

УДК 547.—585

## СИНТЕЗЫ ТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

**Б. И. Западинский, Б. И. Люгонький и А. А. Берлин**

В обзоре впервые систематизированы и обобщены литературные данные по методам синтеза тетракарбонových кислот, способных к образованию внутренних циклических диангидридов. Эти продукты находят широкое применение в качестве исходных соединений для синтеза гетероциклических полимеров, красителей, пластификаторов, отвердителей эпоксидных смол и т. д. Особое внимание уделено методам получения ароматических тетракарбонových кислот, а также продуктов, обладающих наибольшей практической важностью.

Библиография — 214 наименований.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2037
II. Окисление органических соединений	2038
III. Реакции циклоприсоединения	2047
IV. Конденсация дикарбонových кислот и их производных	2060
V. Получение из производных кислот	2062
VI. Специфические методы синтеза	2064
VII. Основные области применения тетракарбонových кислот	2066

## I. ВВЕДЕНИЕ

Еще 10—15 лет назад тетракарбонové кислоты не находили практического применения, хотя значительное количество их было выделено из продуктов окисления органических соединений или при идентификации диеновых систем по реакции Дильса — Альдера. Однако положение резко изменилось, когда выяснилось, что тетракарбонové кислоты и их функциональные производные могут быть использованы в качестве исходных соединений для синтеза термостабильных полимеров [полиимидов<sup>1</sup> и поли(ароилен-бис-бензимидазолов)<sup>2</sup>], пластификаторов и антиоксидантов<sup>3</sup>, в качестве отвердителей эпоксидных смол<sup>4</sup> и т. д. Кроме того, в последние годы вновь повысился интерес к ароиленимидазольным красителям<sup>5</sup>. В связи с этим возникла необходимость в систематизации и обобщении данных по методам синтеза тетракарбонových кислот.

В настоящей работе рассмотрены методы получения лишь таких тетракарбонových кислот, производные которых способны к внутримолекулярной циклизации. Это ограничение связано с тем, что в основных областях применения — синтезе полимеров и красителей — тетракарбонové кислоты вводятся во взаимодействие с аминами и продукты этой реакции подвергаются внутримолекулярной дегидратации с образованием циклических структур. При этом следует отметить, что величина образующегося цикла соответствует величине цикла ангидрида исходной кислоты. В дальнейшем термин «тетракарбонová кислота» мы будем относить только к кислотам, способным к образованию пяти-, шести- и семичленных внутренних циклических диангидридов.

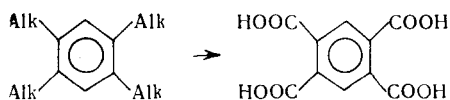
Из многочисленных методов синтеза карбоновых кислот<sup>6</sup> для получения интересующих нас соединений нашли применение следующие: окисление органических соединений, реакции циклоприсоединения, конденсация дикарбоновых кислот и их производных и синтезы с малоновым эфиром. Кроме того, существует также несколько методов, не носящих общего характера, специфических для данной тетракислоты.

## II. ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

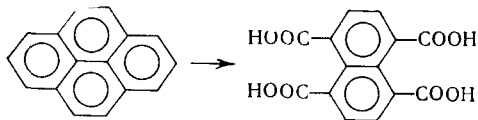
До настоящего времени окисление органических соединений является, по-существу, единственным методом получения тетракарбоновых кислот, находящих широкое практическое применение. Это связано с тем, что реакции окисления особенно пригодны для синтеза ароматических тетракарбоновых кислот, на основе которых получены полимеры с наиболее ценными свойствами. Метод окисления уже освоен в промышленном масштабе, хотя ассортимент выпускаемых продуктов довольно узок.

По типу соединений, подвергающихся окислению, этот метод четко разделяется на три направления:

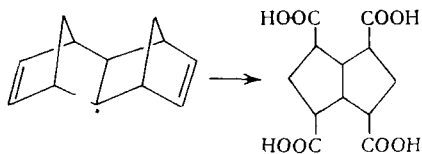
А. Окисление боковых цепей ароматических углеводородов, например:



Б. Окисление циклов полиядерных ароматических соединений, например:



В. Окислительное расщепление олефинов, например:



В лабораторной практике для всех трех типов реакций в качестве окислителей применяются одни и те же реагенты: азотная кислота, перманганаты, хроматы, бихроматы, озон, перекиси и гипохлориты. Поэтому сначала мы кратко охарактеризуем возможности и механизм действия каждого из этих веществ.

Окисление углеводов в кислоты является многостадийным процессом и идет, как правило, по схеме: углеводород→спирт→альдегид (кетон)→карбоновая кислота. Наиболее медленной стадией является окисление С—Н- или С—С-связей, в то время как последующие стадии протекают с возрастающей легкостью: спирт окисляется легче углеводорода и альдегид — легче спирта<sup>7</sup>.

Все органические соединения могут окисляться горячей азотной кислотой, которая для этой цели не обязательно должна быть высокой концентрации. Особенно активен этот реагент в паровой фазе<sup>6</sup>. Окисление идет по гомолитическому механизму и включает стадии образования и разложения нитросоединений, нитратов и нитритов<sup>7</sup>. На некоторых стадиях идут цепные реакции, причем нитросоединения и нитраты не накапливаются в ходе реакции. Однако загрязнение конечного продукта азотсодержащими веществами является одним из главных недостатков окисления азотной кислотой.

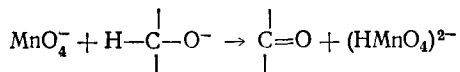
Хромовая кислота, хроматы, бихроматы и хромилхлорид являются более селективными реагентами, чем азотная кислота. Они способны окислять только активированные С—Н-связи у аллильных, бензильных, третичных и соседних с гетероатомом атомов углерода<sup>7</sup>. Реакция чаще всего проводится в разбавленных растворах серной кислоты, но можно использовать водные растворы щелочей и ледяную уксусную кислоту.

Окисление хроматами боковых цепей в ароматических углеводородах, а также спиртов и альдегидов — гетеролитический процесс, включающий стадию образования новой С—О—Cr-связи. При окислении спиртов хромовой кислотой первой стадией является быстрая и обратимая этерификация, а общая скорость процесса лимитируется стадией согласованного разложения сложного эфира<sup>8</sup>.

Окисление олефинов предусматривает прямую электрофильную атаку  $\pi$ -электронов С=С-связи одним из атомов кислорода реагента. Реакция идет труднее, чем в случае спиртов, из-за чего окисление проводят только в кислых средах. Ароматические соединения хроматы атакуют по атомам углерода с наибольшей электронной плотностью, например, окисляют антрацен в антрахинон<sup>9</sup>.

Перманганаты — очень сильные реагенты, способные окислять в нейтральных, щелочных и кислых водных средах, а также в органических растворителях — ацетоне или пиридине.

В отличие от хроматов, окисление бензильных С—Н-связей перманганатом включает стадию гидридного переноса<sup>7</sup>, например:



Эта реакция катализируется как кислотами, так и основаниями, но для проведения глубокого окисления щелочные растворы ее не применяют, так как на стадии образования альдегида процесс осложняется реакцией Канниццаро.

Олефины при действии перманганатов в нейтральной или кислой среде первоначально образуют ацилоины, которые затем быстро окисляются до более глубоких стадий<sup>7, 8</sup>.

Недостатком этого реагента является необходимость отделения продукта реакции от осадка двуокиси марганца.

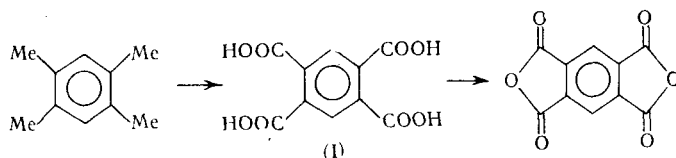
Озон применяется для окисления конденсированных полиядерных углеводородов и окислительного расщепления олефинов. Для получения кислот озониды разлагают перекисями, надкислотами, кислородом, активированным озоном, солями металлов и др.<sup>10</sup> В отличие от  $\text{NO}_2^+$  или хроматов, которые атакуют наиболее нуклеофильный атом углерода полиядерного соединения, озон является тест-реагентом на наиболее активную двойную связь<sup>11</sup>. Так, пирен окисляется озоном до 2,2',6,6'-дифенилтетракарбоновой кислоты, в то время как азотная кислота и перманганат окисляют его в 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновую кислоту<sup>12</sup>.

Гипохлориты и перекиси являются хорошими реагентами для окисления полиядерных хинонов в карбоновые кислоты. Обычно сначала окисляют ароматические углеводороды азотной кислотой, хроматом или перманганатом в хиноны, а последние затем обрабатывают гипохлоритом или перекисью водорода, что приводит к кислотам с практически количественным выходом<sup>13</sup>.

Все перечисленные выше окислители позволяют получать кислоты с выходом, достигающим 90—95%, причем методики окисления достаточно отработаны и в некоторой степени стандартизованы.

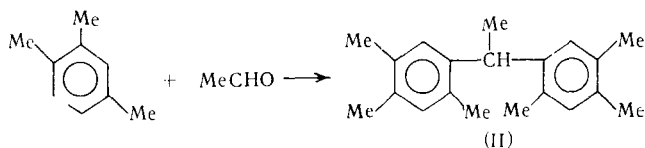
### 1. Окисление боковых цепей ароматических углеводородов

Начиная с 1851 г., когда Эрдман<sup>14</sup> окислением дурола азотной кислотой впервые получил 1,2,4,5-бензолтетракарбоновую (пиромеллитовую) кислоту (I) (ПМК) и ее ангидрид, около 100 лет ПМК была практически единственной доступной ароматической тетракарбоновой кислотой, полученной по этому методу. Однако лишь в последнее время, благодаря разработке и усовершенствованию технологии окисления, методов синтеза и очистки исходных алкилбензолов, этот способ получения тетракарбоновых кислот — и в первую очередь ПМК — приобрел практическое значение:



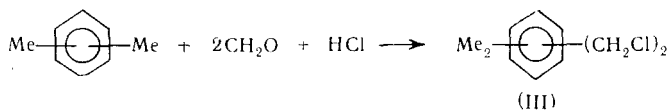
Главная трудность получения ПМК заключается в том, что исходный 1,2,4,5-тетраметилбензол (дурол) очень трудно поддается очистке от изомеров. В связи с этим наметилось три пути получения чистой ПМК: разработка методов синтеза чистого дурола; получение ПМК из других источников, помимо дурола; и создание способов отделения и очистки ПМК от изомерных кислот.

Чистый дурол получают гидрокрекингом 1,1-дипсевдокумилэтана (II), к которому приводит обработка псевдокумола уксусным альдегидом (выход 96%, чистота 99,1%)<sup>15—17</sup>:



Непосредственное окисление II или дурола, полученного гидрокрекингом II, приводит к чистой ПМК.

Наибольшие успехи, достигнутые по второму направлению, связаны с реакцией хлорметилирования сырого ксилола<sup>18</sup>:



Ди(хлорметил)ксилолы легко разделяются на изомеры простой кристаллизацией. Чистый 1,2,4,5-изомер хлорируют далее до тетрахлорпроизводного и затем окисляют. Этот способ в последнее время несколько видоизменили<sup>19, 20</sup>: окисляют 1,2-диметил-4,5-ди(оксиметил)бензол, полученный обработкой III щелочью. В обоих случаях продуктом реакции является очень чистая ПМК.

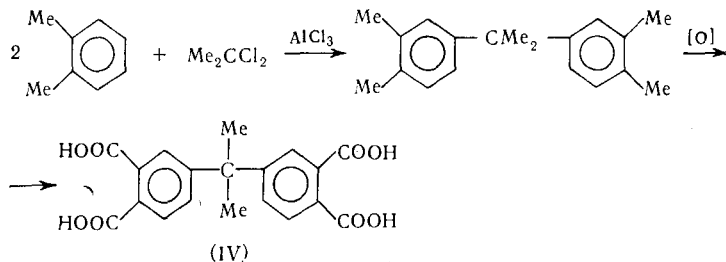
Известны также способы синтеза ПМК на основе 1,2,4,5- $R_n = (HOOC)_{4-n} - C_6H_2$ , где  $R$  — низший алкил, а  $n = 1-4$ <sup>21</sup>, 1,4-диметил-2,5-диизопропилбензола, полученного алкилированием *p*-ксилола или псевдокумола пропиленом в присутствии  $Al_2O_3$  и  $BF_3$ <sup>22</sup>, а также целого ряда других алкилбензолов<sup>17</sup>. Эти способы не имеют пока практического значения.

Возможность выделения ПМК из смеси изомерных кислот обусловлена тем фактом, что 1,2,3,4-бензолтетракарбоновая (мелофановая) кислота при 330—340° изомеризуется в ПМК. Например, кипячение смеси ПМК и мелофановой кислоты в трихлорбензоле дает довольно чистую ПМК<sup>23</sup>.

Известны также способы очистки ПМК, полученной окислением азотной кислотой, от азотсодержащих примесей распределительной хроматографией при 100—110° (чистота 98%)<sup>24</sup>, пропусканием через расплав кислоты при 300° нагретого воздуха или инертного газа (чистота 98,6%)<sup>23</sup>, обработкой восстановителями — уксусным альдегидом, формалином, гидрохиноном при 200—210° и давлении 45—70 атм<sup>25</sup>. Диангидрид ПМК очищают перекристаллизацией из смеси диоксан — уксусный ангидрид<sup>26</sup>, через комплексы с диметилформамидом (ДМФ)<sup>27</sup> или хлорсодержащими ароматическими соединениями<sup>28</sup>.

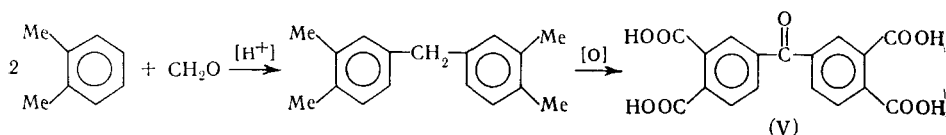
Помимо ПМК, с начала века известен ряд других ароматических тетракарбоновых кислот, полученных методом окисления боковых цепей. Эти соединения были получены обычными способами окисления либо для доказательства строения алкилпроизводных ароматических соединений, либо в качестве полупродуктов. Так, мелофановая кислота получена окислением соответствующих тетраметил- и тетраэтилбензолов перманганатом<sup>29</sup>; 3,3', 4,4'-дифенилтетракарбоновая — окислением 3,3'-диметил-4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты<sup>30</sup>; окислением 2,3,6,7-тетраметилантрахинона получена 2,3,6,7-антрахионтетракарбоновая, а ее восстановлением — 2,3,6,7-антрацентетракарбоновая кислота<sup>31</sup>; из 2,6-диметил-3,5-дикарбоксипиридина — 2,3,5,6-пиридинтетракарбоновая кислота<sup>32</sup>; из дуrola через динитро-ПМК и диамино-ПМК получена бензохионтетракарбоновая кислота<sup>33</sup>. Но только с появлением новых областей применения тетракарбоновых кислот метод окисления был использован для целенаправленного синтеза продуктов, имеющих практическое значение.

Уже в 1955 г. запатентован способ окисления 2,2-ди(*o*-ксилил)пропана, полученного по реакции Фриделя — Крафтса между *o*-ксилолом и 2,2-дихлорпропаном, в 2,2-бис(*m,p*-дикарбоксифенил)пропан (IV)<sup>34</sup>:



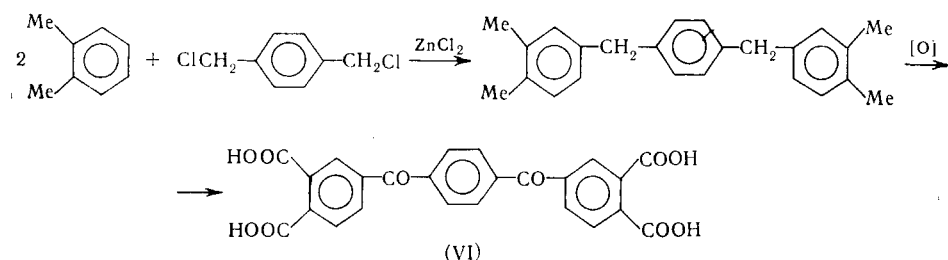
Этот способ затем был расширен и на другие алкилендифталевые кислоты<sup>35</sup>.

Для получения 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты (V) разработано несколько способов получения исходных алкил-производных. Обычно окислению подвергают ди-(*о*-ксилил)метан<sup>36</sup>:

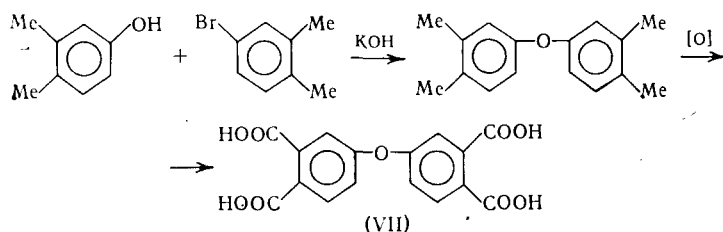


Известно также применение ди-(*о*-ксилил)этана и других 1,1-ди-(*о*-ксилил) алканов<sup>37</sup>, ди-(*о*-ксилил)этилена<sup>38</sup>, а также ди-(*о*-ксилил)кетона, полученного по реакции Фриделя — Крафтса между *о*-ксилолом и фосгеном<sup>39</sup>.

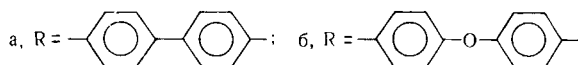
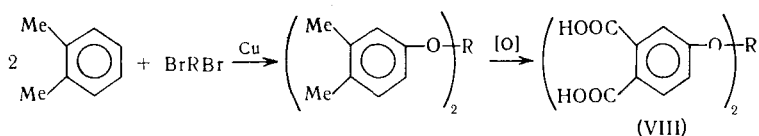
Последний способ использован для синтеза тетракарбоновой кислоты с двумя кетонными группами (VI)<sup>40</sup>:



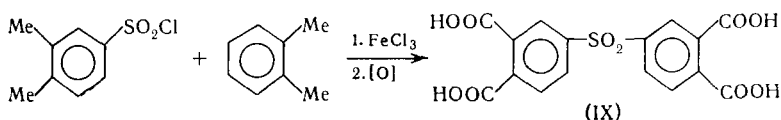
Окислением продукта взаимодействия 3,4-диметилфенола с 4-бром-*о*-ксилолом в присутствии щелочи получена 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновая кислота (VII)<sup>35</sup>:



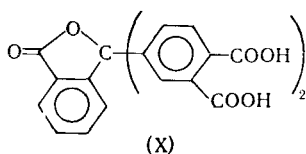
Аналогичным методом получены кислоты (VIIIa и VIIIб) с невысоким выходом<sup>41</sup>:



3,3',4,4'-дифенилсульфонтетракарбоновая кислота (IX) образуется при окислении соответствующего тетраметил-производного<sup>42</sup>, который получают либо реакцией тионилхлорида с *o*-ксилолом в присутствии хлористого алюминия<sup>43</sup>, либо взаимодействием *o*-ксилилсульфохлорида с *o*-ксилолом<sup>44</sup>:

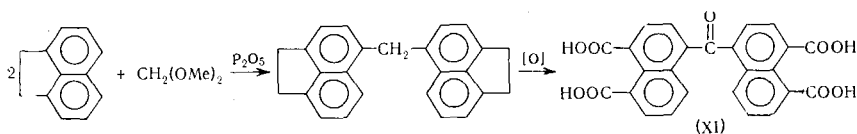


Коршак с сотр.<sup>45</sup> разработали способ получения тетракарбоновой кислоты (X) окислением 3,3-бис-(3,4-диметилфенил)фталида перманганатом в пиридине, а затем в воде:



Еще один вариант метода окисления боковых цепей связан с применением в качестве исходных соединений производных аценафтена. Так, окислением 3,4-дикарбоксиаценафтена окислами азота и обработкой соответствующего промежуточного аценафтенхинона гипохлоритом или перекисью водорода получена 1,2,4,5-нафталинтетракарбоновая кислота<sup>46, 47</sup>.

Разработан синтез очень интересного диангидрида тетракислоты (XI) окислением *бис*-аценафтенил-производных<sup>48</sup>:



К XI приводит также окисление диаценафтенилкетона, полученного реакцией Фриделя — Крафта между аценафтенем и фосгеном.

Метод окисления боковых цепей пригоден и для получения кислот, содержащих элементоорганические группы.

Окислением ди-(3,4-ксилил)фенилфосфина получена окись *бис*-(3,4-дикарбоксифенил)фенилфосфина, примененная для синтеза полиимидов<sup>49</sup>, а обработка диксилкарборанов хромовым ангидридом приводит к соответствующим тетракарбоновым кислотам с выходом на стадии окисления ~50%<sup>50</sup>.

В промышленности рассматриваемый метод нашел применение для получения пиромеллитового диангидрида способами жидкофазного (при действии азотной кислоты) и парофазного окисления боковых цепей тетраалкилбензолов. Следует отметить, что основные закономерности процесса окисления дурола и других тетраалкилпроизводных ароматических углеводородов аналогичны хорошо изученному механизму окисления *o*-ксилола во фталевый ангидрид<sup>51</sup>.

Окисление дурола азотной кислотой приводит к ПМК с высоким выходом, однако продукт содержит большое количество трудноотделимых примесей, главным образом нитросоединений<sup>52</sup>. Использование азотной кислоты требует применения дорогостоящей коррозионостойкой аппаратуры, что наряду с высокой стоимостью чистого дурола обуславливает низкую рентабельность этого метода. В настоящее время жидкофазное окисление дурола практически не применяется для получения ПМК. Однако азотную кислоту используют для окисления хлорметилированных ксилолов в ПМК, предназначенную для синтеза полиимидов. В этом случае возможно получение ПМК высокой чистоты без применения дополнительных операций<sup>20, 53</sup>.

Наиболее крупномасштабным промышленным методом получения диангидрида ПМК является каталитическое парофазное окисление дурола и других тетраалкилбензолов кислородом воздуха<sup>54–57</sup>. В качестве активного компонента катализатора применяется пятиокись ванадия. Процесс осуществляется по непрерывной технологии и выход продукта за один цикл составляет 60% (90% на израсходованный алкилбензол)<sup>58, 59</sup>. Известен также метод практически полного окисления дурола в диангидрид ПМК за один цикл с 98%-ной чистотой (основная примесь — ПМК)<sup>60</sup>.

Главным преимуществом парофазного метода окисления является простота аппаратного оформления процесса. Реакцию проводят на установках и катализаторах, применяемых для парофазного окисления о-ксилола, что допускает возможность крупных производств ПМК без значительных затрат. Стоимость ПМК, полученной парофазным окислением, в 3–5 раз ниже, чем в случае применения азотной кислоты<sup>60</sup>.

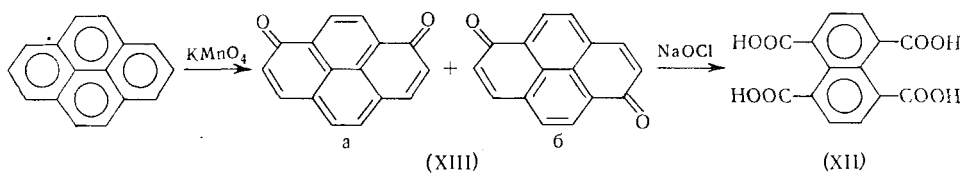
Приведенные примеры достаточно полно иллюстрируют возможности метода окисления боковых цепей ароматических соединений — в настоящее время основного метода получения ароматических тетракарбоновых кислот. Во всех случаях выход кислот на стадии окисления приближается к 90%. Однако мы намеренно обращали внимание на синтез веществ, подвергающихся окислению. Насколько проста и надежна стадия окисления, настолько сложны методы получения и очистки исходных алкил-производных. Как правило, выход кислот с учетом стадии получения исходного соединения редко превышает 50%, причем ключевые исходные соединения — чистые о-ксилол и, особенно, дуrol, в настоящее время довольно дороги.

## 2. Окисление циклов полиядерных ароматических соединений

Характерным примером окисления конденсированных ароматических соединений является обработка графита горячей азотной кислотой, что приводит к смеси моно- и поликарбоновых кислот бензола. Окисление графитизированных углей было предложено для получения ароматических кислот<sup>61, 62</sup>. Однако этот метод не имеет практического значения из-за сложности выделения индивидуальных соединений, хотя известен способ разделения кислот фракционированием продуктов этерификации<sup>63</sup>.

Наиболее важной реакцией этого метода является окисление пирена в 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновую кислоту (XII). При окислении пирена перманганатом или бихроматами сначала образуются 1,8- и 1,6-пиренхиноны (XIIIa, б), которые гипохлоритом в щелочной среде окисляются в XII<sup>64–66</sup>.

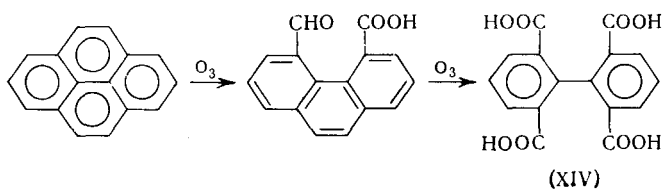




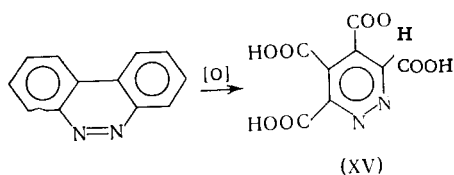
Удобным является метод получения **XII** из 1,3,6,8-тетрахлорпирена, образующегося с высоким выходом при хлорировании пирена в тетрахлорэтано. Обработка хлорпроизводного концентрированной серной кислотой или олеумом приводит к ди-пери-нафтиниандиону, который окисляется азотной кислотой, двуокисью марганца в серной кислоте или гипохлоритом в **XII** <sup>67, 68</sup>.

Доступны также производные **XII**, содержащие в ядре группы  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{OR}$ ,  $\text{NO}_2$  и  $\text{NH}_2$ , образующиеся при окислении замещенных 5,6-дикарбоксиаценафтен <sup>69</sup>.

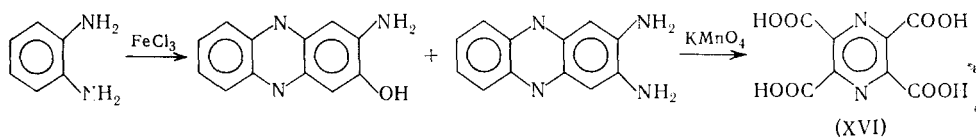
При озонлизе пирен поглощает два моля озона и после разложения озонидов образуется 2,2',6,6'-дифенилтетракарбоновая кислота (**XIV**) с выходом 60% <sup>12, 70</sup>:



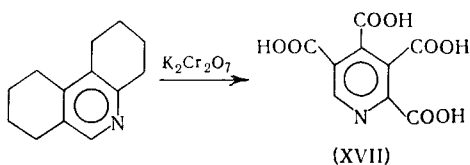
Метод окисления циклов очень полезен для получения гетероароматических кислот, поскольку в полиядерных соединениях легче окисляются циклы, не содержащие электроотрицательных гетероатомов. Так, окисление феназона щелочным раствором перманганата приводит к пиридазинтетракарбоновой кислоте (**XV**) <sup>71</sup>:



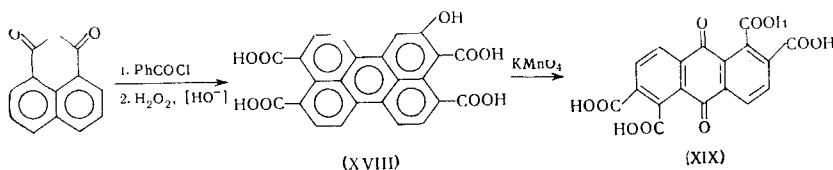
Пиразинтетракарбоновая кислота (**XVI**) образуется по схеме <sup>72</sup>:



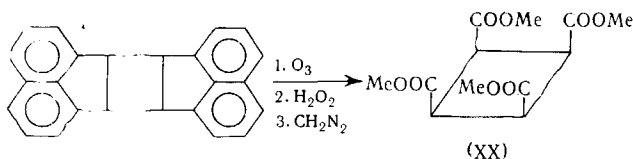
Окислением фенантридина, к которому приводит обработка циклогексанона формалином, ацетатом аммония и гидроокисью аммония, получили 2,3,4,5-пиридинтетракарбоновую кислоту (**XVII**) <sup>73</sup>:



Для иллюстрации возможностей данного метода можно указать на синтез 2,3,5,6-дифенилтетракарбоновой кислоты окислением 1-фенилнафталин-2,3-дикарбоновой кислоты <sup>74</sup> и получение оксиперилентетракарбоновой (XVIII) и 1,2,5,6-антрахионтетракарбоновой (XIX) кислот <sup>75</sup>:



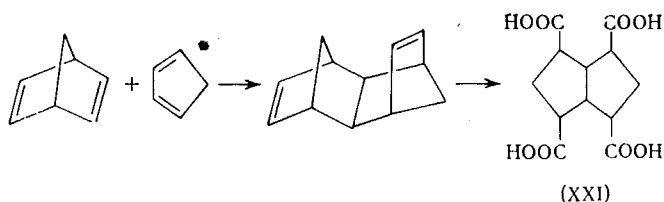
Интересным примером является реакция получения алифатической тетракарбонной кислоты озонлизом β-гептациклена — димера аценафтена. Разложение озонида перекисью водорода и обработка диазометаном приводит к эфиру (XX) <sup>76</sup>:



Метод окисления полиядерных ароматических соединений сохраняет все преимущества и недостатки рассмотренного выше метода окисления боковых цепей. Наибольшую ценность этот метод представляет для получения 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты — одной из наиболее дешевых и доступных тетракарбонных кислот.

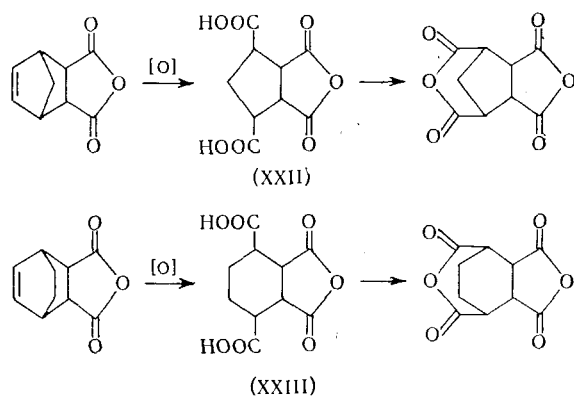
### 3. Окислительное расщепление олефинов

Классическим примером получения тетракарбоновых кислот окислительным расщеплением олефинов является синтез бицикло[3,3,0]октан-2,4,6,8-тетракарбоновой кислоты (XXI) из гексагидро-1,4,5,8-экзо, эндо-диметанафталина <sup>77, 78</sup>:



В других случаях в качестве окисляемых соединений используют аддукты Дильса — Альдера между малеиновым ангидридом и циклическими диенами, например 1,3-циклогекса- и циклопентадиенами. После

окисления образуется смесь стереоизомеров тетракислот (XXII) и (XXIII)<sup>79</sup>:



Окисление проводят азотной кислотой, перманганатом, но лучшие результаты получены при озоноллизе аддуктов с последующей обработкой надуксусной кислотой<sup>80</sup>.

Следует отметить, что в последнее время *эндо*-метилентетрагидрофталевые кислоты стали очень доступными продуктами, так как появился метод их получения обработкой  $C_5$ -фракции крекинга светлой нефти малеиновым ангидридом<sup>81</sup>.

Перечисленными продуктами и ограничен ассортимент тетракислот, которые доступно получать методом окислительного расщепления двойных связей. Несмотря на то, что метод препаративно несложен и общий выход продуктов приближается к 90%, строение этих соединений не допускает их использования в известных к настоящему времени областях применения тетракарбоновых кислот.

### III. РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

Под реакциями циклоприсоединения понимают электроциклические процессы с участием полиенов, в которых происходит образование новых  $\sigma$ -связей за счет раскрытия  $\pi$ -связей в аддендах. К таким реакциям относятся процессы, предусматривающие образование не менее двух  $\sigma$ -связей, т. е. реакции  $2\pi \rightarrow 2\sigma$ ,  $3\pi \rightarrow 3\sigma$  и  $4\pi \rightarrow 4\sigma$ . Для синтеза тетракарбоновых кислот нашли применение только наиболее часто встречающиеся реакции  $2\pi \rightarrow 2\sigma$ . Такие процессы наблюдаются при  $2+2$ -,  $4+2$ - (реакция Дильса — Альдера),  $4+4$ - и  $6+4$ -циклоприсоединениях.

По правилам Вудворда — Хоффмана<sup>82-84</sup> направление согласованных одностадийных реакций электроциклизации, а также стереохимия образующихся аддуктов определяется симметрией  $\pi$ -орбиталей, участвующих и образующихся в реакции. Данный тип циклоприсоединения возможен лишь в том случае, если участвующие в реакции молекулярные орбитали коррелируются без энергетического барьера с молекулярными орбиталями продукта реакции. Для термических реакций, идущих через основное состояние молекулы, определяющей является симметрия высшей заполненной  $\pi$ -орбитали, а для фотохимических реакций, в которых участвуют возбужденные состояния, направление реакции зависит от симметрии нижней незаполненной орбитали. Поскольку

симметрия этих орбиталей различна, то, если данный тип циклоприсоединения разрешен в термической реакции, то он запрещен для фотохимических электроциклических процессов.

В соответствии с правилами отбора процессы  $2\pi \rightarrow 3\sigma$  термически разрешены для систем, у которых число  $\pi$ -электронов, участвующих в реакции, составляет  $4n+2$ , а фотохимические реакции разрешены для систем с  $4n$ - $\pi$ -электронами.

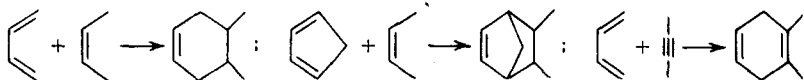
Этот вывод имеет принципиальное значение для реакций циклоприсоединения, поскольку он определяет как строение образующегося продукта, так и его устойчивость. Можно заключить, что фото-аддукты будут термически стабильны, поскольку в согласии с принципом микроскопической обратимости термическая диссоциация является для них запрещенным процессом.

Закономерности электроциклических реакций, найденные Вудвордом и Хоффманом, являются, в частности, теоретическим обоснованием эмпирических правил Альдера<sup>85</sup> для 4+2-циклоприсоединений и подтверждаются огромным экспериментальным материалом.

Для синтеза тетракарбоновых кислот и их функциональных производных широкое применение нашли два наиболее общих типа циклоприсоединения — термические 4+2- и фотохимические 2+2-процессы, а также комбинация этих типов реакций.

### 1. Реакции Дильса — Альдера — реакции 4+2-циклоприсоединения

Реакция Дильса — Альдера или диеновый синтез предусматривает присоединение олефинов или ацетиленов (диенофилов) по 1,4-положению *цис*-1,3-диенов с образованием ненасыщенных шестичленных циклических соединений (аддуктов):



Электронодонорные заместители в диене и, особенно, акцепторные заместители в диенофиле облегчают присоединение, и последнее обстоятельство определяет широкие возможности этого метода для синтеза карбоновых кислот. Действительно, карбоксильная группа и ее функциональные производные обладают сильным электроноакцепторным эффектом и  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные кислоты являются активными диенофилами. Взаимодействие соединений, содержащих две диеновые системы или способных к их образованию, с  $\alpha,\beta$ -ненасыщенными  $\alpha,\beta$ -дикарбокси-производными является прямым путем для получения тетракарбоновых кислот, а применение малеинового ангидрида — одного из наиболее мощных диенофилов — приводит непосредственно к ангидридам.

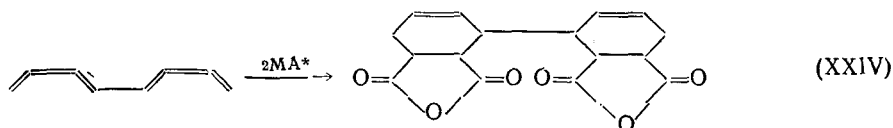
Препаративное осуществление реакции Дильса — Альдера не вызывает каких-либо затруднений — простое смешение компонентов, чаще в инертном растворителе, и нагрев до умеренных температур приводит к аддуктам, как правило, с высокими выходами.

Нет необходимости обсуждать основные закономерности и механизм диенового синтеза, поскольку эти вопросы рассмотрены в ряде монографий<sup>85-87</sup> и обзоров<sup>88, 89</sup>. Отметим только один очень важный фактор: реакция Дильса — Альдера является обратимым процессом и диссоциации аддуктов на исходные компоненты (ретродиеновый синтез) способствуют повышенные температуры.

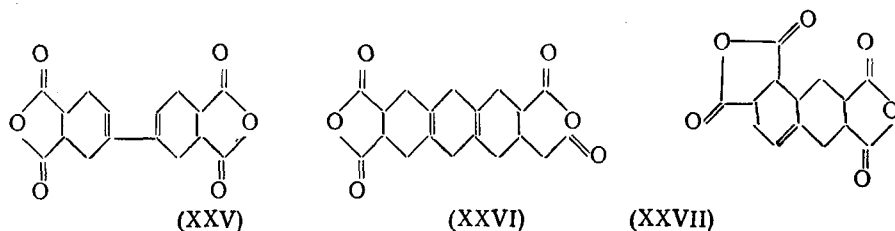
Известно, однако, несколько путей, позволяющих получать аддукты, лишенные способности к ретродиеновому синтезу или требующие для диссоциации температур, при которых происходит разрыв простых углерод-углеродных связей.

Первый из них основан на очевидном факте, что чем больше выигрыш энергии при переходе от исходных соединений к аддуктам, тем при более высоких температурах аддукт подвергается ретродиеновому синтезу. Отсюда следует практически важный вывод — аддукты *бис*-диенов с открытой цепью должны разлагаться при достаточно высоких температурах. Действительно, ациклические *бис*-диены участвуют в циклоприсоединении в термодинамически неустойчивой конформации с попарно-цисоидными двойными связями, а их аддукты — замещенные циклогексеновые структуры обладают минимальным байеровским напряжением.

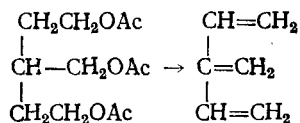
Этот вывод подтверждается экспериментально. Октатетраен-1,3,5,7 образует с малеиновым ангидридом аддукт (XXIV) с почти количественным выходом и температурой разложения выше 280°<sup>90</sup>:



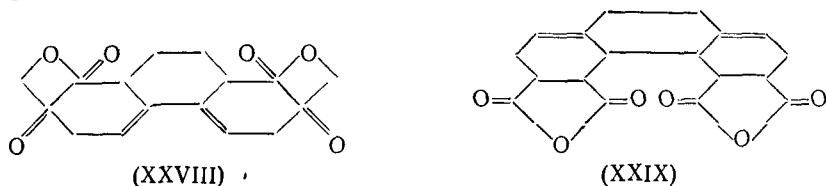
Диангидриды (XXV—XXVII) также плавятся без разложения при температурах, сравнимых с температурами плавления их ароматических аналогов<sup>91–93</sup>:



Исходными соединениями для синтеза этих *бис*-аддуктов служат три- и тетраены, получаемые общим методом — пиролизом ацетилпроизводных три- и тетраатомных спиртов при 550°, например:



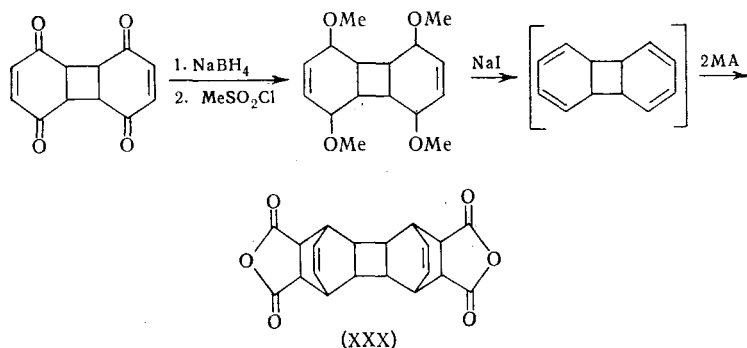
Термической изомеризацией 1,2,6,7-циклодекатетраена получен 2,3-дивинилциклогексадиен-1,3, который, присоединяя две молекулы малеинового ангидрида, образует диангидрид (XXVIII)<sup>94</sup>. XXVIII при избытке диенофила образует триангидрид:



\* МА на схемах означает малеиновый ангидрид.

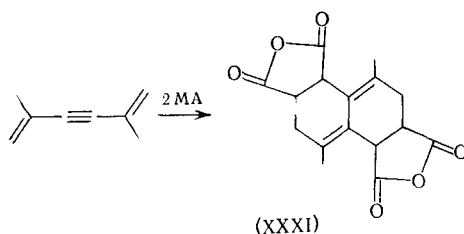
Аналогично 1,4-дивинилциклогексадиен-1,3 (из 1,4-диэтинилциклогександиола-1,4) дает диангидрид (XXIX)<sup>95</sup>.

Иногда различие в термодинамической стабильности диена и аддукта настолько велико, что даже в случае циклических *бис*-диенов равновесие реакции диенового синтеза полностью сдвинуто вправо. Так, тетраметокси-производное фото-димера *p*-бензохинона при обработке иодистым натрием в присутствии малеинового ангидрида дает диангидрид (XXX), причем соответствующий *бис*-диен выделить не удалось<sup>96</sup>.

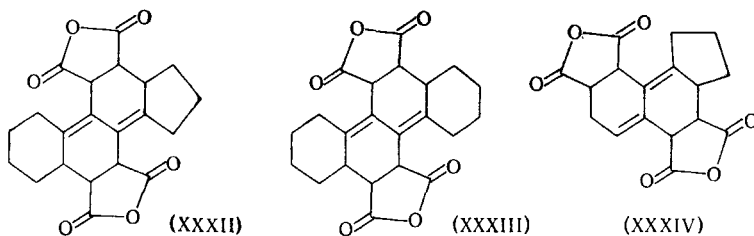


XIX не плавится до 360° и возгоняется без разложения при 250°.

Известен метод получения диангидридов, предусматривающий присоединение двух молекул диенофила к замещенным 1,5-диен-3-инам<sup>97</sup>. Например, 2,5-диметилгексадиен-1,5-ин-3 дает диангидрид гексагидро-нафталинтетракарбоновой кислоты (XXXI)<sup>98</sup>:



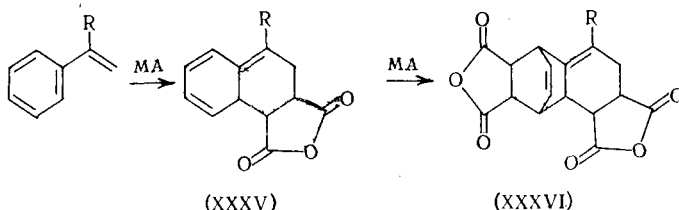
В этой реакции активны также диенины, у которых одна или обе двойные связи находятся в циклических системах. Так, циклогексен-1-ил-циклопентен-1-илацетилен, ди-(циклогексен-1-ил)ацетилен и циклопентен-1-илизопропенилацетилен образуют с двумя молекулами малеинового ангидрида *бис*-аддукты (XXXII—XXXIV)<sup>99-101</sup> с температурами разложения выше 260°:



Присоединение диенофилов к 1,5-диен-3-инам отличается от перечисленных выше реакций *бис*-диенов тем, что в этом случае аддукт образуется при одновременном присоединении двух молекул диенофила к диену, т. е. по тримолекулярной реакции.

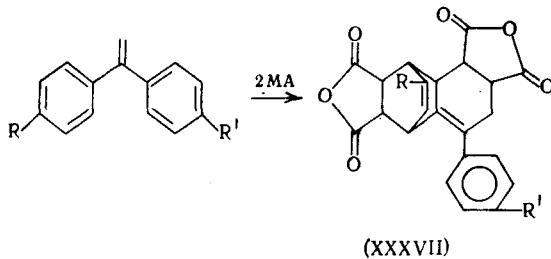
Оценивая метод получения диангидридов с участием открытоцепных *бис*-диенов, следует отметить, что ему присущ принципиальный недостаток — труднодоступность исходных соединений. В этом случае для достижения высокой термической стабильности *бис*-аддуктов требуются термодинамически неустойчивые *бис*-диены, т. е. сам принцип метода определяет препаративную сложность получения исходных соединений. Как правило, ациклические *бис*-диены получают по многостадийным методикам с очень низким выходом конечных продуктов. Например, при пиролизе ацетатов выход *бис*-диенов не превышает 5—15%, а диенины образуются с выходом 10—30%.

Этого недостатка лишен метод получения диангидридов по реакции Вагнер-Яурега<sup>102</sup>, где в качестве *бис*-диенов используются замещенные стиролы или 1,1-диарилэтилены. На первой стадии идет присоединение молекулы малеинового ангидрида по системе, включающей внециклическую двойную связь и π-электроны α- и β-атомов углерода ароматического цикла, с образованием аддукта (XXXV). Присоединение второй молекулы диенофила по вновь образованной диеновой системе приводит к диангидриду (XXXVI)<sup>103</sup>:



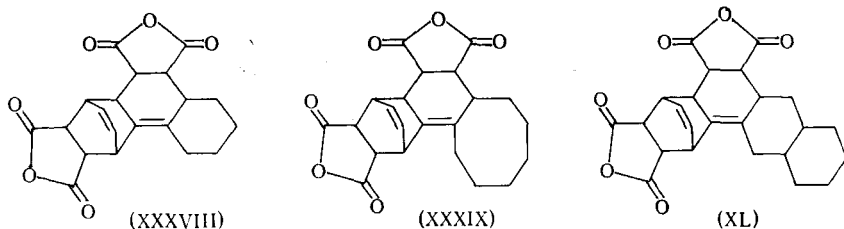
Хотя сам стирол из-за склонности к полимеризации дает аддукты по этой реакции<sup>104</sup> с малым выходом, его α-замещенные аналоги, особенно в присутствии ингибиторов полимеризации, образуют аддукты с выходом до 90%. По этому методу синтезирован ряд диангидридов общей формулы (XXXVI) с R-алкил, галоид, фенил, нафтил и т. п.<sup>103, 105, 106</sup>, которые плавятся при 220—300°. β-Замещенные стиролы, как правило, не образуют *бис*-аддуктов<sup>106</sup>.

Значительное влияние на эффективность циклоприсоединения оказывает электронная природа заместителей в пара-положении ароматического цикла. Показано<sup>107</sup>, что донорные заместители, особенно метоксигруппа, облегчают реакцию, а акцепторные часто делают реакцию невозможной, как это наблюдалось и в других реакциях Дильса — Альдера. Заместители в мета-положении практически не влияют на ход реакции, а орто-производные обычно не активны из-за стерических препятствий планарности системы. Аналогичное влияние на ход процесса оказывают заместители и в ароматическом цикле 1,1-диарилэтиленов,

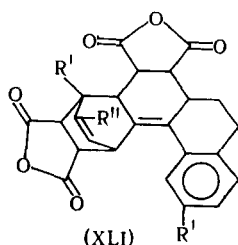


не принимающем участия в диеновом синтезе. Так, выход диангидридов (XXXVII) изменяется от 22% в случае дифторпроизводного до 90% для ди-*трет*-бутильного аналога, а температуры плавления изменяются в обратном порядке: от 350 до 240° соответственно.

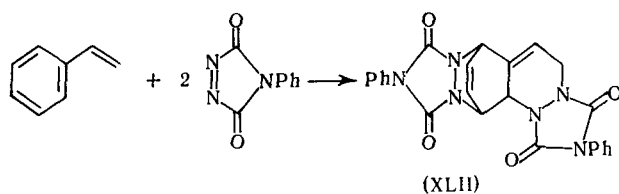
В реакции Вагнер-Яурега активны также арилциклены — соединения с двойной связью в частично гидрированном цикле<sup>108, 109</sup>. Например, 1-циклогексенилбензол, 1-циклооктенилбензол и 2-фенил- $\Delta^2$ -октагидронафталин образуют аддукты (XXXVIII—XL соответственно) с высоким выходом:



Синтезирован также ряд замещенных диангидридов (XLI) на основе 1-фенил-3,4-дигидронафталина<sup>108</sup>, где R, R' и R'' представляют комбинации из H, Me, Ph, Cl и OMe, с температурами плавления до 300°.



Применение более мощного диенофила — 4-фенил-1,2,4-триазаолин-3,5-диона позволило получить *бис*-аддукт (XLII) по реакции со стирилом<sup>110</sup>:



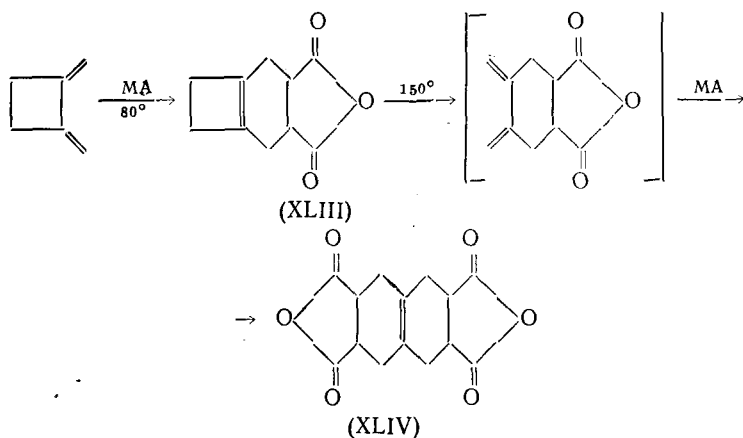
Поскольку все диангидриды, полученные по реакции Вагнер-Яурега, имеют стерически напряженную трициклическую структуру, при температурах выше температур плавления они гладко отщепляют одну молекулу диенофила. Однако температуры плавления *бис*-аддуктов достигают 350° и температуры разложения сравнимы с температурами разрыва обычных углерод-углеродных связей, что наряду с доступностью исходных соединений и высокими выходами целевых продуктов позволяет предположить практическую ценность этого метода.

Все перечисленные выше способы применения реакции 1,4-присоединения для получения тетракарбоновых кислот предусматривают обратимую стадию образования аддуктов. В то же время существует принципиально иной тип реакции Дильса — Альдера, в котором парал-

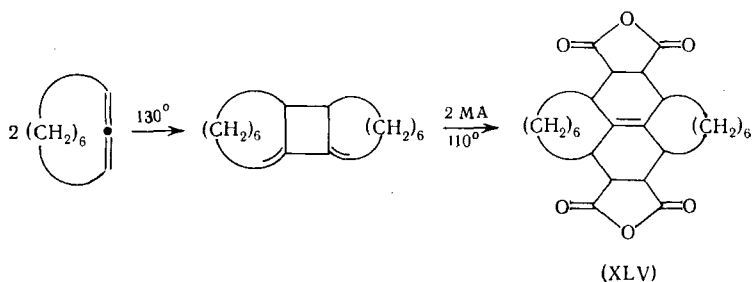


тельно с присоединением диенофила к диену аддукт претерпевает необратимые по отношению к исходному диену изменения, связанные с разрывом химических связей.

Например, 1,2-диметилциклобутан, полученный димеризацией аллена, при кипячении с малеиновым ангидридом в бензоле дает аддукт (XLIII) с выходом 94%. При повышении температуры до 150° в XLIII разрывается связь циклобутанового ядра с образованием диеновой системы, присоединение диенофила к которой дает диангидрид (XLIV) <sup>111</sup>

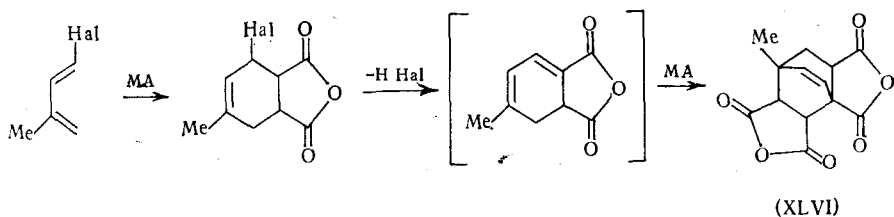


Аналогичный прием использован <sup>94</sup> для получения диангидрида (XLV), плавящегося выше 300° без разложения:

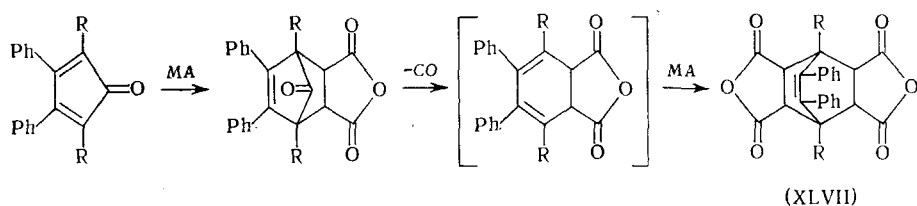


Обычно, однако, необратимые реакции Дильса — Альдера сопровождаются отщеплением от промежуточного продукта летучих веществ.

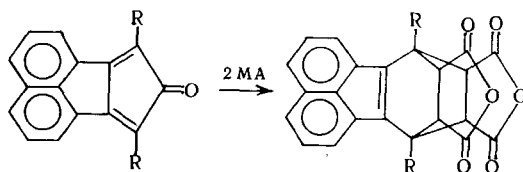
Предложен <sup>112</sup> способ получения аддукта (XLVI) с использованием в качестве бис-диенов 1-галогид-3-метилбутадиенов-1,3 (из диметилэтинилкарбинола). XLVI образуется в экзотермической реакции с выделением галогидводорода:



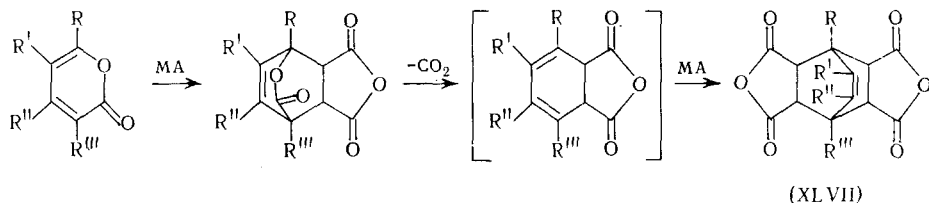
Известны также примеры отщепления от промежуточного аддукта молекулы окиси углерода. Это направление связано с применением в качестве диенов цикlopentadiенов (циклонов). Наиболее пригодны для этой цели 3,4-дифенилциклоны, образующиеся при дегидратации ангидроацетонбензилов. бис-Аддукты (XLVII, R и R' = H или алкил) образуются с количественными выходами<sup>113-116</sup>. Декарбонилирование проводят, как правило, одновременно с присоединением второй молекулы диенофила при 200—210°:



Аналогично реагируют и конденсированные циклоны, например ацециклон дает диангидрид (XLVIII, R = этил или *n*-гексил)<sup>117</sup>:

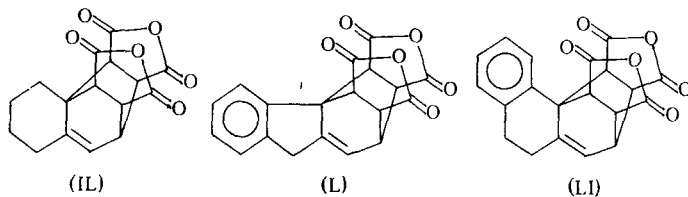


Сходный тип диангидридов образуется и при использовании в качестве бис-диенов  $\alpha$ -пиронов или кумалинов, аддукты которых отщепляют молекулу двуокиси углерода<sup>118</sup>. Реакция идет по схеме:



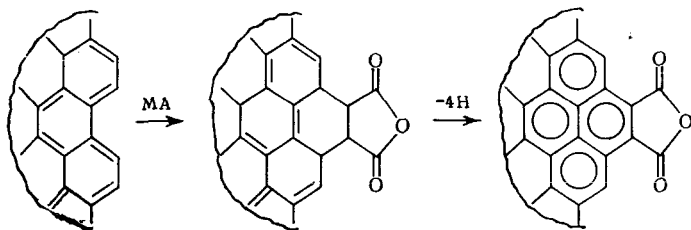
Синтез целого ряда алкил- и фенил-замещенных XLVII описан Шущериной и др.<sup>119, 120</sup>. Получение 1,4-дифенил-перхлор-XLVII, а также непрерывный метод синтеза диангидрида бицикло[2,2,2]октен-7-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты (XLVII все R = H) с выходом 99% являются предметом патентов<sup>121-123</sup>.

Известны также диангидриды с температурами разложения выше 300°, полученные на основе конденсированных кумалинов. Так, 5,6-циклогексан- и 5,6-инден- $\alpha$ -пироны и 7,8-бензо-5,6-дигидрокумарин дают диангидриды (IL—LI)<sup>124</sup>:

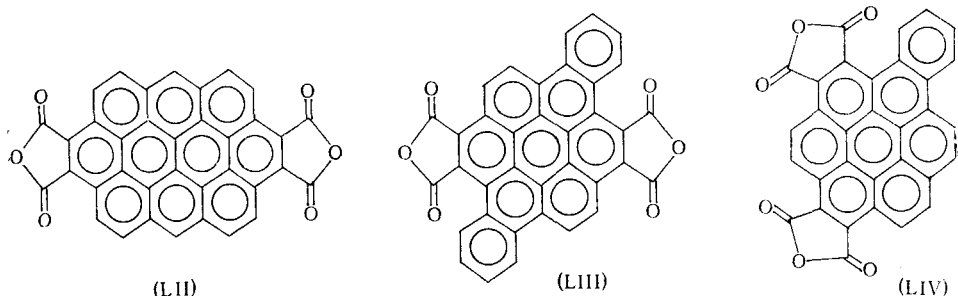


Аддукты типа (XLVII) подвергаются разложению при температурах выше температур плавления с выделением малеинового ангидрида, т. е. этот тип реакций не является, строго говоря, необратимым. Однако процесс диссоциации идет при 320—350° и сопровождается разложением продукта и по другим механизмам.

Клар<sup>125</sup> разработал метод получения диангидридов, предусматривающий присоединение малеинового ангидрида к полициклическим ароматическим структурам с одновременным дегидрированием образующихся аддуктов. Принципиальную схему этого метода можно представить так:



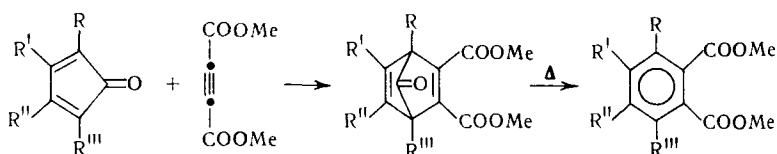
Дегидрирование осуществляется либо при действии хлоранила, добавляемого к расплаву компонентов, либо при кипячении аддендов в активном растворителе — нитробензоле. Этим методом получены диангидриды на основе бисантена, 2:3—8:9-дибензперилена, 1:2—4:5-дибензопирена, 1:2—4:5—8:9-трибензопирена и ди-пери-нафтиленантрацена, например диангидриды (LII—LIV)<sup>126—129</sup>:



Этот метод имеет пока чисто теоретическое значение, поскольку исходные бис-диены практически недоступны и большинство из них являются очень активными канцерогенами.

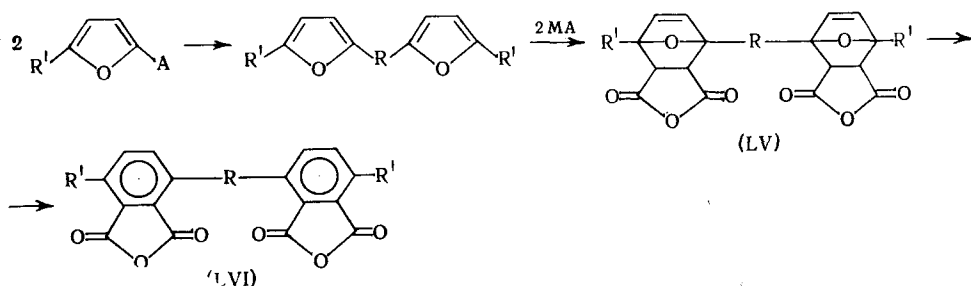
Все известные до последнего времени способы получения тетракарбоновых кислот по реакции Дильса — Альдера приводят к продуктам гидроароматической или бициклической структуры. В то же время для основных областей применения тетракислот — синтеза термостабильных полимеров и красителей — необходимы ароматические кислоты.

Известно<sup>85</sup>, что некоторые типы моно-аддуктов реакции 1,4-циклоприсоединения при термических или химических воздействиях подвергаются перестройке в ароматические структуры. Например, аддукты диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты и циклонов при нагревании отщепляют молекулу окиси углерода и образуют эфиры фталевой кислоты:

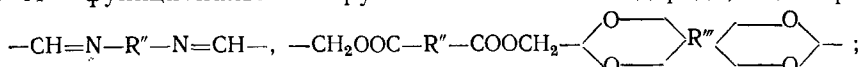


К реакциям ароматизации способны также аддукты кумалинов с ацетиленами, фуранов с малеиновым ангидридом и некоторые другие.

Авторами обзора<sup>130-136</sup> разработан метод синтеза тетракарбоновых кислот, основная идея которого предусматривает ароматизацию аддуктов малеинового ангидрида с бис-фурановыми соединениями по общей схеме:



где А — функциональная группа или атом водорода; R — арилен,



R' — арил, например фенил, или атом водорода; R'' — арилен (*p*-фени-

лен, *p,p'*-дифенилен и другие); R''' — C или или

Применение бис-фурановых соединений в этих реакциях имеет ряд достоинств. Во-первых, фурановый цикл является довольно активным диеном в реакциях с малеиновым ангидридом и образует стабильные аддукты с выходом 90—95%. Во-вторых, синтез соединений, содержащих два фурановых цикла, может быть легко осуществлен с высоким выходом при использовании доступных и дешевых функциональных производных фурана — фурфурола, фурфурилового спирта, фуранкарбоновых кислот и т. п.

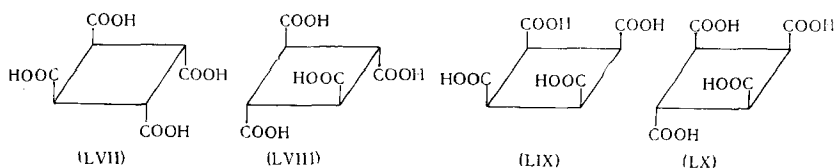
бис-Фурановые соединения получены по реакциям разложения диазосолей в фуране, фурфурола с ароматическими аминами или тетраметоксипроизводными, например пентаэритритом, фурфурилового спирта с эфирами ароматических дикарбоновых кислот.

Реакции бис-фуранов с малеиновым ангидридом идут уже при 25° и LV образуются с количественным выходом. Ароматизация LV в LVI проводится в концентрированной серной кислоте при температурах ниже 0°, в полифосфорной кислоте при 25—50° или при действии газообразных хлористого или бромистого водородов в ледяной уксусной кислоте.

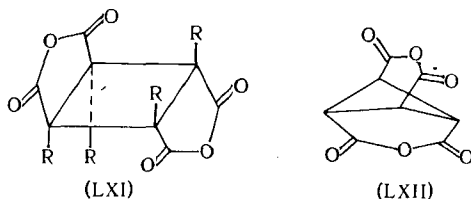
Применение в указанных выше реакциях  $\alpha$ -фенилфурана или 5-фенилфурфурола позволяет получать тетракарбоновые кислоты с фенильными заместителями в ядре фталевой группировки.

## 2. Реакции 2+2-фотоциклоприсоединения

До последнего времени применение метода 2+2-фотоприсоединения для синтеза тетракарбоновых кислот было ограничено димеризацией диметилфумарата и малеинового ангидрида, а также их замещенных аналогов, в 1,2,3,4-циклобутантетракарбоновые кислоты. Из четырех изомеров этой кислоты (LVII—LX) к образованию диангидрида способны первые три и благодаря этому методу все они известны:

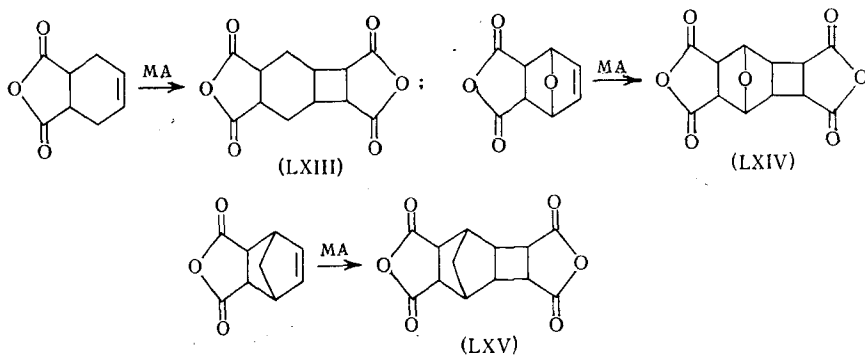


Облучение диметилфумарата в твердой фазе светом с  $\lambda=253$  н.м., обычно в присутствии сенсibilизатора, в течение 7—8 дней приводит к тетраметиловому эфиру (LVII), который при  $300^\circ$  изомеризуется в более термодинамически устойчивый эфир (LVIII)<sup>137</sup>. Омыление эфиров и последующая дегидратация приводят к соответствующим диангидридам (LXI и LXII)<sup>138</sup>. Диангидрид кислоты (LIX) получен озонлизом димера аценафтена<sup>76</sup>. Облучение малеинового ангидрида в тех же условиях приводит<sup>139</sup> непосредственно к LXI, R=H



Метод применим и к метил-, диметил- и дифенилзамещенным малеиновым ангидридам<sup>139, 140</sup>. В этом случае реакции идут более легко: диметилмалеиновый ангидрид димеризуется в LXI (R=Me) с выходом 60% за 6 час; а димер LXI (R=Ph) с количественным выходом образуется уже при выдерживании мономера на солнечном свете.

Недавно возможности метода 2+2-циклоприсоединения применительно к образованию диангидридов были значительно расширены<sup>141</sup>. Сенсibilизированное присоединение малеинового ангидрида к тетрагидрофталевоому ангидриду и его 1,4-эндо-оксо- и 1,4-эндо-метано-производным приводит к диангидридам (LXIII—LXV):

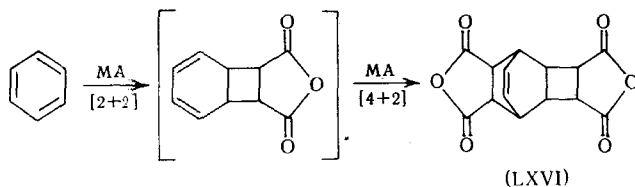


Этот метод особенно ценен тем, что исходные соединения являются очень доступными продуктами — это аддукты реакции Дильса — Альдера между малеиновым ангидридом и бутадиеном, фураном и циклопентадиеном соответственно. Таким образом, появляется возможность использования для получения диангидридов целого класса соединений — моноаддуктов малеинового ангидрида. Выход **LXIII—LXV** достигает 30—35% <sup>142</sup>.

Обращает на себя внимание высокая термическая стабильность аддуктов 2+2-фотоциклоприсоединения, что, впрочем, находится в полном согласии с теоретическими предпосылками. Так, димер дифенилмалеинового ангидрида плавится без разложения при 325°, диангидрид тетраметилциклобутантетракарбоновой кислоты разлагается выше 350°, а аддукт (**LXIV**) обладает очень высокой для неароматических соединений температурой разложения — 410° (при плавлении).

### 3. Реакции последовательного 2+2- и 4+2-циклоприсоединения

Облучение растворов малеинового ангидрида в бензоле приводит к кристаллическому 2:1-аддукту, который, согласно данным химических и физических исследований, имеет структуру диангидрида трицикло[4,2,2,0<sup>2,5</sup>]децен-7-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (**LXVI**) <sup>143—145</sup>. Поскольку термические реакции 2+2-присоединения запрещены симметрией и бензол не взаимодействует с малеиновым ангидридом в темновой реакции даже в очень жестких условиях, предложен механизм процесса, предусматривающий последовательные 2+2- и 4+2-циклоприсоединения по схеме <sup>144</sup>:



Показано <sup>144, 146</sup>, что малеиновый ангидрид и бензол образуют комплекс с переносом заряда (КПЗ), поглощающий в области 230—280 нм, в котором и происходит фотореакция. Облучение в несенсибилизируемом процессе активирует не адденды, а КПЗ, и активированный промежуточный продукт нечувствителен к кислороду, так как имеет синглетный характер <sup>147</sup>. Циклоприсоединение, сенсибилизированное ароматическими кетонами, например ацетофеноном, включает передачу энергии от бензофенона в триплетном состоянии к КПЗ. Сенсибилизированный механизм межмолекулярной передачи энергии более эффективен, хотя сенсибилизатор ингибирует реакцию, протекающую по механизму не-сенсибилизированного присоединения. Ацетон также является сенсибилизатором и, кроме того, играет роль активного растворителя <sup>148</sup>.

Помимо малеинового ангидрида, с бензолом способны взаимодействовать малеинимид и его N-алкил-замещенные. Из N-арил-производных в реакции участвуют лишь те, у которых заместитель при атоме азота не планарен с остальной частью молекулы, например бензил, o-толил и 2,6-ксилил <sup>149</sup>.

В качестве ароматической компоненты был использован ряд моно- и поли-замещенных бензолов, нафталин и дифенилен. Из этой группы соединений реакционноспособными оказались лишь моноалкил- (метил,

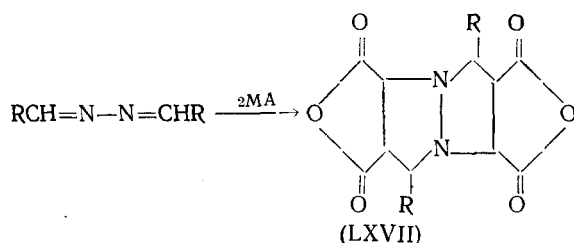
этил, *i*-пропил, *трет*.-бутил, *n*-алкилы  $C_3—C_{13}$ ) и моногалоидбензолы, *o*- и *p*-ксилолы и дифенил<sup>150—152</sup>. Все заместители снижают скорость сенсibilизированного присоединения малеинового ангидрида и выход продуктов. Если скорость реакции с бензолом принять за единицу, то для толуола она составляет 0,5, *трет*.-бутилбензола и хлорбензола — 0,25, дифенила — 0,12, *o*-ксилола — 0,15, *p*-ксилола — 0,08<sup>152</sup>.

С практической точки зрения наибольший интерес представляет аддукт бензола и малеинового ангидрида: он получается с наибольшим выходом — 70% и наивысшей температурой плавления 350°.

#### 4. Реакции 1,3-циклоприсоединения

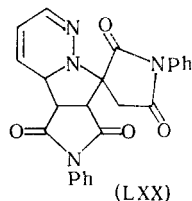
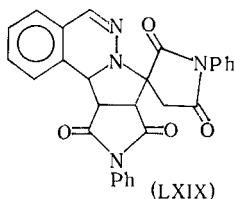
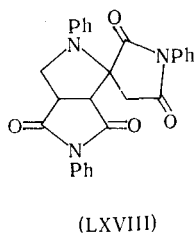
Ввиду малого количества примеров использования этого метода для синтеза тетракарбоновых кислот мы не выделили этот тип реакций в отдельный раздел, хотя принцип и механизм процесса 1,3-циклоприсоединения резко отличаются от рассмотренных выше реакций.

Неринг и Вагнер-Яурег<sup>153</sup> показали, что азины реагируют с малеиновым ангидридом по механизму 1,3-присоединения с образованием диангидридов (LXVII) с  $R=H$ , фенил, 2-фурил, *p*-хлорфенил, *p*-метоксифенил и т. п.



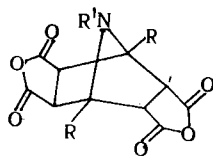
При использовании вместо малеинового ангидрида *бис*-малеимидов азины способны образовывать полиимиды<sup>154</sup>.

Шиффовы основания также активны в реакциях диполярного присоединения с производными малеиновой кислоты. Бензальметиламин с *N*-фенилмалеинимидом дает спиро-аддукт (LXVIII)<sup>155</sup> через промежуточный азометинилид<sup>156</sup>. Аналогично, фталазин и пиридазин образуют с малеинимидом 1:2-аддукты (LXIX и LXX) с очень высоким выходом<sup>157</sup>, хотя ранее для аддукта пиразина и малеинового ангидрида была предложена структура с конденсированными циклами<sup>158</sup>:



Получены также функциональные производные тетракарбоновых кислот (LXXI) с  $R=$ фенил или *p*-метоксифенил и  $R'=H$  или метил при взаимодействии малеинового ангидрида или малеинимидов с ацлактонами или мезоионными ацлактонами — 2,4-дифенилоксазолоном-5, *N*-(*p*-метоксибензил)фенилглицином и гидроокисью ангидро-5-окси-3-метил-

2,4-дифенилоксазолия<sup>159</sup>. Реакция проводится по методикам 1,4-циклоприсоединения и сопровождается почти количественным выходом продуктов.

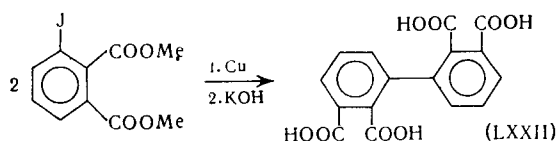


(LXXI)

#### IV. КОНДЕНСАЦИЯ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

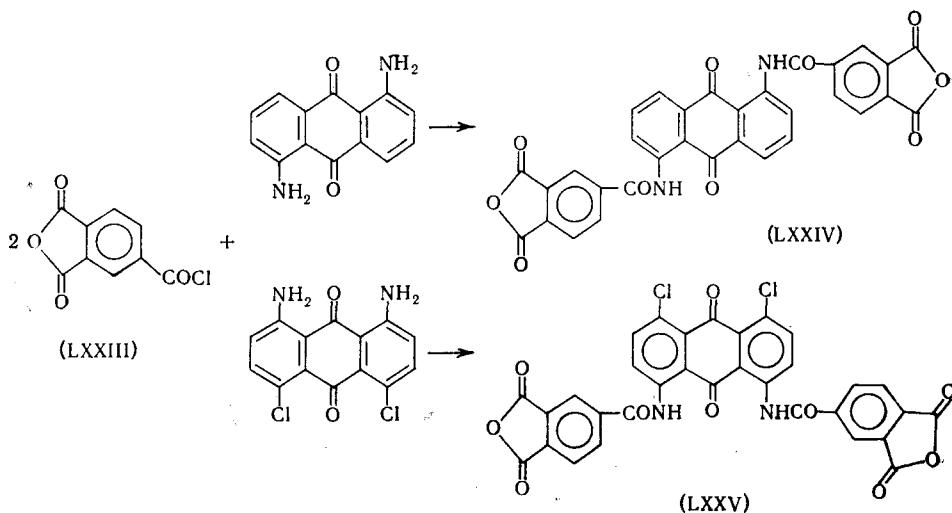
Способы получения тетракарбонных кислот, рассматриваемые в данном разделе, строго говоря, не объединяются общим методом, поскольку они предусматривают использование очень разнотипных реакций. Однако общая идея, заложенная в этих реакциях — использование химических превращений дикарбонных кислот для получения тетракарбокислотных производных — побудила нас выделить эти способы из следующего ниже раздела (V).

Наиболее часто для получения тетракарбонных кислот используют реакции с участием замещенных фталевых кислот. Так, нагревание диметилового эфира 2-иод-изофталевой кислоты при 240—260° в присутствии порошка меди приводит к тетраметиловому эфиру 2,2',6,6'-дифенилтетракарбонной кислоты<sup>160</sup>. Аналогично, из диметил 3-иодфталата получили тетраэфир 2,2',3,3'-дифенилтетракарбонной кислоты, который омылили в свободную кислоту (LXXII)<sup>161</sup>:



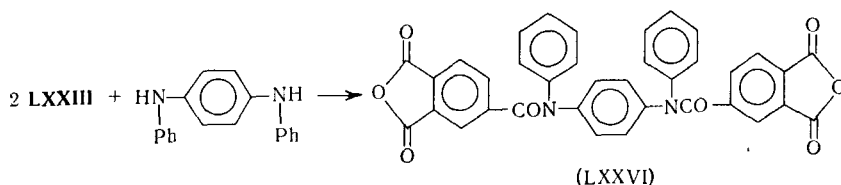
Ряд тетракарбонных кислот, специально предназначенных для синтеза полимеров, получен на основе тримеллитовой кислоты и ее функциональных производных.

Взаимодействием хлорангирида 1,2-ангирида тримеллитовой кислоты (LXXIII) с 1,5-диаминоантрахиноном и 1,8-диамино-4,5-дихлорантрахиноном получены диангириды (LXXIV) и (LXXV)<sup>162</sup>:

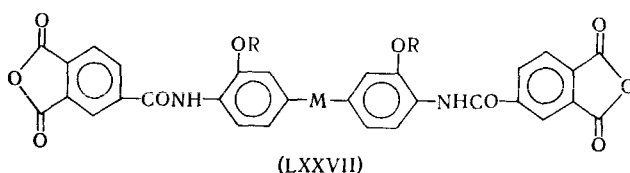




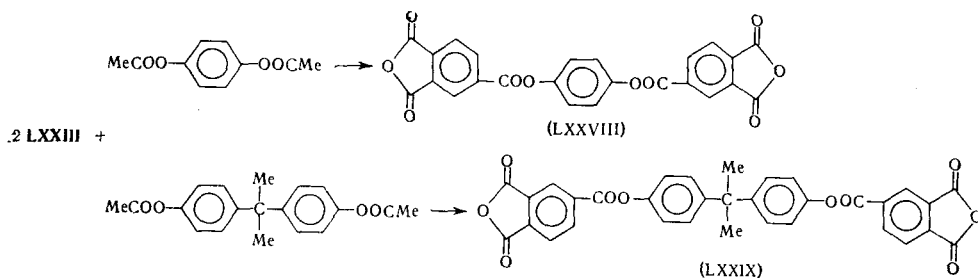
Сходная реакция **LXXIII** с *N,N'*-дифенил-*p*-фенилендиамином приводит к диангиду (LXXVI) <sup>163</sup>:



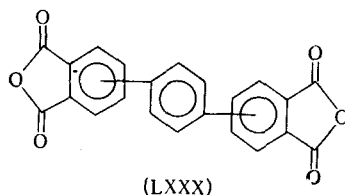
По реакции **LXXIII** с солянокислыми солями 3,3'-диалкокси-4,4'-диаминодифениловых эфиров или 3,3'-диалкоксибензидинами получено семь диангидридов общей формулой (LXXVII, R=алкил, M=атом кислорода или простая связь) <sup>164</sup>:



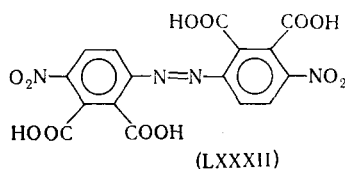
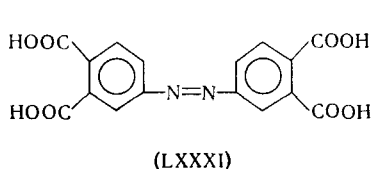
При перэтерификации *p*-диацетоксибензола и 2,2-ди(*p*-ацетоксифенил)пропана ангидридом (LXXIII) образуются продукты LXXVIII и LXXIX <sup>165</sup> с выходом ~90%:



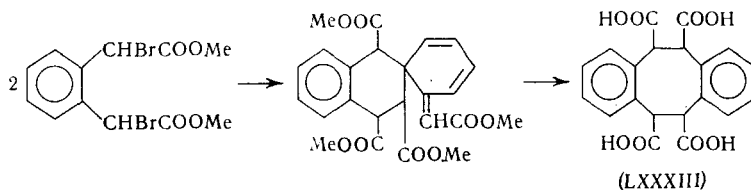
Взаимодействие *p*-ди(хлорсульфонил)бензола с фталевым ангидридом запатентовано для получения смеси изомерных диангидридов терфенилтетракарбоновых кислот (LXXX) <sup>166</sup>:



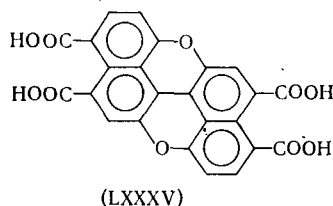
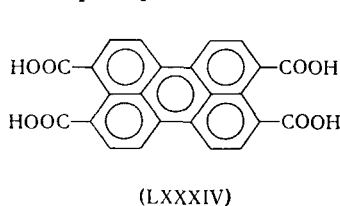
Реакция восстановления нитрофталевых кислот является очень удобным способом получения азо-бис-фталевых кислот. Обработка *p*-нитрофталевой кислоты порошком алюминия в щелочном растворе приводит к 3,3',4,4'-азобензолтетракарбоновой кислоте (LXXXI) <sup>167</sup>. 3,6-Динитрофталевая кислота восстанавливается глюкозой в присутствии гипосульфита натрия в 6,6'-динитроазобензол-2,2',3,3'-тетракарбоновую кислоту (LXXXII) <sup>168</sup>:



Эфир (*o*-фенилен-ди-бромуксусной кислоты) при обработке иодистым натрием в ДМФ и дальнейшем нагревании в кипящем ксилоле после омыления дает кислоту (LXXXIII) <sup>169</sup>:



Известно только два примера димеризации функциональных производных нафталевой кислоты, но эти реакции приводят к очень ценным продуктам. Плавлением имида нафталевой кислоты с щелочами в присутствии кислорода с последующим гидролизом, серной кислотой получена 3,4,9,10-перилентетракарбоновая кислота (LXXXIV) <sup>170, 171</sup>, а дегидрирование 3-оксинафталявого ангидрида в кипящем нитробензоле в присутствии двухлористой меди дает диангидрид периксантеноксантиен-3,4,8,10-тетракарбоновой кислоты (LXXXV) <sup>172</sup>



Некоторые реакции метода димеризации, особенно с участием тримеллитового ангидрида, привлекают своей гибкостью: они позволяют получать ряд тетракарбоновых кислот и их ангидридов с различными группировками, связывающими ангидридные циклы.

В некоторых случаях этот прием позволяет упростить получение кислот.

Кроме того, ценность метода состоит в том, что он позволяет получить соединения, недоступные другими методами, например, азодифталевые, перилен- и периксантентетракарбоновые кислоты.

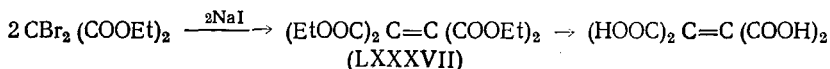
## V. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ ПРОИЗВОДНЫХ КИСЛОТ

Синтезы с малоновым эфиром очень широко применяются для получения алифатических тетракарбоновых кислот как линейной, так и циклической структуры. Однако продуктами реакции в этом случае являются в основном соединения, содержащие по две карбоксильные группы у одного атома углерода, например 1,1,3,3-циклогексантиетракарбоновая кислота. Такие соединения выпадают из предмета настоящего обзора.

Остается лишь несколько примеров получения тетракарбоновых кислот, способных к образованию стабильных диангидридов, причем

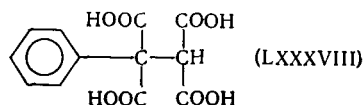
только синтез этан- и этилентетракарбоновых кислот является примером классического применения этого метода, в то время как получение других продуктов предусматривает дополнительные стадии декарбоксилирования, окисления и т. п.

Взаимодействие бром- и дибром-малоновых эфиров с иодистым натрием приводит к тетраэфирам этан- и этилентетракарбоновых кислот, из которых омылением выделены свободные кислоты (LXXXVI) и (LXXXVII) <sup>173</sup>:

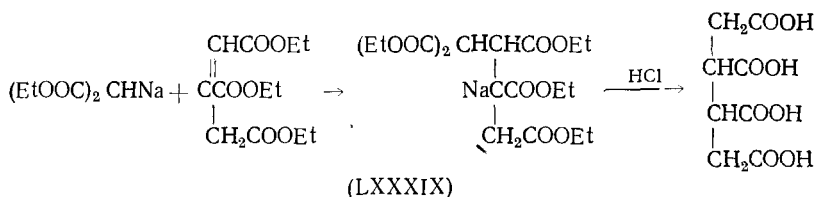


Если обработка LXXXVI уксусным ангидридом гладко приводит к диангидриду <sup>174</sup>, то диангидрид кислоты (LXXXVII) является неустойчивым соединением и не выделен в свободном состоянии. Однако являясь мощным диенофилом, он легко образует аддукты со многими диенами в момент образования. Так, действие хлористого ацетила на этилентетракарбоновую кислоту в присутствии 9,10-диметоксиантрацена приводит к получению его аддукта с диангидридом (LXXXVII) <sup>89</sup>.

Обработка LXXXVII фенилмагнийбромидом приводит к фенил-1,1,2,2-этантетракарбоновой кислоте <sup>175</sup> (LXXXVIII):

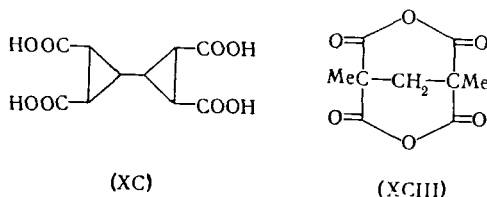


1,2,3,4-Бутантетракарбоновую кислоту (LXXXIX) можно получить при реакции натриймалонового эфира с эфиром аконитовой кислоты <sup>176, 177</sup>.



Стадию декарбоксилирования включает также процесс получения 2,2',3,3'-дициклопропилтетракарбоновой кислоты (XC) <sup>178</sup>. Реакция натрий-малонового эфира и *транс,транс*-MeOOCCH=CHCH=CClCOOMe в метаноле дает гексаметиловый эфир дициклопропилгексакарбоновой кислоты, который после омыления и нагревания до 180° дает XC.

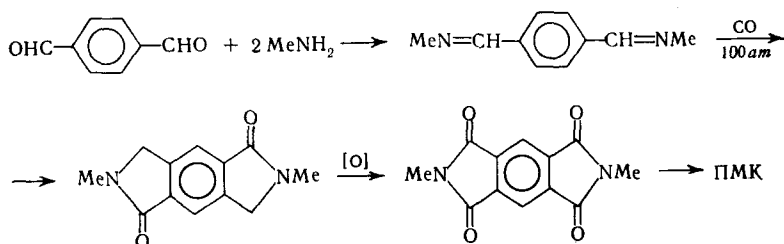
Известны также 1,2,4,5- и 2,2,4,4-пентантетракарбоновые кислоты (XCI) и (XCII). XCI получили окислением продукта реакции малонового эфира, иодистого метилена и метилата натрия <sup>179</sup>. XCII при действии дифенилкетена дает диангидрид XCIII <sup>180</sup>:



## VI. СПЕЦИФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА

В данном разделе мы рассмотрим способы получения тетракарбоновых кислот, не имеющие общего характера. Однако все приведенные ниже примеры отвечают одному из трех критериев: способ получения имеет частное значение, но продукт реакции представляет значительный интерес; способ, примененный для получения одного продукта, имеет перспективы развития; способ применен для синтеза ряда продуктов, но механизм реакции не установлен.

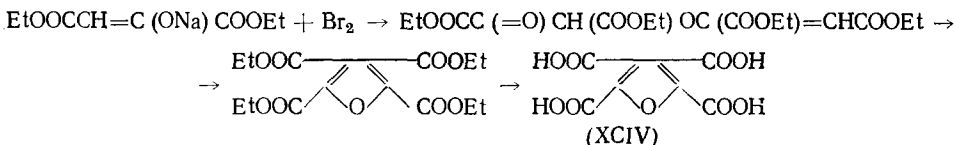
Реакции прямого введения карбонильной группы — хорошо известный метод получения карбоновых кислот, но он применен для синтеза только одного тетракарбоксисоединения — пиромеллитовой кислоты. запатентован способ получения ПМК присоединением окиси углерода к шиффову основанию терефталевого альдегида и метиламина с последующим окислением<sup>181—183</sup>.



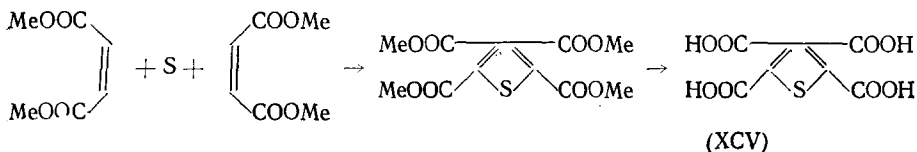
ПМК образуется также при нагревании смеси натрия и калий фталатов с окисью кальция и двухлористой медью при давлении дву-окиси углерода 25 атм при 450° с выходом 35%<sup>184</sup>.

Из тетракарбоновых кислот, уже нашедших практическое применение, в предыдущих разделах не описаны фуран-, тиофен- и дитиинтетракарбоновые кислоты, а также диангидрид 1,2,5,6-бис(α,β-дикарбокси-пиразино)антрахинона.

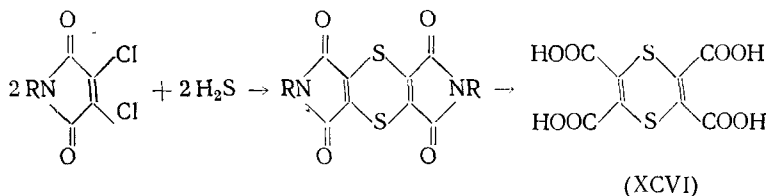
Фурантетракарбоновая кислота (XCIV) образуется при замыкании цикла тетраэтилового эфира диоксалилсукциновой кислоты — продукта обработки бромом NaO-производного диэтилового эфира малеиновой кислоты<sup>185, 186</sup>. Показано<sup>187</sup>, что в реакции промежуточно образуется альдоль — EtOOCCHBrC(OH)(COOEt)C(COOEt)=C(ONa)COOEt, который отщепляет NaBr и воду, что приводит к XCIV:



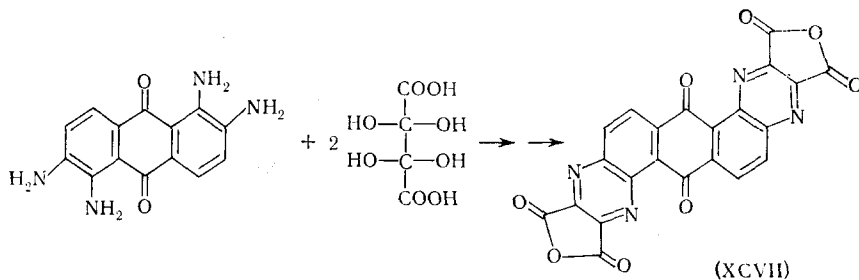
Тиофентетракарбоновую кислоту (XCV) сначала получили обработкой диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты серой<sup>188</sup>, а затем в этой реакции использовали диметиловые эфиры фумаровой и малеиновой кислот<sup>189</sup>:



Близкие реакции циклизации использованы для получения дитиин-тетракарбоновой кислоты (XCVI)<sup>190</sup>. Взаимодействие дихлормалеинида с сероводородом или тиомочевинной приводит к соответствующим диимидам, которые затем омыляют в свободные кислоты:

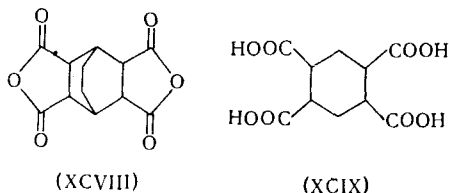


Конденсация 1,2,5,6-тетрааминоантрахинона с диокситартаровой кислотой приводит к 1,2,5,6-бис(α,β-дикарбоксилпиразино) антрахинону, который при кипячении в уксусном ангидриде циклизуется в ангидрид (XCVII)<sup>191</sup>:



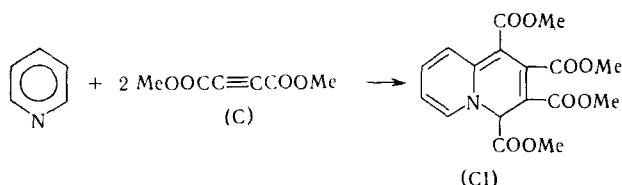
Очень термически устойчивый диангидрид (XCVIII) получен<sup>192</sup> при окислении аддукта диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты и 7,8-диацетилбицикло[4,2,0]октадиена-2,4 — продукта внутримолекулярной циклизации циклооктатетраена.

Известен пример использования реакции Михаэля для получения тетракарбоновой кислоты. Продукт дегидробромирования триметилового эфира α-бромпропан-α,α,β-трикарбоновой кислоты при обработке метилатом натрия в метиловом спирте дает гексаметиловый эфир 1,1,2,4,4,5-циклогексангексакарбоновой кислоты, которая при кипячении с концентрированной соляной кислотой декарбоксилируется в 1,2,4,5-циклогексантетракарбовую кислоту (XCIX)<sup>193</sup>:

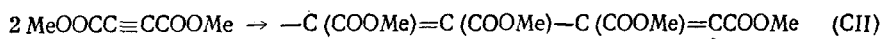


Целый класс гетероароматических тетракарбоновых кислот, первый представитель которого получен Дильсом<sup>194</sup>, представляют аддукты пиридинов с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты (C)<sup>195, 196</sup>. Формально реакция заключается в присоединении двух мо-

лекул С к одной молекуле пиридина с образованием аддукта (CI).



Дильс предложил схему процесса, предусматривающую образование димера (C):



Далее CII положительно заряженным центром атакует атом азота пиридина и промежуточный продукт подвергается циклизации. Подтверждение этого механизма позволило бы отнести реакцию к диеновому синтезу, правда, довольно необычного типа. Однако CII не был обнаружен ни химическими, ни спектральными методами. Известно только, что в реакции при 20° образуется 9-Н-хинолизин, который при нагревании количественно изомеризуется в более термодинамически стабильный 4-Н-изомер.

По этому методу синтезирован ряд тетракарбокси-соединений на основе замещенных пиридинов, а также хинолина, изохинолина, акридина и фенантридина.

Тетраметилловые эфиры нормально омыляются в свободные кислоты, но получение диангидридов не описано.

## VII. Основные области применения тетракарбоновых кислот

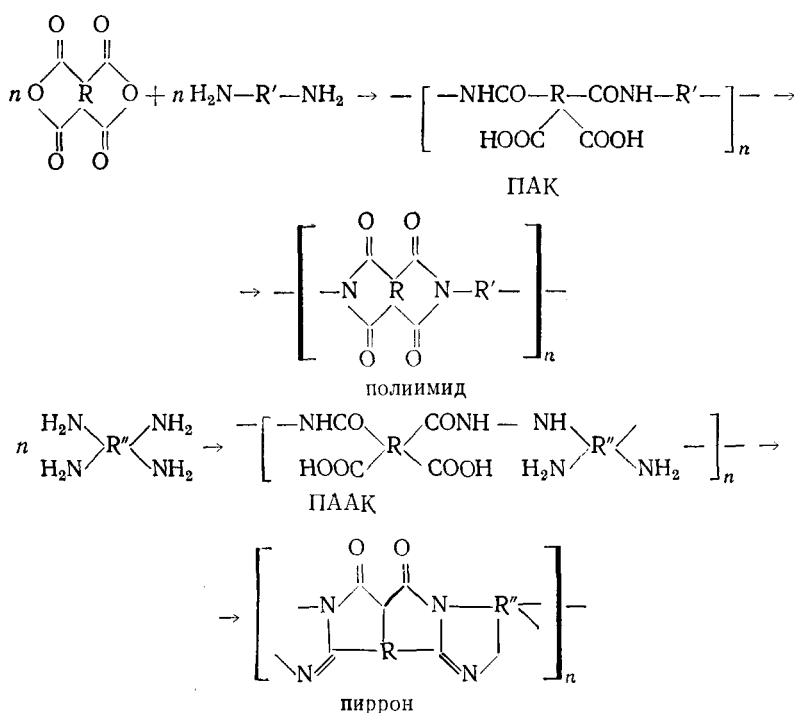
Первое практическое применение тетракарбоновые кислоты нашли в синтезе красителей. Основные успехи в этой области связаны с использованием продуктов конденсации 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты и ее замещенных производных с ароматическими пери- или о-диаминами. Наиболее известны индатрен бордо РР, индатрен оранжевый ГР и индатрен алый ГГ, представляющие собой соответственно *цис*-, *транс*- и смесь *цис*- и *транс*-изомеров нафтоилен-бис-бензимидазола. Эти красители отличаются высокой прочностью, яркостью и красивыми оттенками<sup>5</sup>.

Сначала ароиленимидазольные красители использовались для кубового крашения, но в последние годы они привлекли значительный интерес в качестве дисперсных красителей для крашения искусственных волокон, а алый ГГ и бордо РР — для крашения хлопка.

Ряд красителей получен на основе перилентетракарбоновой кислоты (в основном динимиды)<sup>197—199</sup> и пиромеллитовой кислоты (бензоилен-бис-бензимидазолы)<sup>200</sup>.

Реакции диангидридов тетракислот с диаминами применены для получения полиимидов, а продуктами их реакций с пери, пери- или орто, орто-тетраминами являются поли(ароилен-бис-бензимидазолы) (пирены).

Образование полимеров идет через промежуточные полиамидокислоты (ПАК) или полиаминоамидокислоты (ПААК), которые затем подвергаются внутримолекулярной циклизации<sup>1, 2</sup>:



По двухстадийному методу форполимеры — ПАК или ПААК перерабатывают в изделия, которые затем подвергают твердофазной дегидратации. При одностадийном методе смесь компонентов нагревают примерно до 200° в полифосфорной кислоте или другом растворителе, способствующем дегидратации, и в выделенном полимере процессы внутримолекулярной циклизации, в основном, завершены.

Нет необходимости подробно разбирать в данном обзоре влияние строения исходных тетракарбоновых кислот на свойства полимеров, поскольку эти вопросы обсуждались ранее<sup>1, 2</sup>. Отметим только некоторые важные зависимости.

Количество атомов в ангидридных циклах тетракарбоновых кислот в значительной степени влияет на свойства полученных полимеров. Это обусловлено тем фактом, что термостабильность, а также ряд физико-механических свойств полиимидов и пирронов определяются степенью завершенности процессов внутримолекулярной циклизации. Как указывалось выше, при циклизации количество атомов в образующемся гетероцикле такое же, как и в исходном диангидриде, поэтому в полимерах на основе шестичленных диангидридов, например диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты, степень циклизации выше и образующиеся гетероциклы более устойчивы, чем в случае применения пятичленных диангидридов, например пиромеллитового<sup>201–203</sup>.

Большинство полиимидов и пирронов получены из ароматических диангидридов и ароматических ди- или тетраминов. Для таких структур характерны сильные межмолекулярные взаимодействия, которые благоприятно сказываются на термостабильности полимеров, но в то же время определяют плохую растворимость и отсутствие текучести до температур разложения. Переработка таких полимеров в изделия довольно сложна, а иногда и невозможна, в связи с чем обычно применяется двухстадийный метод синтеза с выделением растворимого форполимера, хотя этот метод имеет ряд принципиальных недостатков<sup>204</sup>. В то же

время известно<sup>204, 205</sup>, что введение в цепь полимера объемных боковых заместителей препятствует плотной упаковке макромолекул и улучшает его растворимость. Использование этого приема для синтеза полиимидов и пирронов за счет применения диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот, содержащих фенильные, нафтильные, фталидные, флуореновые и другие группы в качестве заместителей, позволило получить полимеры, способные к переработке в изделия из растворов в органических растворителях<sup>206, 207</sup> без значительного снижения их термостабильности.

Многие методы синтеза тетракарбоновых кислот создавались специально с целью получения исходных соединений для синтеза полиимидов и пирронов. В качестве примеров можно привести способы получения аддуктов малеинового ангидрида с циклонами или кумалинами<sup>208</sup>, бис-фурановыми соединениями<sup>209</sup>, с бензолом и его производными<sup>210–212</sup>, фотоаддуктов с тетрагидрофталевыми кислотами<sup>3</sup> и практически все тетракислоты, полученные по методам окисления органических соединений и конденсации дикарбоновых кислот.

В большинстве работ, посвященных синтезу новых тетракарбоновых кислот, указывается, что их диангидриды, помимо синтеза полимеров, предназначены также для отверждения эпоксидных смол и получения пластификаторов — продуктов конденсации со спиртами. Однако приведено мало данных об активности диангидридов в этих реакциях и свойствах полученных продуктов.

Известно<sup>4</sup>, что диангидрид ПМК плохо растворим в эпоксидных смолах и гелеобразование наступает раньше полного растворения диангидрида. В то же время найден способ отверждения эпоксидов диангидридом бензофенонтетракарбоновой кислоты и ее алкил-производными<sup>213</sup>, который позволяет повысить температуру начала деформации до 288°. Фотоаддукты малеинового ангидрида с этилбензолом, кумолом и разветвленными C<sub>5</sub>—C<sub>6</sub>-алкилбензолами прекрасно совмещаются с эпоксидными смолами, и отвержденный продукт отличается высокими механическими свойствами, особенно при повышенных температурах<sup>214</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков. Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, «Наука», Л., 1968.
2. А. А. Берлин, Б. И. Лиюгонький, Г. М. Шамраев, Усп. химии, **40**, 513 (1971).
3. L. Starg, M. E. Miller, Ам. пат. 3423431 (21.I.1969); С. А., **70**, 68980 (1969).
4. Э. Пакен, Эпоксидные смолы, Госхимиздат, М., 1960.
5. И. Арнент, Усп. химии, **34**, 1908 (1965).
6. Н. Непеска, в сб. Methoden der organischen Chemie, Huben — Weyl, **4**—8, стр. 359.
7. У. Уотерс, Механизм окисления органических соединений, «Мир», М., 1966.
8. W. A. Waters, Chem. Soc. Quart. Revs, **12**, 277 (1958).
9. J. Rozec, F. H. Westheimer, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2241 (1962).
10. P. S. Bailey, Chem. Revs, **58**, 925 (1958).
11. G. M. Badger, The Structure and Reactions of Aromatic Compounds, Cambridge, 1954, стр. 47.
12. P. G. Copeland, R. E. Dean, D. McNeil, Chem. a. Ind., **1960**, 98.
13. L. F. Fieser, E. B. Hershberg, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1272 (1939).
14. R. Erdmann, Ann., **80**, 281 (1851).
15. Г. С. Миронов, В. В. Ветрова, И. П. Козлова, М. И. Фарберов, ЖПХ, **39**, 1614 (1966).
16. М. И. Фарберов, Г. С. Миронов, В. В. Ветрова, А. В. Бондаренко, И. В. Павелко, ДАН, **178**, 1348 (1968).
17. М. И. Фарберов, В. В. Ветрова, Г. С. Миронов, Т. А. Столярова, И. В. Павелко, А. В. Бондаренко, ЖОрХ, **4**, 163 (1968).
18. Англ. пат. 786382 (20.XI.1957); С. А., **52**, 11933 (1958).



19. М. И. Фарберов, Г. С. Миронов, И. В. Павелко, В. Д. Шеин, А. В. Бондаренко, И. В. Будний, О. С. Козлова, Хим. пром., **1968**, 563.
20. T. Horie, N. Takayama, K. Yoshida, Японск. пат. 7134695 (18.X.1968), С. А., 76, 14111 (1972).
21. Англ. пат. 160020 (1969); С. А., 72, 21496 (1970).
22. Ю. И. Козорезов, Т. С. Новожилова, Нефтехимия, **9**, 837 (1969).
23. N. R. Gresco, Пат. ФРГ 1924821 (15.I.1970); С. А., 72, 90101 (1970).
24. W. B. Hoffman, Ам. пат. 2937189 (17.V.1960); С. А., 54, 19602 (1960).
25. Г. М. Ханнанов, А. Р. Ахметов, А. З. Ахметова, Е. В. Навлинтова, И. И. Токарская, Авт. свид. СССР 257495 (10.IX.1969); РЖХим., **1971**, 15Н192.
26. Х. Кобаяси, С. Мацухиса, Т. Цуда, Японск. пат. 7004050 (10.II.1970); С. А., 73, 14517 (1970).
27. Ам. пат. 3096343 (1963); С. А., 60, 2850 (1964).
28. Ам. пат. 2962535 (1960); С. А., 57, 7362 (1961).
29. M. Freund, K. Fleischer, Ann., **411**, 26 (1916).
30. C. Lieberman, Ber., **45**, 1200 (1912).
31. C. Marschalk, Bull. soc. chim. France, **9**, 400 (1942).
32. H. Hantzsch, Ber., **17**, 515 (1884).
33. J. U. Nef, Ann., **237**, 19 (1887); **258**, 282 (1890).
34. W. F. Gresham, M. A. Neylor, Ам. пат. 2712543 (5.VII.1955); С. А., 50, 5755 (1956).
35. W. F. Gresham, M. A. Neylor, Ам. пат. 2731447 (17.I.1956); С. А., 50, 6096 (1956).
36. J. H. McCracken, J. G. D. Schulz, Англ. пат. 1167825 (1969); С. А., 72, 3244 (1970).
37. J. H. McCracken, J. G. D. Schulz, Ам. пат. 3078279 (19.II.1963); С. А., 59, 2727 (1963).
38. Н. А. Адрова, М. М. Котон, Л. П. Иванова, Высокомол. соед., **Б9**, 22 (1967).
39. P. Moupiet, Пат. ФРГ 1927167 (22.I.1970); С. А., 72, 78688 (1970).
40. Г. С. Миронов, М. И. Фарберов, Г. Н. Тимошенко, В. А. Казанская, ЖОрХ, **6**, 1453 (1970).
41. М. М. Котон, Ф. С. Флоринский, Там же, **6**, 88 (1970).
42. O. F. Bennet, M. L. Huber, R. A. Smiley, Ам. пат. 3022320 (20.III.1962); С. А., 57, 3363 (1962).
43. С. С. Гитис, В. М. Иванова, В. В. Белобородова, С. А. Немлева, Научн. труды ГПИ (Тула), **1968**, 116; РЖХим., **1970**, 13з237.
44. Г. С. Миронов, В. В. Ветрова, М. И. Фарберов, Изв. вузов, сер. хим. и хим. технол., **12**, 1590 (1969).
45. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Авт. свид. СССР 259073 (12.XIII.1969); С. А., 72, 132495 (1970).
46. E. S. Roberts, L. J. Christman, Ам. пат. 3405171 (8.X.1968); С. А., 70, 77664 (1969).
47. L. F. Frost, E. B. Hershberg, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1272 (1939).
48. K. Dziewonski, W. Kahl, W. Koczogowska, A. Wulfsen, Roczn. Chem., **13**, 154 (1933).
49. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, О. И. Паресишвили, Высокомол. соед., **10Б**, 781 (1968).
50. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. И. Станко, П. М. Валецкий, Т. А. Бурцева, Н. С. Титова, Авт. свид. СССР 364618 (5.10.1971); Бюл. изобр., **1973**, № 5.
51. I. E. Levine, Chem. Eng. Progr., **43**, 168 (1948).
52. Д. Х. Сембаев, Б. В. Суворов, А. А. Шаповалов, Труды ИХН АН КазССР, **29**, 73 (1970).
53. K. Handrick, A. Benning, Пат. ФРГ 1224728 (15.II.1966); С. А., 65, 16904 (1966).
54. L. K. Beach, Ам. пат. 2509855 (30.5.1950); С. А., 45, 3873 (1951).
55. R. J. Miller, Ам. пат. 2625555 (13.I.1953); С. А., 47, 11251 (1953).
56. В. П. Марштупа, К. П. Бабин, А. А. Колпакчи, Л. И. Марышкина, Авт. свид. СССР 185893 (28.10.1965); РЖХим., **1967**, 15Н142.
57. R. J. Miller, Ам. пат. 2576625 (27.9.1951); С. А., 46, 5087 (1952).
58. Е. П. Бабин, М. С. Бегинина, В. П. Марштупа, Н. Л. Золотова, А. А. Кузьменков, Авт. свид. СССР 189419 (23.12.1965); РЖХим., **1967**, 24Н212.
59. А. Х. Шарипов, Ф. А. Михтарулина, Н. М. Бекмешева, М. Ф. Хабибуллин, ЖПХ, **43**, 715 (1970).
60. Chem. Eng. News, **43** (№ 47), 44 (1965).
61. Пат. ФРГ 861247 (29.XII.1952); С. А., 52, 15032 (1958).
62. Пат. ФРГ 939544 (23.II.1956); С. А., 52, 13233 (1958).
63. Y. Kamiya, Fuel, **40**, 457 (1961).

64. Герм. пат. 613914 (1935); *Frdl.*, **22**, 1164.
65. Герм. пат. 658325 (1933); *Frdl.*, **24**, 968.
66. H. Grenne, Ам. пат. 2050657 (11.VIII.1936); *C. A.*, **30**, 6764 (1936).
67. H. Vollman, H. Becker, H. Streeck, M. Corell, G. Langbein, *Ann.*, **531**, 1 (1937).
68. H. Vollman, M. Corell, Герм. пат. 602445 (11.IX.1934); *C. A.*, **29**, 480 (1935).
69. W. Eckert, E. Fisher, Ам. пат. 2067138 (5.I.1937); *C. A.*, **31**, 1433 (1937).
70. Франц. пат. 817584 (6.IX.1934); *C. A.*, **32**, 2371 (1938).
71. E. Täuber, *Ber.*, **28**, 452 (1895).
72. H. I. X. Mager, W. Bereds, *Rec. trav. chim.*, **76**, 28 (1957).
73. A. E. Chichibabin, *Bull. Soc. chim. France*, **6**, 552 (1939).
74. H. Michael, R. Bucher, *J. Am. Chem. Soc.*, **20**, 106 (1898).
75. И. С. Докунихин, С. Л. Солодарь, *ЖОрХ*, **4**, 2165 (1968).
76. C. W. Griffin, D. F. Veber, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6417 (1960).
77. J. K. Stille, D. A. Frey, Там же, **81**, 4273 (1959).
78. E. R. Hanna, K. T. Finlei, W. H. Saunders, V. Bockolheide, Там же, **82**, 6342 (1960).
79. E. H. Farmer, F. L. Warren, *J. Chem. Soc.*, **1929**, 907.
80. H. Wilms, *Ann.*, **567**, 96 (1950).
81. D. C. Lamb, Пат. ФРГ 1953206 (10.VI.1970); *C. A.*, **73**, 34913 (1970).
82. R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 395 (1965).
83. R. B. Woodward, R. Hoffmann, Там же, **87**, 2511 (1965).
84. R. B. Woodward, R. Hoffmann, Там же, **87**, 4388 (1965).
85. А. С. Онищенко, Диеновый синтез, Изд. АН СССР, М., 1963.
86. К. Вассерман, Реакция Дильса — Альдера, «Мир», М., 1969.
87. K. Gollnick, 1,4-Cycloaddition Reactions, N. Y., 1967.
88. S. B. Needleman, M. C. Chang Kuo, *Chem. Rev.*, **62**, 405 (1962).
89. H. Kwart, K. King, Там же, **68**, 415 (1968).
90. G. F. Woods, L. H. Schwartzman, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1396 (1949).
91. W. J. Bailey, J. Econom, Там же, **77**, 1133 (1955).
92. W. J. Bailey, N. A. Nilsen, *J. Org. Chem.*, **27**, 3088 (1962).
93. W. G. Bailey, R. A. Baylani, Там же, **27**, 3479 (1962).
94. L. Scatebol, S. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4506 (1965).
95. W. Read, H. J. Schmidt, *Ber.*, **90**, 2499 (1957).
96. E. H. Gold, D. Ginsburg, *J. Chem. Soc.*, C1967, 15.
97. L. W. Butz, Ам. пат. 2387830 (30.X.1945); *C. A.*, **40**, 1177 (1946).
98. L. W. Butz, A. M. Gaddis, E. W. Butz, R. E. Davis, *J. Org. Chem.*, **5**, 379 (1940).
99. L. W. Butz, L. M. Joshel, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3344 (1941).
100. L. M. Joshel, L. W. Butz, J. Feldman, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3348 (1948).
101. L. W. Butz, Ам. пат. 2405540 (6.VIII.1946); *C. A.*, **41**, 486 (1947).
102. Th. Wagner-Yaureg, *Ber.*, **63**, 3218 (1930).
103. J. Hukky, *Acta chem. scand.*, **5**, 31 (1951).
104. M. Lora-Tomayo, R. P. Ossorio, *Anal. Real. soc. españ. fis. y chim.*, **53B**, 641 (1957); *C. A.*, **54**, 3333 (1960).
105. M. Lora-Tomayo, *Anal. Real. soc. españ. fis. y chim.*, **37**, 392 (1941); *C. A.*, **37**, 1707 (1943).
106. F. Bergmann, J. Szmuszkowicz, G. Favaz, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1773 (1947).
107. F. Bergmann, J. Szmuszkowicz, Там же, **70**, 2748 (1948).
108. J. Szmuszkowicz, E. J. Modest, Там же, **70**, 2542 (1948).
109. J. Szmuszkowicz, E. J. Modest, Там же, **72**, 566 (1950).
110. R. C. Cookson, S. S. H. Gilani, I. D. R. Stevens, *J. Chem. Soc.*, **1967**, 1905.
111. A. T. Blomquist, J. A. Verdol, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 109 (1956).
112. Т. А. Фаворская, *ЖОХ*, **9**, 386 (1939); **10**, 446, 464 (1940).
113. C. F. H. Allen, J. A. Van Allan, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1260 (1942).
114. C. F. H. Allen, L. J. Sheps, *Canad. J. Res.*, **11**, 171 (1934).
115. C. F. H. Allen, E. W. Spanagel, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3773 (1933).
116. R. F. Doering, S. R. Miner, L. Rothman, J. Backer, *J. Org. Chem.*, **23**, 520 (1958).
117. C. F. H. Allen, J. Van Allan, Там же, **17**, 845 (1952).
118. O. Diels, K. Alder, *Ann.*, **442**, 874 (1936).
119. Н. П. Шушерина, Н. Д. Дмитриева, Е. С. Лукьянец, Р. Я. Левина, *Усп. химии*, **36**, 437 (1967).
120. Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина, М. Ю. Лурье, *Вестн. МГУ, сер. естеств. наук*, **12** (№ 6), 173 (1957).
121. Sui-Wu Chow, J. M. Whelan, Ам. пат. 3092641 (5.VI.1962); *C. A.*, **57**, 12350 (1962).
122. E. Leon, Ам. пат. 3092641 (4.VI.1963); *C. A.*, **60**, 2902 (1964).

123. Франц. пат. 1577797 (8.VIII.1969); С. А., 72, 110906 (1970).
124. Н. П. Шушерина, Н. Д. Дмитриева, Р. Я. Левина, ЖОХ, 32, 213 (1962).
125. Э. Клар, Полициклические углеводороды, тт. 1, 2, пер. с англ., «Химия», М., 1971.
126. E. Clar, Ber., 82, 46 (1949).
127. K. F. Lang, H. Bueffles, J. Kolowy, Там же, 93, 303 (1960).
128. E. Klar, W. Kelli, J. M. Robertson, M. G. Rossmann, J. Chem. Soc., 1956, 3878.
129. E. Clar, C. T. Ironside, M. Zander, Tetrahedron, 6, 358 (1959).
130. Б. И. Западинский, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Авт. свид. СССР 292476 (7.I.1970); Бюл. изобр. 1971, № 4.
131. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Б. И. Западинский, Авт. свид. СССР 299160 (12.III.1969); Бюл. изобр. 1971, № 11.
132. Б. И. Лиогонький, Б. И. Западинский, А. А. Берлин, Авт. свид. СССР 338092 (7.I.1970); Бюл. изобр. 1972, № 15.
133. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Б. И. Западинский, Авт. свид. СССР 303871 (7.I.1970); Бюл. изобр. 1971, № 16.
134. Б. И. Западинский, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Авт. свид. СССР 326862 (7.I.1970); Бюл. изобр., 1972, № 4.
135. Б. И. Западинский, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Авт. свид. СССР 336981 (7.I.1970); Бюл. изобр., 1972, № 14.
136. A. A. Berlin, B. I. Liogonkii, B. I. Zapadinskii, Пат. ГДР 87789 (6.I.1971), РЖХим. 1973, 9H165.
137. G. W. Griffin, A. F. Velluro, K. Furukawa, J. Am. Chem. Soc., 83, 2725 (1961).
138. L. I. Petersos, R. B. Hager, A. F. Velluro, G. F. Griffin, J. Org. Chem., 33, 1018 (1968).
139. G. W. Griffin, J. E. Basinski, A. F. Velluro, Tetrahedron Letters, 1960, 13.
140. J. H. Hager, Ам. пат. 3372169 (5.III.1968); С. А., 69, 35776 (1968).
141. L. Starr, M. E. Muller, Ам. пат. 3423431 (21.I.1969); С. А., 70, 68980 (1969).
142. В. Ш. Шахразиева, Р. Е. Еникеева, Т. А. Толстиков, ЖОрХ, 7, 1994 (1969).
143. E. Grovenstein, D. W. Rao, J. W. Taylor, J. Am. Chem. Soc., 83, 1705 (1961).
144. H. J. F. Angus, D. Bryce-Smith, J. Chem. Soc., 1960, 4791.
145. G. O. Shenk, R. Steinmetz, Tetrahedron Letters, 1960, 1.
146. H. F. J. Angus, D. Bryce-Smith, Proc. Chem. Soc., 1959, 326.
147. D. Bryce-Smith, J. E. Lodge, J. Chem. Soc., 1962, 2675.
148. J. S. Bradshaw, J. Org. Chem., 31, 3974 (1966).
149. D. Bryce-Smith, M. A. Hems, Tetrahedron Letters, 1966, 1895.
150. D. Bryce-Smith, A. Gilbert, B. Vickery, Ам. пат. 3480532 (25.IX.1969); С. А., 72, 31319 (1970).
151. J. S. Bradshaw, Ам. пат. 3472749 (4.VII.1969); С. А., 72, 3117 (1970).
152. D. Bryce-Smith, A. Gilbert, J. Chem. Soc., 1965, 918.
153. M. Haring, Th. Wagner-Yaureg, Helv. chim. acta, 40, 852 (1957).
154. J. K. Stille, T. Anyos, J. Polymer Sci., A2, 1487 (1964).
155. L. Zirngibl, G. Kunz, E. Pretsch, Tetrahedron Letters, 1971, 4189.
156. L. Zirngibl, Th. Wagner-Yaureg, E. Pretsch, D. J. Stage, N. J. Hales, C. W. Paris, Tetrahedron, 27, 2203 (1971).
157. L. Zirngibl, Th. Wagner-Yaureg, C. W. Paris, Q. Ahmed, E. Pretsch, Chimia, 25, 229 (1971).
158. R. C. Cookson, N. S. Isaacs, Tetrahedron, 19, 1237 (1963).
159. Англ. пат. 1098356 (10.I.1968); С. А., 69, 19037 (1968).
160. F. Mayer, Ber., 44, 2302 (1911).
161. J. Kenner, A. M. Mathews, J. Chem. Soc., 105, 2479 (1914).
162. J. F. Santamauro, H. Gerson, Ам. пат. 3390155 (25.VI.1968); С. А., 69, 43674 (1968).
163. Ам. пат. 3388013 (17.X.1970); С. А., 72, 106967 (1970).
164. N. Yoda, M. Kurihara, N. Dogoshi, Японск. пат. 7217178 (6.VIII.1971); С. А., 76, 4319 (1972).
165. Г. С. Миронов, В. Д. Шейн, М. И. Фарберов, ЖПХ, 41, 868 (1968).
166. W. Cummings, Англ. пат. 1555542 (18.VI.1969); С. А., 74, 18670 (1971).
167. Франц. пат. 1506520 (22.XII.1967); С. А., 70, 37442 (1969).
168. T. Momose, A. Inaba, Chem. and Farm. Bull. (Tokyo), 9, 263 (1961).
169. A. T. Blomquist, J. C. Meinwald, C. C. Bottomley, P. W. Martin, Tetrahedron Letters, 1960, 13.
170. Герм. пат. 276357 (1913); Frdl. 12, 492.
171. А. Е. Порай-Кошиц, И. С. Павлушенко, ЖОХ, 17, 1739 (1947).
172. Герм. пат. 545215 (1932); Frdl., 18, 1510.

173. U. Finkelstein, Ber., **43**, 1528 (1910).
174. E. Philippi, J. Hanusch, Ber., **53B**, 1300 (1920).
175. Chi Yi Hsing, Lien-Tang Li, J. Am. Chem. Soc., **71**, 774 (1949).
176. K. Anwers, Ber., **26**, 364 (1893).
177. K. Anwers, A. Jacob, Там же, **27**, 1114 (1894).
178. E. H. Farmer, J. Chem. Soc., **123**, 3336, 3340 (1923).
179. H. Meerwein, W. Shürman, Ann., **398**, 196 (1913).
180. H. Staudinger, W. Kreis, Helv. chim. acta, **6**, 326 (1923).
181. J. Tsyi, Y. Kajimoto, Японск. пат. 6929447 (1.XII.1969); С. А., **72**, 66629 (1970).
182. J. Tsyui, Y. Kajimoto, Японск. пат. 7004053 (10.II.1970); С. А., **72**, 132322 (1970).
183. J. Tsyui, Y. Kajimoto, Японск. пат. 7004054 (10.II.1970); С. А., **72**, 132323 (1970).
184. K. Chiba, B. Kobayashi, Японск. пат. 7000056 (10.I.1970); С. А., **72**, 111071 (1970).
185. H. Sutter, Ann., **499**, 47 (1932).
186. T. Reichstein, A. Grussner, K. Schiudlerk, E. Hardmeyer, Helv. chim. acta, **16**, 276 (1933).
187. A. P. Dunlop, C. D. Hurd, J. Org. Chem., **15**, 1160 (1950).
188. A. Michael, Ber., **28**, 1635 (1895).
189. H. Hopff, J. von der Crone, Chimia, **13**, 107 (1959).
190. W. Draber, Ber., **100**, 1559 (1967).
191. P. C. Dutt, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., **A1**, 8, 3225 (1970).
192. W. Reppe, O. Schichting, K. Klager, T. Toepel, Ann., **560**, 1 (1948).
193. J. W. Baker, J. Chem. Soc., **1935**, 188.
194. O. Diels, H. Pictor, Ann., **530**, 87 (1937).
195. R. M. Acheson, G. A. Taylor, J. Chem. Soc., **1960**, 1691.
196. L. M. Jackman, A. W. Johnson, T. E. Tobby, Там же, **1960**, 1579.
197. М. И. Рудкевич, Кандид. диссерт., Гос. университет, Харьков, 1967 г.
198. М. Р. Schmidt, W. Neugebauer, Герм. пат. 394794 (1921); Frdl., **14**, 482.
199. Пат. ФРГ 1055156 (1957); С. А., **52**, 13841 (1958).
200. J. Arient, L. Havlíčková, Coll. Czech. chem. communs, **28**, 2537 (1963).
201. R. A. Jewell, J. Macromol. Sci., **A3**, 1147 (1969).
202. G. S. Berri, T. G. Fox, Там же, **A3**, 1125 (1969).
203. Г. М. Шамраев, Кандид. диссерт., Ин-т хим. физики АН СССР, М., 1969 г.
204. А. А. Берлин в сб. Химия полисопряженных систем, «Химия», М., 1972.
205. H. Mukoma, F. Haries, J. K. Stille, J. Polymer Sci., **A** **1**, 5, 2721 (1967).
206. Б. И. Западинский, Кандид. диссерт., Ин-т физики АН СССР, М., 1972.
207. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, В. В. Коршак, Н. А. Чурочкина, Д. Р. Тур, В. Г. Данилов, Высокомолекул. соед., **A13**, 1507 (1971).
208. Sui-Wu Chow, J. M. Whelan, Ам. пат. 3037966 (1.IV.1960); С. А., **57**, 12350 (1962).
209. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Б. И. Западинский, Авт. свид. СССР 299169 (7.I.1970); Бюл. изобр. **1971**, № 1.
210. I. Tabushi, N. Tametuga, R. Oda, Kogyo Kagaku Zasshi, **67**, 1084 (1964); С. А., **65**, 13442 (1964).
211. О. А. Алмамбеков, Б. А. Жубанов, С. Р. Рафиков, Труды ИХН АН КазССР, **28**, 124 (1970).
212. Б. А. Жубанов, Н. П. Любченко, С. Р. Рафиков, Там же, стр. 83.
213. J. S. Bradhow, M. P. Stevens, J. Appl. Polymer Sci., **10**, 1809 (1966).
214. N. W. Franke, Голл. пат. 15332 (31.XII.1963); С. А., **64**, 885 (1966).

Институт химической  
физики АН СССР, Москва