протекало дегидрирование и пирогенетическая конденсация с образованием 1,2-бензоперилиса; при прибавлении к реакционной смеси гидрата окиси бария и хлористого цинка ангидрид претерпевал декарбоксилирование и дегидрирование, однако в этом случае в качестве конечного продукта реакции был выделен 3,4,5,6-дibenзофенантрен<sup>11</sup>:



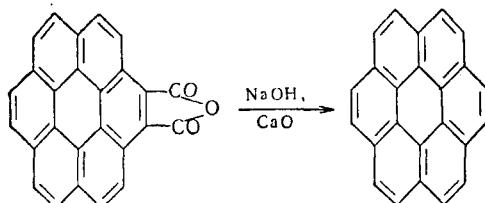
В зависимости от условий и применяемых реагентов декарбоксилирование ангидрида 1-( $\alpha$ -нафтил)-фенантрендикарбоновой-1,2 кислоты также может протекать в различных направлениях<sup>21</sup>:



Аддукт перилена с малеиновым ангидридом при нагревании в вакууме с порошком меди претерпевал ретродиеновый распад с образованием исходного перилена<sup>13</sup>:

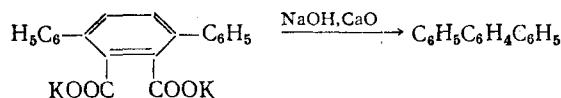


Ангидрид коронендикарбоновой-1,2 кислоты при нагревании с медью в хинолине декарбоксилировался лишь в незначительной степени; успешное декарбоксилирование этого ангидрида в коронен (так же, как и аддукта перилена с малеиновым ангидридом в бензоперилен<sup>13</sup>) было осуществлено нагреванием с натронной известью (в токе азота, при 400°)<sup>18</sup>:

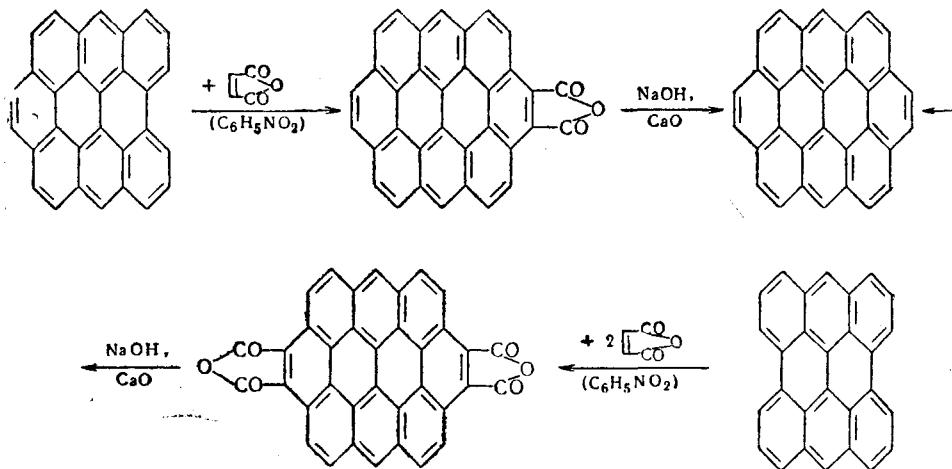


При применении в качестве декарбоксилирующего агента натронной извести реакция протекает обычно лишь по одному направлению — с образованием ароматических углеводородов соответствующего строения (с более высокими выходами, чем при применении меди в хинолине).

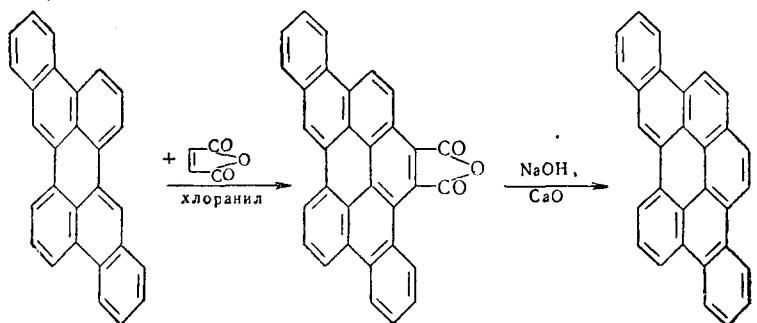
Так, с хорошим выходом был получен *p*-терфенил при перегонке с натронной известью калиевой соли 3,6-дифенилфталевой кислоты<sup>8</sup>:

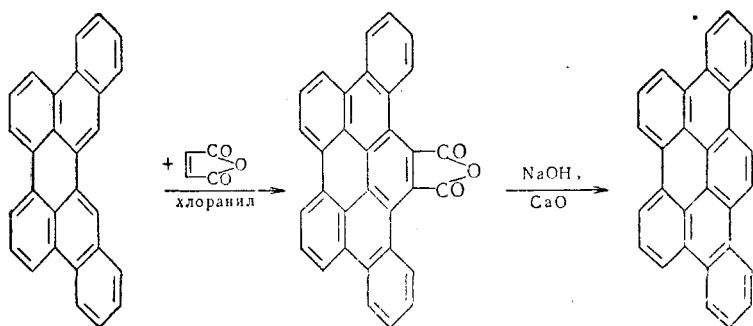


Декарбоксилирование натронной известью дегидрированных аддуктов диенового синтеза было применено для получения многих ароматических поликонденсированных углеводородов. Кляр осуществил синтез овалена перегонкой с натронной известью (при атмосферном давлении, 400°) аддукта 1,14-бензобисантена с малеиновым ангидридом или аддукта бисантена с двумя молекулами малеинового ангидрида<sup>14</sup>:

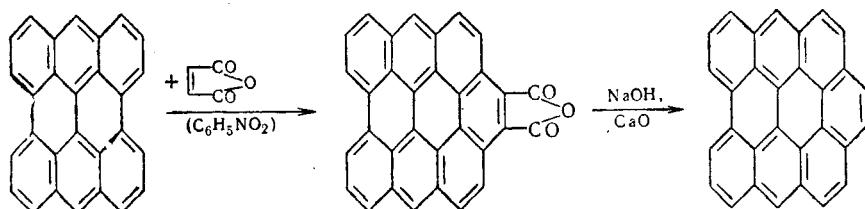


Аналогичными превращениями из 2,3,8,9-дibenзоперилены был получен 1,12,2,3,8,9-трибензоперилен<sup>14</sup> и из 2,3,10,11-дibenзоперилены — 1,12,2,3,10,11-трибензоперилен<sup>19</sup>:

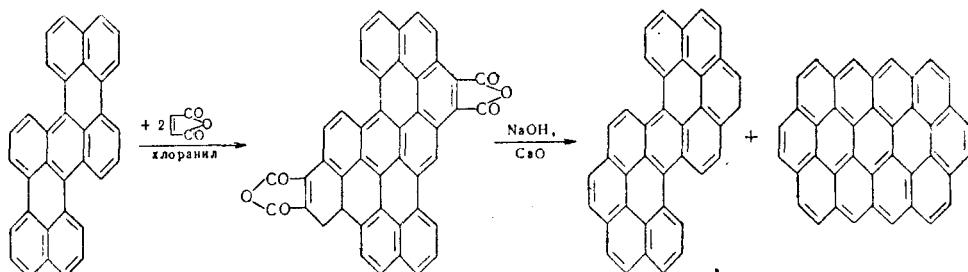




Для получения 2,3,4,5-дibenзокоронена ангидрид 2,3,4,5-дibenзокороненкарбоновой-9,10 кислоты подвергался нагреванию с натронной известью при  $500^\circ$  (в вакууме) в токе водорода <sup>15</sup>:



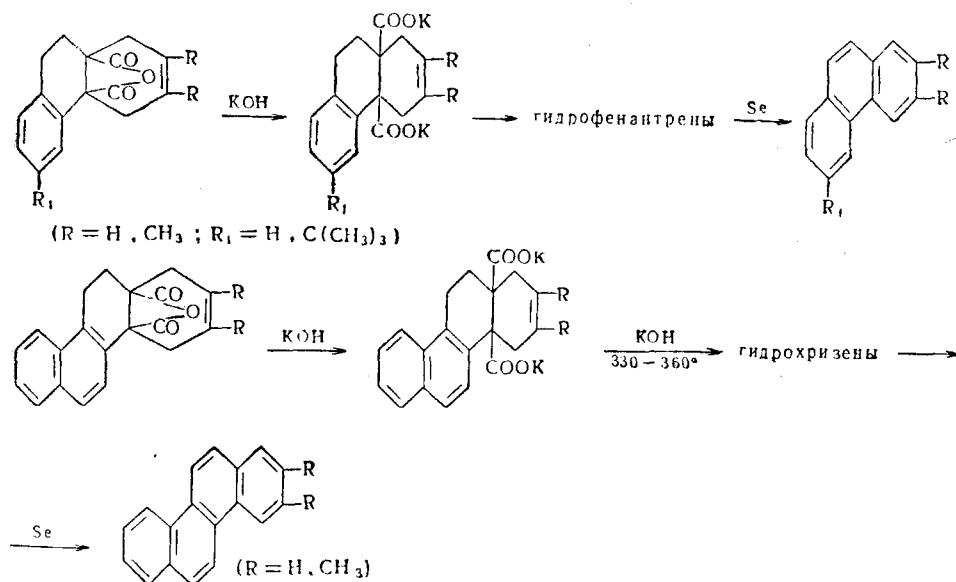
При нагревании с натронной известью (в условиях, описанных для получения коронена <sup>18</sup>) диангидрида — продукта взаимодействия диперинафтиленантрацена с малеиновым ангидридом в присутствии хлоранила,— помимо нормального продукта реакции динафтоперопирена, наблюдалось образование еще одного полиядерного ароматического углеводорода <sup>17</sup>:



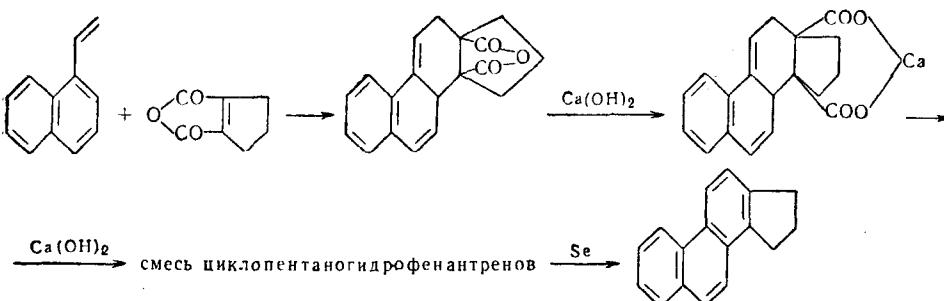
Из приведенных литературных данных можно заключить, что превращение аддуктов диенового синтеза в ароматические углеводороды последовательно проводимыми реакциями дегидрирования и декарбоксилирования осуществлялось многими авторами при помощи различных методик и с использованием различных дегидрирующих и декарбоксилирующих средств. Однако методы, удачно использованные при ароматизации одних аддуктов, оказываются непригодными для других аддуктов, обладающих иногда сходным строением, поэтому описанные реакции (и используемые в них реагенты) не имеют общего характера.

В работах Физера <sup>6, 24–26</sup>, Сен-Гупта <sup>27–29</sup> и их сотрудников, а также в работах других авторов <sup>30</sup>, превращение аддуктов диенового синтеза в ароматические углеводороды осуществлялось реакциями дегидрирования и декарбоксилирования, проводимыми в иной последовательности: исходные аддукты диенового синтеза (или кислоты и соли, полученные из

них) сначала подвергались декарбоксилированию, а затем последующему дегидрированию. Этот путь [см. (II), стр. 1298] имел бы преимущества по сравнению с первым рядом реакций (I), с точки зрения химии углеводородов, в том отношении, что он мог бы быть применен для синтеза гидроароматических углеводородов. Однако при декарбоксилировании двух основных гидроароматических кислот или их ангидридов обычно образуется смесь гидроароматических углеводородов изомерного строения. Так, декарбоксилирование\* калиевых солей двухосновных кислот ряда гексагидрохризена или гексагидрофенантрена (прокаливанием их с избытком едкого кали) приводит к получению смеси гидрохризенов или, соответственно, тетра- и гексагидрофенантренов<sup>6, 24-26</sup>:



При перегонке с гидратом окиси кальция кальциевые соли двухосновных карбоновых кислот, полученных из аддуктов различных диено-ых углеводородов с ангидридом  $\Delta'$ -циклопентендикарбоновой-1,2 кислоты, также образовывалась смесь гидроароматических углеводородов, дегидрированием которой были получены в индивидуальном виде соответствующие конденсированные ароматические углеводороды, включающие систему индана, например<sup>27-29</sup>:

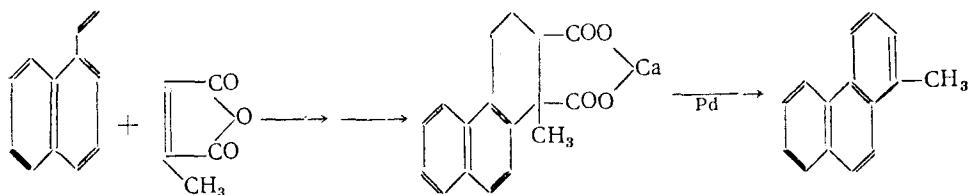


\* Помимо декарбоксилирования имело место частичное дегидрирование и декарбонилирование, а также отщепление калиевых солей муравьиной и щавелевой кислот<sup>25</sup>.

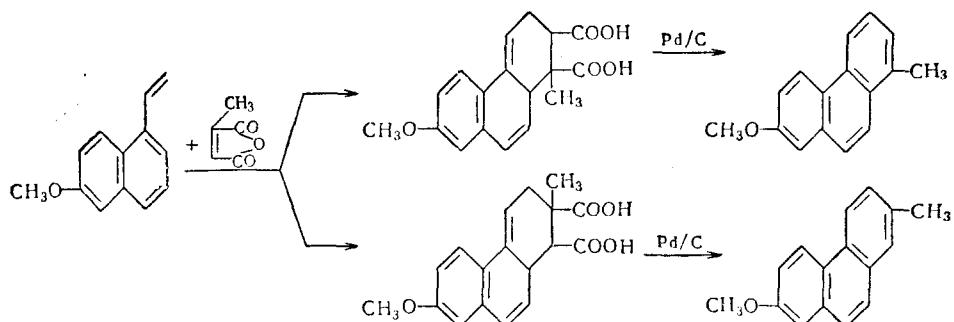
Метод не пригоден, таким образом, для синтеза индивидуальных гидроароматических углеводородов указанного строения; кроме того, последующее дегидрирование гидроароматических углеводородов иногда сопровождается циклизацией, ароматизацией или дезалкилированием — поэтому ароматизация аддуктов диенового синтеза последовательным проведением реакций декарбоксилирования и дегидрирования имеет лишь ограниченное применение.

В зависимости от своего строения, некоторые аддукты диенового синтеза могут быть превращены в ароматические углеводороды реакцией одновременного декарбоксилирования и дегидрирования [см. (III), стр. 1298]. Такое превращение осуществляется под действием катализаторов — платиновой и палладиевой черни<sup>31</sup>, палладия на угле<sup>32-42</sup> и других<sup>30, 43-48</sup>.

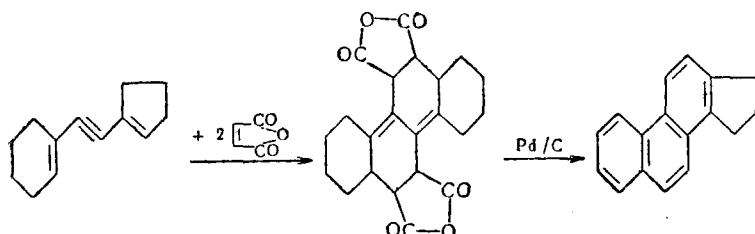
Так, кальциевая соль дикарбоновой кислоты, полученная гидролизом аддукта  $\alpha$ -винилнафтилина с метилмалеиновым ангидридом, была превращена в 1-метилфенантрен нагреванием при 310° с палладиевой чернью в токе азота<sup>31</sup>:



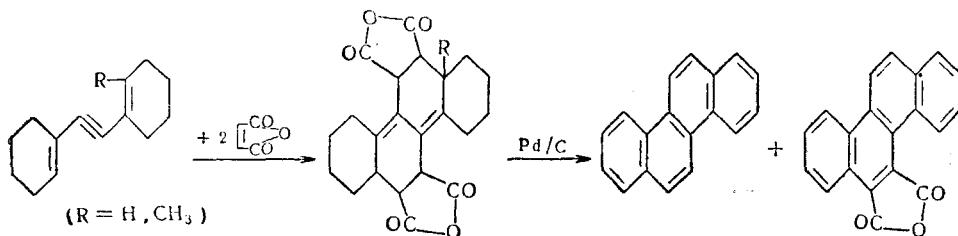
1-Винил-7-метоксинафтилин при взаимодействии с метилмалеиновым ангидридом образует смесь аддуктов изомерного строения — «ортого»- и «мета»-аддуктов; для доказательства их строения каждый из них нагреванием с палладием на угле (300—315 или 320°, в токе азота) был превращен, соответственно, в 1-метил- и 2-метил-7-метоксифенантрен<sup>32, 37</sup>



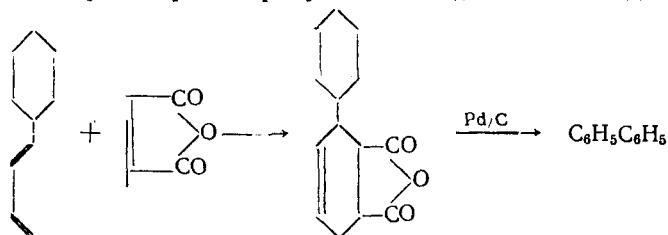
Бутц и сотрудники с целью получения 1,2-цикlopентаноферантрена подвергали ароматизации нагреванием до 340—390° с палладием на угле (в присутствии гидрата окиси кальция или без него) диангирид стерадиентетракарбоновой-6,7,11,12 кислоты — аддукт циклогексенилцикло-пентенилацетилена с двумя молями малеинового ангидрида<sup>33, 34</sup>:



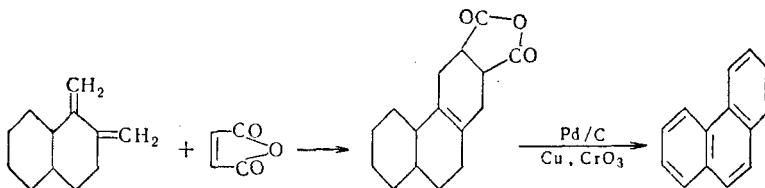
Аналогичный по строению диангидрид тетрадекагидрохризентеткарбоновой-5,6,11,12 кислоты при нагревании в тех же условиях превращался в хризен лишь с незначительным выходом<sup>35</sup>:



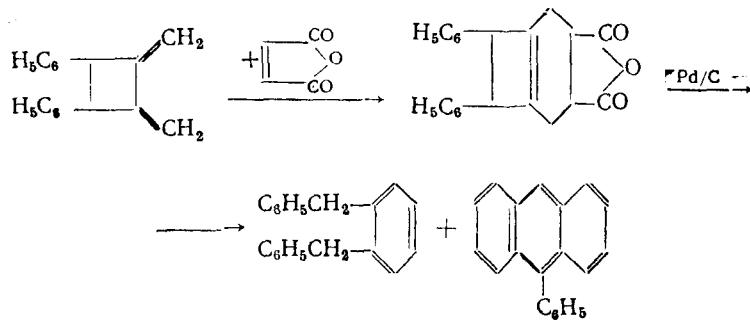
Аддукт циклогексилбутадиена-1,3 с малеиновым ангидридом был превращен в дифенил при семичасовом нагревании ( $300^\circ$ , в атмосфере азота) его бензольного раствора в присутствии 10%-ного палладия на угле<sup>36</sup>:



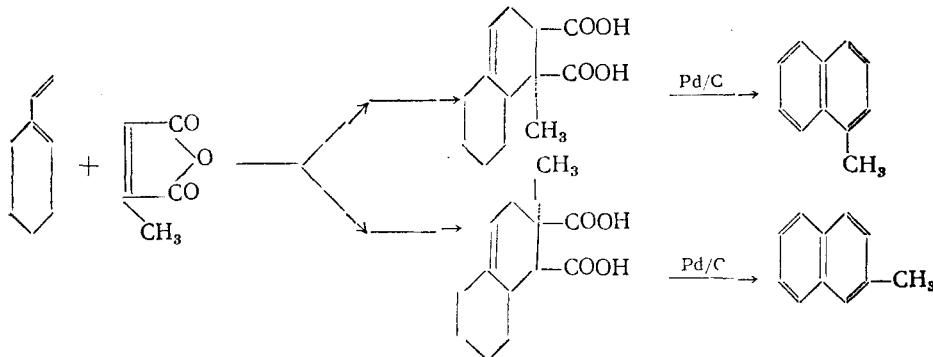
Для доказательства строения 1,2-диметилендекалина его аддукт с малеиновым ангидридом был превращен в фенантрен (с 67%-ным выходом) нагреванием ( $275^\circ$ , 3,5 часа) в присутствии 10%-ного палладия на угле и медно-хромового катализатора<sup>45</sup>.



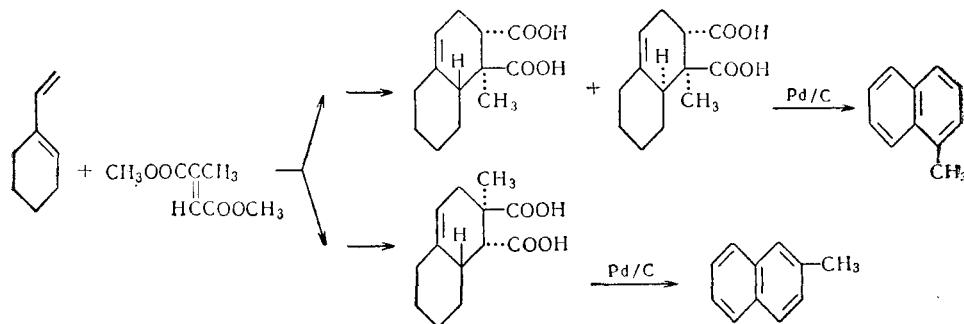
Интересно, что при перегонке в вакууме аддукта 1,2-диметилен-3,4-дифенилцикlobутана с малеиновым ангидридом в присутствии смешанного катализатора — 10%-ного палладия на угле с окисью бария — образовывалась смесь двух углеводородов: *o*-дibenзилбензола и продукта его дегидрирования — 9-фенилантрацена<sup>49</sup>:



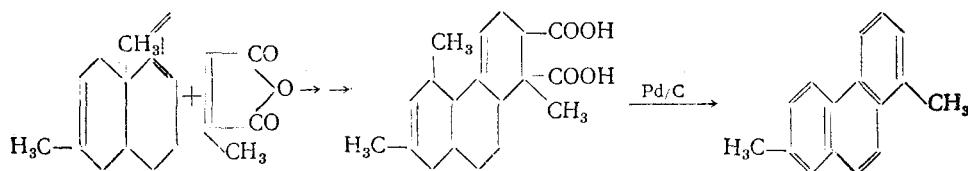
Изучая продукты конденсации 1-винил- $\Delta'$ -циклогексена с метилмалеиновым ангидридом, Назаров подвергал ароматизацию в метилнафталины кислоты изомерного строения, полученные гидролизом «ортого»- и «мета»-аддуктов. Ароматизация была осуществлена нагреванием в автоклаве в течение 18 часов бензольных растворов кислот (360—370°) в присутствии 10%-ного палладия на угле<sup>39</sup>:



В этих же условиях авторы превращали в изомерные метилнафталины кислоты, полученные в свою очередь гидролизом аддуктов диенового синтеза 1-винил- $\Delta'$ -циклогексена с диметиловым эфиrom мезаконовой кислоты<sup>40</sup>:

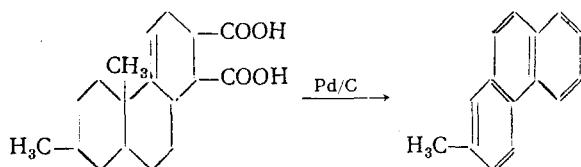


При нагревании в автоклаве (1 час при 140—150° и 2 часа при 340—350°) над 5%-ным палладием на угле дикарбоновой кислоты, полученной гидролизом аддукта *cis*-1-винил-6,9-диметил- $\Delta^{1,6}$ -гексалина с метилмалеиновым ангидридом, наряду с декарбоксилированием и дегидрированием, имело место частичное деметилирование — отщепление анигулярной метильной группы с образованием 1,7-диметилфенантрена<sup>41</sup>:



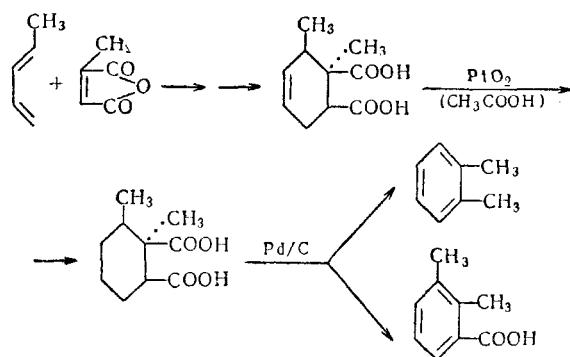
Подобное деметилирование имело место и при ароматизации 7,13-диметил- $\Delta^{4,6}$ -декагидрофенантрендикарбоновой-1,2 кислоты. Эта кислота,

аналогичная по своему строению указанной выше, при нагревании над 10%-ным палладием на угле в более жестких условиях (11 часов, 370°) превращались в 2-метилфенантрен с выходом, однако, лишь 4%<sup>38</sup>:

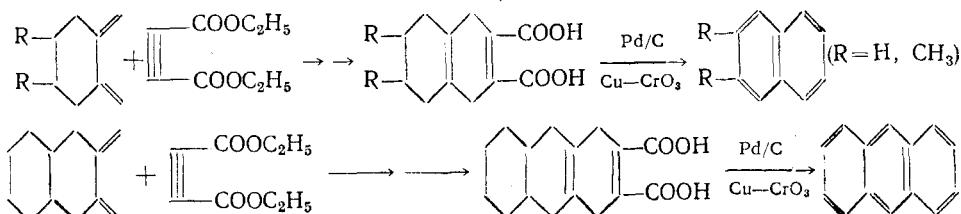


Таким образом, и этот путь ароматизации аддуктов диенового синтеза в присутствии катализаторов не имеет общего характера, часто проходит с низкими выходами ароматических углеводородов и сопровождается побочно протекающими процессами, в том числе и дезалкилированием.

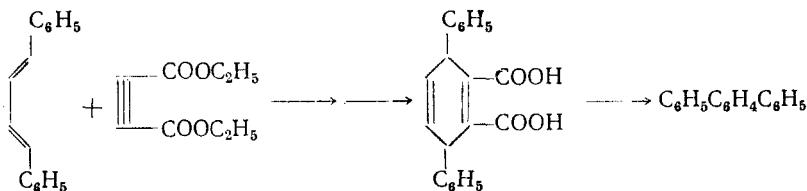
Реакция ароматизации с декарбоксилированием над палладием на угле характерна не только для тетрагидрофталевых кислот (или их ангидридов), подобное превращение претерпевают и некоторые гекса- и дигидрофталевые кислоты. Так, например, 2,3-диметилгексагидрофталевая-1,2 кислота, полученная гидрированием аддукта *транс*-пиперилена с метилмалеиновым ангидридом, при нагревании в течение 24 часов с 10%-ным палладием на угле в запаянной трубке при 320° была превращена в о-ксилол; 16-часовое нагревание в этих же условиях протекало лишь с частичным декарбоксилированием и привело к образованию 2,3-диметилбензойной кислоты<sup>42</sup>:



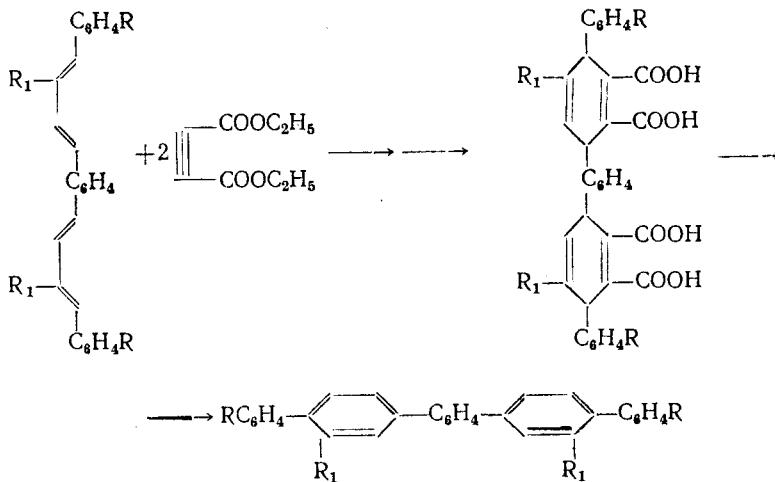
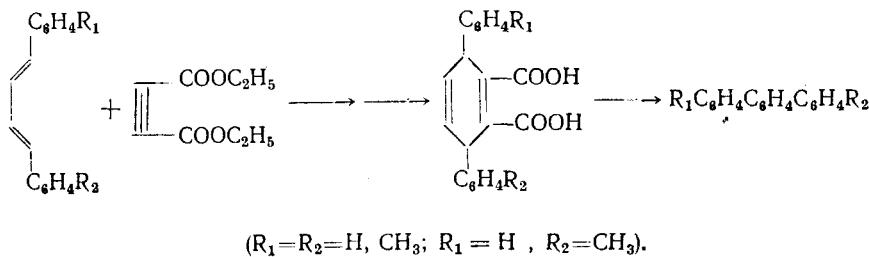
Описано превращение некоторых замещенных дигидрофталевых кислот (получаемых гидролизом аддуктов диенов с ацетиленкарбоновым эфирем) нагреванием их с палладием на угле в присутствии медно-хромового катализатора<sup>43, 44, 50</sup>:



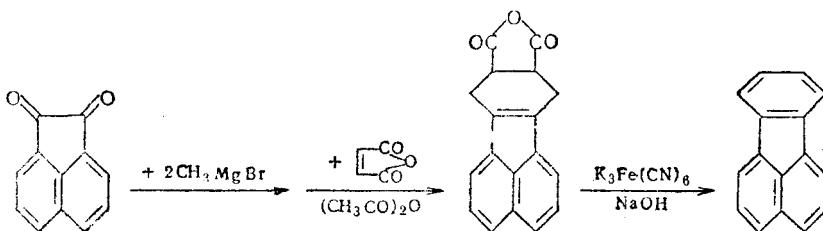
Интересной реакцией является окислительное декарбоксилирование ди-гидрофталевых кислот. Так, Логауз превратил 3,6-дифенил-3,6-дигидрофталевую кислоту (из аддукта 1,4-дифенилбутадиена с ацетилендикарбоновым эфиром) в *p*-терфенил (с количественным выходом), применив для этого нагревание ее с  $K_3Fe(CN)_6$  в щелочном растворе<sup>48</sup>:



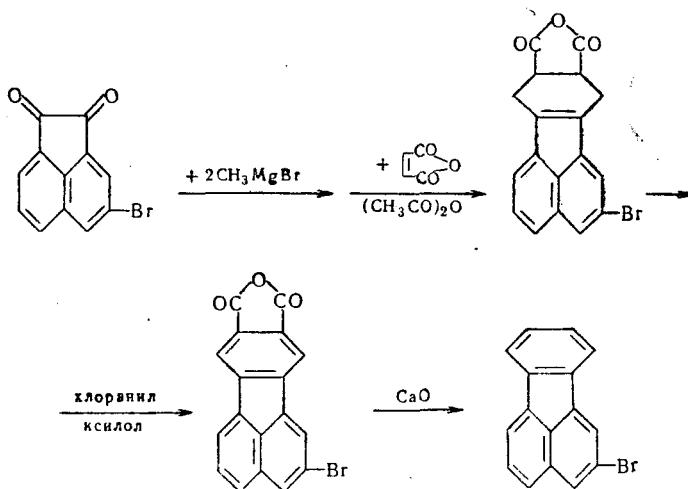
Мак Дональд и Кэмпбелл по методу Логауза (не выделяя из реакционной смеси продукты диенового синтеза) получили с высокими выходами полифенилы: *p*-терфенил (с 60%-ным выходом), 4-метил-*p*-терфенил (выход 70%), 4,4'''-диметил-*p*-терфенил (выход 42%), квинквифенил (52%) и 4,4''-и 2',3''-диметилквинквифенил<sup>47</sup>:



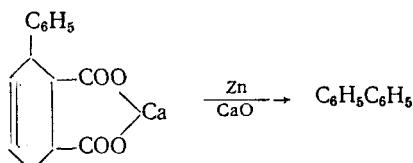
Замещенный  $\Delta^4$ -тетрагидрофталевый ангидрид — продукт взаимодействия с малеиновым ангидридом *транс*-диола, полученного в свою очередь из аценафтенхиона и метилмагнийиода, — при нагревании со щелочным раствором  $K_3Fe(CN)_6$  также претерпевал окислительное декарбоксилирование и превращался во флуорантен (с 50%-ным выходом)<sup>9</sup>:



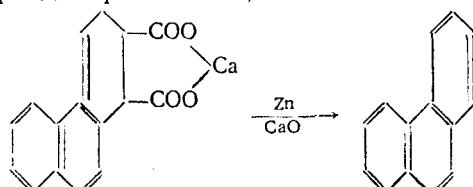
Эта реакция имеет, по-видимому, лишь частный характер, так как для получения замещенных флуорантенов (10,13-диметилфлуорантена, 4-бромфлуорантена, 10,11-бензофлуорантена и 1,4-ди-*p*-толили-11,12-бензофлуорантена) авторы применили иную схему (хотя указанные соединения и были получены ими со значительно меньшими выходами — 12—25%<sup>9, 23</sup>); например:



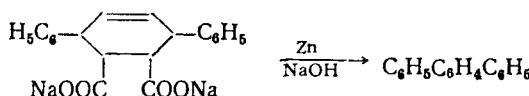
Описано несколько случаев одновременного декарбоксилирования и дегидрирования солей тетрагидрофталевых кислот в присутствии цинковой пыли. Кальциевая соль 3-фенилгексагидрофталевой кислоты при сухой перегонке с цинковой пылью и окисью кальция была превращена в дифенил<sup>46</sup>:



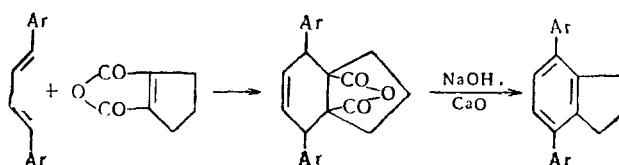
Этой же реакцией была превращена в фенантрен кальциевая соль тетрагидрофенантрендикарбоновой-1,2 кислоты<sup>2</sup>:



При перегонке натриевой соли 3,6-дифенилгексагидрофталевой кислоты с цинковой пылью и едким натром был получен *p*-терфенил<sup>46</sup>:

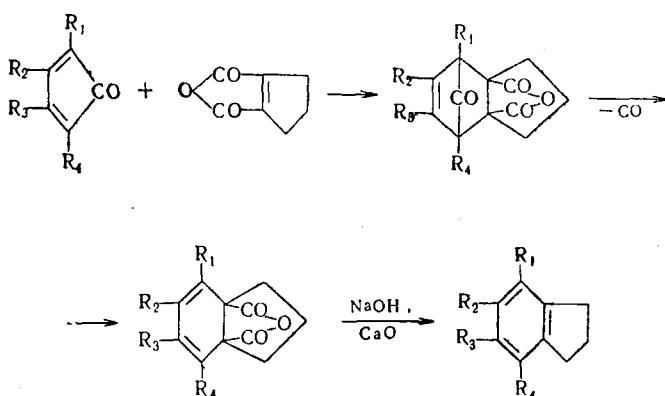


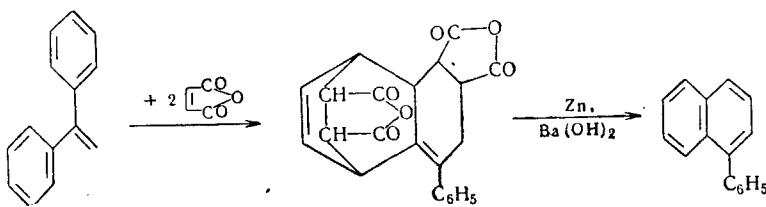
Аддукты диенового синтеза, в которых ангидридная группа связана с четвертичными углеродными атомами, при нагревании с натронной известью в вакууме также способны претерпевать одновременное декарбоксилирование и дегидрирование. Так, аддукты диенов с ангидридом  $\Delta'$ -цикlopентендикарбоновой кислоты \* были превращены в ароматические углеводороды, включающие группировку индана<sup>51</sup>:



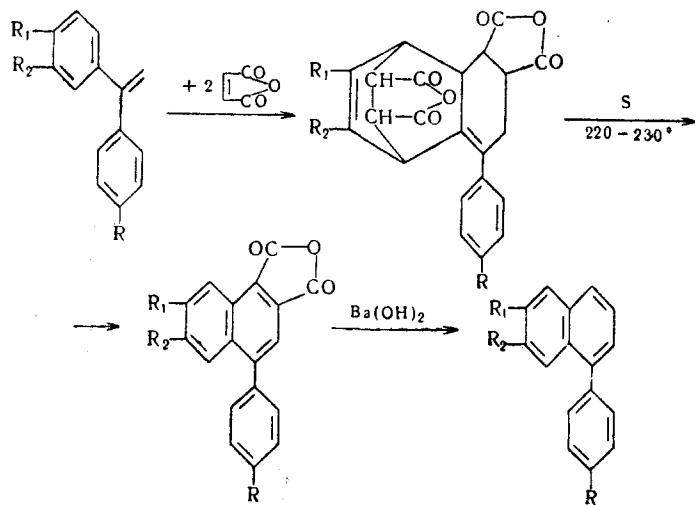
Помимо обычных продуктов диенового синтеза —  $\Delta^4$ -тетрагидрофталевых ангидридов — в ароматические углеводороды могут быть превращены продукты взаимодействия диенов с двумя молекулами малеинового ангидрида. Так, из аддукта 1,1-дифенилэтилена с двумя молекулами малеинового ангидрида при перегонке его с цинковой пылью или гидратом окиси бария Вагнер-Яурегг получил 1-фенилнафталин<sup>54</sup>.

\*Ангидрид  $\Delta'$ -цикlopентендикарбоновой-1,2 кислоты с тетразамещенными циклопентадиенонами дает аддукты, которые при нагревании в тетралине легко отщепляют эндоцарбонильную группу и превращаются в ангидриды дигидроиндандиникарбоновых кислот; эти ангидриды в свою очередь, при нагревании с натронной известью в вакууме декарбоксилируются и одновременно дегидрируются, также образуя ароматические углеводороды, включающие систему индана<sup>52, 53</sup>.

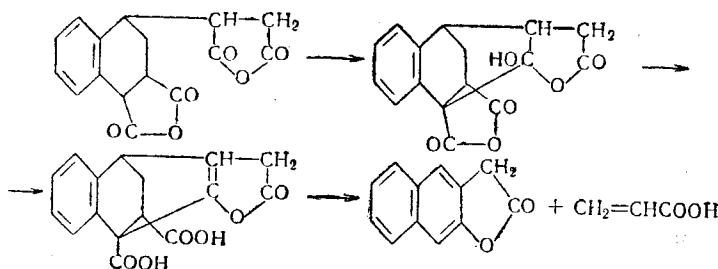




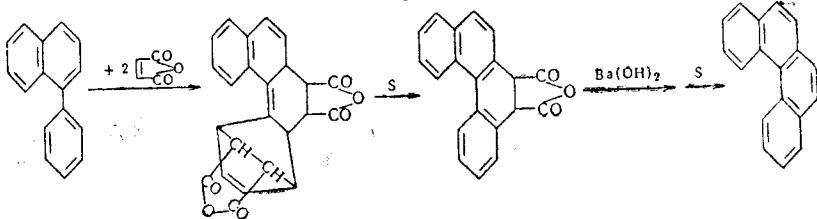
Эти «двойные» аддукты \* при нагревании с серой отщепляют одну из присоединившихся молекул малеинового ангидрида и, дегидрируясь, превращаются в ангидриды арилнафтилкарбоновых кислот; последнее, в свою очередь, были превращены в бариевые соли, декарбоксилирование которых нагреванием с медной бронзой привело к получению  $\alpha$ -арилафтилинов (с выходами 22—90%)<sup>55, 56</sup>:



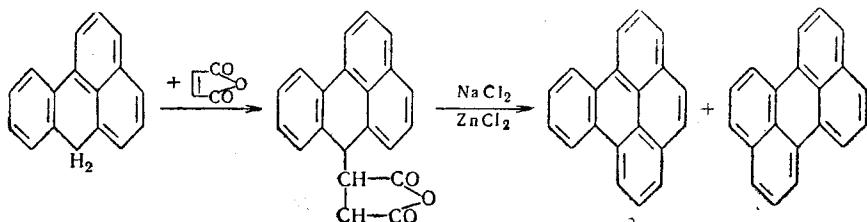
\* Ароматические и гидроароматические углеводороды «стирольного» типа при реакции с малеиновым ангидридом могут образовывать «двойные» аддукты иного строения (тип Шмитц-Йостена), которые при сухой перегонке отщепляют акриловую кислоту и превращаются в лактоны оксинафтилкусной кислоты<sup>57, 58</sup>



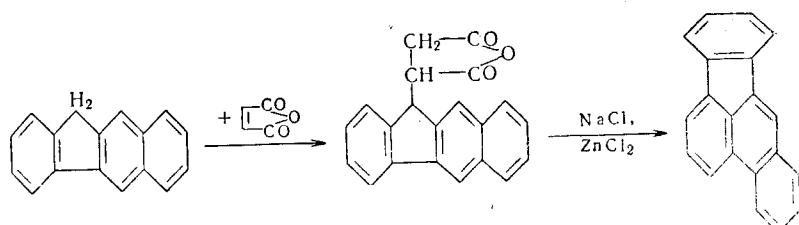
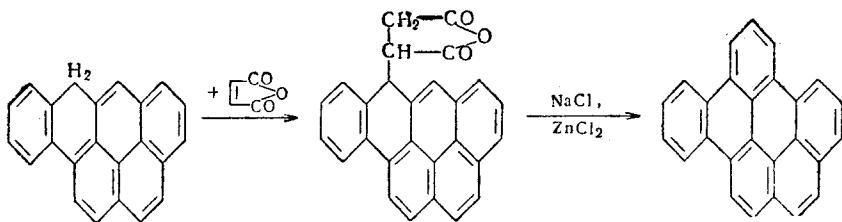
По аналогичной схеме был получен 3,4-бензофенантрен<sup>59</sup>:



Для получения конденсированных ароматических углеводородов сложного строения Кляр использовал продукты присоединения небензидных поликонденсированных углеводородов с малеиновым ангидридом. Эти соединения, являющиеся замещенными янтарными ангидридами, ароматизируются при сплавлении с хлористым натрием и хлористым цинком с отщеплением двуокиси углерода и воды. Бензантрен этим методом был превращен в 1,2-бензопирен (с примесью перилена)<sup>60</sup>:

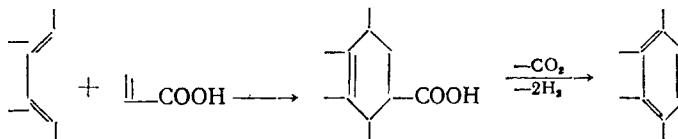


По аналогичной схеме были получены 1,2,4,5-дибензопирен<sup>60</sup>, 1,1,2,2,3-дибензоперилен<sup>61</sup> и 3,4-бензофлуорантен<sup>61</sup>; например:

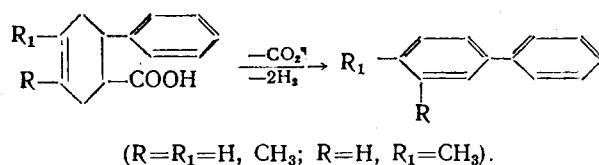


Как видно из приведенных литературных данных, последовательно или одновременно проводимыми реакциями декарбоксилирования и дегидрирования в полиядерные ароматические углеводороды превращались лишь тетрагидро- (а также гекса- и дигидро-) фталевые кислоты и их ангидриды — аддукты диенов с малеиновым ангидридом, его гомологами и циклическими аналогами.

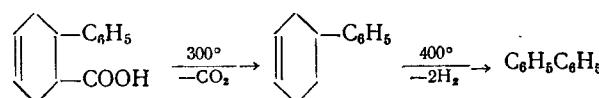
Автором настоящей статьи было показано, что тетрагидробензойные кислоты — аддукты диенов с акриловой, коричной и *p*-фенилкоричной кислотами способны также превращаться в ароматические углеводороды реакцией одновременного декарбоксилирования и дегидрирования, протекающей без применения каких-либо химических реагентов или катализаторов. Эта реакция термической ароматизации тетрагидробензойных кислот осуществляется при простом нагревании в автоклаве; из аддуктов с акриловой кислотой (при 500°) был получен бензол и алкилбензолы<sup>62</sup>:



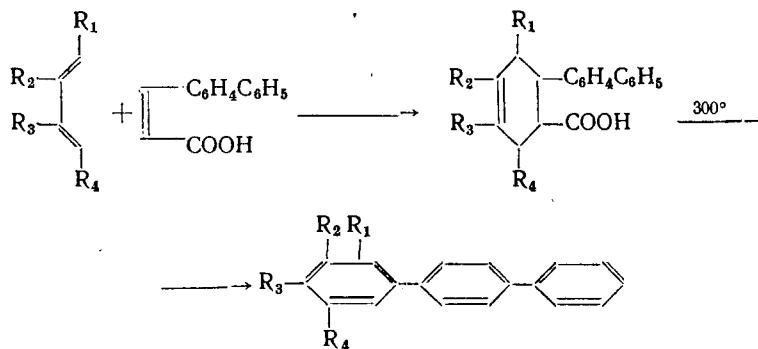
Аддукты диенов с коричной кислотой декарбоксилировались и дегидрировались при нагревании их в автоклаве до 400° с образованием углеводородов ряда дифенила<sup>63</sup>:



Было установлено отдельными опытами, что первой стадией реакции является декарбоксилирование с образованием циклогексенов, которые далее дегидрируются. Так, при нагревании 2-фенил-1,2,3,6-тетрагидробензойной кислоты (аддукт дивинила с коричной кислотой) в автоклаве при 300° имело место лишь декарбоксилирование ее с образованием 3-фенилциклогексена; последний при нагревании в автоклаве до 400° (т. е. в условиях ароматизации 2-фенилтетрагидробензойных кислот) легко дегидрировался в дифенил<sup>63</sup>:



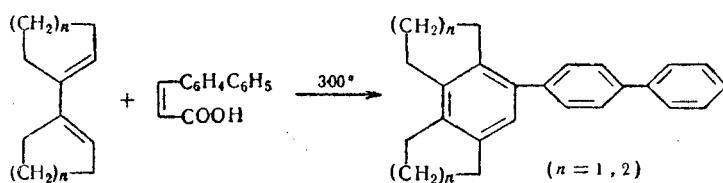
Аддукты *p*-фенилкоричной кислоты отщепляют водород и двуокись углерода уже при 300°, превращаясь в *p*-терфенил и его гомологи<sup>64</sup>:



(R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=R<sub>4</sub>=H; R<sub>1</sub>=R<sub>4</sub>=H, CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=CH<sub>3</sub>, H; R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=H, R<sub>4</sub>=CH<sub>3</sub>; R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=R<sub>4</sub>=H, R<sub>3</sub>=CH<sub>3</sub>).

Углеводороды ряда бензола, дифенила и *p*-терфенила могут быть получены и в одну стадию — непосредственным нагреванием в указанных условиях исходных компонентов диенового синтеза (диеновых углеводородов с акриловой, коричной и, соответственно, *p*-фенилкоричной кислотами); выходы углеводородов увеличиваются в том случае, если исходную реакционную смесь предварительно нагреть в автоклаве в условиях оптимальных для получения данного аддукта, а затем при 500°, 400° или, соответственно, при 300°<sup>62-64</sup>.

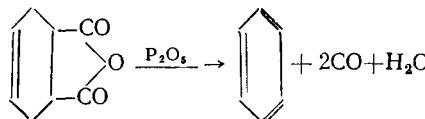
Из бициклических углеводородов (1,1'-дициклогексенила и 1,1'-дицикlopентенила) этой же реакцией были получены полиядерные углеводороды, включающие систему *p*-терфенила: 2,3,4,5-дициклогексано- и 2,3,4,5-дицикlopентано-*p*-терфенил<sup>65</sup>:



### 3. АРОМАТИЗАЦИЯ АДДУКТОВ ДИЕНОВОГО СИНТЕЗА — ТЕТРАГИДРОФТАЛЕВЫХ КИСЛОТ, ИХ АНГИДРИДОВ И ТЕТРАГИДРОБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ — РЕАКЦИЯМИ ДЕКАРБОНИЛИРОВАНИЯ И ДЕГИДРАТАЦИИ

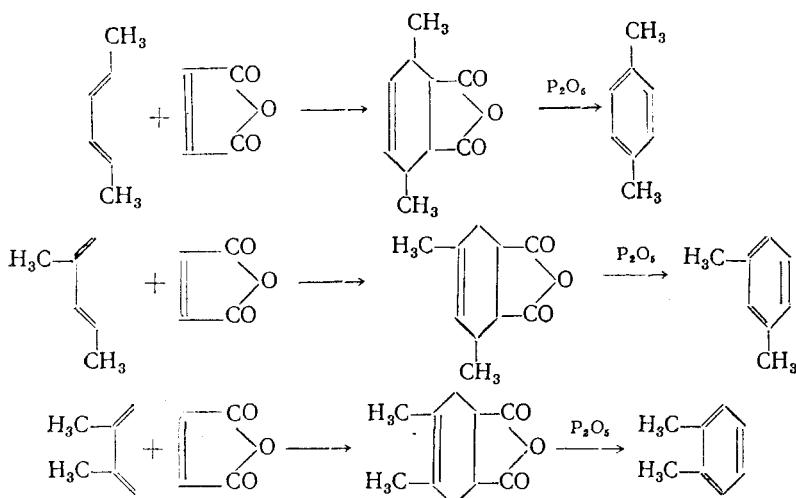
Во всех описанных выше методах превращения  $\Delta^4$ -тетрагидрофталевых ангидридов (или кислот) в ароматические углеводороды осуществлялись последовательно или одновременно проводимые реакции декарбоксилирования и дегидрирования.

Принципиально иной путь ароматизации  $\Delta^4$ -тетрагидрофталевых ангидридов представляет их реакция с пятиокисью фосфора, протекающая с одновременным отщеплением окиси углерода и воды:

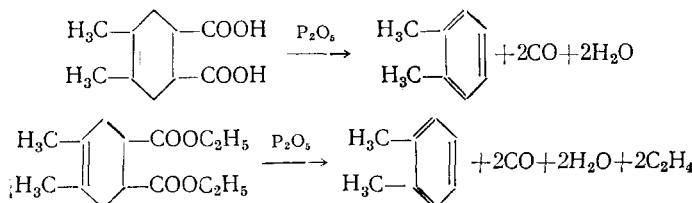


Эта реакция, найденная в 1953 году<sup>66</sup>, является в настоящее время общим препаративным методом получения ароматических углеводородов различных классов — алкилбензолов, ди- и полифенилов и конденсированных ароматических и гидроароматических углеводородов (тетралинов, инданов, флуоренов, фенантренов, октантренов, хризенов).

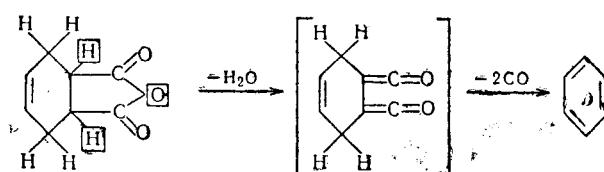
Реакция ароматизации  $\Delta^4$ -тетрагидрофталевых ангидридов под действием пятиокиси фосфора отличается простотой выполнения (смесь ангидрида и пятиокиси фосфора нагревают в колбе Вюрца и образующийся углеводород отгоняют), дает высокие выходы (40—90%) и позволяет получать ароматические углеводороды с определенным положением заместителей, без примеси углеводородов изомерного строения. Так, из аддуктов изомерных алкадиенов  $C_6H_{10}$  — гексадиена-2,4; 2-метилпентадиена-1,3 и 2,3-диметилбутадиена-1,3 — с малеиновым ангидридом, ароматизацией над пятиокисью фосфора были получены изомерные ксиоллы<sup>66</sup>:



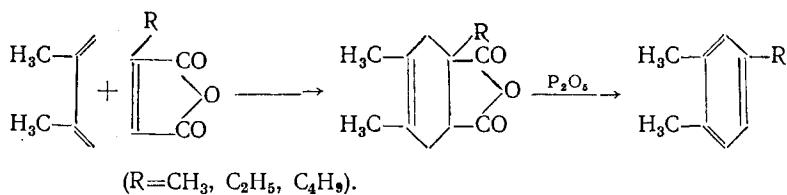
Не только ангидриды тетрагидрофталевых кислот, но и сами кислоты и их эфиры претерпевают под действием пятиокиси фосфора подобное расщепление, превращаясь с потерей воды и окиси углерода (а в случае эфира — также и с отщеплением этилена) в ароматические углеводороды. Так, из 4,5-диметилтетрагидрофталевой кислоты и ее этилового эфира был получен *o*-ксилол<sup>67</sup>:



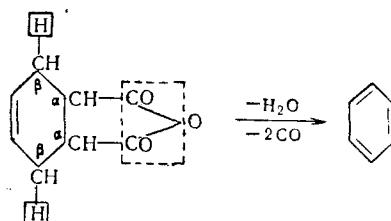
Можно было предположить, что при реакции между пятиокисью фосфора и тетрагидрофталевыми ангидридами сначала происходит дегидратация с промежуточным образованием соответствующих дикетенов, которые претерпевают затем декарбонилирование с одновременным перераспределением водорода внутри цикла и образованием устойчивого ароматического кольца:



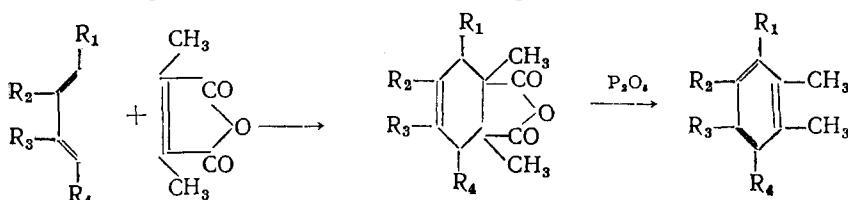
Необходимым условием для протекания реакции ароматизации через промежуточную стадию образования дикетенов является наличие водородных атомов в положении 1, то есть в *α*-положении к карбоксильным группам; реакция не должна была бы иметь места для тетрагидрофталевых ангидридов с алкильной группой в одном из этих положений. Оказалось, однако, что в этом случае реакция протекает нормально с образованием ароматических углеводородов — из аддуктов 2,3-диметилбутадиена-1,3 с алкилмалеиновыми ангидридами были получены 1,2,4-триалкилбензолы (псевдокумол, диметилэтил- и диметилбутилбензолы)<sup>67, 68</sup>:



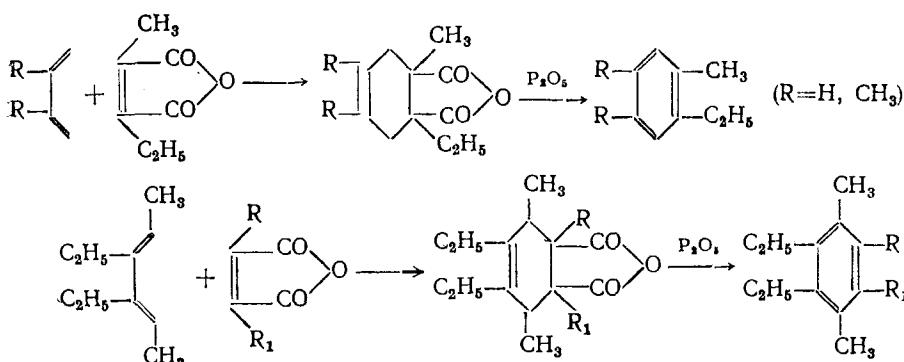
На основании этого было сделано заключение, что образование ароматических углеводородов при взаимодействии тетрагидрофталевых ангидридов с пятиокисью фосфора обязано одновременно идущим процессам дегидратации (за счет  $\beta$ -водородных атомов по отношению к карбоксильным группам) и декарбонилирования и не связано с промежуточным образованием дикетенов<sup>67</sup>:



Под действием пятиокиси фосфора способны ароматизироваться также аддукты диенов с диалкилмалеиновыми ангидридами. Этим путем были синтезированы тетраметилбензолы (с использованием в качестве исходного диенофила диметилмалеинового ангидрида)<sup>69</sup>, метилэтил- и триметилэтилбензол (при применении в качестве диенофила метилэтилмалеинового ангидрида)<sup>70</sup>, а также полиметилдиэтилбензолы (при применении в качестве сходного диена 3,4-диэтилгексадиена-2,4, а в качестве диенофилов — малеинового ангидрида и его гомологов<sup>71, 72</sup>

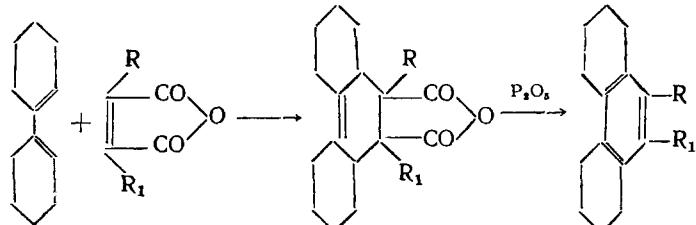


(R<sub>1</sub>=R<sub>4</sub>=H, CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=CH<sub>3</sub>, H; R<sub>1</sub>=R<sub>3</sub>=H, R<sub>2</sub>=R<sub>4</sub>=CH<sub>3</sub>).



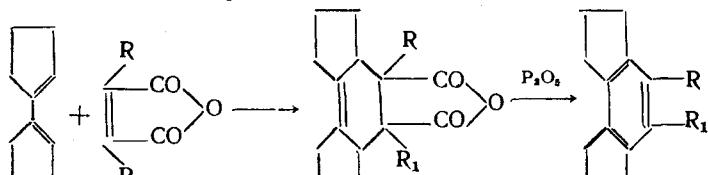
(R=R<sub>1</sub>=H, CH<sub>3</sub>; R=H<sub>1</sub>, R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>).

Реакция ароматизации тетрагидрофталевых ангидридов под действием пятиокиси фосфора была использована далее для получения трициклических гидроароматических углеводородов конденсированного строения. Исходными диеновыми углеводородами явились дициклоалкенилы — 1,1'-дициклогексенил, 1,1'-дициклопентенил и 1-(цикlopентенил-1')-циклогексен<sup>73, 74</sup>. Применение в качестве исходного диенового углеводорода 1,1'-дициклогексенила, а в качестве диенофилов — малеинового и алкилмалеинового ангидридов позволило осуществить получение октантрена и его гомологов<sup>73</sup>:



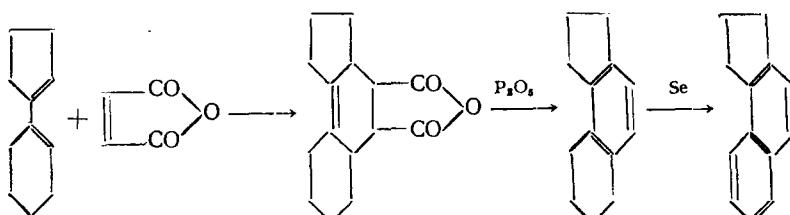
(R=R<sub>1</sub>=H, CH<sub>3</sub>; R=H, R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>).

4,5-Циклопентаноиндан и его гомологи были получены из аддуктов 1,1'-дициклопентенила с малеиновым, метилмалеиновым и, соответственно, диметилмалеиновым ангидридами<sup>73</sup>:

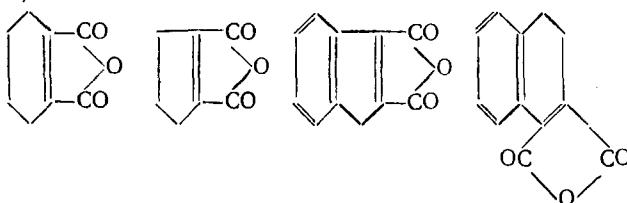


(R=R<sub>1</sub>=H, CH<sub>3</sub>; R=H, R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>)

Аддукт 1-(цикlopентенил-1')-циклогексена с малеиновым ангидридом взаимодействием с пятиокисью фосфора был превращен в 4,5-дициклогексаноиндан, дегидрированный далее нагреванием с selenium в 4,5-бензоиндан<sup>74</sup>

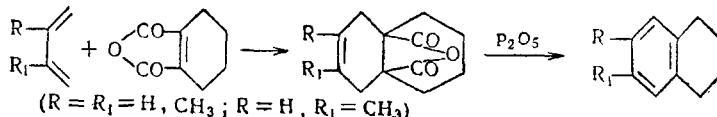


В синтезе полиядерных гидроароматических углеводородов были использованы в качестве диенофилов циклические аналоги малеинового ангидрида — ангидриды  $\Delta'$ -циклогексендикарбоновой-1,2,  $\Delta'$ -цикlopентендикарбоновой-1,2, индендикарбоновой-1,2 и 3,4-дигидронапталиндикарбоновой-1,2 кислот:

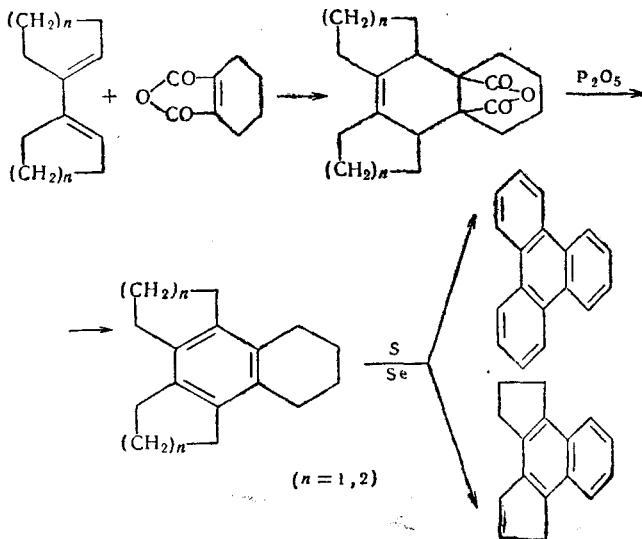


Продуктами реакции с пятиокисью фосфора аддуктов этих диенофилов оказались полиядерные ароматические углеводороды — тетралины, инданы, флуорены и 9,10-дигидрофенантрены. Образование этих углеводородов также протекало с отщеплением окиси углерода и воды; при этом всегда ароматизировался лишь тот шестичленный цикл, который содержал двойную связь.

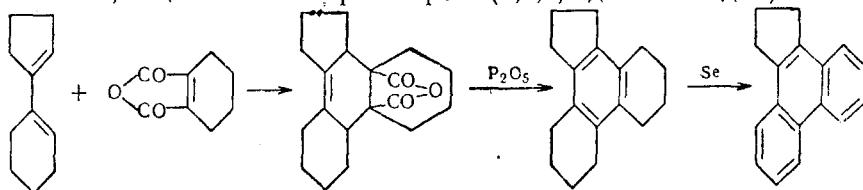
Из аддуктов дивинила и его гомологов (изопрена и 2,3-диметилбутадиена-1,3) с ангидридом  $\Delta'$ -циклогексендикарбоновой-1,2 кислоты при нагревании с пятиокисью фосфора были получены тетралин<sup>75</sup> и алкилтетралины<sup>76</sup>:



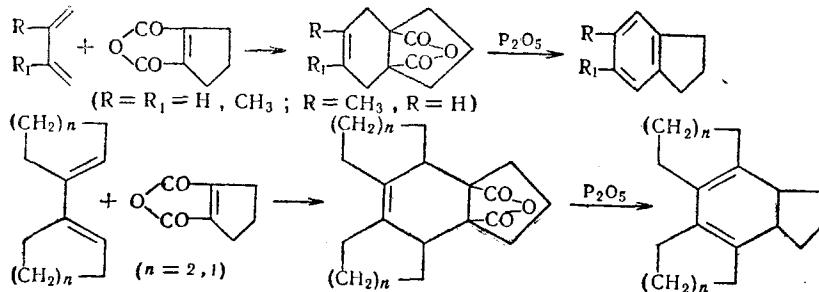
Ароматизация под действием пятиокиси фосфора аддуктов ангидрида  $\Delta'$ -циклогексендикарбоновой-1,2 кислоты с бициклическими диеновыми углеводородами (1,1'-дициклогексенилом и 1,1'-дициклопентенилом) привела к получению гидроароматических поликонденсированных углеводородов, включающих систему тетралина — 5,6,7,8-дициклогексано- и 5,6,7,8-дициклопентанотетралинов, дегидрированных затем (нагреванием с серой или селеном) в 9,10-бензофенантрен и 1,2,3,4-дициклопентанонафтalin<sup>75</sup>:



Применение в качестве исходного диенового компонента 1-(цикlopентенил-1')-циклогексена позволило осуществить получение полиядерного ароматического углеводорода, включающего систему индана — 4,5,6,7-дициклогексаноиндана; он был дегидрирован нагреванием с селеном в 9,10-цикlopентанофенантрен (4,5,6,7-дibenзоиндан)<sup>74</sup>:

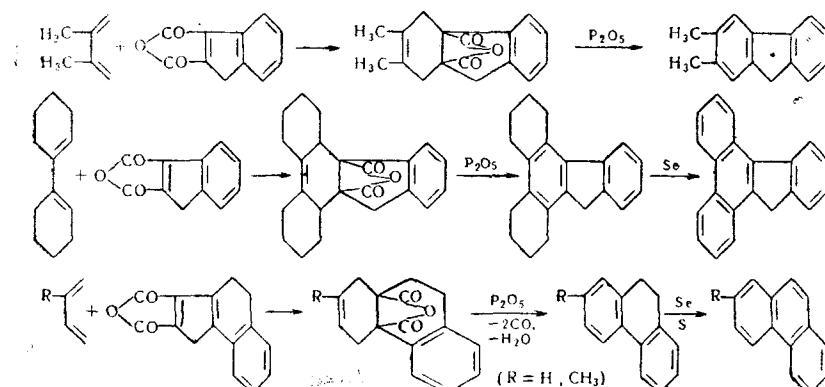


Аддукты другого циклического аналога малеинового ангидрида — ангидрида  $\Delta'$ -циклогексендикарбоновой-1,2 кислоты — были превращены нагреванием с пятиокисью фосфора в индан и его гомологи, а также в полиядерные углеводороды, включающие систему индана — 4,5,6,7-дициклогексаноиндан\* и 4,5,6,7-дициклопентаноиндан (трициклопентанобензол) <sup>77</sup>:



Таким образом, реакцией ароматизации под действием пятиокиси фосфора из аддуктов диеновых углеводородов с циклическими аналогами малеинового ангидрида могут быть получены с высокими выходами (44—84 %) двуядерные, а также (при применении дициклоалкенилов в качестве диенов) полиядерные гидроароматические углеводороды, которые далее могут быть дегидрированы обычным путем в ароматические углеводороды соответствующего строения.

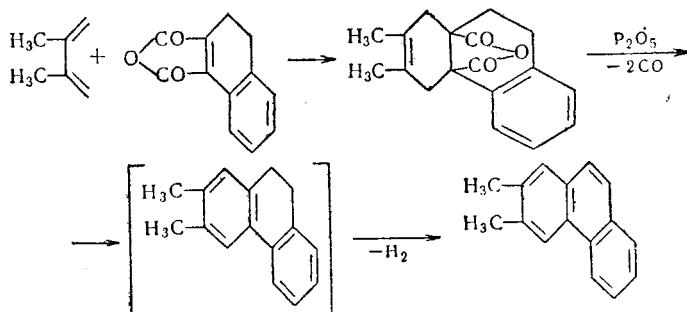
В реакции с пятиокисью фосфора были изучены аддукты диеновых углеводородов с диенофилами более сложного строения — ангидридами инденендикарбоновой-1,2 и 3,4-дигидрофталииндикарбоновой-1,2 кислот. Эти аддукты под действием пятиокиси фосфора (при 160—300°), подобно аддуктам ангидрида  $\Delta'$ -циклогексендикарбоновой-1,2 и  $\Delta'$ -циклогексендикарбоновой-1,2 кислот, претерпевали реакцию ароматизации и превращались, с выделением окиси углерода и воды, во флуорены (при применении ангидрида инденендикарбоновой-1,2 кислоты) <sup>78</sup> и в 9,10-дигидрофенантрен (при применении ангидрида 3,4-дигидрофталииндикарбоновой-1,2 кислоты) <sup>79</sup>:



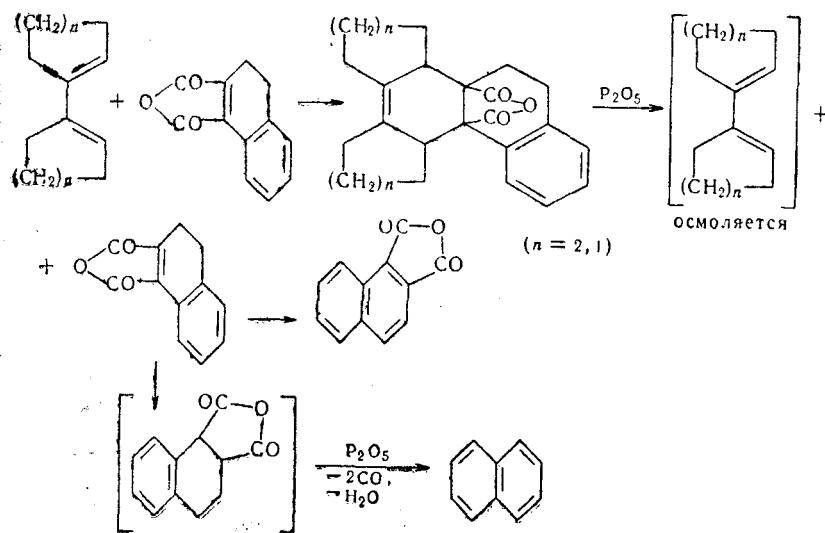
При изучении реакции с пятиокисью фосфора одного из аддуктов ангидрида 3,4-дигидрофталииндикарбоновой-1,2 кислоты было пока-

\* Как упоминалось (см. стр. 1321), этот углеводород был получен с применением пятиокиси фосфора и иным путем <sup>74</sup>.

зано, что многочасовое нагревание и повышение температуры реакционной смеси до  $350^\circ$  приводит к появлению вторичной реакции — дегидрированию продукта нормальной реакции (гомолога дигидрофенантрена). Так, при нагревании ( $320$ — $350^\circ$ ) в течение 6 часов аддукта из 2,3-диметилбутадиена-1,3 с пятиокисью фосфора вместо ожидаемого 2,3-диметил-9,10-дигидрофенантрена был выделен только продукт его дегидрирования — 2,3-диметилфенантрен<sup>79</sup>:



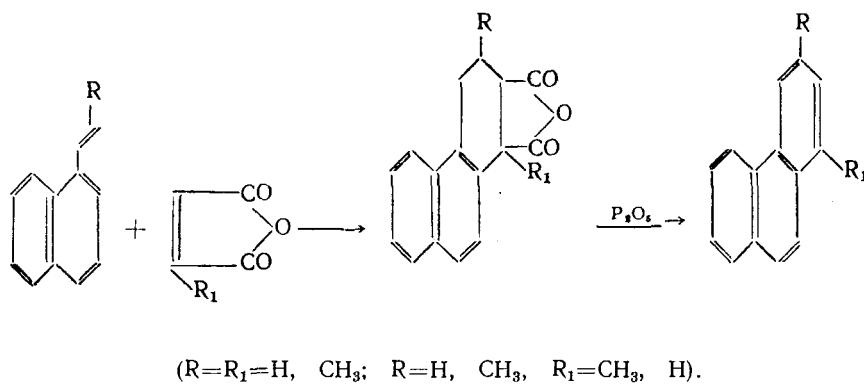
Аддукты того же диенофила с бициклическими диеновыми углеводородами оказались наиболее устойчивыми к воздействию пятиокиси фосфора: их разложение велось при  $300$ — $400^\circ$  в течение 10 часов; однако 1,2,3,4-дициклогексано- и, соответственно, 1,2,3,4-дициклопентано-9,10-дигидрофенантрены (или соответствующие фенантреновые углеводороды) не были найдены в продуктах реакции — из обоих аддуктов были получены только ангидрид нафталиндикарбоновой-1,2 кислоты и нафталин. Образование этих веществ можно объяснить следующим образом: при высокой температуре ( $300$ — $400^\circ$ ) происходит разложение аддуктов на исходный диен (осмоляющийся при действии пятиокиси фосфора) и диенофил — ангидрид 3,4-дигидронафталиндикарбоновой-1,2 кислоты; последний превращается (реакцией типа необратимого катализа) в смесь ангидрида нафталиндикарбоновой-1,2 кислоты, не изменяющегося далее и являющегося одним из конечных продуктов реакции, и ангидрида 1,2,3,4-тетрагидронафталиндикарбоновой-1,2 кислоты, который претерпевает под действием пятиокиси фосфора обычную реакцию ароматизации, отщепляя окись углерода и воду и превращаясь в нафталин (второй продукт реакции)<sup>79</sup>:



Таким образом, аддукты бициклических диеновых углеводородов с ангидридом 3,4-дигидрофталиндикарбоновой-1,2 кислоты, в отличие от аддуктов этих диенов с другими изученными диенофилами циклического строения, при нагревании с пятиокисью фосфора подвергаются ретродиеновому распаду.

В зависимости от строения аддуктов диенового синтеза, реакция их с пятиокисью фосфора может приводить не к дигидропроизводным ароматических углеводородов, а непосредственно (в одну стадию) к конденсированным ароматическим углеводородам — фенантренам и хризенам.

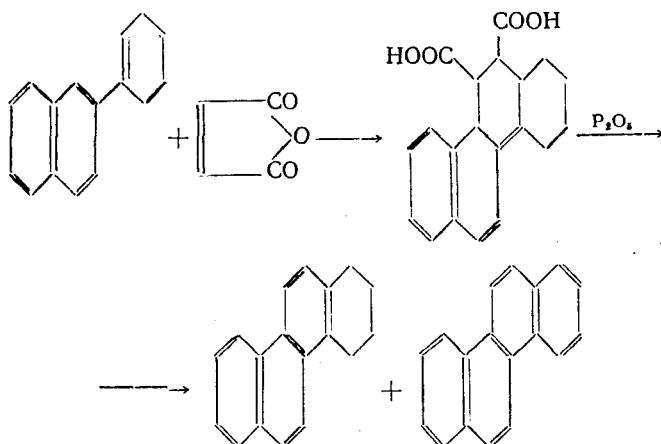
В качестве исходных диеновых компонентов при получении углеводородов ряда *фенантрена* применяли 1-винилнафталин и 1-пропенилнафталин, аддукты\*, которых с простейшими диенофилами — малеиновым и метилмалеиновым ангидридами — вводили в реакцию с пятиокисью фосфора<sup>80</sup>:



Образование только 1-метилфенантрена (из аддукта 1-винилнафталина) и 1,3-диметилфенантрена (из аддукта 1-пропенилнафталина), без примеси изомерных углеводородов с иным положением метильных групп, является вместе с тем доказательством «ортого»-структуры аддуктов этих диенов с таким несимметрично построенным диенофилом, как метилмалеиновый ангидрид.

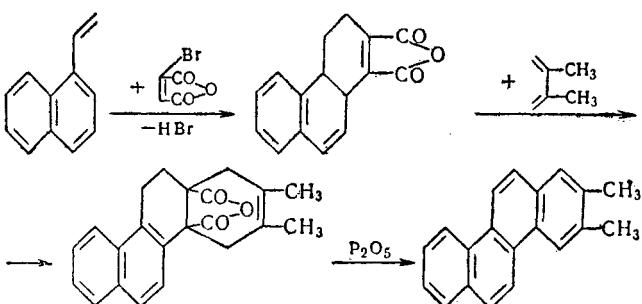
Подобно синтезу фенантренов из аддуктов 1-винил- и 1-пропенилнафталина был осуществлен синтез *хризена* из  $\beta$ -циклогексенилнафталина. Нагреванию с пятиокисью фосфора подвергалась 1,2,3,4,5,6,16, 17-октагидрохризендикарбоновая-1,2 кислота, полученная гидролизом аддукта  $\beta$ -циклогексенилнафталина с малеиновым ангидридом. Декарбонилирование и дегидратация кислоты под действием пятиокиси фосфора происходили лишь при длительном (в течение 6—7 часов) постепенном нагревании (от 210 до 350°) с образованием 3,4,5,6-тетрагидрохризена; из продуктов реакции было выделено также небольшое количество хризена, образование которого обязано одновременно протекавшему процессу дегидрирования<sup>81</sup>:

\* Аддукты  $\alpha$ -винилнафталина и его гомологов с некоторыми диенофилами неустойчивы: в кислой среде или при продолжительном нагревании они легко изомеризуются с перемещением двойной связи в нафталиновое кольцо в более устойчивый изомер. В примененных условиях диенового синтеза<sup>80</sup> все полученные аддукты являлись ангидридами 1,2,3,4-тетрагидрофенантрендикарбоновой-1,2 кислоты.



Для синтеза гомологов хризена этим же путем необходимо было использовать либо в качестве исходного диенового компонента гомологи  $\beta$ -циклогексенилнафталина, либо в качестве диенофила — гомологи малеинового ангидрида. Однако гомологи малеинового ангидрида не вступают в реакцию даже с самим  $\beta$ -циклогексенилнафталином, поэтому получение гомологов хризена было осуществлено более многостадийным синтезом, но из более легкодоступных компонентов.

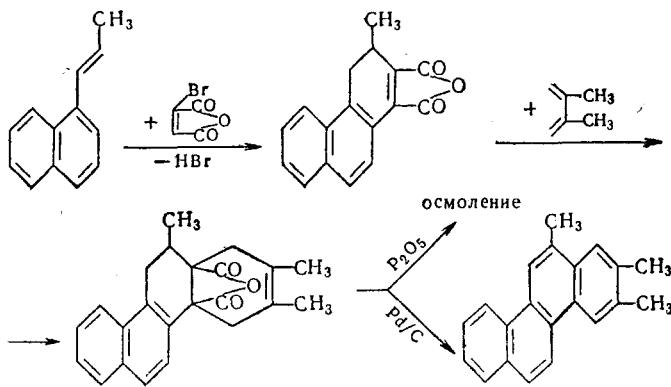
Для синтеза 4,5-диметилхризена в реакцию с пятиокисью фосфора вводили ангидрид 4,5-диметил-1,2,3,6-тетрагидрохризенкарбоновой-17,18 кислоты, который получался двукратным диеновым синтезом: взаимодействием  $\alpha$ -винилнафталина с броммалеиновым ангидридом был получен ангидрид 3,4-дигидрофенантрендикарбоновой-1,2 кислоты, а последний вводили далее в диеновый синтез с 2,3-диметилбутадиеном-1,3 в присутствии пикриновой кислоты и фентиазина<sup>81</sup>.



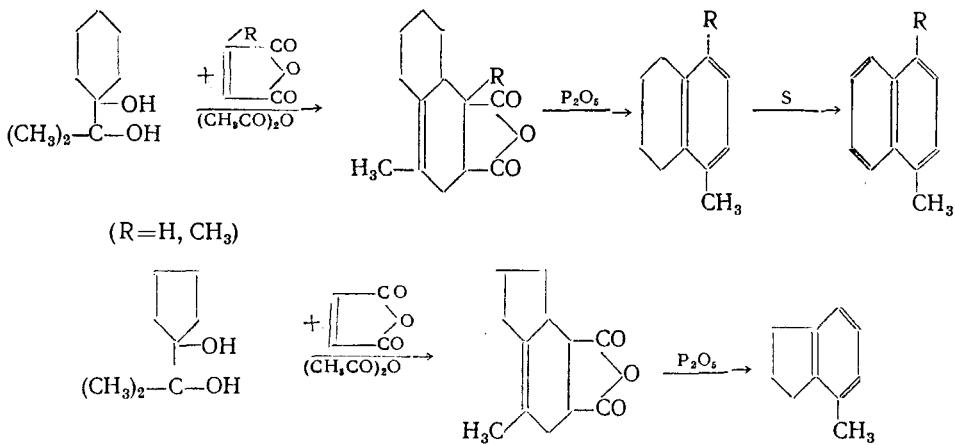
Промежуточно образовавшийся 4,5-диметилдигидрохризен сразу и полностью дегидрировался в условиях реакции (в то время как тетрагидрохризен дегидрировался лишь частично).

Синтез 2,4,5-триметилхризена не удалось осуществить по аналогичной схеме, использовав в качестве исходного диенового углеводорода  $\alpha$ -пропенилнафталин: полученный тем же двукратным диеновым синтезом ангидрид 2,4,5-триметил-1,2,3,6-тетрагидрохризендикарбоновой-17,18 кислоты при нагревании с пятиокисью фосфора осмолялся и лишь

при нагревании до 330—340° с палладием на угле удалось превратить его в 2,4,5-триметилхризен<sup>81</sup>:



Как видно из вышеизложенного, в синтезе двух- и полиядерных ароматических углеводородов применяли в качестве исходных диенов алкадиены, дициклоалкенилы, алкенилнафталины и алкенилциклоалкены. Алкадиены и алкенилциклоалкены во многих случаях получаются дегидратацией соответствующих пинаконов. В синтезе некоторых углеводородов ряда тетралина и индана аддукты, подвергавшиеся далее ароматизации с пятиокисью фосфора, получались в одну стадию — нагреванием смешанных пинаконов с малеиновым или метилмалеиновым ангидридом в уксусном ангидриде<sup>82</sup>:

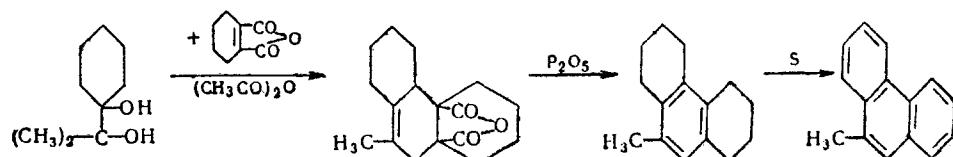


5,8-Диметилтетралин и полученный из него 1,4-диметилнафталин не содержали примеси углеводородов изомерного строения — 5,7-диметилтетралина и, соответственно, 1,3-диметилнафталина, образование которых могло бы происходить в том случае, если бы исходный ангидрид содержал в качестве примеси в небольшом количестве изомерный «мета»-аддукт — ангидрид 2,4-диметил- $\Delta^4$ -окталиндикарбоновой-1,2 кислоты.

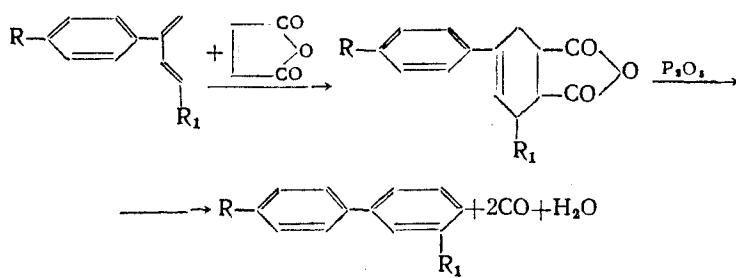
Использование пинаконов позволяет избежать стадии получения диеновых углеводородов, являющихся часто малоустойчивыми и легко

полимеризующимися в условиях диенового синтеза; описываемый способ получения некоторых гомологов тетралина и индана является более простым, чем описанный ранее метод (стр. 1321, 1322).

Способ получения ароматических углеводородов из аддуктов, диеновым компонентом в которых являются пинаконы, был применен также для синтеза некоторых метильных гомологов фенантрена. Так, 9-метилфенантрен был получен из аддукта смешанного пинакона ацетона и циклогексанона с  $\Delta'$ -тетрагидрофталевым ангидридом<sup>80</sup>:

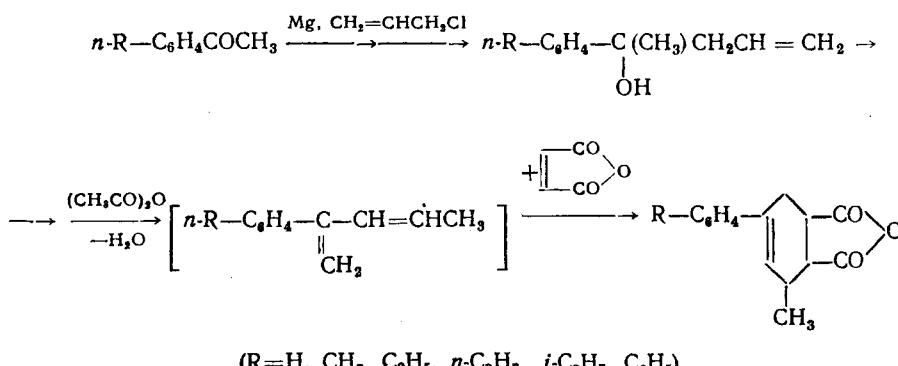


Реакция ароматизации аддуктов диенового синтеза под действием пятиокиси фосфора может быть применена не только для синтеза двух- и полиядерных конденсированных ароматических углеводородов, но и для синтеза неконденсированных углеводородов — *дифенилов* и *p-терфенилов*. Так, 4-арилтетрагидрофталевые ангидриды, у которых арильный заместитель удален от ангидридной группировки (поведение 2- и 3-арилтетрагидрофталевых ангидридов, у которых арильный заместитель находится ближе к ангидридной группе, рассмотрено ниже), при нагревании с пятиокисью фосфора ведут себя аналогично алкилтетрагидрофталевым ангидридам: одновременно протекают процессы декарбонилирования и дегидратации, приводящие к ароматическим углеводородам этих рядов<sup>83, 84</sup>:

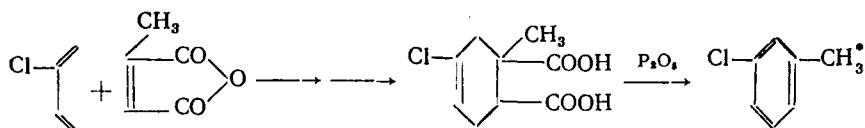
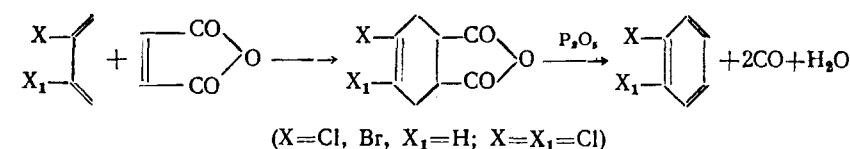


( $\text{R}=\text{R}_1=\text{H}$ ;  $\text{R}_1=\text{CH}_3$ ;  $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_3\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_5$ ).

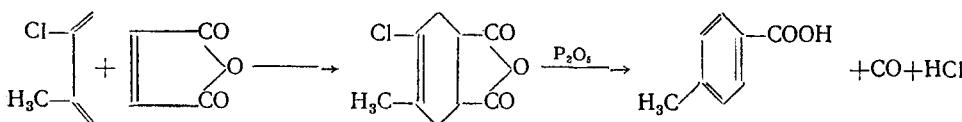
Общий метод синтеза алкилдифенилов несимметричного строения 3-метил-4'-алкилдифенилов ( $\text{R}=\text{Alk}$ ,  $\text{R}_1=\text{CH}_3$ ) используют в реакции с пятиокисью фосфора аддукты 2-арилпентадиена-1,3 с малеиновым ангидрилом. При этом также нет необходимости выделять 2-арилпентадиены в индивидуальном виде при получении их из соответствующих непредельных спиртов: оказалось возможным вводить в реакцию с малеиновым ангидрилом (в присутствии уксусного ангидрида и бисульфата калия) непредельные ароматические спирты — метилаллиларилкарбинолы, легко получающиеся из *p*-ацетилаллилбензолов, магния и хлористого аллила и дегидратирующиеся (с одновременным перемещением двойной связи) в самом процессе диенового синтеза<sup>84</sup>.



К декарбонилированию и дегидратации под действием пятиокиси фосфора способны также *галоидозамещенные* тетрагидрофталевые кислоты и их ангидриды — аддукты галоидозамещенных диенов с малеиновым и метилмалеиновым ангидридами<sup>85</sup>:



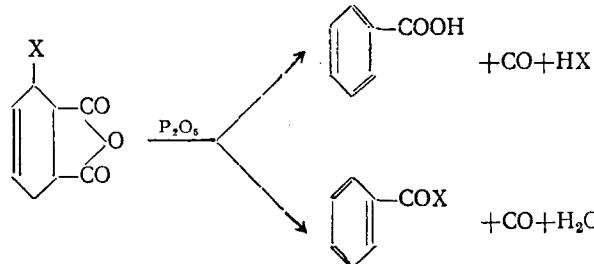
Дальнейшее изучение поведения галоидозамещенных тетрагидрофталевых кислот в реакции с пятиокисью фосфора привело к неожиданным результатам: из хлорзамещенного метилтетрагидрофталевого ангидрида с тем же положением атома хлора в кольце, но с иным положением метильной группы, чем в аддукте хлорпрена с метилмалеиновым ангидридом — 5-хлор-4-метил-1,2,3,6-тетрагидрофталевого ангидрида (аддукта метилхлорпрена с малеиновым ангидридом), — была получена, вместо ожидаемого *o*-хлортолуола, *p*-толуиловая кислота (имела место отщепление хлористого водорода и одной молекулы окиси углерода):



Оказалось, что такое аномальное течение реакции свойственно и другим галоидозамещенным тетрагидрофталевым кислотам. Например, 3-хлор-1,2,3,6-тетрагидрофталевый ангидрид (аддукт дивинила с хлормалеиновым ангидридом) и 3-бром-1,2,3,6-тетрагидрофталевый ангид-

\* Изучение ИК-спектра поглощения полученного *m*-хлортолуола показало, что в нем содержалась примесь *p*-изомера, однако содержание его было настолько незначительным, что он не мог быть обнаружен химическими методами (например, окислением). Преимущественное образование «мета»-аддукта при реакции хлорпрена с метилмалеиновым ангидридом, возможно, следует объяснить тем, что его получение осуществлялось при нагревании в пропионовой кислоте, в то время как «пара»-аддукты из хлорпрена, описанные другими авторами<sup>86-90</sup>, были получены нагреванием в неполярных растворителях (бензоле, толуоле) или без растворителя.

рид при реакции с пятиокисью фосфора превращаются в бензойную кислоту; однако в этих двух случаях, в отличие от предыдущего, из продуктов реакции были выделены также соответствующие галоидангириды бензойной кислоты:

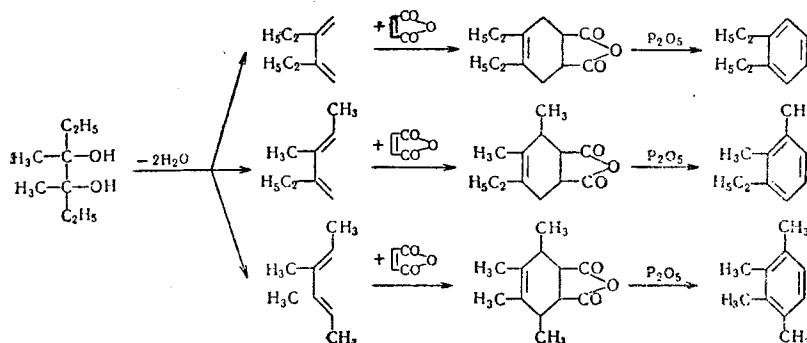


Следовательно, если галоидозамещенные тетрагидрофталевые кислоты и их ангидриды легко отщепляют галоидоводород, их ароматизация под действием пятиокиси фосфора не приводит к образованию арилгалогенидов.

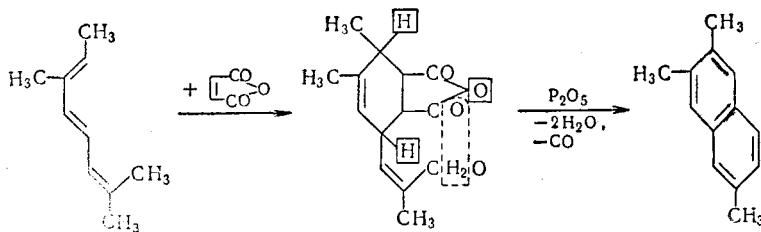
Таким образом, проведение двух последовательных реакций — диенового синтеза с применением малеинового ангидрида, его гомологов и циклических аналогов в качестве диенофилов и далее ароматизация аддуктов под действием пятиокиси фосфора — удобный и в достаточной мере общий путь синтезаmono-, двух- и полиядерных ароматических и гидроароматических углеводородов конденсированного и неконденсированного строения: алкилбензолов и их галоидозамещенных, тетралинов, инданов, флуоренов, в том числе полиядерных углеводородов, включающих системы тетралина, индана и флуорена, а также фenantренов и гидрофenantренов, хризенов, дифенилов и *p*-терфенилов.

Из приведенного обзора видно, что все превращения аддуктов диенового синтеза (алкил-, циклоалкенил- и некоторых арилтетрагидрофталевых ангидридов) под действием пятиокиси фосфора заключаются в одновременно протекающих реакциях декарбонилирования и дегидратации. Это превращение аддуктов диенового синтеза является первым типом *реакции ароматизации* аддуктов диенового синтеза<sup>83</sup>.

Реакция ароматизации аддуктов диенового синтеза под действием пятиокиси фосфора, помимо preparativeных целей, может быть использована и в тех случаях, когда необходимо установить строение исходной диеновой системы. Так, эту реакцию применили Казанский и соавторы<sup>91</sup> для идентификации отдельных компонентов смеси диеновых углеводородов, получаемых при дегидратации 3,4-диметилгександиола-3,4 (пинакона из метилэтилкетона):

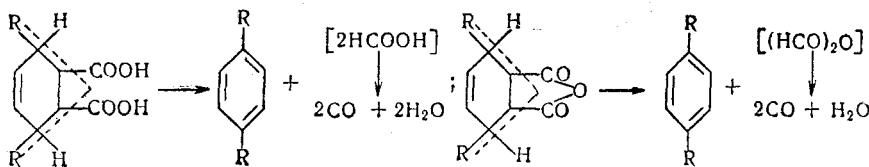


Для установления структуры аллоцимена его аддукт с малеиновым ангидридом также подвергался ароматизации с пятиокисью фосфора; продуктом реакции оказался 2,3,6-триметилнафталин, образование которого автор представляет следующим образом<sup>92</sup>:



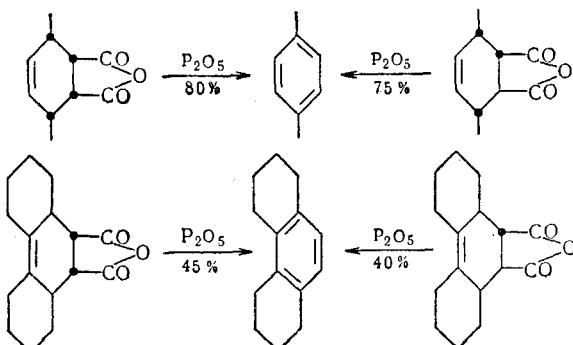
Взаимодействие аддуктов диенового синтеза с пятиокисью фосфора — превращение их в легко идентифицируемые ароматические углеводороды — имеет значение и для выяснения пространственной направленности диенового синтеза с участием диенофилов несимметричного строения. Так, например, этим путем была доказана «ортого»-структура аддуктов  $\alpha$ -винил- и  $\alpha$ -пропенилнафталина с метилмалеиновым ангидридом<sup>89</sup>, преимущественное образование «пара»-аддукта этого же диенофила со смешанным пинаконом циклогексанона и ацетона<sup>82</sup> и, наконец, преимущественное образование «мета»-аддукта при реакции хлоропрена с метилмалеиновым ангидридом в пропионовой кислоте<sup>85</sup>.

Поскольку ароматизация тетрагидрофталевых ангидридов под действием пятиокиси фосфора заключается в декарбонилировании и одновременно протекающей дегидратации, осуществляющейся за счет  $\beta$ -водородных атомов<sup>67</sup> (см. стр. 1319), то, по-видимому, можно провести формальную аналогию между этой реакцией и пиролитическим расщеплением ксантигенатов, сложных эфиров и ацетильных производных аминов, которое приводит к образованию двойной связи также в результате  $\beta$ -элиминирования<sup>93, 94</sup>. Следует, однако, отметить, что в трех последних реакциях расщеплению подвергаются связи C—O или C—N, в то время как при ароматизации тетрагидрофталевых ангидридов под действием пятиокиси фосфора имеет место разрыв C—C-связи — отщепление муравьиной кислоты или ее ангидрида, распадающихся затем на окись углерода и воду:



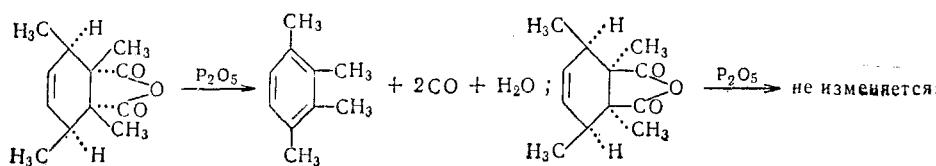
Приведенная схема дает основание полагать, что течение этой реакции может зависеть от некоторых пространственных факторов, а именно от взаимного расположения в реагирующей молекуле тетрагидрофталевого ангидрида отщепляющихся  $\beta$ -водородных атомов и ангидридной группировки, или карбоксильных групп в тетрагидрофталевых кислотах. Таким образом, реакция с пятиокисью фосфора, подобно некоторым пиролитическим реакциям<sup>93, 94</sup>, могла бы оказаться стереоспецифической в случае 3,6-диалкил- или 3-алкилтетрагидрофталевых ангидридов, которые могут существовать в различных пространственных конформациях.

Как оказалось, однако, стереоизомерные 3,6-диметил-1,2,3,6-тетрагидрофталевые (*цис*- и *транс*-) ангидриды, а также стереоизомерные 3,4,5,6-дициклогексано-1,2,3,6-тетрагидрофталевые (*цис*- и *транс*-) ангидриды в реакции с пятиокисью фосфора ведут себя одинаково: при нагревании до 150—160° превращаются в соответствующие углеводороды (*p*-ксилол и октантрен) практически с одинаковыми выходами<sup>95</sup>:



Тот факт, что в этих случаях реакция с пятиокисью фосфора протекает независимо от пространственной конфигурации аддуктов, можно, однако, объяснить и тем, что указанные стереоизомерные ангидриды способны к взаимным превращениям, и в процессе реакции под действием пятиокиси фосфора предварительно изомеризуются с преимущественным образованием реакционноспособной конфигурации.

Стереоизомерные 1,2,3,6-тетраметил-1,2,3,6-тетрагидрофталевые ангидриды, получающиеся диеновым синтезом гексадиена-2,4 с диметилмалеиновым ангидридом<sup>95</sup> и имеющие *транс*-*цис*-*транс*- и *цис*-*цис*-*цис*-конфигурацию (соответственно, «экзо»- и «эндо»-конфигурацию), в реакции с пятиокисью фосфора ведут себя различно: лишь один из этих ангидридов, обладающий «экзо»-конфигурацией, легко претерпевает ароматизацию и превращается в 1,2,3,4-тетраметилбензол<sup>95</sup>, поскольку именно в этом случае имеет место *цис*-элиминирование (β-водородных атомов и ангидридной группы), которое представляет собой преимущественное направление при многих пиrolитических процессах<sup>93, 94</sup>.

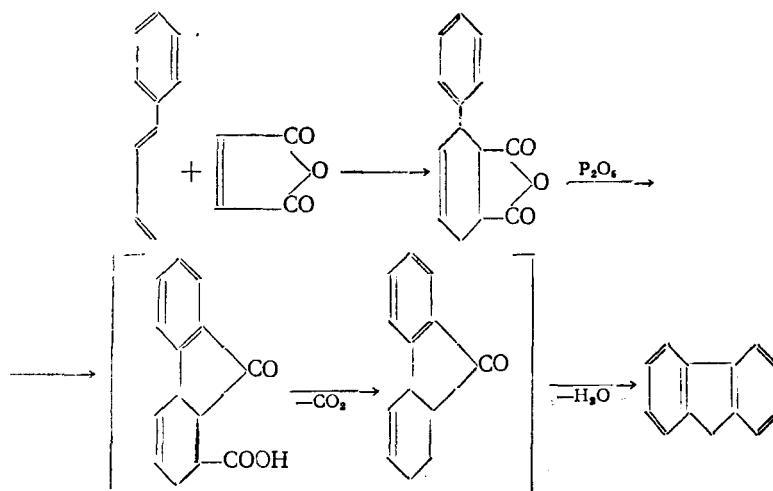


Таким образом, первый тип реакции ароматизации аддуктов диенового синтеза под действием пятиокиси фосфора может быть применен не только для тех целей, которые упоминались выше (для синтеза ароматических углеводородов различных классов, для установления строения исходных диенов, для установления структурной направленности диенового синтеза), но в определенных случаях и для установления пространственной конфигурации аддуктов диенового синтеза<sup>95</sup>.

Как было описано выше (см. стр. 1327), арилтетрагидрофталевые ангидриды, у которых арильный заместитель удален от ангидридной группировки, под действием пятиокиси фосфора претерпевают ароматизацию первого типа — отщепление окиси углерода и воды с образованием полифенилов.

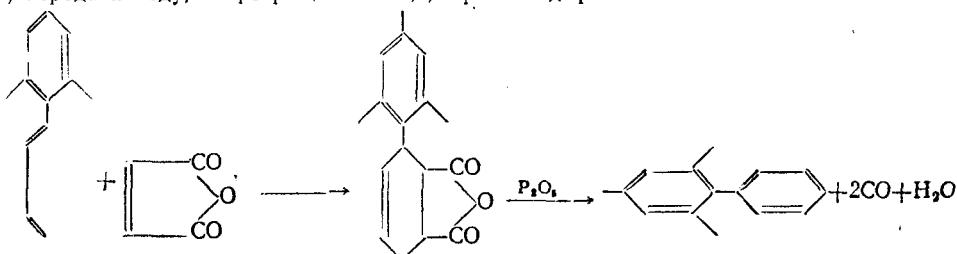
Ароматизация под действием пятиокиси фосфора арилтетрагидрофталевых ангидридов с другим положением арильной группы может протекать иным путем (без отщепления окиси углерода) и приводить к образованию углеводородов ряда флуорена.

Так, из 3-фенил-1,2,3,6-тетрагидрофталевого ангидрида (аддукта 1-фенилбутадиена-1,3 с малеиновым ангидридом), у которого фенильный заместитель находится рядом с ангидридной группой\*, при действии пятиокиси фосфора был получен флуорен (с выходом 21%). Реакция протекает, по-видимому, через промежуточные стадии внутримолекулярного ацилирования бензольного кольца, приводящего к образованию тетрагидрофлуоренонкарбоновой кислоты, и дальнейшего декарбоксилирования ее в тетрагидрофлуоренон<sup>96</sup>, последний под действием пятиокиси фосфора превращается во флуорен \*\*:

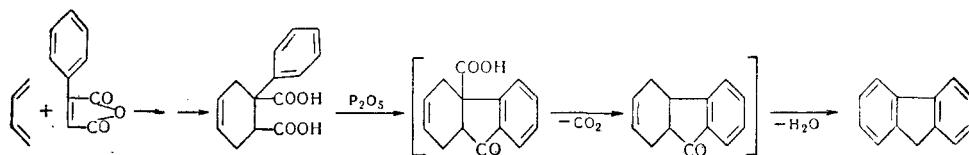


Аналогичное превращение претерпевает 2-фенил-1,2,3,6-тетрагидрофталевая кислота, полученная из аддукта дивинила с фенилмалеиновым ангидридом (выход дифенила 50%)<sup>83</sup>:

\* Следует отметить, что 3-мезитилиенил-1,2,3,6-тетрагидрофталевый ангидрид — аддукт 1-мезитилилбутадиена-1,3 с малеиновым ангидридом, — у которого фенильное ядро, находящееся рядом с ангидридной группой, содержит заместители в орто-положении, в условиях реакции с пятиокисью фосфора ароматизировался, отщепляя окись углерода и воду, и превращался в 2,4,6- trimетилдифенил<sup>84</sup>:

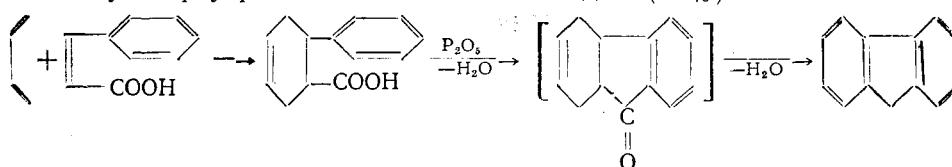


\*\* Возможность осуществления под действием пятиокиси фосфора каждой из указанных реакций подтверждается многими литературными данными. Гидроароматическиеketоны различного строения — с кетонной группой в цикле или вне его и с двойной связью в  $\gamma$ ,  $\delta$ - или  $\alpha$ ,  $\beta$ -положении от кетонной группы — превращаются при нагревании с пятиокисью фосфора в ароматические углеводороды с различным выходом, в зависимости от строения исходного кетона<sup>97, 98</sup>.

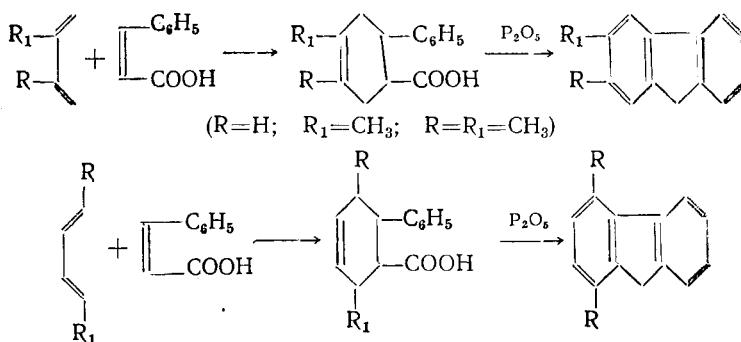


Превращение под действием пятиокиси фосфора арилтетрагидрофталевых кислот и их ангидридов во флуорены было названо вторым типом *реакции ароматизации* аддуктов диенового синтеза<sup>83</sup>.

Поскольку одной из промежуточных стадий в приведенном синтезе флуорена из аддукта дивинила с фенилмалеиновым ангидридом является отщепление карбоксильной группы от аддукта, то в дальнейшем эту реакцию упростили, применив вместо 2-фенилтетрагидробензойную кислоту — аддукт дивинила с коричной кислотой. При нагревании этого аддукта с пятиокисью фосфора был получен флуорен с более высоким выходом (63%)<sup>95, 96</sup>:

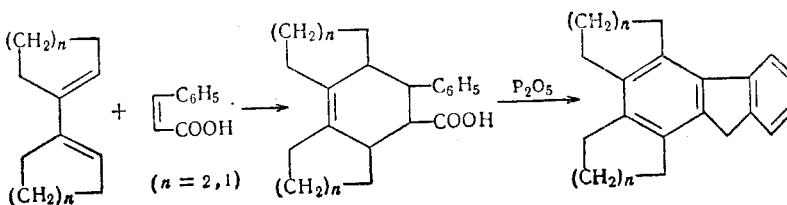


Из аддуктов коричной кислоты с изопреном, пипериленом, 2,3-диметилбутадиеном-1,3 и гексадиеном-2,4 получены, соответственно, 3-метилфлуорен, 1-метилфлуорен, 2,3-диметилфлуорен и 1,4-диметилфлуорен<sup>96, 99</sup>:



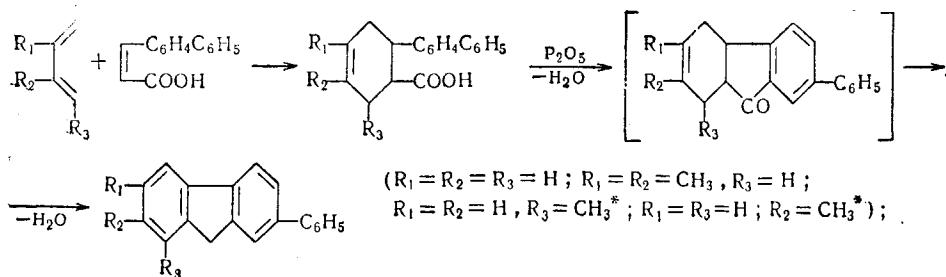
Получение именно 3-метилфлуорена, а не изомерного ему 2-метилфлуорена, из аддукта изопрена с коричной кислотой, а также получение 1-метилфлуорена (а не 4-метилфлуорена) из аддукта пиперилена с коричной кислотой подтверждает строение этих аддуктов, как 4-метил- и, соответственно, 6-метил-2-фенил-1,2,3,6-тетрагидробензойной кислот.

Из аддуктов коричной кислоты с 1,1'-дициклогексенилом и 1,1'-дицикlopентенилом были получены 1,2,3,4-дициклогексанофлуорен и 1,2,3,4-дицикlopентанофлуорен<sup>96</sup>:

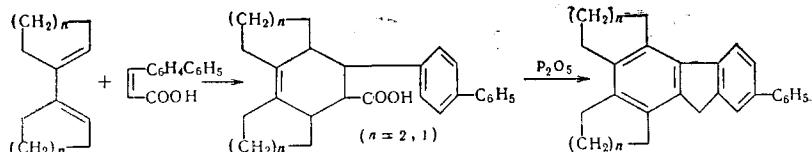


Преимуществом этой реакции, приводящей к флуоренам, перед упоминавшимися ранее (см. стр. 1323, 1333) является то, что в ней используются более доступные диены (алкилбутадиены вместо арилбутадиенов) и более доступный диенофил (коричная кислота вместо ангидрида индендикарбоновой-1,2 кислоты или фенилмалеинового ангидрида).

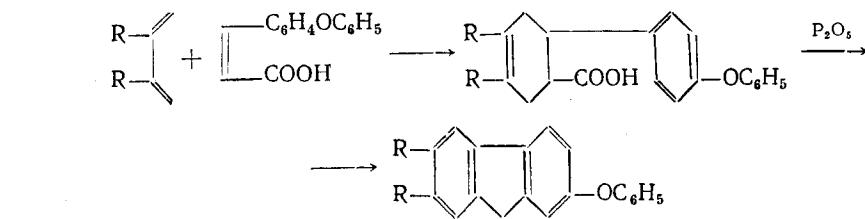
В реакцию с пятиокисью фосфора были введены также 2-арилтетрагидробензойные кислоты более сложного строения, у которых арильным заместителем являлся *p*-дифенилил (кислоты такого типа были получены диеновым синтезом при применении в качестве диенофила *p*-фенилкоричной кислоты, оказавшейся активным диенофилом)<sup>100</sup>:



Применив в качестве исходного диенофила *p*-фенилкоричную кислоту, а в качестве диенов — бициклические диеновые углеводороды — 1,1'-дициклогексенил и 1,1'-дициклопентенил, можно получить полиядерные ароматические углеводороды, включающие системы 2-фенилфлуорена — 2-фенил-5,6,7,8-дициклогексано- и, соответственно, 2-фенил-5,6,7,8-дициклопентанофлуорен<sup>65</sup>:



Подобным же образом реагируют с пятиокисью фосфора 2-фенокситетрагидробензойные кислоты — аддукты диенов с *p*-феноксикирничной кислотой, превращаясь при этом в 2-феноксифлуорены<sup>101</sup>:

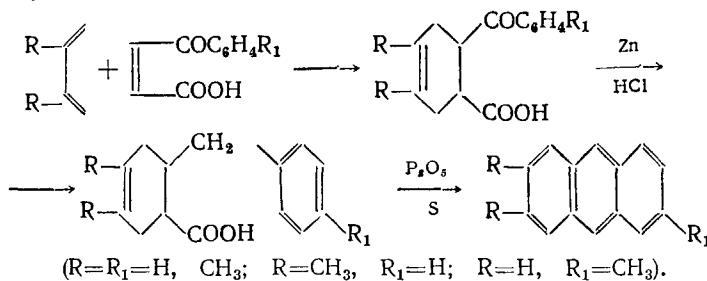


(R = H, CH<sub>3</sub>).

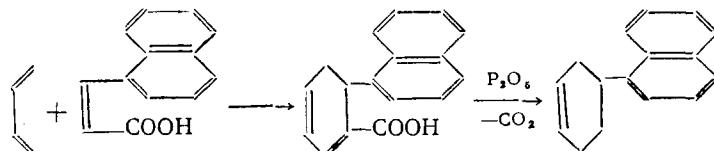
По второму типу ароматизируются также 2-бензил-1,2,3,6-тетрагидробензойные кислоты (полученные восстановлением амальгамированным цинком в соляной кислоте ароилтетрагидробензойных кислот — аддуктов диеновых углеводородов с ароилакриловыми кислотами), превраща-

\* Структура этих аддуктов (как «ортого»- и «мета»-аддуктов), полученных из диенов и диенофила несимметричного строения, была доказана превращением их (декарбоксированием и последующим дегидрированием в присутствии платины) в 3-метил- и, соответственно, 4-метил-*p*-терфенилы.

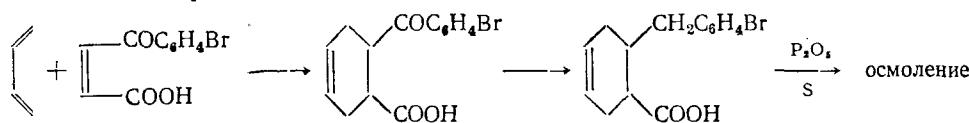
ясь в дигидроантрацены, последующее дегидрирование которых (нагреванием с серой) приводит к получению антраценов<sup>102</sup>. Этот путь синтеза антраценов удалось упростить, проведением ароматизации бензилтетрагидробензойных кислот, нагреванием с пятиокисью фосфора в присутствии серы — образующиеся дигидроантрацены в этих условиях полностью дегидрируются в антраценовые углеводороды соответствующего строения<sup>102</sup>:



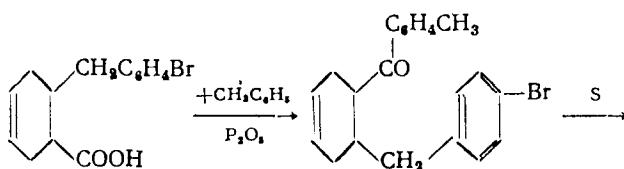
Иначе ведет себя 2-(*α*-нафтил)-1,2,3,6-тетрагидробензойная кислота, полученная с применением в качестве диенофила *α*-нафтилакриловой кислоты. Как оказалось, при взаимодействии с пятиокисью фосфора в этом случае отщепляется двуокись углерода и образуется *α*-( $\Delta^3$ -циклогексенил)-нафталин<sup>103</sup>:

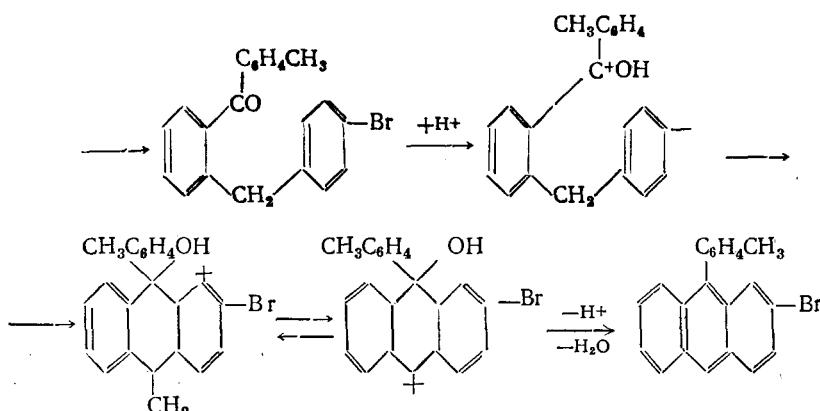


Реакции ароматизации арилтетрагидробензойных кислот по второму типу препятствует наличие атомов брома в фенильном кольце, расположеннем рядом с карбоксильной группой. Так, 2-(*p*-бромбензил)-1,2,3,6-тетрагидробензойная кислота (полученная восстановлением *p*-бромбензоилтетрагидробензойной кислоты — аддукта дивинила с *p*-бромбензилакриловой кислотой) при нагревании с пятиокисью фосфора и серой, т. е. в условиях, в которых бензилтетрагидробензойные кислоты превращаются в антрацены, почти полностью осмоляется<sup>104</sup>:



При проведении этой же реакции в толуоле был получен 2-бром-9-толилантрацен; имело место межмолекулярное ацилирование толуола под действием пятиокиси фосфора *p*-бромбензилтетрагидробензойной кислотой с образованием в качестве промежуточного соединения гидроароматического кетона, который далее претерпевал дегидрирование (под действием серы) и циклодегидратацию (под действием пятиокиси фосфора), превращаясь в соответствующий бромантрацен<sup>104</sup>:





Ароматические и гидроароматические углеводороды конденсированного строения — тетралины, инданы, флуорены, фенантрены, антрацены, а также полиядерные углеводороды, включающие эти системы, — соединения химически активные, способные ко многим химическим превращениям, приводящим к веществам с ценными физическими свойствами и физиологической активностью.

Так, углеводороды ряда тетралина были применены для получения производных 4-метил-1,2-бензантраценов, являющихся высокоактивными канцерогенными соединениями<sup>105</sup>.

Индан может применяться как добавка к высококачественному моторному топливу, содержащему в качестве основных компонентов циклолефины и диолефины<sup>106</sup>. Алкилинданы используются как исходные вещества в синтезе соединений, обладающих мускусным запахом<sup>107–112</sup>. Описано применение инданов для синтеза азуленов (в фотохимической реакции с диазометаном и диазоуксусным эфиром)<sup>113–117</sup>.

Некоторые конденсированные углеводороды, включающие флуореновую систему, интересны с точки зрения возможности применения их в качестве противораковых средств. Известно, например, что 1,2,5,6-дibenзофлуорены являются биологическими антагонистами канцерогенных углеводородов, таких, как 20-метилхолантрен; эти углеводороды подавляют рост привитых опухолей у мышей<sup>118</sup>; 3,4-бензофлуорены оказывают ингибирующее действие на мышнюю саркому<sup>119</sup>.

1,7-Диметилфлуорен — так называемый «гипберен» — является одним из продуктов дегидрогенизации гипбереллинов (важнейшей группы ростовых веществ)<sup>120</sup>.

Физиологически активны и некоторые углеводороды ряда фенантрена — они оказывают антималярийное<sup>121–123</sup>, эстрогенное<sup>124–127</sup>, болеутоляющее<sup>128, 129</sup> и канцерогенное<sup>130–132</sup> действие; углеводороды, содержащие фенантреновое ядро, использовались при изучении явления сопряжения экзоциклической двойной связи с ароматическим кольцом<sup>133–135</sup>, устойчивости свободных радикалов<sup>136, 137</sup> и др.<sup>138</sup>; в синтетической химии фенантрен и его гомологи служат промежуточными соединениями при получении 1,2-цикlopентанофенантрена<sup>139–141</sup>, хризена<sup>142, 143</sup>, трифенилена<sup>144–146</sup>, 1,2-бензоантрацена<sup>146, 147</sup>.

Практический интерес представляют также ароматические углеводороды неконденсированного строения — дифенилы и *p*-терфенилы; за последние годы, например, приобрел большое значение *p*-терфенил, использованный при приготовлении жидких и пластических фосфиров для сцинтилляционных счетчиков<sup>148</sup>. Некоторое применение в качестве сцинтилляторов находит также антрацен<sup>149</sup>, а сравнительно недавно было

показано, что 9,10-дифенилантрацен является более эффективным сцинтиллятором, чем *p*-терфенил<sup>150</sup>.

Дифенил, а также 4-изопропилдифенил нашли применение в качестве высокотемпературных органических теплоносителей (BOT)<sup>151</sup>. Дифенилы, наряду с различными полифенилами, могут быть использованы как замедлители и охлаждающие жидкости в атомных реакторах<sup>152</sup>.

Таким образом, полиядерные ароматические углеводороды указанных классов являются объектами теоретических исследований<sup>153</sup> и имеют разнообразное практическое применение<sup>154</sup>. Естественно поэтому, что в химической литературе значительное внимание уделяется наложению новых путей и методов их синтеза, что и отображено в настоящем обзоре.

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. E. Buckles, Chem. Rev., **57**, 641 (1957).
2. W. E. Bachmann, M. C. Kloetzel, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2204 (1938).
3. F. Bergmann, J. Weizman, J. Org. Chem., **9**, 415 (1944).
4. F. Bergmann, A. Weizman, Там же, **11**, 592 (1946).
5. F. Bergmann, J. Szmuszkowicz, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1367 (1947).
6. L. F. Fieser, Ch. C. Price, Там же, **58**, 1838 (1936).
7. F. Bergmann, H. E. Eschinazi, Там же, **65**, 1413 (1943).
8. R. Kuhn, Th. Wagner-Jauregg, Ber., **63**, 2662 (1930).
9. N. Campbell, R. S. Gow, J. Chem. Soc., **1949**, 1555.
10. F. Bergmann, J. Am. Chem. Soc., **64**, 176 (1942).
11. H. A. Weidlich, Ber., **71**, 1203 (1938).
12. E. Bergmann, L. Haskelberg, F. Bergmann, J. Org. Chem., **7**, 303 (1943).
13. E. Clar, Ber., **65**, 846 (1932).
14. E. Clar, Ber., **82**, 46 (1949).
15. R. Scholl, H. Meyer, Ber., **67**, 1236 (1934).
16. E. Clar, O. Kühn, Lieb. Ann., **601**, 181 (1956).
17. E. Clar, W. Kelly, J. Robertson, M. G. Rossman, J. Chem. Soc., **1956**, 3878.
18. E. Clar, M. Zander, J. Chem. Soc., **1957**, 4116.
19. E. Clar, M. Zander, Там же, **1958**, 1861.
20. E. Clar, C. T. Ironside, M. Zander, Tetrahedron, **6**, 358 (1959).
21. A. D. Campbell, J. Chem. Soc., **1954**, 3659.
22. N. Campbell, H. Wang, Там же, **1949**, 1513.
23. N. Campbell, N. M. Khanna, A. Marks, Там же, **1951**, 2511.
24. L. F. Fieser, E. B. Hershberg, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1508 (1935).
25. L. F. Fieser, E. B. Hershberg, Там же, **57**, 2192 (1935).
26. L. F. Fieser, M. Fieser, E. B. Hershberg, Там же, **58**, 1463 (1936).
27. S. C. Sen-Gupta, A. Bhattacharjee, Sci. and Culture, **18**, 439 (1953).
28. S. C. Sen-Gupta, A. Bhattacharjee, Там же, **19**, 157 (1953).
29. S. C. Sen-Gupta, A. Bhattacharjee, J. Indian Chem. Soc., **31**, 897 (1954).
30. L. W. Butz, A. M. Gaddis, E. W. J. Butz, R. E. Davis, J. Org. Chem., **5**, 379 (1940).
31. W. E. Bachmann, L. B. Scott, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1462 (1948).
32. W. E. Bachmann, J. Controulis, Там же, **73**, 2636 (1951).
33. L. W. Butz, A. M. Gaddis, E. W. J. Butz, R. E. Davis, J. Am. Chem. Soc., **62**, 995 (1940).
34. L. W. Butz, L. M. Joshel, Там же, **63**, 3344 (1941).
35. L. M. Joshel, L. W. Butz, J. Feldman, Там же, **63**, 3348 (1941).
36. O. Grummit, J. Splitter, Там же, **74**, 3924 (1952).
37. J. Heer, K. Miescher, Helv. chim. acta, **31**, 219 (1948).
38. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, И. И. Зарецкая, Г. А. Верхолетова, С. Н. Анащенко, В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 78.
39. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев, Там же, **1955**, 78.
40. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев, Там же, **1955**, 89.
41. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, Г. И. Кугатова, Там же, **1955**, 487.
42. Wei-Jiап-Ниап, H. L. Holmes, L. F. Fieser, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5920 (1952).
43. W. J. Bailey, Ch. Liao, G. Coleman, Там же, **77**, 990 (1955).
44. W. J. Bailey, J. Rosenberg, L. J. Joung, Там же, **77**, 1163 (1955).
45. W. J. Bailey, S. T. Quigley, Там же, **81**, 5598 (1959).

46. O. Diels, K. Alder, *Ber.*, **62**, 2081 (1929).
47. R. N. McDonald, T. W. Campbell, J. Org. Chem., **24**, 1969 (1959).
48. H. Lohaus, Lieb. Ann., **516**, 295 (1935).
49. A. T. Blomquist, I. C. Meinwald, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3119 (1960).
50. W. J. Bailey, H. R. Golden, Там же, **75**, 4780 (1953).
51. S. C. Sen-Gupta, A. Bhattacharya, S. Datta, A. Mitra, J. Ind. chem. Soc., **37**, 597 (1960).
52. S. C. Sen-Gupta, A. Bhattacharya, J. Ind. Chem. Soc., **33**, 29 (1956).
53. S. C. Sen-Gupta, A. Bhattacharya, Там же, **33**, 39 (1956).
54. T. Wagner-Jauregg, Lieb. Ann., **491**, 1 (1931).
55. F. Bergmann, J. Szmuszkowicz, G. Fawaz, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1773 (1947).
56. F. Bergmann, J. Szmuszkowicz, Там же, **70**, 2748 (1948).
57. K. Alder, R. Schmitz-Josten, Lieb. Ann., **591**, 1 (1955).
58. L. Hirsch, Dissertation, Universität, Köln, 1959, стр. 15—17.
59. J. Szmuszkowicz, E. J. Modest, Там же, **70**, 2542 (1948).
60. E. Слаг, *Ber.*, **76**, 609 (1943).
61. E. Слаг, *Ber.*, **81**, 520 (1948).
62. В. Р. Скварченко, Д. Ц. Цыбикова, Р. Я. Левина, ЖОХ, **33**, 1069 (1963).
63. В. Р. Скварченко, Д. Ц. Цыбикова, Р. Я. Левина ЖОХ, **32**, 1727 (1962).
64. В. Р. Скварченко, Д. Ц. Цыбикова, Р. Я. Левина, ЖОХ, **30**, 3504 (1960).
65. В. Р. Скварченко, Д. Ц. Цыбикова, Р. Я. Левина, ЖОХ, **32**, 108 (1962).
66. Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко, В. Н. Костин, Н. С. Катаева, ДАН, **91**, 95 (1953).
67. Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко, Н. С. Катаева, Е. Г. Трещова, ЖОХ, **23**, 1998 (1953).
68. В. Р. Скварченко, Р. Я. Левина, Р. П. Шибаева, ЖОХ, **32**, 111 (1962).
69. В. Р. Скварченко, Р. Я. Левина, Т. В. Кострома, ЖОХ, **25**, 1094 (1955).
70. В. Р. Скварченко, Р. Я. Левина, М. Г. Кузьмин, ЖОХ, **27**, 1784 (1957).
71. В. Р. Скварченко, Р. Я. Левина, Н. Ф. Карпенко, ЖОХ, **29**, 2605 (1959).
72. Е. Г. Трещова, В. Р. Скварченко, Р. Я. Левина, Вестник МГУ, **1962**, № 5, 66.
73. В. Р. Скварченко, Р. Я. Левина, О. Ю. Охлобыстин, ДАН, **99**, 789 (1954).
74. В. Р. Скварченко, Лин Вэн-лянь, Р. Я. Левина, ЖОХ, **32**, 1023 (1962).
75. В. Р. Скварченко, Р. Я. Левина, Л. А. Червонева, Вестник МГУ, **1957**, № 5, 177.
76. В. Р. Скварченко, Р. Я. Левина, Л. А. Червонева, Там же, **1958**, № 5, 187.
77. В. Р. Скварченко, Л. А. Червонева, И. С. Пастухова, ЖОХ, **29**, 2174 (1959).
78. В. Р. Скварченко, Л. А. Червонева, В. А. Пучнова, Р. Я. Левина, ЖОХ, **30**, 54 (1960).
79. В. Р. Скварченко, Л. А. Червонева, Р. Я. Левина, ЖОХ, **30**, 52 (1960).
80. В. Р. Скварченко, Лин Вэн-лянь, Р. Я. Левина, ЖОХ, **31**, 383 (1961).
81. В. Р. Скварченко, Лин Вэн-лянь, Р. Я. Левина, ЖОХ, **31**, 2828 (1961).
82. В. Р. Скварченко, Лин Вэн-лянь, Р. Я. Левина, ЖОХ, **30**, 2141 (1960).
83. В. Р. Скварченко, Р. Я. Левина, М. И. Пугина, ЖОХ, **29**, 3552 (1959).
84. В. Р. Скварченко, Лин Вэн-лянь, Н. В. Седых, Р. Я. Левина, ЖОХ, **32**, 217 (1962).
85. В. Р. Скварченко, Р. Я. Левина, Е. М. Беляевская, ЖОХ, **30**, 3535 (1960).
86. И. Н. Назаров, М. В. Куварзина, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 599.
87. J. S. Meek, W. B. Tapp, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2686 (1952).
88. J. Cilloise-Doucet, Ann. de chim., **10**, 497 (1955).
89. А. А. Петров, Н. П. Соловьев, ЖОХ, **17**, 1295, 2281 (1947).
90. А. А. Петров, Н. П. Соловьев, ЖОХ, **26**, 2452 (1956).
91. И. В. Гостунская, Э. А. Краснянская, Б. А. Казанский, ЖОХ, **25**, 1448 (1955).
92. J. Chretin-Bessiege, Ann. de chim., **2**, [13], 352 (1957).
93. Н. Я. Григорьева, В. Ф. Кучеров, Усп. химии, **30**, 39 (1961).
94. С. Н. Де Ру, R. W. King, Chem. Rev., **60**, 431 (1960).
95. В. Р. Скварченко, Т. С. Сухарева, Р. Я. Левина, ЖОХ, **33**, (1963).
96. Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко, Л. А. Червонева, Л. Ф. Федорчук, Т. Т. Васильева, ДАН, **118**, 938 (1958).
97. Р. Я. Левина, Ким Дай Гир, В. Р. Скварченко, ЖОХ, **26**, 1884 (1956).
98. А. А. Петров, Н. П. Соловьев, ЖОХ, **24**, 298 (1954).
99. Д. Ц. Цыбикова, Кандидатская диссертация, Химфак МГУ, 1961 г., стр. 117.
100. В. Р. Скварченко, Д. Ц. Цыбикова, Р. Я. Левина, ЖОХ, **31**, 1819 (1961).

101. В. Р. Скварченко, Д. Ц. Цыбикова, Р. Я. Левина, ЖОХ, **33**, 995 (1963).
102. В. Р. Скварченко, В. А. Пучнова, Р. Я. Левина, ДАН, **145**, 831 (1963).
103. В. Р. Скварченко, Р. Я. Левина, М. И. Пугина, ЖОХ, **30**, 46 (1960).
104. В. Р. Скварченко, В. А. Пучнова, Р. Я. Левина, ЖОХ, **33**, (1963).
105. R. P. Gandi, K. Chander, O. P. Vig, S. M. Mukherjee, J. Indian chem. Soc., **34**, 163 (1957).
106. Am. pat. 2712497 (1955); C. A., **49**, 14298 (1955).
107. M. S. Carpenter, W. M. Easter, J. Org. chem., **19**, 87 (1954).
108. M. G. Buts, H. Van Essen, W. Meerbburg, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **77**, 854 (1958).
109. S. H. Weber, D. B. Spoelstra, E. H. Polak, Там же, **74**, 1179 (1955); **75**, 1433 (1956); **76**, 193, 205 (1957).
110. A. Post, Am. Perfum. Aromat., **71**, 46 (1958).
111. Am. pat. 2800511; 2815381; 2815382 (1957); C. A., **52**, 1256, 5475, 5476 (1958).
112. R. Classen, Parf. und Cosmet., **39**, 270 (1958).
113. A. S. Rao, M. S. Muthanna, J. Indian Inst. Sci., **37**, 79 (1955).
114. K. Alder, P. Schmitz, Ber., **86**, 1539 (1953).
115. W. Herz, J. L. Rogers, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4498 (1953).
116. H. Arnold, H. Schachtner, Ber., **86**, 1445 (1953).
117. S. Dey, J. Indian chem. Soc., **30**, 729 (1953).
118. N. P. Bui-Hoi, P. Jacquignon, J. Chem. Soc., **1958**, 48.
119. O. P. Vig, R. P. Gandhi, R. K. Gulati, J. Indian chem. Soc., **34**, 281 (1957).
120. T. P. Mulholland, J. Chem. Soc., **1957**, 4676.
121. J. M. Griffing, R. C. Elderfield, J. Org. Chem., **11**, 123 (1946).
122. L. May, E. Mosettig, Там же, **11**, 1 (1946).
123. N. E. Bachmann, J. R. Dice, Там же, **12**, 876 (1947).
124. A. H. Stuart, A. J. Shukis, R. C. Tallman, G. R. Treves, J. Am. Chem. Soc., **68**, 729 (1946).
125. M. M. Baizer, M. Karpowsky, W. G. By Water, Там же, **73**, 3800 (1950).
126. C. H. Waddington, D. M. Needham, Proc. Roy. Soc., **117**, 289 (1935).
127. N. T. Werthessen, Science, **84**, 45 (1936).
128. J. T. Cassaday, M. T. Bogert, J. Am. Chem. Soc., **60**, 3055 (1939).
129. M. L. Tainter, W. C. Cutting, E. Hines, J. Pharmacol., **55**, 419 (1935).
130. C. L. Hawett, R. H. Martin, J. Chem. Soc., **1940**, 1396.
131. G. Wolf, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2673 (1953).
132. L. F. Fieser, W. H. Daudt, Там же, **63**, 782 (1941).
133. F. Bergmann, S. Israelashvili, Там же, **67**, 1951 (1945).
134. I. Hirschberg, F. Bergmann, Там же, **72**, 5118 (1950).
135. S. Israelashvili, J. Gottlieb, M. Imfer, A. Habas, J. Org. Chem., **16**, 1519 (1951).
136. W. E. Bachmann, M. C. Kloetzel, Там же, **2**, 357 (1938).
137. W. E. Bachmann, R. Hoffman, F. Whitehead, Там же, **8**, 320 (1943).
138. J. W. Armitt, R. Robinson, J. Chem. Soc., **1925**, 1604.
139. B. Rigel, M. H. Gold, M. A. Kubico, J. Am. Chem. Soc., **65**, 1772 (1943).
140. A. L. Wilds, Там же, **64**, 1421 (1942).
141. D. D. Phillips, E. J. McWhorter, Там же, **76**, 4968 (1954).
142. W. E. Bachmann, W. S. Struve, J. Org. Chem., **4**, 456 (1939).
143. A. Cohen, J. W. Cook, C. L. Hewett, J. Chem. Soc., **1936**, 1633.
144. W. E. Bachmann, W. S. Struve, J. Org. Chem., **4**, 466 (1939).
145. E. Bergmann, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1798 (1938).
146. W. E. Bachmann, G. D. Carter, Там же, **65**, 1329 (1943).
147. W. E. Bachmann, M. W. Cronyn, W. S. Struve, J. Org. Chem., **12**, 596 (1947).
148. Л. А. Михайлова, Р. Л. Глобус, Р. П. Ластовский, К. А. Дунаевская, сб. Вещества высокой чистоты и реактивы, М., 1959, вып. 23, стр. 11.
149. P. R. Bell, Phys. Rev., **73**, 1405 (1948).
150. D. L. Williams, F. N. Hayes, R. L. Schuch, R. L. Crawford, R. D. Hiefert, U. S. At. Energy Comm., LA-2875, 59 (1960).
151. А. В. Чечеткин, Высокотемпературные теплоносители, Госэнергоиздат, 1962, стр. 39, 40.
152. T. Gärttapp, J. M. Raugouix, Helv. chim. Acta, **45**, 1563 (1962).
153. А. Чандер, Усп. химии, **30**, 1258 (1961).
154. J. K. Brown, R. H. Given, V. Lupton, W. F. Wyss, Brit. Coal. Utilis, Res. Assoc., monthly Bull., **21**, 347—401, 461—492 (1957).