

УДК 547.5/81

ПОЛИФОСФОРНАЯ КИСЛОТА В РЕАКЦИЯХ ЦИКЛИЗАЦИИ И ПОЛИЦИКЛИЗАЦИИ

Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов и Т. Л. Ренард

В статье дан обзор литературных данных о строении полифосфорной кислоты (ПФК), реакциях циклизации и полициклизации в ПФК, позволяющих получать термостойкие полигетероарилены разнообразной структуры, а также рассматриваются возможные механизмы этих реакций.

Библиография — 235 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1591
II. Получение и свойства полифосфорной кислоты	1592
III. Синтез гетероциклических соединений в полифосфорной кислоте	1594
IV. Синтез полигетероариленов в полифосфорной кислоте	1605
V. О механизме реакций циклизации в полифосфорной кислоте	1621

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время синтезы в полифосфорной кислоте (ПФК) настолько распространены, что трудно указать область органической химии, где бы она не нашла своего применения.

Впервые ПФК получила признание как циклизующий агент, а затем была широко использована в самых различных реакциях, катализируемых кислотами, таких, как реакции конденсации, этерификации, гидролиза, ацилирования; ПФК является превосходным реагентом для многих перегруппировок и т. п. О большом значении, которое эта кислота приобрела в синтетической органической химии, свидетельствует и многочисленность оригинальных статей. Ряд обзоров, опубликованных за период 1954—1963 гг., содержит достаточно полную библиографию по этому вопросу¹⁻⁸.

Последующие годы характеризуются завоеванием ПФК и области макромолекулярной синтетической химии. Этому способствовало уникальное сочетание в ПФК ряда свойств: она является одновременно хорошим растворителем органических соединений, в том числе и высокомолекулярных, донором протонов, что благоприятствует протеканию конденсации, и циклодегидратирующим агентом, обеспечивающим медленную внутримолекулярную циклизацию в широком интервале температур. Это позволяет в ряде случаев осуществлять одновременно две или три стадии без выделения промежуточных продуктов, что особенно важно в синтезе полимеров.

Использование ПФК вместо других кислотных реагентов ($AlCl_3$, пятиокси фосфора, HF, конц. H_2SO_4) часто предпочтительнее, так как она обычно не вызывает побочных реакций, в частности окислительных процессов; реакции в ней легко осуществимы, и работа не требует особых мер предосторожности; при этом, как правило, достигаются более высокие выходы конечных продуктов. Некоторые реакции с другими кислотными реагентами вообще не удается осуществить.

В настоящем обзоре рассматривается один аспект применения ПФК, где она дает особые преимущества: реакции циклизации и полициклизации, приводящие к образованию низкомолекулярных и полимерных гетероциклических соединений и протекающие, очевидно, по единому механизму.

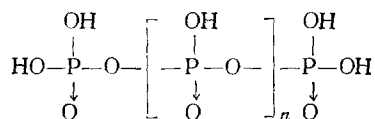
Поскольку процессы циклизации в какой-то степени уже затрагивались в предыдущих статьях, в данном обзоре не приводится исчерпывающей библиографии по этому вопросу. Основное внимание было обращено нами на такие реакции образования гетероциклов в ПФК, которые уже нашли или могут найти применение в макромолекулярной химии для синтеза полигетероариленов.

II. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

В первых работах фосфорный ангидрид добавляли к раствору органического соединения в фосфорной кислоте^{9, 10}. В дальнейшем этот способ был усовершенствован, и в настоящее время, ПФК обычно получают растворением фосфорного ангидрида в ортофосфорной кислоте при нагревании до образования гомогенной смеси¹⁰⁻¹⁴. ПФК можно также получать термической дегидратацией фосфорной кислоты или обработкой последней трехокисью фосфора, причем, вне зависимости от способа получения, ПФК имеет состав и свойства, определяемые содержанием в ней P_2O_5 и воды¹⁵.

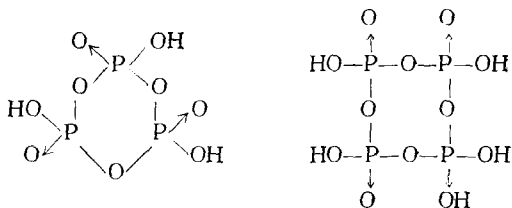
ПФК представляет собой сложную смесь полифосфорных кислот с различной степенью конденсации. Строению ПФК посвящено большое число исследований, среди которых, в первую очередь, следует отметить работы Тило и Зауэра¹⁵, Белла¹⁶, Гути и Гартаганиса¹⁷. Использование β -нафтиламина и бензидина, обладающих способностью к осаждению цепей определенной длины, а также применение хроматографии на бумаге, ионообменной хроматографии и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) позволили установить примерный состав и структуру сложной смеси, называемой ПФК¹⁸⁻²².

Показано, что смеси, содержащие 82—86% P_2O_5 имеют в своем составе наряду с ортофосфорной и пиррофосфорной кислотами, линейные полифосфорные кислоты общего строения:



В таблице приведен состав смесей, которые принято называть ПФК, поскольку она не может быть получена с одинаковой степенью полимеризации и всегда является полидисперсной.

При более высоком содержании фосфорного ангидрида в смесях присутствуют также циклические соединения и соединения трехмерной структуры, которые в результате реакции с водой снова дают линейные кислоты:



Структура этих кислот была объектом недавних исследований, в результате которых уточнены углы между различными связями и длины последних^{24, 25}.

ТАБЛИЦА

Состав ПФК с различным содержанием P_2O_5

Компоненты смеси	Состав смеси, вес. % при содержании P_2O_5		
	80,5 ²³	81,6 ¹⁷	84,2 ¹²
Ортофосфорная кислота	14	8	4
Пирофосфорная кислота ($n=0$)	38	27	11
Триполифосфорная кислота ($n=1$)	23	22	11
Тетраполифосфорная кислота ($n=2$)	13	17	13
Пентаполифосфорная кислота ($n=3$)	7	11	12
Гексаполифосфорная кислота ($n=4$)	2	6	10
Гептаполифосфорная кислота ($n=5$)	1	4	8
Октаполифосфорная кислота ($n=6$)	0,2	2	6
Нонаполифосфорная кислота ($n=7$)	—	2	5
Более высокие значения n	—	1	20

Используя модель гибких линейных кислот, Парк и Ван-Везер^{26, 27} теоретически определили распределение кислот в ПФК; их результаты согласуются с экспериментальными данными²⁴.

Пирсон и сотр.^{28, 29} изучили удельный вес, вязкость, показатель преломления и скорость перегруппировок в зависимости от концентрации фосфорного ангидрида в различных смесях ПФК. Измерение показателя преломления менее точно, чем измерение вязкости, но оно выполняется проще и может быть использовано для определения концентрации фосфорного ангидрида в ПФК²⁸.

Константы диссоциации различных фосфорных кислот приведены в работе Квимби³⁰. Константы ионизации орто- и пирофосфорной кислот определены недостаточно точно, и опубликованные данные не совпадают между собой^{31—33}.

ПФК обладает одновременно свойствами кислоты и ангидрида, так как содержит и кислотные, и ангидридные группы исходных соединений, использованных для ее получения. Ангидридные функции связывают образующуюся в процессе реакции воду, сохраняя этим какое-то время эффективность реактива; при этом ангидридные функции превращаются в кислотные группы, что сопровождается отщеплением молекул ортофосфорной кислоты.

Механизм гидролиза ПФК представлен Ван-Везером³⁴ следующим образом: одновременное расщепление нескольких связей $P-O-P$ в одном молекулярном ионе невозможно; разрыв протекает исключительно на концах цепей. Так, из тетраполифосфорной кислоты последовательно образуются триполифосфорная, пирофосфорная и ортофосфорная кислоты. При комнатной температуре и нейтральном значении pH период полугидролиза связи $P-O-P$ равен нескольким годам. Уменьшение pH и повышение температуры значительно ускоряет гидролиз; например, при повышении температуры на каждые 5° скорость гидролиза возрастает вдвое.

Удаление из сферы реакции воды, являющейся более сильным основанием, чем многие органические соединения, реагирующие под действием ПФК, имеет важное значение для сохранения эффективной кислотности реакционной смеси.

Дегидратирующее действие ПФК гораздо мягче, чем у фосфорного ангидрида, что позволяет проводить реакции при более высокой температуре. Реакции в ПФК гораздо реже, чем при использовании других кислотных агентов, сопровождаются перегруппировками с изменением углеродного скелета, хотя иногда они возможны³⁵.

Обычно ПФК употребляют в таких количествах, что она служит и растворителем, и реагентом. Однако, описаны случаи применения растворителей в реакциях с ПФК.

например ледяной уксусной кислоты и хлороформа⁶. Продукты реакции обычно выделяют разложением реакционной смеси водой или льдом. При работе с веществами основного характера перед выделением продукта реакции может оказаться необходимым нейтрализовать разбавленную фосфорную кислоту.

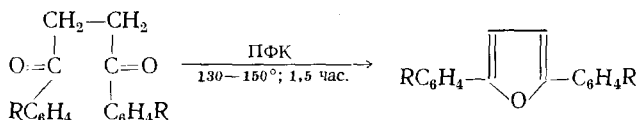
Ку^{37, 38}, Улич⁵ и др.^{39, 40} исследовали циклизацию в ПФК в зависимости от природы образующихся продуктов и реакционной способности исходных соединений и установили, что чем выше температура плавления последних, тем в более жестких условиях проходят реакции.

III. СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПОЛИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

ПФК оказалась эффективным циклизующим (конденсирующим) агентом в синтезе разнообразных гетероциклических систем. С использованием ПФК получены многочисленные производные индола, хинолина, изохинолина и др.; большое значение ПФК имеет в синтезе промежуточных продуктов для многих алкалоидов⁴¹, медицинских препаратов⁴², стероидов и других гетероциклических соединений, содержащих азот, кислород и серу⁴³⁻⁴⁵.

1. Кислородсодержащие гетероциклы

В синтезах кислородсодержащих гетероциклических соединений ПФК впервые использовал Наулин⁴⁶, получивший диарилфураны из соответствующих 1,4-дикетонов с почти количественным выходом:



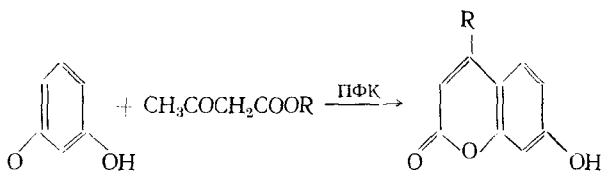
Позднее этот метод был распространен на синтез бензофуранов и дибензофуранов, хромонов и тиахромонов и их разнообразных производных⁴⁸⁻⁵².

Стерически затрудненные 1,4-дикетоны не циклизуются с образованием фуранового цикла; при этом образуется ароматический углеводород и кислота. Подобное же явление ранее наблюдали Лутц и сотр.⁴⁷ на других объектах.

Циклизацией в ПФК β-феноксипропионовой кислоты и ее производных были получены хроманон и 6-фенилхроманон⁵³, 7-метоксихроманон и 6-нитрохроманон⁵².

Ряд замещенных 1, 2, 3, 4-тетрагидродибензофуранов был получен обработкой ПФК соответствующих 2-феноксциклогексанонов⁵⁰.

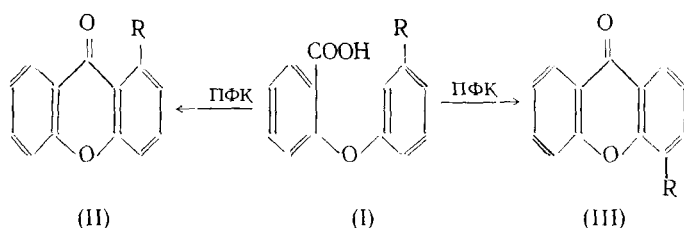
Описано применение ПФК как конденсирующего агента в синтезе кумаринов по Пехману⁵¹. Так, из *m*-крезола и ацетоуксусного эфира был получен 4,7-диметилкумарин с выходом 76%⁵⁴, а конденсация резорцина с ацетоуксусным, α-метилацетоуксусным и бензоилуксусным эфирами привела к получению соответствующих оксикумаринов с очень хорошими выходами³⁸:



Изучен механизм образования хромонов и кумаринов по Пехману при взаимодействии β-арилкетоновых кислот и β-кетоэфиров с фенола-

ми в присутствии ПФК⁵⁵. Однако следует отметить, что циклизация не всегда имела место⁵⁶.

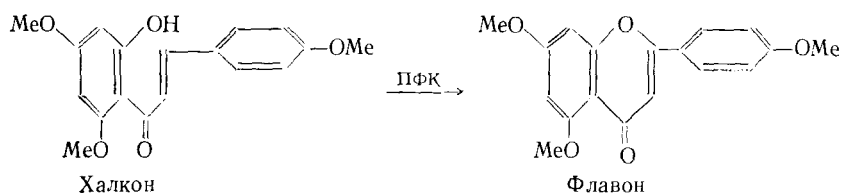
С помощью ПФК были синтезированы ксантоны⁵⁷:



Было показано, что при циклизации 3-замещенных 2-карбоксихидроксиарилэфиров (I) направление замыкания цикла (II) или (III) зависит от природы заместителя в положении 3.

Для заместителей, имеющих сильные *-I*- и *-M*-эффекты (NO_2 , COOH , CN), отношение продуктов циклизации в положении 2 (II) и 6 (III) составляет $\sim 4:1$; для заместителей с сильными *-I*- и *+M*-эффектами (NHAc , MeO) это отношение примерно равно $1:3$, а в случае заместителей Me или Cl , отношение равно $1:1$. Эти соотношения, как отмечают авторы, не зависят от выбора циклизующего агента.

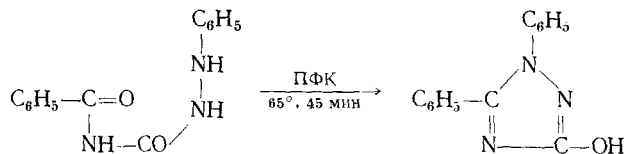
Следует также упомянуть о получении в ПФК флавона из соответствующего халкона⁵⁸:



2. Азотсодержащие гетероциклы

Наиболее распространенными среди гетероциклических систем являются азотсодержащие гетероциклы, причем среди других методов их получения синтез с помощью ПФК играет существенную роль.

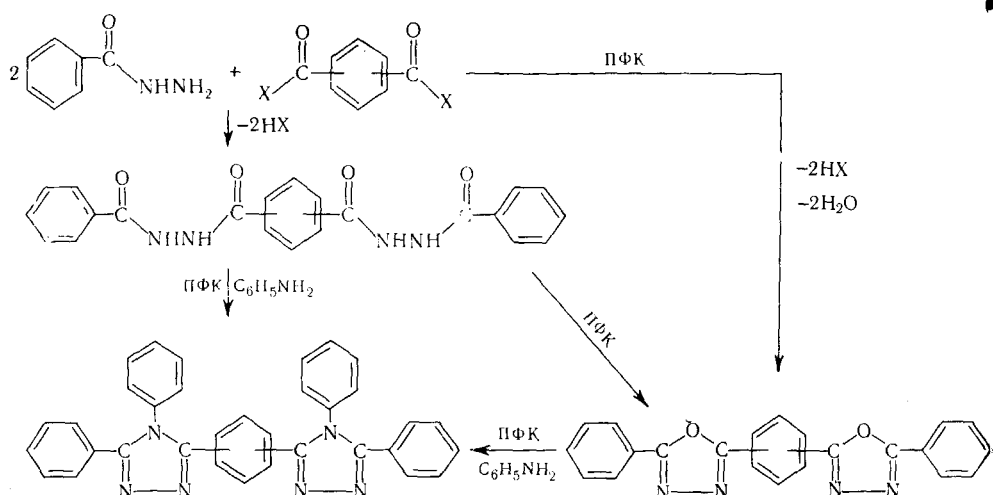
Простейшим гетероциклом, полученным действием ПФК на производные семикарбазида, является замещенный триазол:



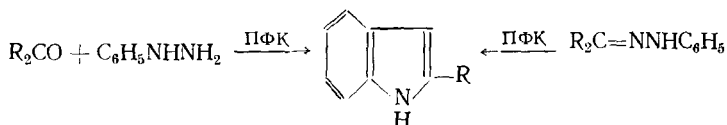
3-Окси-1,5-дифенил-1,2,4-триазол был получен с выходом 76%⁵⁹. При замене бензоильной группы в исходном семикарбазида на *p*-нитробензоильную образуется 3-окси-5-*p*-нитрофенил-1-фенил-1,2,4-триазол, недоступный другими путями, но в случае 2,4-динитробензоильного производного реакцию не удалось осуществить⁵⁹.

3,4,5-Трифенил-1,2,4-триазол был получен двумя путями: обработкой анилином 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола в ПФК и циклоконденсацией в ПФК дибензоилгидразина с анилином⁶⁰.

Хольстен и Лиликвист⁶¹ получили фенилзамещенные бис-1,2,4-триазолы по следующей схеме:



Синтез индолов по Фишеру, усовершенствованный благодаря применению ПФК, осуществляется как циклизацией арилгидразонов, так и в одну стадию — взаимодействием фенилгидразина с α -кетоефирами, кетонами и альдегидами^{62–65}.



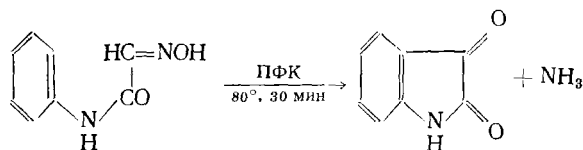
Одностадийный синтез является общим методом, позволившим получить и изучить весь ряд алкил- и арилзамещенных индолов. Так, 2-фенилиндол, 3-метил-2-фенилиндол, 2-метиллиндол и 2-метил-3-этилиндол были получены соответственно из производных гидразина и ацетофенона, пропиофенона, ацетона и диэтилкетона с хорошими выходами⁶².

В ПФК были синтезированы недоступные ранее другими методами хлориндолы⁶⁶, пиридилинолы⁶⁷, нитроиндолы^{68, 69} и производные карболина⁷⁰.

Отмечается также эффективность использования в синтезе индолов по Фишеру эфиров полифосфатов, что позволяет проводить реакцию в кипящем хлороформе⁷¹. Известен патент⁷⁴ на получение 2,3-диметиллиндола из N-бутиланилина.

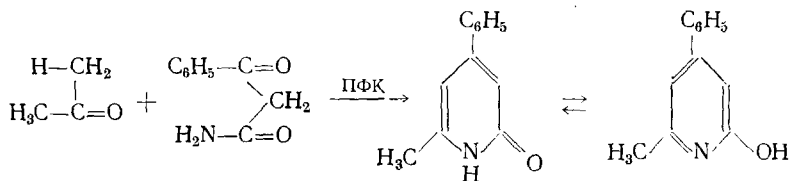
Однако в ряде случаев циклизации в индолы не происходит⁷³. Фраска и сотр.^{74, 75} показали, что при нагревании *p*-нитрофенилгидразонов некоторых ацетофенонов, бензальдегидов и бензофенонов в среде ПФК образуются не ожидаемые производные индола, а индазолы; кроме того, были выделены продукты перегруппировок. Обращено внимание⁷⁶ на то, что ПФК является малоэффективной при синтезе индолов, не замещенных в положении 2.

Действие ПФК на изонитрозоацетанилид и его производные приводит к образованию изатина и замещенных изатинов с выходами 50–60%, по схеме⁷⁷:

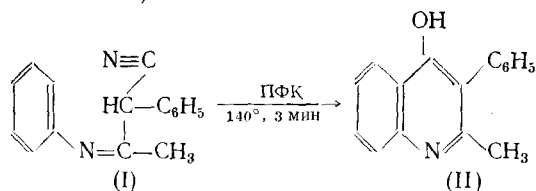


Хаузер и Эби⁷⁸ применили ПФК в синтезе замещенных пиридонов, образующихся при взаимодействии β -кетоамидов или β -кетонитрилов с

кетонами:



В ПФК осуществлены синтезы многих производных шестичленных гетероциклических систем. Получение 4-окси-хинолинов действием арил-аминов на β-кетозэфиры или β-кетонитрилы (метод Конрада — Лимпах) гладко проходит в ПФК в одну стадию⁷⁹. Анилы β-кетонитрилов и β-кетоамидов под действием ПФК также превращаются в 4-оксихинолины с высокими выходами. Так, 2-метил-3-фенил-4-оксихинолин (II) был получен из анила (I) или непосредственно из анилина и α-ацето-α-толу-нитрила с выходом 56% (вместо 4% с обычными катализаторами по методу Конрада — Лимпах)⁷⁹:

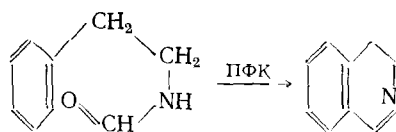


Аналогично с выходом 34% был получен 2,3-дифенил-4-оксихинолин.

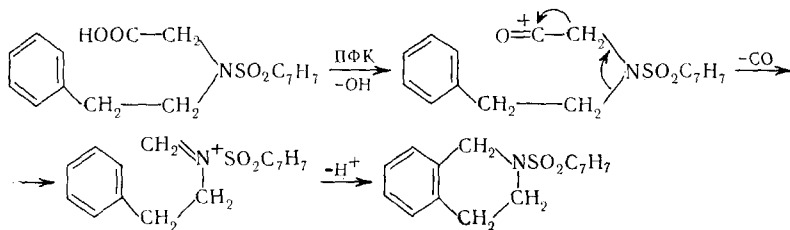
Использование ПФК в качестве катализатора в реакции Скраупа не дало положительных результатов⁸⁰.

6,7-Диметоксиизохинолин⁸¹ и 7,8-диметоксиизохинолин^{82, 83} были получены в ПФК по модифицированной реакции Померанца — Фрича; аминоацетильные производные фурфуrolа не циклизовались под действием ПФК⁸².

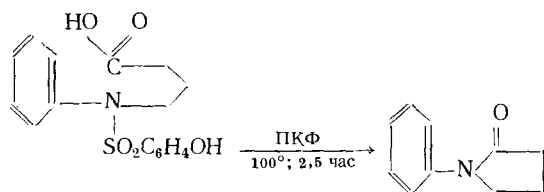
Полное изучение ПФК в качестве циклодегидратирующего агента в синтезах дигидроизохинолинов по реакции Бишлера — Напиральского показало ее высокую эффективность⁸⁴; во всех случаях в ПФК выходы дигидроизохинолинов были гораздо выше, чем при использовании других кислотных реагентов⁸⁶⁻⁸⁹:



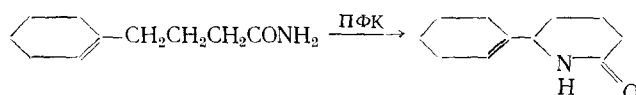
Проктор и Томпсон⁸⁹ описали новый способ получения производных тетрагидроизохинолина. При нагревании тозилата N-β-фенилэтилаланина с ПФК, вместо ожидаемого продукта образуется тозилат тетрагидроизохинолина, вероятно, по следующему механизму⁸⁹:



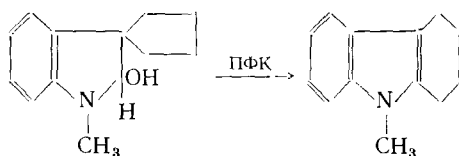
Однако из толуолсульфониламида N-фенил-γ-аминомасляной кислоты в среде ПФК был получен 1-фенил-2-пирролидон с выходом 94%⁹⁰.



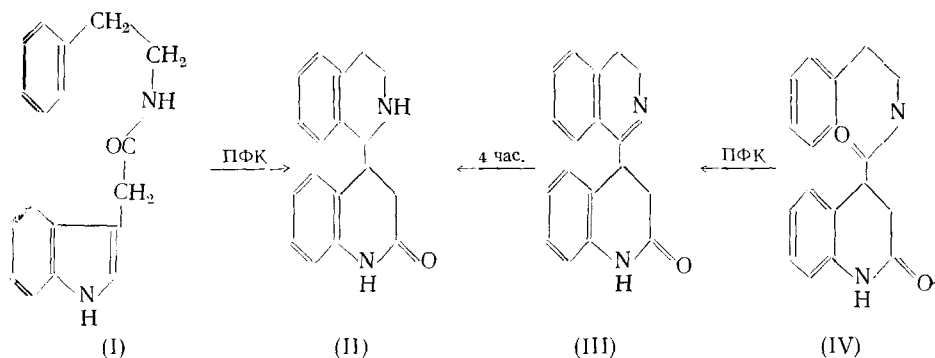
Под действием ПФК оказалось возможным из янтарной кислоты и гидразингидрата осуществить синтез пергидро-1,4,6,9-тетракетопиридазо [1,2-а] пиридазина⁹¹, а из амида γ-циклогексен-1-ил-масляной кислоты получить спиропиперидон^{92, 93}.



Разработан новый метод синтеза бенз(а)акридинов⁹⁴. Интересную реакцию расширения цикла под действием ПФК, состоящую в превращении спирооксиндола в 9-метилтетрагидрокарбазол и сопровождающуюся перегруппировкой типа Вагнера — Мервейна, провели Уайткоп и Патрик⁹⁵:



К другим полиядерным гетероциклическим системам, синтезированным в ПФК, относятся фенантридин⁹⁶, 3,4-бензофенантридин⁹⁷, 3,4-дигидро-4-фенилкарбостирил и 3,4-дигидро-4-изокарбостирил⁹⁸, 2,4-диметил-индено-(3',2':6,7)-хинолин из анила ацетофенона и 2-аминофлуорена⁹⁹, 4-(1,2,3,4-тетрагидро-1-изохинолил)гидрокарбостирил, который получают перегруппировкой β-фенилэтиламида гетероауксина с последующей циклизацией¹⁰⁰ согласно схеме:

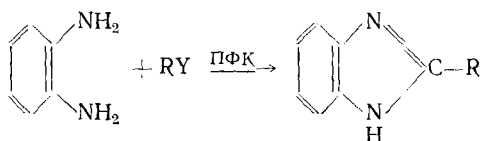


Переход от β-фенилэтиламида (I) к производному карбостирила (II) можно объяснить только миграцией индолиновой части, делающей возможным образование цикла из шести атомов.

Структура (II) была подтверждена встречным синтезом соединений (III) и (IV)¹⁰⁰. Было показано, что в некоторых случаях смесь ПФК с POCl₃ более эффективна, чем каждый из компонентов в отдельности.

В некоторых случаях в процессе циклизации наблюдалось алкилирование образовавшихся гетероциклов^{101, 102}.

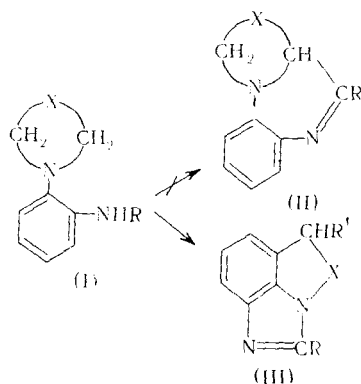
ПФК была успешно применена для синтеза гетероциклов, содержащих более одного атома азота. Взаимодействием *o*-диаминов с карбоновыми кислотами и их производными получены 2-замещенные бензимидазолы по общей реакции ^{103, 104}:



где Y=COOH; COOR; CONH₂; CN. R=алкил, арил, замещенный арил.

Аналогично, используя тетрамины в реакции с карбоновыми кислотами, или *o*-диаминами в реакции с дикарбоновыми кислотами, получали бис-бензимидазолы различного строения ^{105, 106}.

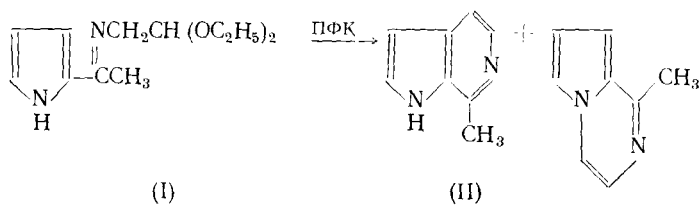
Интересную и неожиданную реакцию образования бензимидазольного цикла наблюдал Сушицкий с сотр. ⁸³ при обработке *N*-2-ациламинофенилгетероциклов горячей ПФК:



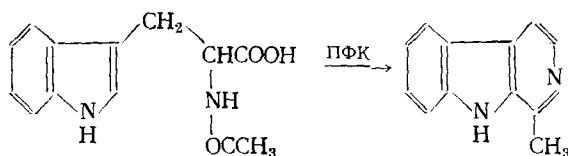
Вместо ожидаемых 1,2-дигидрохихоксалинов (II; X = (CH₂)₃, (CH₂)₄ или (CH₂)₅) ¹⁰⁷ из ацилированных аминов были получены бензимидазолы (III). Авторы считают, что в исходном (I) под действием горячей ПФК гетероциклическое кольцо раскрывается; следующим этапом является циклическая дегидратация, затрагивающая таутомерную форму амида N : C(OH)R, которая приводит к имидазолу. Дальнейшее алкилирование бензольного кольца дает продукт типа (III).

ПФК нашла применение в синтезе шестичленных гетероциклов ^{108–110}, которые не могли быть получены по реакциям Померанца — Фрича и Бишлера — Напиральского при использовании H₂SO₄.

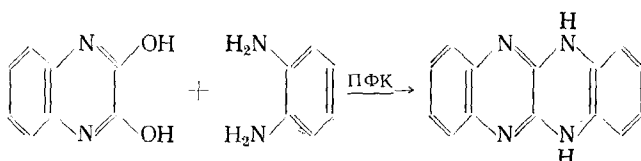
Циклизация шиффовых оснований — производных пиррола, часто приводит к смеси производных лиразина и пиридина; например, амил-*o*-ацетильное производное 2-ацетилпиррола дает смесь апсгармина (II) и 1-метилпиррол [1, 2-а]пиразина ¹⁰⁸.



Под действием ПФК из *N*-формилтриптофана и *N*-ацетилтриптофана были получены соответствующие гарманы: ⁸⁷:

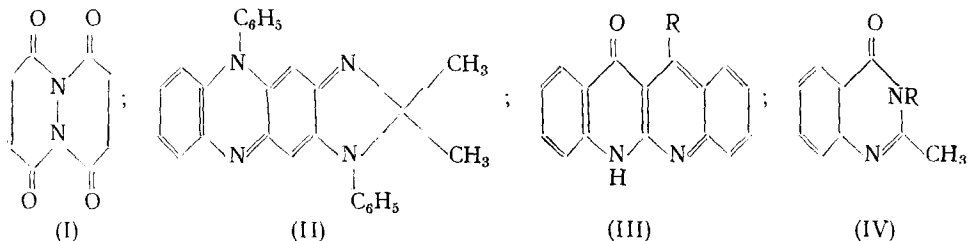


Бадгер и Нельсон ¹¹¹ взаимодействием 2,3-диоксихиноксалина с *o*-фенилендиамином в ПФК получили новый гетероцикл, содержащий 4 атома — флюофлавин:



Из тетразамещенных производных бис-хиноксалина и *o*-фенилендиамина Марвел и сотр. ¹¹² получили 2,2-бис-флюофлавин.

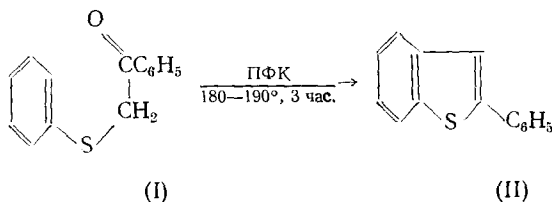
В ПФК разработаны новые синтезы бициклических и полициклических систем, содержащих азот, типа: пергидро-1,4,6,9-тетракетопиридазо (1,2-а)пиридазина (I) ¹¹³, 5,2'-дигидро-2',2'-диметил-5,1'-дифенилхиноксалино (5',4',2,3)феназина (II) ¹¹⁴, 4-окси-1,4-хинолоно [2,3 : 2',3']хинолина (III) ¹¹⁵, хиназолонов (IV) ¹¹⁶ и других ¹¹⁷⁻¹¹⁹:



3. Гетероциклы, содержащие серу и мышьяк

Известно лишь ограниченное число таких соединений и применение ПФК для их синтеза изучено гораздо менее подробно, чем в предыдущем случае.

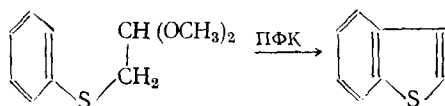
Циклизация α -арилтиокетонов типа $\text{Ar} - \text{S} - \text{CH}_2\text{COR}$ в случае, когда $\text{R} = \text{арил}$, сопровождается перегруппировкой и приводит к образованию 2-арилтионафтена, вместо ожидаемого 3-арилтионафтена ¹²⁰:



Если вместо бензоильного производного использовано ацетильное, то образуются 3-алкилтионафтенны без перегруппировки ¹²¹. Под действием HF (I) также перегруппировывается в соединение (II) ⁵⁵.

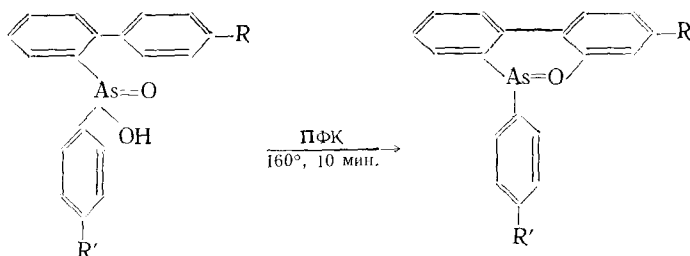
По данным Дэвиса и Мидлтона¹²¹, фенилфенацетилэфир в присутствии ПФК также подвергается аналогичной перегруппировке в 2-фенилбензофуран. Если серу или кислород в упомянутых выше соединениях заменить метиленовой группой, замыкание цикла происходит без перегруппировки^{37, 121}.

Ряд тионафтенон был получен в ПФК с хорошими выходами из ацеталей арилтиоальдегидов^{122, 123}:



Арилтиофеноксикислоты под действием ПФК также образуют циклические продукты^{124, 125}.

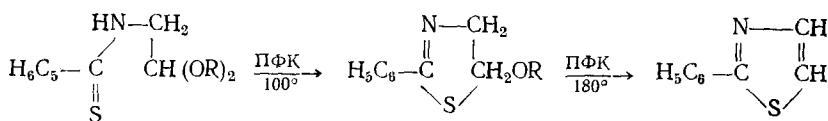
Кемпбел и Поллер¹²⁶ с использованием ПФК синтезировали окиси арсафлуоренов с выходами 70% в одну стадию; по обычному трехстадийному способу, выход не превышал 55%:



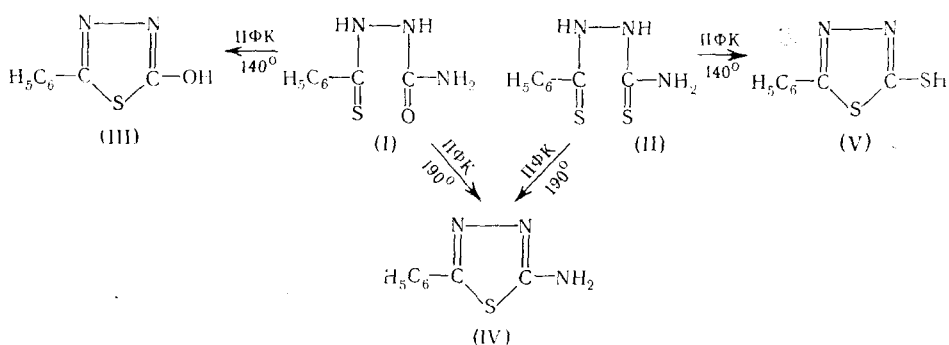
4. Смешанные гетероциклы

Использование ПФК в качестве конденсирующего агента значительно расширило синтетические возможности получения разнообразных гетероциклов, в том числе имеющих практическое значение¹²⁷.

2-Фенилтиазолин был получен циклизацией 2-тиобензаминоацетала под действием ПФК. Подобным же образом протекает образование 5-этоксид-2-фенилтиазолина при 100°; при более высокой температуре (180°) образуется 2-фенилтиазол¹²⁸:

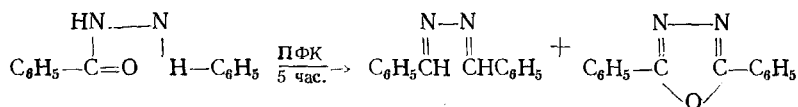


1-Тиобензоилсемекарбазид при обработке ПФК дает производные тиадиазола с высокими выходами. Условия реакции имеют большое значение для циклизации в ПФК; температура и продолжительность реакции часто определяют характер получаемого соединения. Так, при циклизации тиобензоилсемекарбазида (I) и тиобензоилтиосемекарбазида (II) при разных температурах образуются различные замещенные 1,3,4-тиадиазола²²⁸:

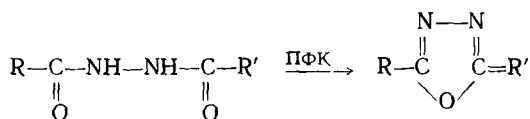


После выделения и очистки выходы составляли: 2-окси-5-фенил-1,3,4-тиадиазола (III) 88%; 2-амино-5-фенил-1,3,4-тиадиазола (IV) 65% и 2-меркапто-5-фенил-1,3,4-тиадиазола (V) 83%.

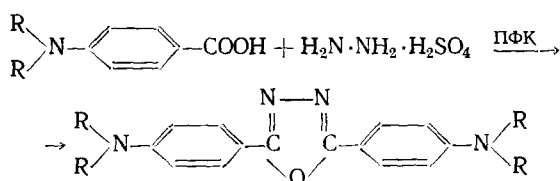
Действием ПФК на 1-бензоил-2-бензальгидразин в мягких условиях (температура реакции ниже 100°) получали смесь бензальдазина и 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола¹²⁹:



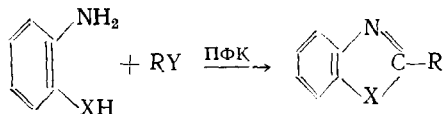
При циклизации производных гидразина в более жестких условиях (180—205°) образуются производные 1,3,4-оксадиазола с количественным выходом^{130, 131}:



2,5-Бис(*p*-аминофенил)-1,3,4-оксадиазол был получен при обработке *p*-аминобензойной кислоты гидразинсульфатом в ПФК^{132, 133}:



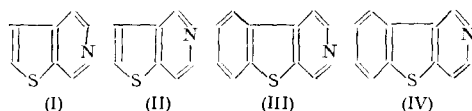
Хейн и сотр.¹⁰⁴ осуществили синтез бензимидазолов, бензоксазолов и бензтиазолов, замещенных в положении 2, путем конденсации карбоновых кислот, их эфиров, амидов и нитрилов с *o*-амино-, *o*-окси- и *o*-меркаптоанилинами в ПФК:



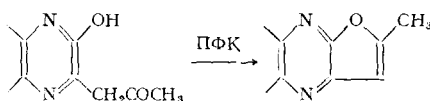
где X=NH, O, S; Y=COOH, COOR, CONH₂; CN; R=алкил, арил.

Достигнуты успехи в синтезе бис-азолов и бис-бензазолов в ПФК^{134, 135}.

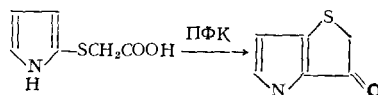
Циклизацией шиффовых оснований (реакция Померанца — Фрича), полученных взаимодействием тиофенкарбоксилальдегидов и аминокеталей в ПФК, синтезированы тиено[2,3-с]-пиридин (I) и тиено[3,2-с]-пиридин (II). С небольшим выходом получены тианафтено[2,3-с]-пиридин (III) и тианафтено[3,2-с]-пиридин (IV). В этих синтезах рекомендуется использовать смесь ПФК и $POCl_3$ ¹⁰⁸.



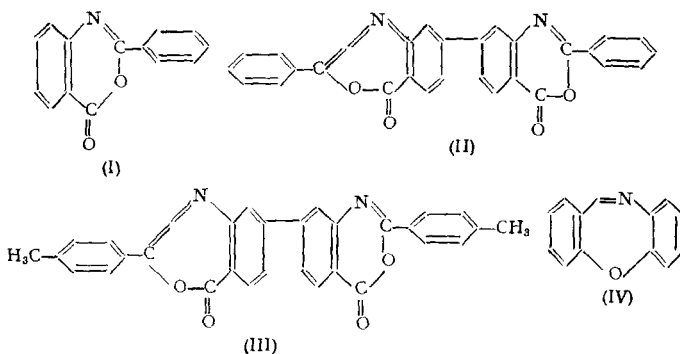
При обработке ПФК производные ксантоптерина циклизуются с образованием природных красителей — птеридинов^{136, 137}:



Описан удобный метод синтеза тиено-(3,2-в)-пиррола, первой стадией которого является получение 2Н,3Н-тиено-(3,2-в)-пиррол-3-она в результате перегруппировки и циклизации (2-пирролилтио) уксусной кислоты под действием ПФК¹³⁸⁻¹⁴⁰:



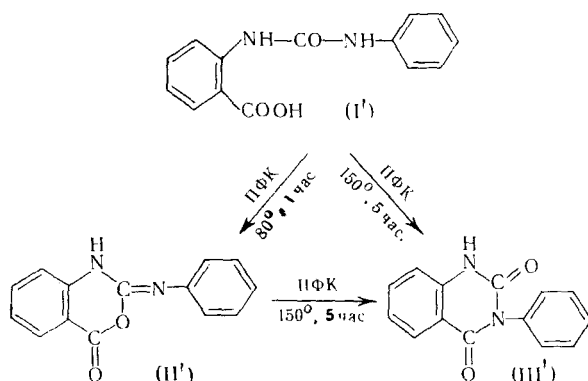
Разработаны новые синтезы в ПФК, позволяющие получать 2-фенил-4Н-3,1-бензоксазин-4-он (I), 2,2'-дифенил-(6,6'-би-4Н-3,1-бензоксазил)-4,4'-дион (II), 2,2'-ди-*p*-толил-(6,6'-би-4Н-бензоксазил)-4,4'-дион (III)^{141, 142}, семичленный цикл, содержащий в качестве гетероатомов азот и кислород (IV)¹⁴³:



Соединение (I) получено из бензоилантралиновой кислоты, соединения (II) и (III) — из бензидиндикарбоновой кислоты и бензоилхлорида, или *p*-толуилхлорида.

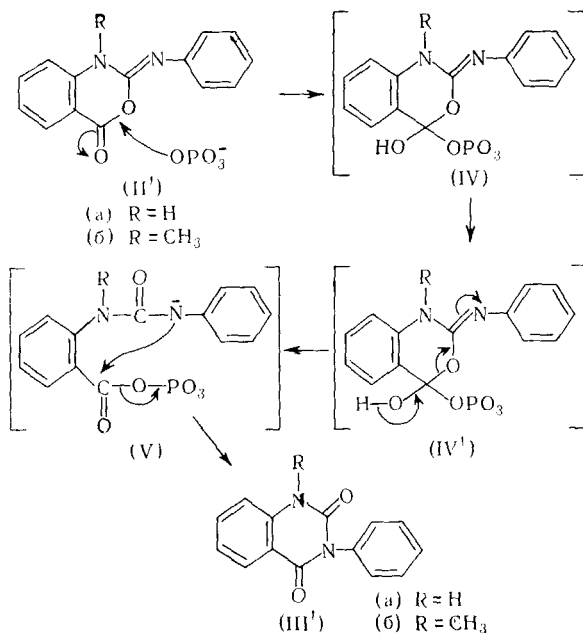
Образование гетероциклов (III') сопровождается внутримолекулярной перегруппировкой¹⁴¹. Так, при нагревании *N*-фенил-карбамоил-антралиновой кислоты (I') в течение 1 часа при 80—100° образуется 1,2-дигидро-2-фенилимино-4Н-3,1-бензоксазин-4-он (II') (выход 95%, т. пл.

193°). Нагревание этой же кислоты при 150° в течение 5 часов приводит к 3-фенил-2,4(1H)-хиназолиндionу (III') (выход количественный, т. пл. 280°):



Если II' подвергать обработке в ПФК при 150° с выходом 70% образуется III', что может быть объяснено только миграцией уреидной группы.

Курихара и Иода¹⁴⁴ предполагают следующий механизм наблюдаемой перегруппировки: при дальнейшем нагревании II' в ПФК карбонильная группа бензоксазинона фосфорилируется с образованием промежуточного продукта реакции (IV и IV'); последующее раскрытие цикла приводит к смешанному ангидриду карбоновой и фосфорной кислот (V). Анион уреидного азота атакует карбонильную группу смешанного ангидрида, вытесняя при этом фосфорную кислоту. Рециклизация дает хиназолиндionовый цикл (III):



IV. СИНТЕЗ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ В ПОЛИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

Создание термостойких перерабатываемых полимеров — одна из актуальнейших проблем в современной химии высокомолекулярных соединений. Большие успехи в этом направлении были достигнуты при использовании реакции полигетероциклизации, позволяющей получать ароматические полимеры с чередующимися карбо- и гетероциклами — так называемые полигетероарилены¹⁴⁵. В последние годы значительное внимание уделяется разработке новых методов проведения полигетероциклизационных процессов, среди которых высокотемпературная полициклизация в растворе занимает особое место. Этот метод успешно применяется, в первую очередь, для получения полигетероариленов (например, полиимидов¹⁴⁶), растворимых в реакционной смеси.

Естественно, что при проведении подобных реакций исключительно большое значение имеет правильный выбор растворителя. Наиболее целесообразно использовать соединения, обладающие высокой растворяющей способностью, высокими температурами кипения или разложения, катализирующие протекающие процессы и связывающие выделяющиеся побочные продукты реакции (чаще всего в реакциях полигетероциклизации побочным продуктом является вода). Всем этим требованиям в значительной степени отвечает ПФК.

С 1960 г. ПФК довольно интенсивно применяют для получения различных полигетероариленов^{147, 148}. Как было показано выше, ПФК является исключительно эффективным конденсирующим и циклизующим реагентом; из специфических особенностей синтезов полигетероариленов в ПФК отметим следующие.

1. Как правило, проведение полициклизации в ПФК позволяет получать полимеры с более высокими молекулярными весами по сравнению с другими методами.

2. Известно, что одной из наиболее важных проблем в синтезе полигетероариленов является достижение как можно более высокой степени циклизации, так как эта величина в значительной степени определяет термические и другие характеристики полимеров. При проведении полициклизации в твердой фазе макромолекулярные цепи становятся в процессе углубления реакции все более жесткими, что в значительной степени затрудняет протекание полициклизации до полного завершения, так как непрерывно растет энергия активации процесса циклизации¹⁴⁹ и затрудняется свободное вращение вокруг связей в циклообразующих фрагментах.

ПФК выполняет функции пластификатора, что в значительной степени определяет возможность достижения большей глубины процесса циклизации по сравнению с другими методами.

3. В ряде случаев полимеры, получаемые в ПФК, существенно отличаются по свойствам от полимеров аналогичного строения, полученных другими методами. Так, поли-2,5-(*p,p'*-дифениленоксид)-1,3,4-оксадиазол, полученный в ПФК¹⁵⁰, обладает лучшей растворимостью по сравнению с этим же полимером, полученным многостадийно¹⁵¹, что может быть связано как со слабым развитием в ПФК межмолекулярных реакций «сшивания», так и с различием в фазовых состояниях этих полимеров. Это обстоятельство привлекает к синтезам в ПФК особенно большой интерес, так как получение растворимых и, следовательно, перерабатываемых полигетероариленов в одну стадию более технологично и экономически выгодно по сравнению с двухстадийным процессом.

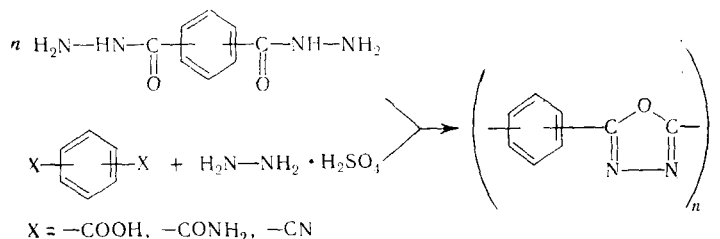
4. Использование ПФК позволяет в значительной степени разрешить проблемы, связанные с сырьевой базой для синтеза полигетероариленов.

Например, для синтеза различных полибензазолов используются полифункциональные нуклеофилы — бис(*o*-фенилендиамины), бис(*o*-аминофенолы), бис(*o*-аминотиофенолы) и т. д., которые в виде свободных оснований сравнительно неустойчивы и легко подвергаются окислению. При проведении реакции в ПФК эти соединения можно вводить в виде гораздо более устойчивых солей — хлоргидратов, сульфатов, фосфатов и т. д. Кроме того, в качестве кислотных компонентов реакций можно использовать не галоидангидриды или ангидриды кислот, а более доступные свободные поликарбоновые кислоты.

Вышеперечисленные преимущества синтеза полигетероариленов в ПФК определили широкое использование реакции полигетероциклизации для получения самых различных классов полимеров.

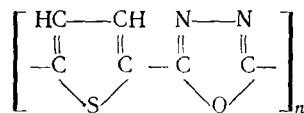
Как известно, основными классами полигетероариленов, содержащих пятичленные гетероциклы, являются полиазолы и полибензазолы.

Особенности синтезов полиазолов в ПФК наиболее подробно изучены на примере поли-1,3,4-оксадиазолов. Ароматические поли-1,3,4-оксадиазолы впервые получили Ивакура с сотр.¹⁵² при взаимодействии гидразинсульфата с ароматическими дикарбоновыми кислотами, их амидами и нитрилами, а также при гомоконденсации дигидразидов ароматических дикарбоновых кислот:



Наряду с поли-1,3,4-оксадиазолами на основе изофталевой и терефталевой кислот те же авторы синтезировали полимеры, содержащие чередующиеся 1,3,4-оксадиазольные и пиридиновые циклы путем гомоконденсации дигидразидов изомерных пиридиндикарбоновых кислот — изоцинхомероновой, диникотиновой, 2,6-диметилдиникотиновой и дипиколиновой¹⁵³.

Еще один тип полимеров, содержащих только гетероциклы — поли[тиенилен(2,5-1,3,4-оксадиазолилы-(2,5))], отвечающие структурной формуле:

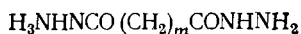


получил Манеке с сотр.¹⁵⁴ при нагревании полигидразида тиофендикарбоновой кислоты в ПФК при 150° в течение 5 часов.

Все синтезированные полимеры обладали высокой термостабильностью, а поли-1,3,4-оксадиазолы на основе изофталевой и терефталевой кислот — и высокими молекулярными весами, однако эти полимеры растворимы лишь в концентрированной серной кислоте, и переработка их в изделия затруднена.

С целью получения растворимых полимеров Ивакура с сотр.¹⁵⁵ предприняли попытки синтеза поли-1,3,4-оксадиазолов из дигидразидов али-

фатических кислот общей формулы:



где $m=0,1 \div 10, 12, 15, 20$ ¹⁵⁵ и алициклических дикарбоновых кислот¹⁵⁶; в последнем случае были получены поли-1,3,4-оксадиазолы, содержащие циклогексановые, циклопропановые и спиро[3, 4]гептановые кольца²⁰⁸.

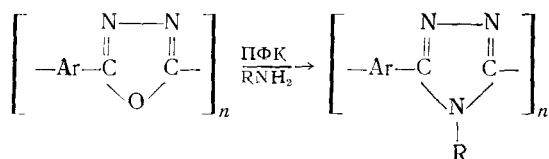
При этом в ряде случаев полимеры были растворимы в органических растворителях, однако они значительно уступали ароматическим поли-1,3,4-оксадиазолам по термо- и теплостойкости.

Удачного сочетания высоких термических свойств с растворимостью для поли-1,3,4-оксадиазолов удалось добиться Коршаку с сотр., которые синтезировали эти полимеры на основе производных 4,4'-дифенилоксид-дикарбоновой кислоты¹⁵⁰ и 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты^{157, 158}.

Изучение некоторых закономерностей реакции полигетероциклизации в ПФК, проведенное Коршаком и Кронгауз с сотр.¹⁵⁹, показало, что для образования высокомолекулярных поли-1,3,4-оксадиазолов благоприятными факторами являются: 1) отсутствие в реакционной среде серной кислоты, для чего целесообразно использовать вместо гидразинсульфата гидразинфосфат; 2) связывание выделяющейся в процессе реакции конденсационной воды для чего в реакционную смесь вводят дополнительные количества P_2O_5 ; 3) высокая температура реакции и меньшая ее продолжительность.

Относительная легкость размыкания 1,3,4-оксадиазольного цикла в ПФК под действием различных реагентов позволила провести ряд полимераналогичных превращений поли-1,3,4-оксадиазолов в другие полиазольные системы.

Так, при взаимодействии в ПФК поли-1,3,4-оксадиазолов с различными аминами Коршак и сотр. получили ряд поли-(4-замещенных)-1,2,4-триазолов^{102, 160-163}:

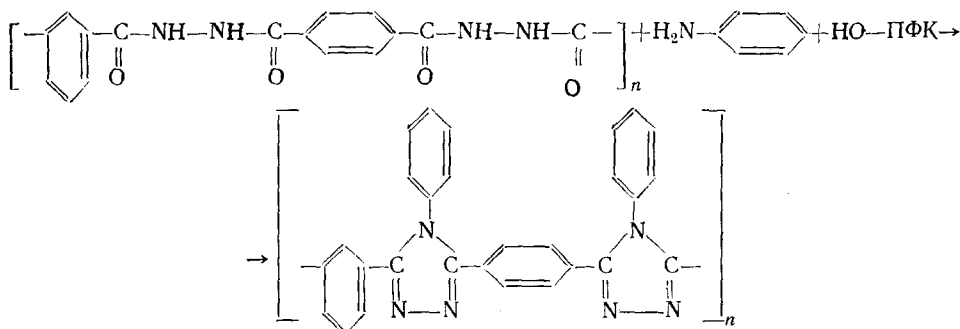


В качестве аминов были использованы анилин, α -нафтиламин, циклогексиламин и т. д. Как известно, амины образуют с ПФК устойчивые комплексы¹⁶⁴. Реакция замещения кислорода оксадиазольного цикла на остаток $\text{N}-\text{R}$ протекает только в том случае, если в реакционной среде присутствует свободный амин, образующийся в результате диссоциации комплекса амин—ПФК при температуре реакции. Поэтому успешное протекание реакции замещения зависит от основности амина, определяющей, с одной стороны, легкость диссоциации комплекса ПФК—амин, а с другой,— легкость замещения¹⁶².

Поли-(4-арил)-1,2,4-триазолы содержат объемные арильные заместители, ослабляющие взаимодействие между макромолекулами; вследствие этого эти полимеры хорошо растворимы в сильных органических и минеральных кислотах. Поэтому реакция превращения нерастворимых ароматических поли-1,3,4-оксадиазолов в растворимые поли-(4-арил)-1,2,4-триазолы, которую можно проводить в единой реакционной системе, не выделяя промежуточный поли-1,3,4-оксадиазол¹⁶⁵, представляет определенный практический интерес.

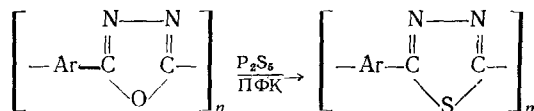
Аналогичные полимеры могут быть получены, как показали Холстен и Лиликвист^{166, 167}, при нагревании полигидразидов с ароматическими

аминами в ПФК:

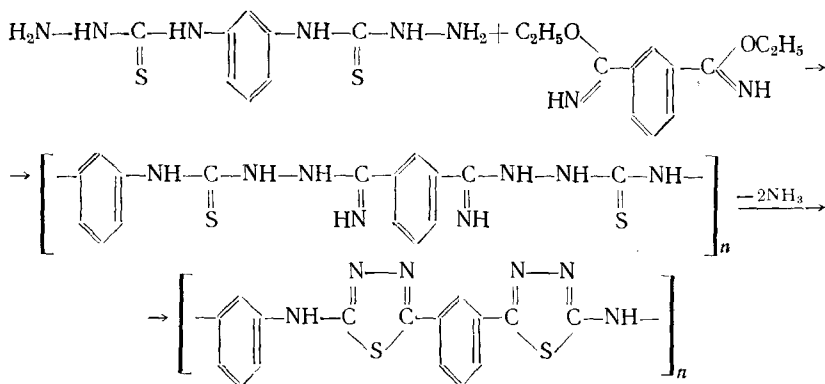


Этот метод более сложен по сравнению с прямым замещением кислорода в 1,3,4-оксадиазольном цикле, но приводит к более высокомолекулярным продуктам.

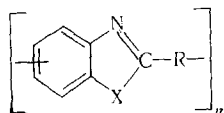
При действии P_2S_5 в ПФК на поли-1,3,4-оксадиазолы происходит их полимераналогичное превращение в поли-1,3,4-тиадиазолы ^{168, 169}:



Поли-1,3,4-тиадиазолы несколько иного строения были получены при взаимодействии *m*-фенилендитиокарбазида с бис-иминоэтиловым эфиром изофталевой кислоты в ПФК при 100—180° ¹⁷⁰:

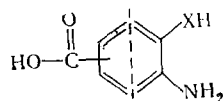


Другим классом полигетероариленов, в синтезах которых широко используется ПФК, являются полибензазолы. Как известно, основными представителями этого класса полигетероариленов являются полибензимидазолы, полибензоксазолы и полибензтиазолы, отвечающие общей формуле:

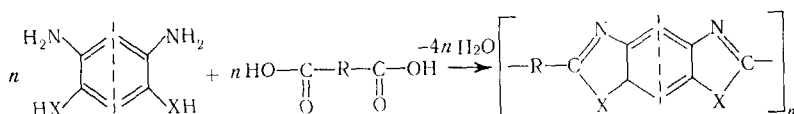


где $X = \text{NH}-$, $-\text{O}-$ и $-\text{S}-$.

Эти полимеры были получены в результате гомоконденсации соединений общей формулы:

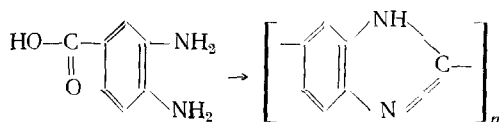


или поликонденсации тетрафункциональных нуклеофилов с дикарбоновыми кислотами или их производными:



Наиболее детальному изучению среди полибензазолов подверглись полибензимидазолы; это, вероятно, объясняется тем, что большинство из них даже при высокой степени циклизации растворяется в сильных кислотных и некоторых амидных растворителях, а потому проведение процесса в одну стадию в ПФК не препятствует получению перерабатываемых полимеров.

Ивакура с сотр.^{171, 172} синтезировали в ПФК ароматические полибензимидазолы гомоконденсацией 3,4-диаминобензойной кислоты, ее гидрохлорида, сульфата, фосфата и калиевой соли при 160° в течение 1—5 часов.



Кроме 3,4-диаминобензойной кислоты, в качестве исходных соединений были использованы 3,4-диамино-3'-карбоксихидроксибензил, 3,4-диамино-4'-карбоксихидроксибензил и 2,3-диамино-6-карбоксихидроксибензил.¹⁷¹

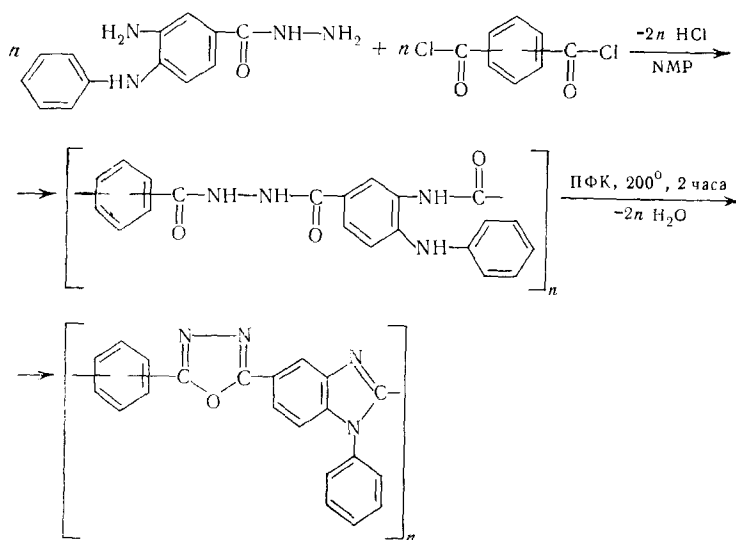
Те же авторы^{173—177} синтезировали полибензимидазолы на основе тетрагидрохлорида 3,3'-диаминобензидина и изофталевой, терефталевой, фумаровой и некоторых насыщенных дикарбоновых кислот алифатического и алициклического ряда. В реакцию вводили как сами кислоты, так и их хлорангидриды, нитрилы, гидразиды и эфиры.

Котон с сотр.¹⁷⁸ использовали в качестве кислотных компонентов 4,4'-дифенилоксиддикарбоновую и 4,4'-дифенилсульфондикарбоновую кислоты.

Почти во всех случаях были получены высокомолекулярные полимеры ($\eta_{\text{дго}} = 0,8 \div 2,6$), причем синтезы ароматических полибензимидазолов проводили в довольно жестких условиях.

В настоящее время в литературе очень мало данных об использовании ПФК в синтезах поли-(N-арил)-бензимидазолов — полимеров, отличающихся повышенной растворимостью и устойчивостью к термоокислительной деструкции по сравнению с незамещенными полибензимидазолами¹⁷⁹. Отметим работу Кальбертсона с сотр.¹⁸⁰, в которой полиамидогидразиды — продукты низкотемпературной поликонденсации гидразидов 3-амино-4-анилинобензойной кислоты с дихлорангидридами изофталевой:

и терефталевой кислот в среде N-метилпирролидона подвергались циклодегидратации в ПФК:

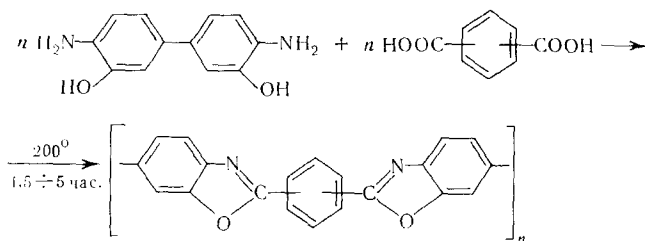


Полученные таким образом поли-[2-(*m, p*-фенилен)-5-(1,3,4-оксадиазолил)-1-фенилбензимидазолы начинали разлагаться как в азоте, так и на воздухе только выше 440°.

Значительное внимание уделено синтезу в ПФК полибензоксазолов и полибензтриазолов.

Ароматические полибензоксазолы были получены гомоконденсацией при 160—200° изомерных оксиаминобензойных кислот: 4-амино-3-оксибензойной и 3-амино-4-оксибензойной или их гидрохлоридов¹⁷²; полимеры обладали $\eta_{\text{лог}} = 0,7 \div 2,2$.

Ароматические полибензоксазолы несколько иного строения были получены при взаимодействии *бис*-(*o*-аминофенолов) или их гидрохлоридов с ароматическими дикарбоновыми кислотами¹⁸¹; в качестве *бис*-(*o*-аминофенола) чаще всего используется 3,3'-диоксибензидин:



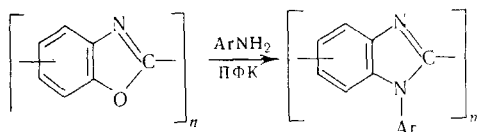
Ароматические полибензоксазолы получают в весьма жестких условиях; при проведении реакции в условиях 200° и продолжительностью 1,5—5 час. их молекулярные веса достигают высоких значений ($\eta_{\text{лог}} = 1,36 \div 2,1$).

Взаимодействие *бис*-(*o*-аминофенолов) с алифатическими дикарбоновыми кислотами протекает, как и при синтезе полибензимидазолов¹⁷⁶ в более мягких условиях — при 100—120°.¹⁸¹

Исследование термостойкости полибензоксазолов показало, что ароматические полимеры разлагаются на воздухе около 450°, а содержащие алифатические звенья — около 300°.

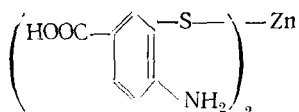
Синтезированы также полибензоксазолы на основе алициклических дикарбоновых кислот¹⁷⁷.

Хотя бензоксазольный цикл обладает более высокой термо- и хемостойкостью по сравнению с 1,3,4-оксадиазольным, однако под действием ароматических первичных аминов в ПФК полибензоксазолы переходят в соответствующие поли-(N-арил)-бензимидазолы¹⁸²:



Аналогично полибензимидазолам и полибензоксазолам полибензтриазолы могут быть синтезированы в ПФК как томоконденсацией соединений, содержащих нуклеофильные и карбоксильные группы, так и взаимодействием полифункциональных нуклеофилов с дикарбоновыми кислотами или их производными.

Ивакура с сотр.¹⁷² использовали для синтеза ароматических полибензтриазолов реакцию томоконденсации 4-амино-3-меркаптобензойной кислоты в виде гидрохлорида, а также тиофенолята цинка:



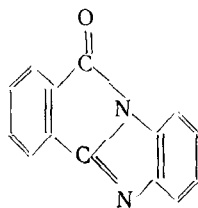
При температуре реакции 160—200° и продолжительности 4 часа были получены полимеры, обладающие высокими молекулярными весами ($\eta_{\text{лог}} = 0,43 \div 2,03$). Последующие исследования¹⁸³ показали, что в качестве исходных соединений можно использовать 3-меркапто-4-аминобензойную и 3-амино-4-меркаптобензойную кислоты; 3-амино-4-меркаптобензамид и 2,2-диметилбензотриазолил-5-карбоксамид. Поликонденсацию проводили при 250° в течение 3 часов; полученные при этом полимеры по величине молекулярного веса ($\eta_{\text{лог}} = 0,91 \div 1,33$) намного превосходили аналогичные полимеры, полученные в расплаве, в растворе *m*-крезола и в диметилацетамиде.

Синтезы полибензтриазолов в ПФК на основе дигидрохлорида 3,3'-димеркаптобензидина в случае изофталевой и терефталевой кислот проводили при 200° в течение 5—10 часов, а в случае себациновой кислоты — при 120° в течение 2 часов¹⁸¹. Полимеры обладали довольно высоким молекулярным весом ($\eta_{\text{лог}} = 0,31 \div 1,02$).

Хергенрозер с сотр.¹⁸⁴ использовали для синтеза полибензтриазолов дигидрохлорид 3,3'-димеркаптобензидина и следующие кислотные компоненты: изофталевую кислоту, диамид изофталевой кислоты, 4,4'-дифенилоксиддикарбоновую кислоту и диметилловый эфир 4,4'-дикарбоксибензофенона. При этом им удалось получить еще более высокомолекулярные продукты ($\eta_{\text{лог}} = 0,36 \div 1,51$).

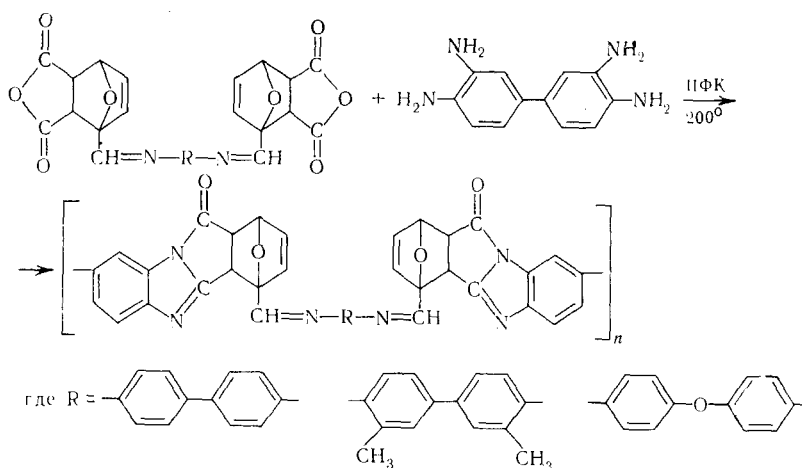
Еще одним классом полибензотриазолов, синтез которых был осуществлен в ПФК, являются полибензоилбензимидазолы, содержащие в ка-

честве характерного структурного фрагмента конденсированную систему —1,2-бензоилбензимидазол:



Полибензоилбензимидазолы привлекают в последнее время особенно пристальное внимание исследователей в связи с поисками новых типов так называемых «лестничных» и «блок-лестничных» полимеров, которые, в соответствии с теоретическими выкладками Тесслера¹⁸⁵, должны обладать более высокой тепло- и термостойкостью по сравнению с обычными полигетероариленами.

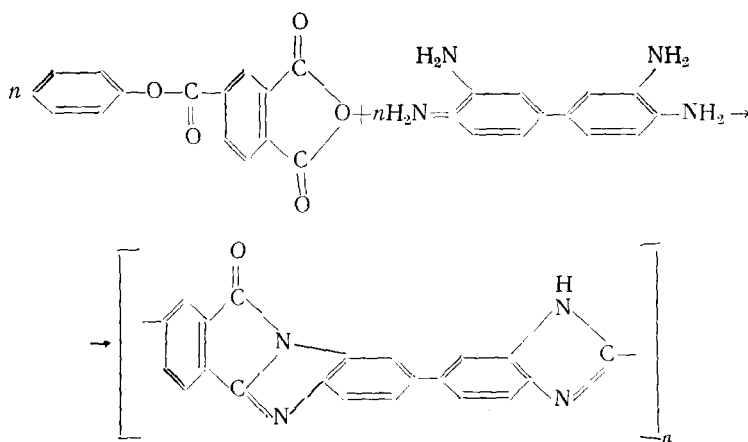
Полибензоилбензимидазолы синтезировали Марвел и Дауенс¹⁸⁶ в ПФК из пиромеллитового диангирида и тетрагидрохлоридов 1,2,4,5-тетрааминобензола; 3,3'-диаминобензидина и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира. Реакции полициклизации проводили при 200—220°; в результате были получены полибензоилбензимидазолы, с $\eta_{\text{лог}} = 1,91 \div 1,8$. Берлин с сотр.¹⁸⁷ получили полибензоилбензимидазолы при взаимодействии в ПФК диангиридов тетракарбоновых кислот, являющихся бис-аддуктами диенового синтеза производных фурана и малеинового ангидрида, с 3,3'-диаминобензидином при 200° в течение 8 часов:



Полимеры были стабильны на воздухе до 350—450°, растворялись в ПФК и H₂SO₄; приведенная вязкость их 1%-ных растворов в конц. H₂SO₄ не превышала 0,25.

Колбертсон и Мэрфи¹⁸⁸, проводя взаимодействие ангидрида 4-фенилтримеллитата с тетрагидрохлоридом 3,3'-диаминобензидина в ПФК при 200—210° в течение двух часов, получили ароматический полимер, содер-

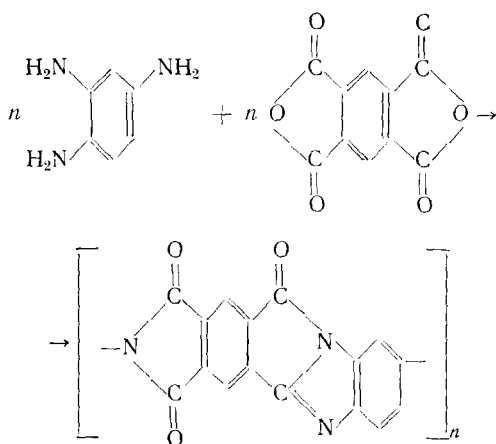
жащий чередующиеся бензимидазольные и бензоиленбензимидазольные циклы и растворимый только в конц. H_2SO_4 ($\eta_{лог} = 0,22$):



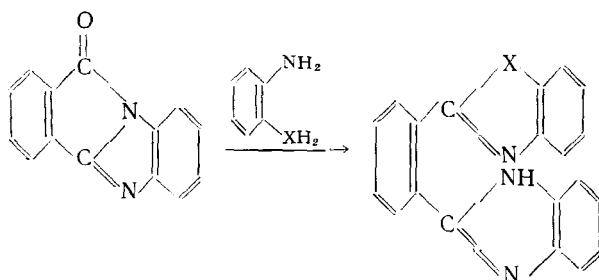
Полимер обладал высокой термостойкостью — интенсивное разложение в азоте и на воздухе начиналось при 550° ; в азоте полимер сохранял 70 вес. % при 1000° .

Полимер аналогичного строения, но более высокого молекулярного веса ($\eta_{лог} = 0,513$) был получен при взаимодействии тримеллитового ангидрида с 3,3'-диаминобензидином¹⁸⁹.

Кроме того, при взаимодействии 1,2,4-триаминобензола с пиромеллитовым диангидридом был получен поли-(имидобензоиленбензимидазол) с $\eta_{лог} = 0,63$ ¹⁸⁹.



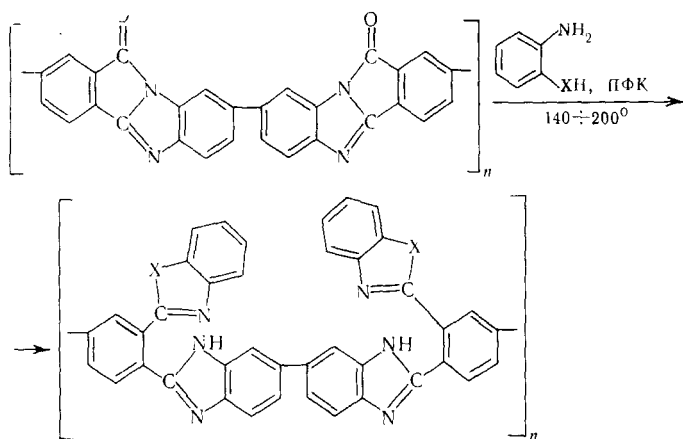
Все полимеры, содержащие бензоиленбензимидазольные циклы и полученные в ПФК, обладают очень низкой растворимостью. Это может быть следствием как природы самих макромолекул, так и наличия «сшивок» между макромолекулами. Образование «сшитых» структур может иметь место в результате реакции взаимодействия 1,2-бензоиленбензимидазола с ароматическими нуклеофилами в ПФК, аналогичны реакции этих соединений в нитробензоле¹⁹⁰:



где $X = \text{—NH—}, \text{—O—}, \text{—S—}$.

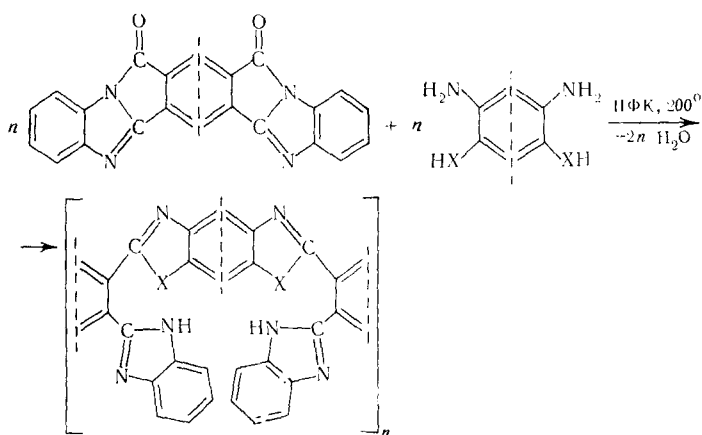
В соответствии с этой реакцией можно ожидать, что концевые *o*-фенилендиаминные группы этих макромолекул могут реагировать с бензоиленбензимидазольными циклами, находящимися в середине других макромолекул, образуя «разветвление» бибензимидазольного типа, приводящее впоследствии к «сшивке». Эта реакция взаимодействия бензоиленбензимидазольного цикла была использована для получения различных полибензазолов, содержащих бензазольные подвески.

Так, при обработке полибензоиленбензимидазолов *o*-фенилендиамином, *o*-аминофенолом и *o*-аминотиофенолом в ПФК при $140\text{—}200^\circ$ были получены полибензимидазолы, содержащие в *o*-положениях к бензимидазольным циклам основных цепей макромолекул бензимидазольные, бензоксазольные и бензтиазольные подвески^{191, 192}:



где $X = \text{—O—}, \text{—S—}, \text{—NH—}$.

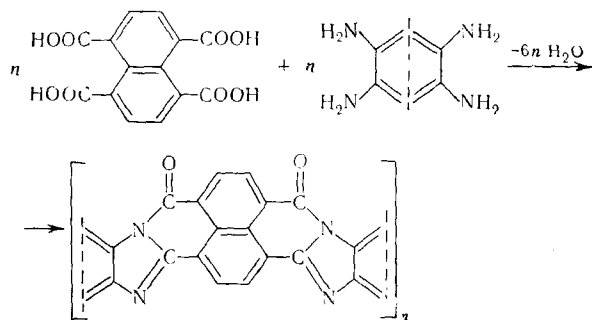
При распространении этой реакции на бис-бензоиленбензимидазолы, являющиеся продуктами взаимодействия ароматических тетракарбоновых кислот или их диангидридов с *o*-фенилендиамином, были получены различные полибензазолы, содержащие бензимидазольные подвески^{193, 194}.



Подобные полимеры сочетают высокую термостабильность с хорошей растворимостью в полярных растворителях.

ПФК была успешно использована в синтезах полимеров, содержащих пяти- и шестичленные конденсированные гетероциклы, типичными представителями этих полимеров являются полинафтоиленбензимидазолы — продукты взаимодействия 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты или ее производных с бис-(*o*-фенилендиаминами).

Ван Дойзен с сотр.^{195, 196} проводили взаимодействие 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты с тетрагидрохлоридом 1,2,4,5-тетрааминобензола и 3,3'-диаминобензидином в ПФК при 180—190° в течение 20—24 часов:



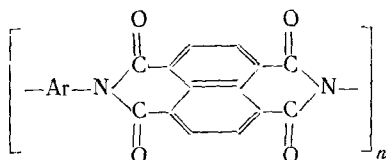
В первом случае был получен полностью «лестничным» полимер, а во втором — полимер, содержащий «лестничные» блоки из восьми конденсированных циклов. Полимеры растворялись в ПФК и H₂SO₄ и обладали высокими вязкостными характеристиками ($\eta_{\text{хар}} = 0,9—1,5 \text{ дл/г}$).

Полимеры аналогичного строения синтезировали Берлин с сотр.^{197, 198} из диангирида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты и 3,3'-диаминобензидина.

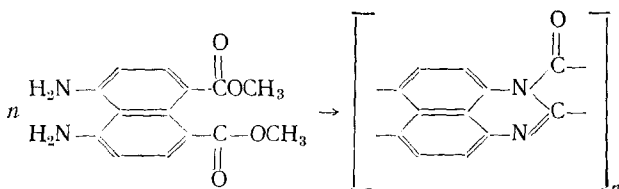
Этими же авторами были получены полинафтоиленбензимидазолы на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида^{199, 200}.

При замене диангирида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты на диангидрид 3,4,9,10-перилентetraкарбоновой кислоты полимеры имели сравнительно низкий молекулярный вес, но обладали высокой термостабильностью^{200, 201}.

При введении в данные реакции вместо бис-(*o*-фенилендиаминов) ароматических диаминов (бензидина и др.) были получены полимеры, содержащие шестичленные имидные циклы^{198, 200}.

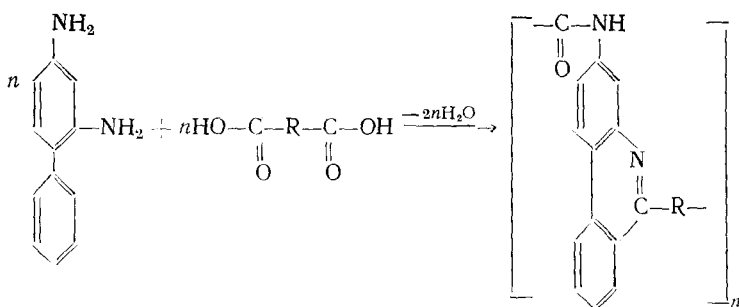


Как показали Ван Дойзен с сопр.²⁰² при гомополиконденсации 4,5-диаминонафталин-1, 8-диметилкарбоксилата и ангидрида 4,5-диамино-1,8-нафталиндикарбоновой кислоты в ПФК при 100—250° образуется полимер «лестничного» строения — поли-(перимидин-6,7 : 1,2-тетраил-1-карбонил):

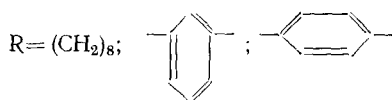


Полимеры этого типа отличаются высокой термостойкостью: они устойчивы на воздухе до 450°, а в аргоне — до 600°.

Ряд работ посвящен получению в ПФК других полигетероариленов, включающих шестичленные азотсодержащие гетероциклы. Так, Колесников с сопр.²⁰³ синтезировали полифенантридиниламиды из 2,4-диаминодифенила и алифатических и ароматических дикарбоновых кислот:



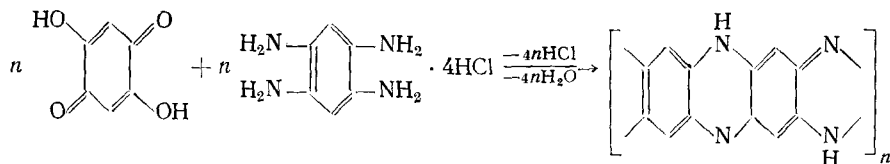
где



Стилл с сопр.²⁰⁴⁻²⁰⁷ использовали ПФК в качестве реакционной среды при синтезе «лестничных» полихиноксалинов.

Так, при поликонденсации 2,5-диокси-*p*-бензохинона с тетрагидрохлоридом 1,2,4,5-тетрааминбензола в ПФК при 150° в течение 6—12 час.

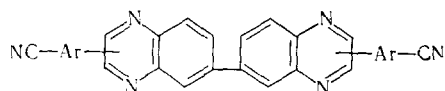
был получен гидроароматический «лестничный» полихиноксалин, растворимый в гексаметилфосфорамиде и обладающий $\eta_{\text{лог}} = 1,4$ ^{204, 206, 207}:



При повышенной температуре полимер подвергался дегидрированию и приобретал стабильную, полностью ароматическую структуру.

В качестве других исходных соединений были использованы 1,2,6,7-тетракетопирен и 1,2,5,6-тетракетоантрацен ^{205, 207}, а также 2,3,6,7-тетраминодибензо-*p*-диоксин и 3,3'-диаминобензидин ²⁰⁷.

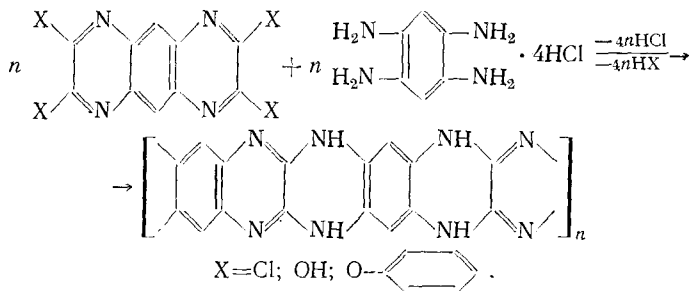
Сополимеры, содержащие в основной цепи хиноксалиновые и бензимидазольные циклы, были получены при взаимодействии феноксикарбонилфенилглиокселей с *бис*-(*o*-фенилендиаминами) ²⁰⁸. Эти же полимеры образуются и при взаимодействии *бис*-цианоарилхиноксалинов общей формулы:



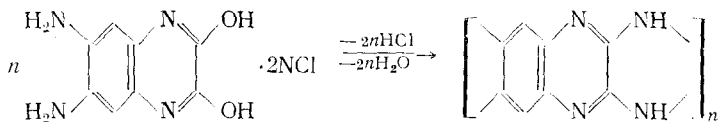
с тетрагидрохлоридом 3,3'-диаминобензидина в ПФК.

Марвел с сопр. ^{112, 209-211} использовали для получения хиноксалин-содержащих полимеров реакции конденсации тетразамещенных производных хиноксалина с *бис*-(*o*-фенилендиаминами), *бис*-(*o*-аминофенолами) и *бис*-(*o*-аминотиофенолами).

Так, при взаимодействии производных тетразаантрацена с тетрагидрохлоридом 1,2,4,5-тетрааминобензола в ПФК при 250° в течение 24 часов были получены «лестничные» полимеры, содержащие хиноксалиновые и диазиновые циклы ²⁰⁹:

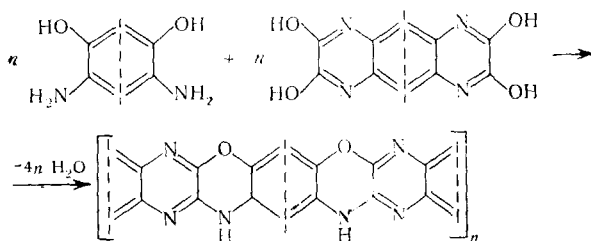


Полимер аналогичного строения был получен при гомополиконденсации диаминодиоксисоединения, содержащего хиноксалиновый цикл ²⁰⁹:



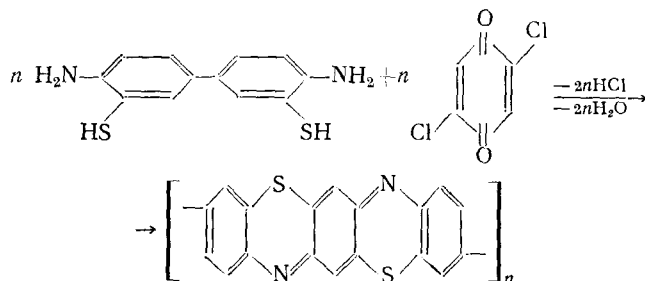
При взаимодействии диоксидиаминов — 2,5-диамино-1,4-диоксибензола и 3,3'-диоксибензидина — с тетразамещенными хиноксалинами — 2,3,7,8-тетраокси-1,4,6,9-тетразаантраценом, 2,2',3,3'-тетраокси-6,6'-*бис*-хиноксалином и 2,2',3,3'-тетраокси-6,6'-дихиноксалиловым эфиром —

в ПФК при 230—250° в течение 24 часов были получены полимеры, содержащие хиноксалиновые и оксазиновые циклы и частично растворимые в концентрированной серной кислоте и метансульфокислоте ^{210, 211}:

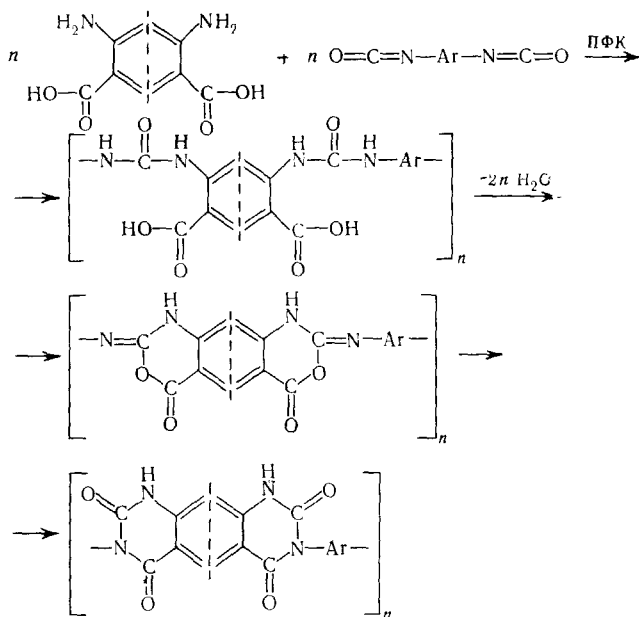


В качестве хиноксалиновой составляющей были использованы и тетрахлорзамещенные хиноксалины ²¹¹.

Аналогично политрифенодитиазин был получен при взаимодействии 3,3'-димеркаптобензидина с 2,5-дихлор-*p*-бензохиноном в ПФК ²¹²:

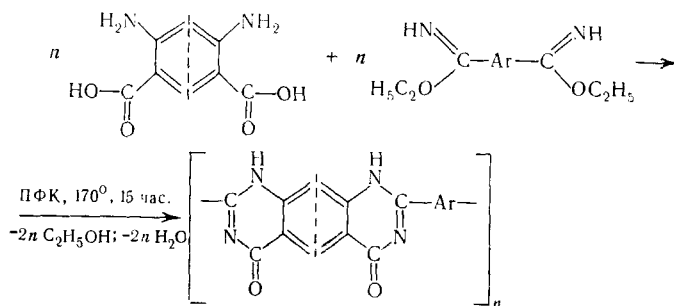


Ряд циклоцепных полимеров, обладающих комплексом ценных свойств, был синтезирован на основе некоторых диаминодикарбоновых кислот. В частности, детальному изучению подверглись продукты взаимодействия в ПФК бис-(антралиловых кислот) с диизоцианатами — так называемые полихиназолиндионы ^{141, 142, 213, 214}.



Наиболее широко используемой *бис*-(антраниловой кислотой) является 3,3'-дикарбоксибензидин. Наряду с этим соединением используются изоцианат, 3,3'-диметил-4,4'-дифенилендиизоцианат, 3,3'-диметокси-4,4'-фенилметан и т. д. В качестве диизоцианатов были использованы *p*-фенилендиизоцианат, *p*, *p'*-дифенилметандиизоцианат, 1,5-нафтилендиизоцианат, 3,3'-диметил-4,4'-дифенилендиизоцианат, 3,3'-диметокси-4,4'-дифенилендиизоцианат, 2,4-толуилендиизоцианат и т. д.

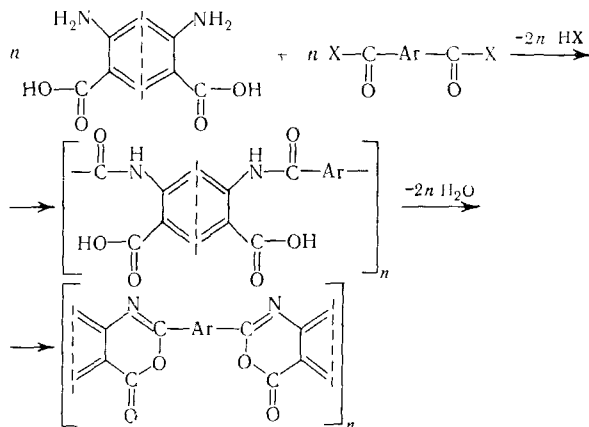
При взаимодействии *бис*-(антраниловых кислот) с *бис*-иминоэфирами Еда с сотр. синтезировали полихиназолены²¹⁵:



Полихиназолены обладали сравнительно невысоким молекулярным весом — характеристические вязкости 0,5%-ных растворов этих полимеров в H_2SO_4 не превышали 0,15.

Значительно более высокомолекулярные продукты были получены при взаимодействии *бис*-(антраниловых кислот) с ароматическими дикарбоновыми кислотами и их производными^{216–220}.

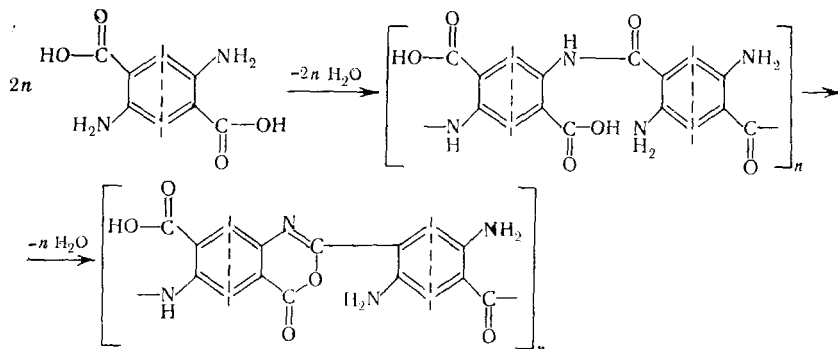
При этом на первой стадии получают поли-(*o*-карбокси)-амиды, которые при дальнейшем повышении температуры циклизуются в соответствующие полибензоксазины:



где $\text{X} = -\text{COOH}$, $-\text{COCl}$, $-\text{COBr}$, CONH_2 , $-\text{CN}$, $-\text{COOCH}_3$.

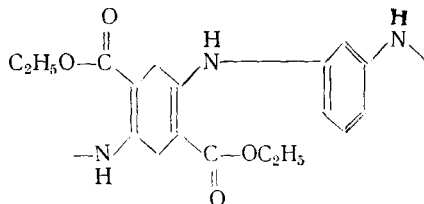
Полибензоксазины, как и полихиназолинидоны, обладают очень низкой растворимостью — они растворимы лишь в H_2SO_4 и HNO_3 ; поэтому переработку их в изделия целесообразно проводить на стадии поли-(*o*-карбокси)амидов, растворимых в органических растворителях. Температура начала разложения полностью ароматических полимеров достигает 550° .

Полимеры, содержащие бензоксазиновые фрагменты, были получены при гомополиконденсации *бис*-антралиновых кислот (2,5-диаминотерфталевой, 3,3'-бензидиндикарбоновой и других) в ПФК^{221, 222}.

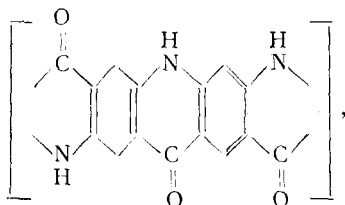


Эти полимеры обладали несколько меньшей термостабильностью по сравнению с полихинолиндинами и полибензоксазинонами: они оказались устойчивыми в инертной атмосфере до 450° и начинали разлагаться в условиях термоокислительной деструкции при 350°.

Кимура²²³ разработал синтез полихинолонов — нового класса полигетероариленов. При взаимодействии в ПФК диэтилсукциносукцината с ароматическими диаминами (*m*-фенилендиамин, 4,4'-диаминодифенилоксидом) были получены полиамины типа:

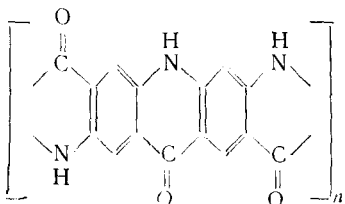


Циклизация этих полиаминов в ПФК (инертная атмосфера) приводит к неплавким до 400° нерастворимым полидигидрохинолонам



обладающим «лестничной» структурой.

Эти же полиамины можно окислить хлоранисом в диметилформамиде до ароматических полиаминов, при циклизации которых в ПФК и получаются неплавкие и нерастворимые полихинолоны:



V. О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ЦИКЛИЗАЦИИ В ПОЛИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

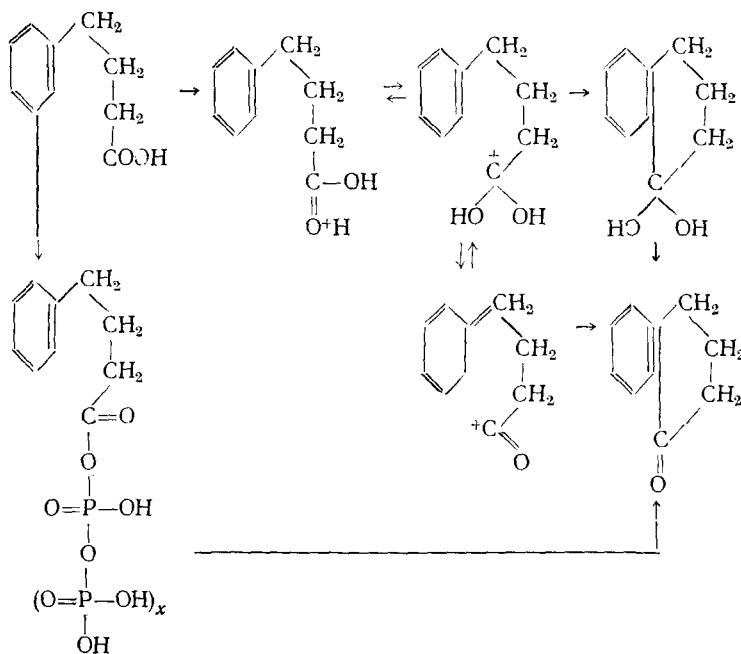
Сложный состав ПФК чрезвычайно затрудняет изучение механизма протекающих в ней реакций, в связи с чем в этой области сделано очень мало.

Высокая вязкость ПФК, препятствующая выделению промежуточных соединений путем кристаллизации, и невозможность использования криоскопических методов, создали очень большие трудности для проведения необходимых кинетических измерений, и поэтому в интерпретации механизмов сохраняется значительный элемент догадки.

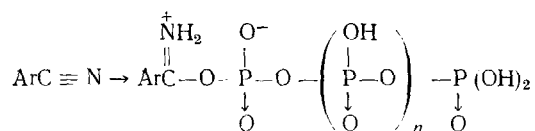
Из реакций, протекающих в ПФК, наиболее подробно изучены циклизация замещенных ароматических кислот, превращение γ -лактонов в циклопентаноны и перегруппировки Бекмана и Лоссеня.

В литературе высказывается соображение, что ПФК действует одновременно как протонная кислота, кислота Льюиса и как фосфорилирующее средство²²⁴.

Так, при циклизации γ -фенилмасляной кислоты на начальной стадии предполагается протонизация или образование смешанного ангидрида, как это показано ниже:



В случае превращения γ -лактонов в циклопентаноны предполагается промежуточное образование кетокарбониевого иона²²⁵. При циклизации нитрилов, а также при превращении γ -лактонов в циклопентаноны, может иметь место образование фосфорных эфиров, причем в первом случае ему, вероятно, предшествует присоединение элементов ПФК по тройной связи⁵:

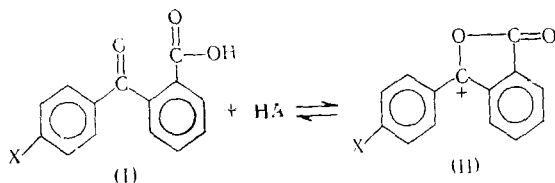


Наличие промежуточного иона карбония было подтверждено лишь косвенным путем ²²⁶.

Поскольку большинство последних сообщений об использовании ПФК связаны с циклодегидратацией или более специфическим внутримолекулярным ацилированием, кинетическое изучение этого типа реакций представляет наибольший практический и теоретический интерес. Выяснению механизма этих реакций предшествовало детальное изучение кислотных свойств самой ПФК, как системы $P_2O_5-H_2O$.

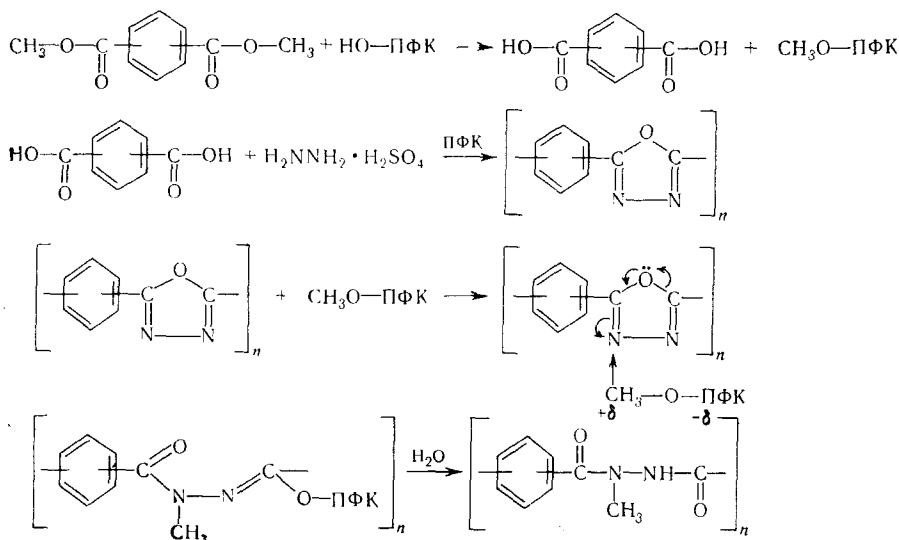
В ранней работе Доунинга и Пирсона ²⁹ показано, что кислотность системы $P_2O_5-H_2O$ (от 65 до 85,7 вес. % P_2O_5 при 25—27°) монотонно возрастает с увеличением содержания P_2O_5 . Данные, полученные Гельштейном, Айрапетовой, Щегловой и Темкиным ²²⁷ при изучении кислотных свойств системы $P_2O_5-H_2O$ от 2,7 до 83,5 вес. % P_2O_5 при 25° с 2,4-дихлор-6-нитроанилином и 2-бром-4,6-динитроанилином в качестве индикатора, также подтверждают отсутствие максимума кислотности системы $P_2O_5-H_2O$ в области ПФК.

В связи с этим заслуживает внимания тот факт, что при использовании ПФК в качестве катализатора ряда реакций ее каталитическая активность проходит через максимум. Например, скорость реакции гетеролитического разложения муравьиной кислоты, максимальна при 80 вес. % P_2O_5 ²²⁸. Об этом также сообщается в работе Доунинга и Пирсона ²²⁹, в которой было установлено, что скорость внутримолекулярного ацилирования *o*-бензоилбензойных кислот [*o*-бензоил-, *o*-(*p*-хлорбензоил)- и *o*-(*p*-толил)бензойных кислот] проходит через максимум в области составов, отвечающих содержанию 78—83 вес. % P_2O_5 . Авторы затруднялись дать объяснение этому факту, поскольку они полагали, что механизм циклизации *o*-бензоилбензойных кислот в ПФК, в общем, аналогичен механизму, предложенному Ньюманом ²³⁰ для серной кислоты, т. е. реакция протекает через промежуточный циклический ион карбония (II):



Таким образом, для указанных реакций отсутствует соответствие между кислотностью среды и их скоростью. Это проявляется также и в том, что для некоторых гетеролитических реакций, заданное значение скорости наблюдается в ПФК при гораздо меньшей кислотности, чем, например, в серной кислоте. Так, константы скорости $HCOOH=CO+H_2O$ при 50° в ПФК с содержанием 80,5 вес. % P_2O_5 и в 90%-ной серной кислоте практически совпадают ($2,4 \cdot 10^{-3}$ сек.⁻¹ и $2,7 \cdot 10^{-3}$ сек.⁻¹ соответственно). Между тем, для ПФК указанного состава кислотность $H_0 = -5,80$ (25°), а для 90% H_2SO_4 $H_0 = -8,44$ (20°) ²²⁸. Аналогичные соотношения наблюдаются для бекмановской перегруппировки оксимов ацетофенона ²³¹, а также при внутримолекулярной циклизации ²²⁹. Указанные факты, по мнению ряда исследователей, могут быть объяснены при отказе от представления о чисто протонных механизмах обсуждаемых реакций в ПФК и принятии механизма, включающего кислотное фосфорилирование. По-видимому, ПФК отдает субстрату не H^+ , а ион $(H_2PO_3)^+$ с образованием соответствующего аниона, например, $H_4P_2O_7 = [H_2PO_3]^+ + H_2PO_4^-$.

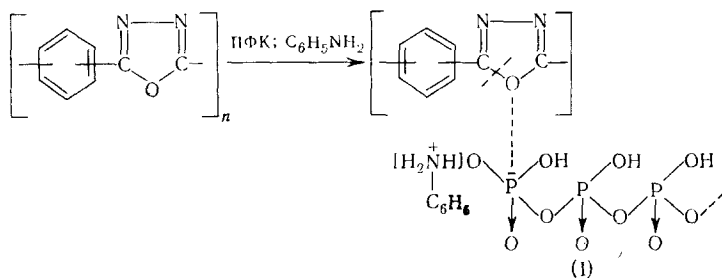
По-видимому, механизм образования поли-1,3,4-оксадиазолов из дикарбоновых кислот и производных гидразита аналогичен. Однако, в присутствии алкилирующих агентов 1,3,4-оксадиазольный цикл раскрывается. Так, при использовании в качестве исходных соединений диметилвых и диэтиловых эфиров изофталевой и терефталевой кислот, были получены поли-(N-алкил)-гидразиды¹⁴⁷. Вероятно, эта реакция протекает по следующей схеме:



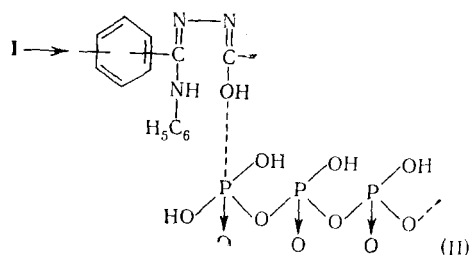
В пользу этого механизма говорит и то, что при взаимодействии полученного отдельно поли-1,3,4-оксадиазола с алкилирующими агентами в ПФК происходит раскрытие оксадиазольного цикла с последующим N-алкилированием и образованием поли-(N-алкил)гидразида.

Замещение одного из гетероатомов в гетероцикле на другой также происходит с раскрытием оксадиазольного цикла.

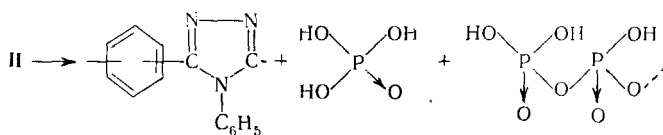
Механизм реакции замещения был рассмотрен на примере синтеза поли-(4-фенил)-1,2,4-триазолов¹⁶¹. Согласно предложенному механизму, молекула соли ПФК и анилина присоединяется к атому кислорода оксадиазольного цикла, образуя нестойкий промежуточный комплекс (I), в котором связь —C—O— в цикле ослаблена:



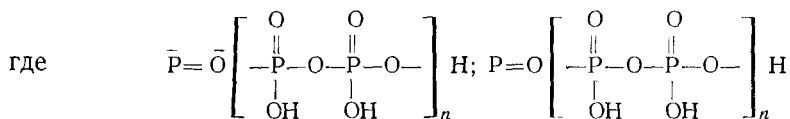
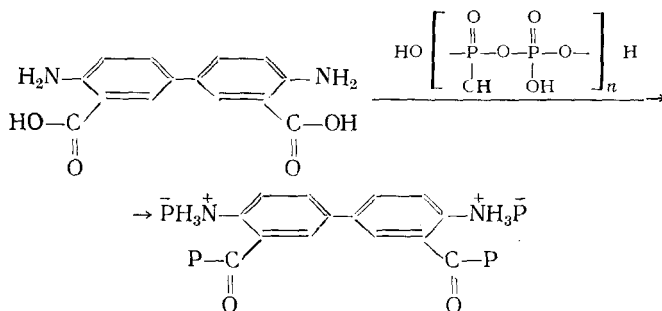
Под действием высокой температуры комплекс (I) диссоциирует с выделением свободного анилина, атакующего ослабленную связь —C—O—. При этом цикл раскрывается и остаток анилина присоединяется к атому углерода в положении 5, а протон — к атому кислорода (соединение II):



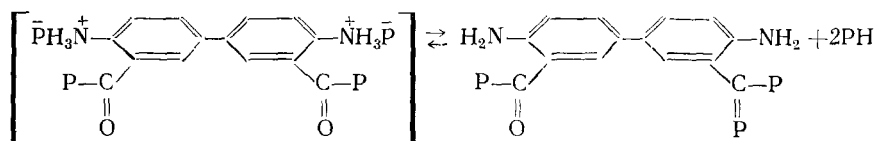
Затем молекула ПФК отщепляется вместе с гидроксильной группой, а подвижный водород при азоте, действуя на связь —О—Р—, способствует отщеплению от ПФК молекулы ортофосфорной кислоты; при этом цикл замыкается и образуется политриазол:



Несколько подробнее рассмотрен механизм реакции гомоконденсации и соконденсации бис-(антралиновых кислот) в ПФК,^{234, 235} протекающей через образование фосфорилированного промежуточного продукта:



При повышении температуры происходит диссоциация фосфорилированного продукта:



Образовавшиеся таким образом продукты содержат свободные аминогруппы и группы смешанного ангидрида, что облегчает протекание

реакций амидирования и определяет возможность как гомоконденсации бис-(антраниловых) кислот, так и их сополиконденсации с дикарбоновыми кислотами.

* * *

Реакции циклизации и полициклизации в ПФК являются сравнительно новой и быстро развивающейся областью, которая, несомненно, в ближайшее время обогатит органическую химию новыми ценными экспериментальными и теоретическими данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. C. Kennard, *Org. Chem. Bull.*, Eastman Kodak Co, **29**, 1 (1957).
2. V. Kvita, J. Kejha, *Listy*, **43**, 164 (1959).
3. F. D. Popp, W. E. McEwen, *Chem. Rev.*, **53**, 321 (1958).
4. F. D. Popp, W. E. McEwen, *Trans. Kans. Acad. Sci.*, **63**, 169 (1960).
5. F. Uhlig, *Angew. Chem.*, **66**, 435 (1954).
6. F. Uhlig, H. R. Snyder, *Adv. in organic chem. Methods and Results*, vol. 1, Intersc. Publ. Inc., N. Y., 1960.
7. J. P. Marthe, S. Munavalli, *Bull. soc. chim. France*, **1963**, 2679.
8. S. Baba, K. Kusuda, *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1560 (1957).
9. A. Koebner, R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 1994.
10. R. Scholl, K. Meyer, *Ber.*, **65**, 902 (1932).
11. R. T. Arnold, P. N. Craig, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2791 (1948).
12. W. E. Bachmann, W. J. Horton, *Там же*, **69**, 58 (1947).
13. A. J. Birch, R. Jager, R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, **1945**, 582.
14. P. Pfeiffer, H. Epler, *Ann.*, **545**, 263 (1940).
15. V. E. Thilo, R. Sauer, *J. prakt. Chem.*, **4**, 324 (1957).
16. R. N. Bell, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1464 (1948).
17. A. L. Huhti, P. A. Gartaganis, *Canad. J. Chem.*, **34**, 785 (1956).
18. J. Beukenkamp, W. Riemann, S. Lindenbaum, *Ann. Chem.*, **26**, 505 (1954).
19. J. P. Ebel, N. Busch, *C. r.*, **242**, 647 (1956).
20. S. Lindenbaum, T. V. Peters, W. Riemann, *Ann. chim. acta*, **11**, 530 (1954).
21. M. M. Crutchfield, C. F. Callis, R. R. Grani, G. C. Roth, *Inorg. Chem.*, **1**, 813 (1962).
22. J. R. van Wazer, C. F. Callis, J. N. Shoolery, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 4945 (1955).
23. R. F. Jameson, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 752.
24. E. Thilo, *Japan Analyt.*, **11**, 1085 (1962).
25. E. Thilo, *Przemysl. Chem.*, **41**, 625 (1962).
26. J. R. Parks, J. R. van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4890 (1957).
27. J. R. van Wazer, *Phosphorus and its compounds*, Part I, Intersc. Publ. Inc., N. Y., 1958.
28. D. E. Pearson, R. M. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1715 (1961).
29. R. G. Downing, D. E. Pearson, *Там же*, **83**, 1718 (1961).
30. O. T. Quimby, *Chem. Rev.*, **40**, 141 (1947).
31. W. Treadwell, F. L. Wylier, *Helv. chim. acta*, **21**, 1450 (1938).
32. Y. M. Kolthoff, W. Bosch, *Rec. trav. chim. Pays-Ras*, **47**, 826 (1928).
33. H. S. Harned, B. V. Owen, *Chem. Rev.*, **25**, 31 (1939).
34. Дж. Ван Везер, *Фосфор и его соединения*, ИЛ, М., т. I, 1961.
35. W. L. Mosby, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2564 (1952); *J. Org. Chem.*, **18**, 485 (1953).
36. H. Brockmann, H. Muxfeldt, *Chem. Ber.*, **89**, 1397 (1956).
37. J. Koo, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 723, 1889, 1891 (1953).
38. J. Koo, *Chem. a. Ind.*, **1955**, 445.
39. J. Koo, J. L. Hartwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1625 (1953).
40. H. Schmid, M. Burger, *Helv. chim. acta*, **35**, 928 (1952).
41. R. Aneda, S. K. Mukerjee, T. R. Seshadri, *Tetrahedron*, **3**, 230 (1958).
42. R. G. Cooke, H. F. Haynes, *Austr. J. Chem.*, **11**, 225 (1958).
43. M. K. Bhattacharjee, R. B. Mitra, B. D. Tilak, M. R. Venkiteswaren, *Tetrahedron*, **10**, 225 (1960).
44. G. V. Bhide, N. L. Tikotkar, B. D. Tilak, *Tetrahedron*, **10**, 223 (1960).
45. J. H. Burkhalter, H. Watanaba, *Chem. Eng. News*, **1962**, 40.
46. G. Nowlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5754 (1950).
47. R. Lutz, E. C. Johnson, I. Wood, *Там же*, **60**, 716 (1938).
48. W. Davies, S. Middleton, *Chem. a. Ind.*, **1957**, 599.
49. S. Dev, *Там же*, **1954**, 1071.
50. S. Trippett, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 419.

51. D. S. Tarbell, R. M. Carman, D. D. Carman и др., J. Am. Chem. Soc., **83**, 3096 (1961).
52. C. D. Hurd, S. Hayao, Там же, **76**, 5065 (1954).
53. J. L. Laudon, R. K. Razdan, J. Chem. Soc., **1954**, 4299.
54. K. Fries, W. Klostermann, Ber., **39**, 871 (1906).
55. O. Dann, G. Illing, Ann., **605**, 146, 158 (1957).
56. O. Dann, W. D. Arndt, Там же, **587**, 38 (1954).
57. A. A. Goldberg, A. H. Wragg, J. Chem. Soc., **1958**, 4227.
58. K. Nakazawa, S. Mastuura, J. pharm. Soc. Japan, **74**, 69 (1954).
59. C. L. Arcus, B. S. Prydal, J. Chem. Soc., **1957**, 1091.
60. A. В. Дьяченко, В. Б. Коршак, Е. С. Кронгауз, Высокомолекул. соед., **9A**, 2231 (1967).
61. J. R. Holsten, M. R. Liliquist, J. Polymer Sci., **A3**, 3905 (1965).
62. H. M. Kissman, D. W. Farnsworth, B. Witkop, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3948 (1952).
63. H. В. McPhillamy, R. L. Eriemian, R. A. Lucas, M. E. Kuchne, **80**, 2172 (1958).
64. H. M. Rydon, N. Smith, D. Williams, J. Chem. Soc., **1957**, 1900.
65. B. Witkop, J. B. Patrick, H. M. Kissman, Ber., **85**, 949 (1952).
66. H. N. Rydon, J. C. Tweddle, J. Chem. Soc., **1955**, 3499.
67. S. Sugawara, M. Terashima, Y. Kanoaka, Pharm. Bull. (Tokyo), **4**, 16 (1956); C., **1957**, 7932.
68. S. M. Parmerter, A. G. Cook, W. B. Dixon, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4621 (1958).
69. H. Singer, W. Shiva, J. Org. Chem., **22**, 84 (1957).
70. R. A. Abramovitch, D. Shapiro, J. Chem. Soc., **1956**, 4589, 4593.
71. Y. Kanoaka, Y. Ban, O. Jonemitsu, K. Irie, K. Miyashita, Chem. Ind. (London), **1965**, 473.
72. A. R. Bader, J. E. Hure, Am. пат. 2765320 (1956); C. A., **51**, 5840 (1957).
73. S. Okuda, M. M. Robinson, J. Am. Chem. Soc., **81**, 740 (1959).
74. A. R. Frasca, Tetrahedron Letters, **1962**, 1115.
75. E. B. Dennler, A. R. Frasca, Tetrahedron, **22** (9), 3131 (1966).
76. G. A. Abbot, W. C. Bray, J. Am. Chem. Soc., **31**, 729 (1909).
77. F. Piozzi, G. Favini, Atti accad. nazl. Lincei, Mem. Classe Sci. Fis. mat. e. nat., **18**, 547 (1955); C. A., **50**, 10076 (1956).
78. C. R. Hauser, C. J. Eby, J. Am. Chem. Soc., **79**, 725, 728 (1957).
79. C. R. Hauser, J. G. Murry, Там же, **77**, 2851 (1955).
80. H. R. Snyder, F. X. Werber, Там же, **72**, 2965 (1950).
81. F. D. Popp, W. E. McEwen, Там же, **79**, 3773 (1957).
82. C. Djerassi, F. X. Marley, R. Ehrlich, J. Org. Chem., **21**, 975 (1956).
83. O. Sheth-Cohn, H. Suschitzky, J. Chem. Soc., **1964**, 2609.
84. J. G. Cannon, G. L. Webster, J. Amer. Pharm. Assoc., **47**, 353 (1958).
85. E. Spath, F. Berger, W. Kuntara, Ber., **63**, 134 (1930).
86. E. F. Pratt, R. G. Rice, R. W. Luckenbaugh, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1212 (1957).
87. H. R. Snyder, F. X. Werber, Там же, **72**, 2962 (1950).
88. N. J. Leonard, J. H. Boyer, Там же, **72**, 2980 (1950).
89. G. R. Proctor, R. H. Thompson, J. Chem. Soc., **1957**, 2302.
90. B. D. Astill, V. Bockelheidl, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4679 (1955).
91. H. Feuer, J. E. Wymann, Chem. a. Ind., **1956**, 577.
92. D. H. Hey, K. A. Nagdy, J. Chem. Soc., **1954**, 1204.
93. E. Grundwell, Там же, **1962**, 3834.
94. C. R. Hauser, J. G. Murry, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3858 (1955).
95. B. Witkop, J. B. Patrick, Там же, **75**, 2572 (1953).
96. E. C. Taylor, N. W. Kalenda, Там же, **76**, 1699 (1954).
97. D. N. Brown, D. H. Hey, C. W. Rees, J. Chem. Soc., **1961**, 3873.
98. E. F. M. Stephenson, Там же, **1956**, 2557.
99. N. Campbell, A. F. Temple, Там же, **1957**, 207.
100. J. Thesing, F. H. Funk, Chem. Ber., **89**, 2498 (1956).
101. S. Karaday, J. Org. Chem., **27**, 3720 (1962).
102. E. Lathwood, H. Suschitzky, J. Chem. Soc., **1964**, 2426, 2477.
103. C. Hennart, Ind. chim. Belge, **31** (6), 547 (1966).
104. D. W. Hein, R. I. Alheim, I. Y. Leavitt, J. Am. Chem. Soc., **79**, 427 (1957).
105. L. Wang, M. M. Youllie, Там же, **79**, 5706 (1957).
106. J. Iwakura, K. Uno, J. Imai, M. Fukui, Makrom. Chem., **77**, 41 (1964).
107. D. A. Denton, R. K. Smalley, H. Suschitzky, J. Chem. Soc., **1964**, 2421.
108. W. Herz, L. Tsai, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5122 (1953).
109. W. Herz, S. Tocker, Там же, **77**, 6355 (1955).
110. W. Herz, L. Tsai, Там же, **77**, 3529 (1955).

111. C. M. Badger, P. I. Nelson, *Austral. J. Chem.*, **16**, 445 (1963).
112. R. Jadamus, F. De Schryver, W. De Winter, C. S. Marvei, *J. Polymer Sci.*, **A1**, **4**, 2831 (1966).
113. H. Feuer, J. E. Wymann, *Chem. a. Ind.*, **1956**, 577.
114. V. C. Barry, J. G. Beiton, J. O. Sullivan, D. Twomey, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 3347.
115. W. Dymek, Z. Zborowska, *Roczniki Chem.*, **38** (6), 925 (1964).
116. П. А. Петюнин, Ю. В. Кожевников, *ЖОХ*, **34**, 854 (1964).
117. R. T. Conley, W. N. Knorke, *J. Org. Chem.*, **29**, 496 (1964).
118. H. Gerson, J. F. Santimauro, V. C. Vesce, *Am. pat.* 3257405 (1966); *C. A.*, **65**, 10708 (1966).
119. *Англ. пат.* 948307 (1964); *C. A.*, **60**, 16029 (1964).
120. J. Banfield, W. Davies, N. W. Camble, S. Middleton, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 4791.
121. W. Davies, S. Middleton, *Chem. a. Ind.*, **1957**, 599.
122. K. Rabindran, B. D. Tilak, *Current. Sci. (India)*, **20**, 205 (1951); *Proc. Indian Acad. Sci.*, **38A**, 271 (1953).
123. B. D. Tilak, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **32A**, 390 (1950); **33**, 71 85 (1951).
124. M. E. Parham, R. Konoos, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4034 (1961).
125. V. J. Traynelis, R. F. Love, *J. Org. Chem.*, **26**, 2728 (1961).
126. J. G. M. Campbell, R. C. Poller, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1195.
127. J. Iwakura, K. Uno, J. Imai, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 2605 (1964).
128. A. Lawson, C. E. Seable, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1556.
129. T. Ikeda, S. Kanahara, N. Nishikawa, *Ann. Rept. Fac. Pharm. Kanazawa Univ.*, **6**, 1 (1956).
130. H. J. Rodda, P. E. Rogasch, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 3927.
131. F. D. Поор, Там же, **1964**, 3503.
132. W. Heugebauer, *Яп. пат.* 256946 (1959).
133. J. Iwakura, K. Uno, S. Hara, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 45 (1965).
134. L. Wang, M. M. Jouille, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5706 (1957).
135. C. Rai, J. B. Braunwarth, *J. Org. Chem.*, **26**, 3434 (1961).
136. R. Tschesche, H. Barkemeyer, *Chem. Ber.*, **88**, 976 (1955).
137. R. Tschesche, H. Schafer, Там же, **88**, 81 (1955).
138. D. S. Matteson, H. R. Enyder, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3610 (1957).
139. S. Gronowitz, A. B. Hornfeldt, B. Gestblom, R. A. Hoffman, *J. Org. Chem.*, **26**, 2615 (1961).
140. S. Gronowitz, A. B. Hornfeldt, B. Gestblom, R. A. Hoffman, *Ark. Kemi.*, **18**, 133 (1961).
141. M. Kurihara, N. Joda, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 5, 1765 (1967).
142. N. Joda, K. Ikeda, M. Kurihara, S. Tohyama, Там же, **A1**, 5, 2359 (1967).
143. R. Higginbottom, H. Suschitzky, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 2367.
144. M. Kurihara, N. Yoda, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 2597.
145. C. S. Marvel, *Pure Appl. Chem.*, **16**, 351 (1968).
146. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, С. А. Павлова, Л. В. Бойко, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1967**, 2267.
147. J. Iwakura, Kobunski, *High Polymers, Japan*, **17**, 130 (1968).
148. J. Iwakura, Koré kakaу кейайси, *J. Industr. Expls. Soc. Japan*, **29**, 386 (1968).
149. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, В. С. Якубович, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, А. Н. Праведников, *Высокомол. соед.*, **9A**, 1914 (1967).
150. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Е. С. Кронгауз, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 2827.
151. Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Б. В. Локшин, *Высокомол. соед.* **A9**, 87 (1967).
152. J. Iwakura, K. Uno, S. Hara, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 45 (1965).
153. J. Iwakura, K. Uno, S. Hara, *Makromolek. Chem.*, **108**, 160 (1967).
154. G. Kossmehl, G. Maneske, Там же, **123**, 233 (1969).
155. J. Iwakura, K. Uno, S. Hara, Там же, **94**, 103 (1966).
156. J. Iwakura, K. Uno, S. Hara, Там же, **95**, 248 (1966).
157. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Р. Р. Тур, *Высокомол. соед.*, **396** (1968).
158. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1969**, 439.
159. Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, З. О. Вирпша, А. Л. Травникова, В. Е. Шейна, Б. В. Локшин, *Высокомол. соед.*, **135** (1970).
160. Е. С. Кронгауз, *Исследования в области полиазолов*, Докт. диссерт. ИНЭОС АН СССР, М., 1968.
161. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. В. Дьяченко, *ДАН*, **176**, № 2, 338 (1967).
162. Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, А. В. Дьяченко, *Высокомол. соед.* **B10**, 108 (1968).
163. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. В. Дьяченко, *Авт. свид. СССР 221277*; *Бюлл. изобр.*, **1968**, № 21, 92.

164. E. Grinwald, A. Loewenstein, S. Meiboom. *J. Chem. Phys.*, **27**, 630 (1957).
165. З. О. Вирлша, А. П. Травникова, Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, *Высокомол. соед.*, **9A**, 69 (1969).
166. M. R. Lilyguist, I. R. Holsten, *Polymer Preprints*, **4**, No 1, 6 (1963).
167. I. R. Holsten, M. R. Lilyguist, *J. Polymer Sci.*, No 19, 77 (1967).
168. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. В. Дьяченко, Авт. свид. СССР, 229799, *Бюлл. изобр.* **1968**, № 33.
169. Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, А. В. Дьяченко, *Высокомол. соед.*, **B10** 157 (1968).
170. Сено Тосиюки, Идзуми Масахира, Мацумура Сигеру, Японск пат. кл. 26D5, № 15992 (1968).
171. J. Iwakura, K. Uno, Японск. пат. кл. 26D5, № 18352 (1967).
172. J. Imai, K. Uno, J. Iwakura, *Makromol. Chem.*, **83**, 179 (1965).
173. J. Iwakura, J. Imai, Японск. пат. кл. 26D5, № 17085 (1964).
174. J. Iwakura, J. Imai, Франц. пат. 1363757 (1964).
175. J. Iwakura, K. Uno, J. Imai, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 2605 (1964).
176. J. Iwakura, K. Uno, J. Imai, *Makromol. Chem.*, **77**, 33 (1964).
177. S. Inoue, J. Imai, K. Uno, J. Iwakura, *Там же*, **95**, 236 (1966).
178. М. А. Адрова, М. М. Котон, Л. К. Прохорова, ДАН, **166**, 91 (1966).
179. В. В. Коршак, Г. М. Черкасова, Г. М. Цейтлин, А. Л. Русанов, *Высокомол. соед.*, **A11**, 22 (1969).
180. B. M. Culbertson, S. Dietz, *J. Polymer Sci.*, **B6**, 247 (1968).
181. J. Imai, I. Таока, К. Уно, J. Iwakura, *Makromol. Chem.*, **83**, 167 (1965).
182. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. В. Дьяченко, Авт. свид. СССР 228941 *Бюлл. изобр.* **1968**, 32, 75.
183. P. M. Hergenrother, H. H. Levine, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 2939 (1968).
184. P. M. Hergenrother, W. Wrasidlo, H. H. Levine, *Там же*, **A3**, 1665 (1965).
185. М. М. Tessler, *Там же*, **A1**, 2521 (1966).
186. F. Dawans, C. S. Marvel, *Там же*, **A3**, 3549 (1965).
187. А. А. Берлин, Б. И. Лيوгоцкий, Б. И. Западницкий, *Высокомол. соед.*, **B10**, 315 (1968).
188. B. M. Culbertson, R. Murphy, *J. Polymer Sci.*, **B6**, 241 (1968).
189. G. F. D'Alenio, H. F. Kieffer, *J. Macr. Sci., Chem.*, **A2**, 1275 (1968).
190. В. К. Манукян, *Helv. chim. acta*, **47**, 2211 (1964).
191. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1969, 728.
192. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, *Abstracts of papers to be presented at the JUPAC International Symposium, Budapest, 1969*, vol. 1, стр. 59.
193. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. П. Травникова, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, ДАН (в печати).
194. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. П. Травникова, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, *Высокомол. соед.* (в печати).
195. R. L. Van Deusen, *J. Polymer Sci.*, **B4**, 211 (1966).
196. R. L. Van Deusen, O. K. Goins, A. I. Siggee, *Там же*, **A1**, 1777 (1968).
197. А. А. Берлин, Б. И. Лيوгоцкий, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1966**, 945.
198. А. А. Берлин, Б. И. Лيوгоцкий, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, *Высокомол. соед.*, **A9**, 1936 (1967).
199. А. А. Берлин, Б. И. Лيوгоцкий, Г. И. Шамраев, *Там же*, **B10**, 678 (1968).
200. А. А. Берлин, Г. В. Белова, Б. И. Лيوгоцкий, Г. М. Шамраев, *Там же*, **A10**, 1561 (1968).
201. Б. И. Лيوгоцкий, Г. М. Шамраев, А. А. Берлин, *Там же*, **10B**, № 8 (1968).
202. F. E. Arnold, R. H. Van Deusen, *J. Polymer Sci.*, **B6**, 815 (1968).
203. Г. С. Матвешавили, О. Я. Федотова, Г. С. Колесников, *Тр. МХТИИ им. Д. И. Менделеева*, **1968**, вып. I—VII, 177.
204. J. K. Stille, E. Mainen, *J. Polymer Sci.*, **39** (1966).
205. J. K. Stille, E. L. Mainen, *Там же*, **665** (1966).
206. J. K. Stille, E. L. Mainen, M. E. Freeburger, F. W. Harris, *Polym. Preprints, Am. Chem. Soc., Div. Pol. Chem.*, vol. 8, № 1, April 1967, 244.
207. J. K. Stille, E. L. Mainen, *Macromolecules*, **1**, № 1, 36 (1968).
208. B. Durif-Varamben, B. Sillion, G. de Gaudemaris, *С. r.*, **C267**, 471 (1968).
209. F. De Schryver, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 5, 545 (1967).
210. M. Okada, C. S. Marvel, *Pol. Preprints, Am. Chem. Soc., Div. Pol. Chem.*, April 1967, vol. 8, № 1, 229.
211. R. Wolf, M. Okada, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 1503 (1968).

212. M. Okada, C. S. Marvel, Там же, **A1**, 6, 1774 (1968).
213. N. Joda, R. Nakanishi, M. Kurihara, J. Bamba, S. Tohyama, K. Ikeda, J. Polymer Sci., **B4**, 11 (1966).
214. N. Joda, M. Kurihara, R. Nakanishi, Preprints of 13th High Polymer Symposium Soc. of High Polymers, Tokyo, Japan, 1964, стр. 525.
215. Kogyo Kagaku Zasshi, **69**, 1529 (1966).
216. N. Joda, M. Kurihara, K. Ikeda, R. Nakanishi, Preprints, 14-th High Polymer Symposium, the Society of High Polymers, Japan, Kyoto, October 1965, стр. 210.
217. N. Joda, M. Kurihara, Preprints, 16-th High Polymer Symposium, the Society of High Polymers, Japan, 1967, 195, 391.
218. N. Joda, M. Kurihara, K. Ikeda, S. Tohyama, R. Nakanishi, J. Preprints, JUPAC International Symp. Makr. Chem., Tokyo—Kyoto, 1966.
219. N. Joda, M. Kurihara, K. Ikeda, S. Tohyama, R. Nakanishi, J. Polymer Sci., **4B**, 551 (1966).
220. M. Kurihara, N. Joda, J. Makr. Sci.—Chem., **A1**(6), 1069 (1967).
221. M. Kurihara, N. Joda, R. Nakanishi, 15-th Annual Meeting of High Polymer Society of Japan, Nagaya, May, 1966.
222. M. Kurihara, Makromol. Chem., **105**, 84 (1967).
223. S. Kimura, Там же, **117**, 203 (1968).
224. Y. Amiel, D. Ginsburg, Tetrahedron, **1**, 19 (1957).
225. S. Dev, C. Rai, J. Indian. Chem. Soc., **34**, 266 (1957).
226. R. K. Hill, O. T. Chorlyie, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1064 (1962).
227. А. И. Гельбштейн, Р. П. Айрапетова, Г. Г. Щеглова, М. И. Темкин, Ж. неорг. химии, **9** (6), 1502 (1964).
228. А. И. Гельбштейн, Г. Г. Щеглова, М. И. Темкин, ЖФХ, **30**, 2267 (1956).
229. R. S., Downing, D. E. Pearson, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4956 (1962).
230. P. R. Newman, Там же, **64**, 2324 (1942); **67**, 704 (1945).
231. D. E. Pearson, R. M. Stone, Там же, **83**, 1715 (1961).
232. D. B. Donneу, Р. Р. Клемчук, Там же, **80**, 3285 (1958).
233. A. A. Goldberg, A. H. Wragg, J. Chem. Soc., 1958, 4227.
234. M. Kurihara, N. Joda, Makromol. Chem., **107**, 112 (1967).
235. M. Kurihara, H. Saito, K. Nukada, N. Yoda, J. Polymer Sci., **1A**, 7, 2897 (1969).

Институт элементоорганических соединений
АН СССР, Москва