

УДК 547.305

**МОНО- И *бис*(α -ДИКЕТОНЫ) И ПОЛИМЕРЫ
НА ИХ ОСНОВЕ**

E. C. Кронгауз

Рассмотрены литературные данные о методах синтеза и реакцияхmono- и *бис*(α -дикетонов). Особое внимание уделено использованию последних для получения тепло- и термостойких полимеров, в частности, полифенилхиноксалинов.

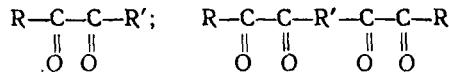
Библиография — 201 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	112
II. Методы синтеза α -дикетонов	112
III. Реакции	125
IV. <i>Бис</i> (α -дикарбонильные) соединения в синтезе гетероциклических полимеров	131

I. ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие заметно повысился интерес к mono- и *бис*(α -дикарбонильным) соединениям общего типа:



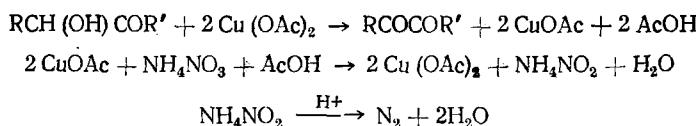
(где R и R' — алифатический или ароматический радикал) которые, благодаря своей высокой реакционной способности, находят все более широкое применение в органическом синтезе. α -Дикарбонильные соединения позволяют подойти к получению алифатических, ароматических и гетероциклических низкомолекулярных и высокомолекулярных продуктов, обладающих рядом ценных качеств. В предыдущих обзорных статьях¹⁻³ методы получения α -дикетонов освещены недостаточно полно, химические реакции этих соединений и их практическое использование вовсе не рассматривались. Задачей настоящего обзора является восполнение этого пробела, причем особое внимание уделено тем методам синтеза, которые уже нашли или могут найти применение для получения *бис*(α -дикарбонильных) соединений, а также использованию последних в синтезе термостойких высокомолекулярных полимеров. Хотя основное внимание уделяется соединениям, содержащим в структуре α -дикетонные группировки, в обзоре приведены также способы получения α -кетоальдегидов и полимеров на их основе.

II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА α -ДИКЕТОНОВ

Существующие методы синтеза α -дикетонов можно разделить на следующие основные группы: 1. окисление ацилоинов; 2. окисление α -метиленкарбонильных соединений; 3. окисление соединений с кратными углерод-углеродными связями; 4. прочие методы.

1. Окисление ацилоинов

Первые наблюдения, указывающие на способность бензоина окисляться до бензила под действием азотной кислоты, были сделаны более ста лет назад Зинином⁴. В течение последующего столетия варьировались условия реакции и окислители, среди которых наибольшее распространение получили соли Cu(II), используемые в присутствии регенерирующих агентов (кислород воздуха, NH_4NO_3), например⁵:



Уксусная кислота не только выполняет роль растворителя, но и способствует разложению образующегося при регенерации Cu(II) нитрита аммония. Выход α-дикетонов часто близок к количественному. Следует отметить специфичность данной реакции для ацилоинов, так как бензальдегид, бензидрол и миндальная кислота не окисляются в этих условиях⁵.

ТАБЛИЦА 1
Характеристика α-дикетонов из ацилоинов

α-Дикетон	Выход, %	Т. пл., °C	Ссылка на литературу
a) Окисление сульфатом Cu(II) в пиридине			
Бензил	86—97	94,5	6
2-Метоксибензил	60	71—72	7
2-Метоксибензил	68	64—65	7
2-Этоксибензил	60	101—102	7
2,2'-Диэтоксибензил	50	157—158	7
4,4'-Дифенилбензил	95	141—142	8,9
b) * Окисление ацетатом Cu(II) в уксусной кислоте			
Гександион-3,4	70	32—35 (10)	10
4,5-Диоксо-2,7-диметиоктан	70	67—70 (12)	11
Циклодекаадион-1,2	89	104—106 (10)	12
Циклононандион-1,2	67—72	80—82 (3)	13
b) Окисление солями Cu(II) в уксусной кислоте в присутствии NH_4NO_3			
Бензил	100	95	5
4,4'-Диметоксибензил	97	132	5
2,2',3,3'-Тетраметоксибензил	98	146	5
1,2-Диоксо-1,2-дифурил-(2)-этан	91	165	5
2,2'-Дихлорбензил	55	132	14
1,2-Диоксо-1,2-дифенантрил-(9)-этан	90	283	15
1,2-Диоксо-2-фенил-1-тиенил-(2)-этан	93	59—69	16
1,2-Диоксо-2-(4-диметиламинофенил)-1-пиридилил-(3)-этан	40	132—133	17
1,2-Диоксо-2-(4-оксифенил)-1-пиридилил-(3)-этан	66	178	17

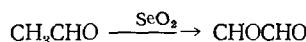
* Приведены значения т. кип. (p, мм рт. ст.)

В табл. 1 приведены некоторые сведения о α-дикетонах, полученных окислением ацилоинов солями двухвалентной меди^{5—17}. Для этой цели могут также применяться соли трехвалентного железа^{10, 18—20}.

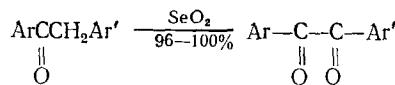
2. Окисление α -метиленкарбонильных соединений

В 1932 г. Рилей и сотр.²¹ впервые показали, что двуокись селена является специфическим реагентом для окисления группы $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$ до $\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})$. С этого времени SeO_2 широко применяется для получения в мягких условиях α -дикарбонильных соединений из алифатических или жирноароматических альдегидов и кетонов. В отличие от хромовой кислоты, перманганата калия и других реагентов, окисляющих в первую очередь карбонильную группу, действие SeO_2 направлено на метильную или метиленовую группы, связанные с различными активирующими фрагментами: олефиновыми, ацетиленовыми, альдегидными, кетонными, карбоксильными, эфирными, амидными, ангидридными, нитрильными группами и ароматическим кольцом. Степень активации этими группами изменяется в широких пределах²²⁻²⁸. Реакция окисления может быть осуществлена как без растворителя, так и в различных органических растворителях, не окисляющих двуокисью селена: в спирте, уксусном ангидриде, уксусной кислоте, диоксане²⁹.

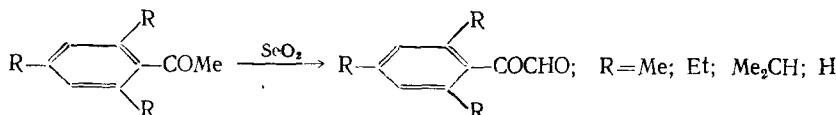
Наиболее просто протекает окисление карбонильных соединений типа $\text{RCH}_2\text{COR}'$ с одним активным положением, приводящее к α -дикарбонильным продуктам (с высокими выходами). Например, ацетальдегид с выходом 90% образует глиокаль^{21, 29}:



Пропионовый и масляный альдегиды дают соответственно метилглиокаль и этилглиокаль; фенилацетальдегид переходит в фенилглиокаль и т. п.²⁹. Отмечено убывание скорости окисления альдегидов жирного ряда с повышением их молекулярного веса³⁰. Кетоны при окислении двуокисью селена образуют в качестве главного продукта реакции α -кетоальдегиды или α -дикетоны^{21, 22, 30-46}. Так, ацетон с выходом 60% переходит в метилглиокаль²¹, ацетофенон — с выходом 50% в фенилглиокаль^{21, 47}. С высоким выходом α -дикетоны получают при окислении двуокисью селена различных замещенных фенилбензилкетонов; например, дезоксибензоин и его производные, содержащие в кольце различные неокисляющиеся заместители, превращаются с количественным выходом в бензилы^{29, 48}:

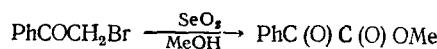


Метиленовая группа здесь дважды активирована, и стерические условия не благоприятствуют протеканию побочной альдольной конденсации. Без стерических затруднений протекает окисление 2,4,6-триалкилацетофенонов в соответствующие глиокали⁴⁹⁻⁵¹.

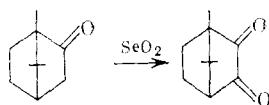


Интересно отметить, что фенилглиокаль получают с более высоким выходом при окислении ацетофенона, чем фенилацетальдегида, что, по-видимому, связано со склонностью последнего к альдольной конденсации³.

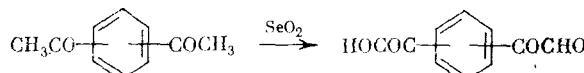
Показано, что при окислении ω -бромацетофенона в метаноле образуется с выходом 80% метилфенилглиоксалат⁵²:



Неароматические системы, имеющие лишь одно положение для атаки, образуют при окислении α -дикетоны с высокими выходами; например камфора дает камферхинон с выходом 90%⁵³, α -кантенон с количественным выходом образует соответствующий дион^{55, 56}; ряд соединений бициклической структуры, содержащих группу $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$, также дают α -дикетоны⁵³:



Присутствие двух равноценных α -метиленкарбонильных функций в молекуле также не создает особых трудностей при реакции окисления. Так, *n*- и *m*-диацетилбензолы окисляются в соответствующие бис-глиоксали^{57, 58}:



На основе этой реакции позднее были разработаны общие методы синтеза бис-глиоксалей типа $\text{HOOCOC-Ar-COCHO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁵⁹⁻⁶⁴ (табл. 2), и бис(α -дикетонов) общей формулы $\text{Ar}'\text{COCO-Ar-COCOAr}'$ ⁶⁵⁻⁸⁰ (табл. 3, №№ 1—9, 15—25).

ТАБЛИЦА 2

Ароматические бис-глиоксали⁵⁹⁻⁶⁴

№№	Соединение	Т. пл., °C
1	$\text{HOOCOC-C}_6\text{H}_4-\text{COCON} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	162—164 (разл.)
2	$\text{HOOCOC-C}_6\text{H}_4-C_6\text{H}_4-\text{COCON} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	162—166 »
3	$\text{HOCON}-\left(-\text{C}_6\text{H}_4\right)_3-\text{COCON} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	211—214 »
4	$\text{HOOCOC-C}_6\text{H}_4-\text{O-C}_6\text{H}_4-\text{COCON} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	141—143 »
5	$\text{HOOCOC}-\left(-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O-}\right)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCON} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	157—160 »
6	$\text{HOOCOC}-\left(-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O-}\right)_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCON} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	154—156,5 »
7	$\left(\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HOOCOC-C}_6\text{H}_4-\text{O-C}_6\text{H}_4-\right)_2$	178—180 »
8	$\text{HOOCOC-C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCON} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	138—139 »
9	$\text{HOCON-C}_6\text{H}_4-\text{S-C}_6\text{H}_4-\text{COCON} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100—100,5 »
10	$\text{HOOCOC-C}_6\text{H}_4-\text{COCON} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	110—111 »

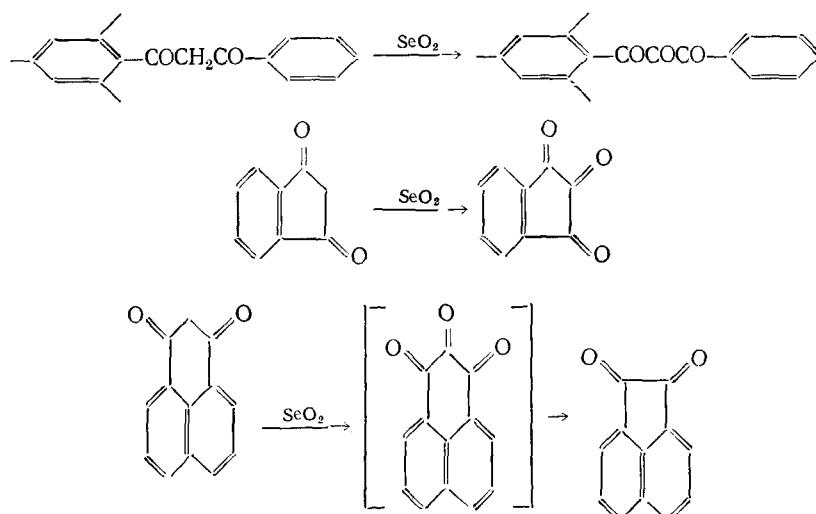
ТАБЛИЦА 3
Ароматические *бис*(α -дикетоны)

№№	Соединение	Т. пл., °С	Ссылка
			на ли-терату-ру
1	2	3	4
1	PhOCOC—(CH ₂) ₆ —COCOPh	63—64	71,72
2		98—99,5	66,72,74
3		123—124,5	66,67,72,88
4		205—206	68,72,73,76
5		144—144,5	72,73,88
6		107—108,0	68,72,73,76
7		128—130	72,76
8		90—91,6	72,73
9		164—166	72
10		193—194	76
11		239—241	76,77
12		230—232	76
13		365—367	70
14		358—360	106
15		53,5—54,5	75
16		116,5—117,5	75
17		131,5—132,5	75
18		136—137,5	75
19		139,5—141,5	75
20		204—205	75

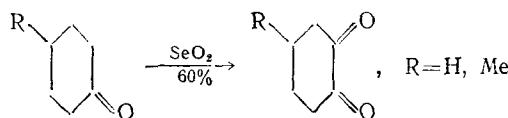
ТАБЛИЦА 3 (окончание)

№№	Соединение	Т. пл., °С	Ссылка на литературу
1	2	3	4
21		192—193	75
22		194—196	75
23		80,5—81,5	75
24		170—172	157
25		153—154,5	157
26		167—168	99
27		365—370	107
28		305—306	108,109

Некоторые системы, содержащие 1,3-дикетонные группировки, способны окисляться до 1,2,3-трионов^{54, 56}:



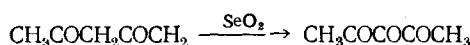
В симметричных системах, содержащих две эквивалентные группы с обеих сторон активирующего центра, также не возникает трудностей при окислении с помощью SeO_2 . Например, циклогексанон и 4-метилциклогексанон окисляются до циклогександиона-1,2 и 4-метилциклогександиона-1,2 соответственно^{21, 81}:



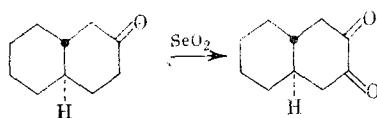
Циклопентанон и циклогептанон образуют 1,2-дионы медленнее, чем циклогексильные соединения, а циклооктанон вовсе не дает дионов⁴².

Установлено, что скорость окисления двуокисью селена алициклических кетонов (циклогексанона и изомерных циклогексанонов) выше, чем ароматических и алифатических кетонов с тем же числом атомов С; при этом с наибольшей скоростью окисляется 1-метилциклогексанон-4, а с наименьшей 1-метилциклогексанон-2^{42, 81}.

В системах с двумя (или более) группами, способными к окислению, часто наблюдается преимущественное окисление лишь одной из них. Например, ацетилацетон окисляется по дважды активированной метиленовой группе с выходом конечного продукта 29%, что указывает и на одновременное протекание побочных реакций:

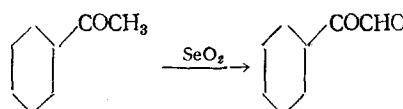


Транс-декалон-2 (енолизуется в положение 3) образует 2,3-дион с выходом 60—65%⁴⁶:

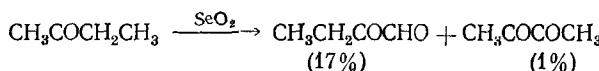


3-Кетостероиды окисляются двуокисью селена в соответствующие 2,3-дионы⁴⁶.

В сопоставимых условиях, α -метильные группы окисляются двуокисью селена активнее, чем α -метиленовые. Так, циклогексилметилкетон образует циклогексилглиоксаль с выходом 59%:



При окислении метилэтилкетона образуется больше этилглиоксала, чем днацетила²¹:



Причина этого пока неясна; можно предполагать, что в этом случае большую роль играют стерические факторы, а также побочные процессы, связанные с дальнейшим окислением, полимеризацией и т. п. образующихся продуктов. Скорость окисления альдегидов и кетонов двуокисью селена зависит от их строения и условий реакции; она падает с увеличением молекулярной массы альдегидов, метилалкил-, диалкил- и фенилалкилкетонов нормального строения, а также при наличии в α -положе-

нии к карбонильной группе вторичных и третичных радикалов⁸². При этом скорость окисления метилалкилкетонов выше, чем альдегидов нормального строения с тем же числом С-атомов³⁰. Кетоны общей формулы $\text{Ph}-(\text{CH}_2)_n-\text{COMe}$, где n — четное число, окисляются двуокисью селена медленнее по сравнению с кетонами, содержащими нечетное число метиленовых групп³.

На скорость окисления замещенных ацетофенонон оказало влияние природа заместителя; константы скорости реакции окисления двуокисью селена замещенных ацетофенонон $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COMe}$ в 75% -ной уксусной кислоте убывают в ряду R^3 :



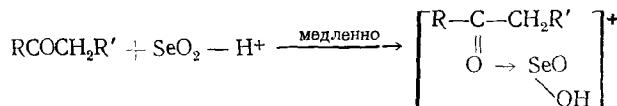
Константа скорости реакции окисления кетонов двуокисью селена зависит также от растворителя: в спиртах она ниже, чем в уксусной кислоте, что связывают с образованием комплексов кетонов со спиртами; окисление кетонов двуокисью селена катализируется кислотами³.

Механизм окисления двуокисью селена

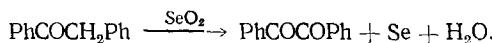
Несмотря на то, что реакция окисления альдегидов и кетонов с помощью SeO_2 неоднократно подвергалась детальному изучению, ее механизм нельзя считать полностью установленным.

Первые сведения о кинетике этой реакции в 75% -ной CH_3COOH , полученные на основании весовых определений каллоидального осадка селена, опубликовали Мельников и сотр.³. Они установили второй порядок реакции и отметили, что она контролируется енолизацией кетонной группы за счет атома водорода при α -С-атоме, поскольку кетоны, не способные к енолизации, не окисляются SeO_2 .

Позднее Дюк⁸³ предложил для данной реакции третий порядок, считая стадией, определяющей скорость процесса, образование промежуточного реакционного комплекса:



Наиболее тщательное исследование данной реакции проведено Кори и Шафером²⁹, хотя и их результаты взяты под сомнение Вотерсом и сотр.⁸⁴. В качестве объекта исследования авторы выбрали дезоксибензоин, имеющий лишь одно возможное положение для окисления, и образующий бензил с количественным выходом:



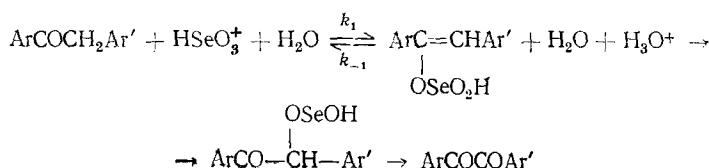
Введение различных заместителей в арильные группы позволило выявить электронное влияние заместителей на процесс окисления. Кинетические измерения проводили титрованием непрореагировавшей селенистой кислоты в 70% -ной уксусной кислоте в широком диапазоне концентраций субстрата и двуокиси селена. В результате проведенного исследования авторы нашли, что реакция имеет третий порядок в соответствии с уравнением:

$$-\frac{d[\text{SeO}_2]}{dt} = k[\text{SeO}_2] \cdot [\text{PhCOCH}_2\text{Ph}] \cdot [\text{H}^+]$$

Электронодонорные группы в бензильной компоненте и электроноакцепторные заместители в бензоильной группе увеличивали скорость реакции.

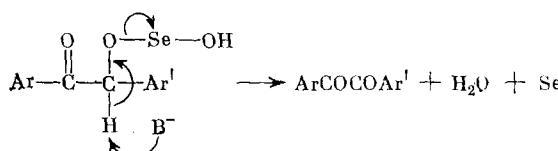
Оказалось, что стерические препятствия у группы СО не влияют на ход реакции, о чем свидетельствует более легкое окисление метилбензилкетона (МБК) по сравнению с ацетоном. Напротив, стерическими препятствиями у α -метиленовой группы объясняется уменьшение (на порядок) скорости окисления 2,4,6-триметилбензилфенилкетона по сравнению с МБК. Бензоин не является промежуточным продуктом, так как он окисляется в двадцать раз медленнее дезоксибензоина. Реакция инициируется основаниями (ацетатами щелочных металлов), нечувствительна к радикальным инициаторам и ингибиторам и, следовательно, не может быть описана в рамках радикального цепного механизма.

На основании изложенного авторы²⁹ предложили следующий механизм окисления дезоксибензоинов двуокисью селена:



Как видно, этот механизм аналогичен катализируемой кислотами енолизации, и значения констант Гаммета близки для обоих случаев. Согласно предложенному механизму, несимметричные кетоны должны окисляться с той же стороны, с которой они енолизуются в кислоте. Так, *транс*-декалон-2 будет енолизоваться и окисляться в положении 3. Однако имеются исключения; как отмечалось ранее, при окислении метил-этилкетона образуется 17% этилглиоксала и лишь 1% диацетила, несмотря на то, что енолизация должна иметь место у метиленовой группы²¹. Можно полагать, что низкий выход диацетила связан с его деструкцией уже после образования за счет побочных реакций. Можно предполагать, что селеновый эфир енола быстрее претерпевает перегруппировку, чем из него образуется диацетил.

Поскольку бензоин не является промежуточным продуктом при окислении дезоксибензоина, можно сделать вывод, что образование бензила протекает быстрее, чем сольволиз промежуточного продукта до бензоина. Этот вывод не вполне согласуется с данными Шафера и Хорвата⁸⁵, полученными при изучении поведения аналогичных промежуточных продуктов в реакции окисления олефинов. Однако наблюдаемое различие можно объяснить тем, что в то время как промежуточные продукты при окислении олефинов в результате сольволиза образуют резонансно-стабилизированные катионы, сольволиз промежуточных продуктов окисления дезоксибензоинов всегда сопровождается появлением положительного заряда на С-атоме, соседнем с положительным концом карбонильного диполя. При этом α -атом водорода здесь является кислым благодаря соседству карбонила и более подвержен прямому отщеплению под влиянием оснований, как это видно на схеме:



Авторы²⁹ считают стадией, определяющей скорость реакции, образование селенового эфира енола. С помощью предложенного механизма

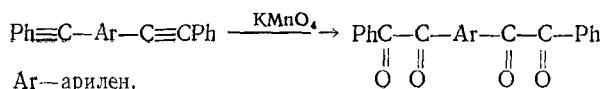
они пытаются объяснить причину образования из некоторых кетонных систем α,β -ненасыщенных продуктов вместо ожидаемых α -дикетонов, а также более быстрое протекание реакции окисления альдегидов и кетонов по сравнению с альдольной конденсацией; правда, последнее остается не вполне понятым.

3. Окисление соединений с кратными углерод-углеродными связями

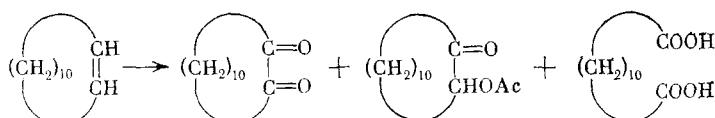
Среди окислителей, используемых в органической химии, важное место занимают соединения переходных металлов, благодаря своей устойчивости и достаточной селективности по отношению к разным функциональным группам, а также ненасыщенным связям⁸⁶.

В качестве основного окисляющего агента для тройной связи $C \equiv C$ используется $KMnO_4$ в нейтральной или слабо кислой среде; главными непрореагировавшими продуктами окисления алкинов при этом являются α -дикетоны и α, β -ненасыщенные спирты⁸⁷.

В последнее время реакция окисления связей $C \equiv C$ перманганатом калия была успешно использована для синтеза бис(α -дикетонов), получавшихся ранее окислением соответствующих дезоксибензоинов двуокисью селена (см. табл. 3, №№ 3—7, 10—12).^{76, 88, 89}



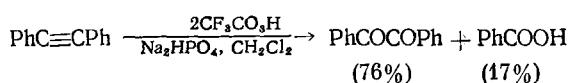
Описано применение KMnO_4 в уксусном ангидриде для получения α -дикетонов из олефиновых соединений типа ⁹⁰:



Однако указанный метод оказался непригодным для синтеза α -дикетонов из малых циклов (ниже циклооктена). Авторы объясняют это тем, что реакция протекает лишь в том случае, когда карбонилы ожидаемого α -дикетона не способны к цис-ондной ориентации.

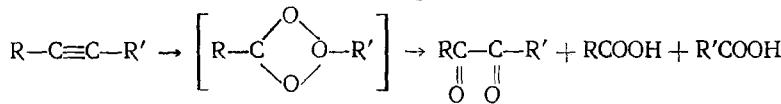
Благоприятной является система $\text{KMnO}_4\text{—Ac}_2\text{O}$, так как многие органические соединения растворяются в уксусном ангидриде; однако в ряде случаев в качестве растворителя рекомендуется диметоксиэтан или добавка последнего к уксусному ангидриду⁹⁰.

Предпринимались многочисленные попытки использовать другие окислители, которые, однако, не привели к созданию удобных препаративных методов синтеза α -дикетонов. Окисление органическими надкислотами, в зависимости от условий реакции и использованной надкислоты, приводит к различным продуктам⁹¹. Так, трифторнадуксусная кислота превращает дифенилацетилен в бензил и бензойную кислоту, которая, очевидно, является продуктом более глубокого окисления образующегося бензила:



При действии на фенилацетилен надбензойной, надуксусной и трифторнадуксусной кислот имеет место более глубокое окисление, сопровождающееся разрывом связей $C \equiv C$ и образованием в качестве конечных продуктов смеси карбоновых кислот или их эфиров⁹². Одной из причин

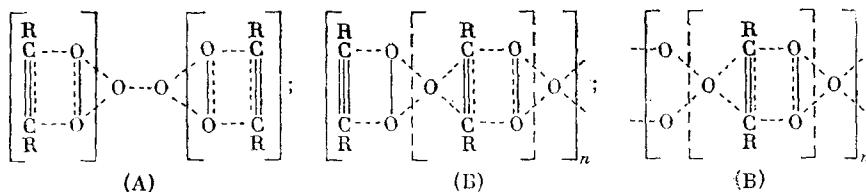
этого, по мнению авторов, может быть образование в качестве промежуточных применяли конденсацию изонитрозокетонов с диазосоединениями:



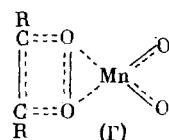
Описано применение для окисления тройной связи $C \equiv C$ двуокиси селена в присутствии каталитических количеств серной кислоты⁹³, $Tl(NO_3)_3$ ⁹⁴, озона^{95, 96}, $Ni(CO)_4$ в присутствии галогеналкилов⁹⁷, бромсукцинимида в безводном диметилсульфоксиде (например, соединение 26 в табл. 3)^{98, 99}, окислов азота¹⁰⁰, RuO_4 ¹⁰¹. Однако, несмотря на хорошие выходы α -дикетонов, эти окислители не получили широкого применения в препаративной практике.

В работе ¹⁰² рассмотрены молекулярные аспекты механизмов реакции окисления ацетиленовых соединений до α -дикетонов синглетным O_2 , O_3 и $KMnO_4$ в нейтральных или слабо щелочных средах.

Предполагается, что окисление ацетиленов протекает через диоксетан без участия «еновых», свободно-радикальных или ионных процессов



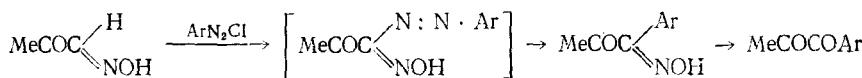
поскольку при действии синглетного кислорода не обнаружено следов перекисей и продуктов «еновой» реакции. Озонирование также включает образование и распад диоксетана как промежуточного переходного молекулярного комплекса (A), разложение которого сопровождается выделением синглетного кислорода в быстром процессе. Комплекс (A) может перегруппироваться в термодинамически более стабильные комплексы (Б) и (В), которые также разлагаются на мономерные озониды и синглетный кислород. Окисление KMnO_4 (pH 7) предусматривает промежуточное образование комплекса (Г), который далее разлагается с выделением α -дикетона, синглетного O_2 и MnO_2 :



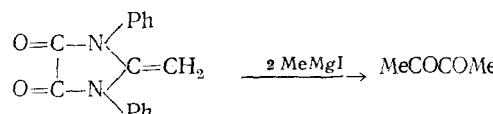
4. Другие методы синтеза α -дикетонов

Для полноты изложения следует упомянуть еще о нескольких способах синтеза α -дикетонов, не получивших широкого распространения. Так, известен метод получения α -дикетонов через монооксимы — изонитрозо-кетоны, образующиеся при действии на кетоны типа $\text{RCOCH}_2\text{R}'$ азотистой кислоты, а также через диоксимы, для получения которых вместо азотистой кислоты применяют алкилнитриты, гидроксиламин или ароматические нитрозосоединения¹⁰³.

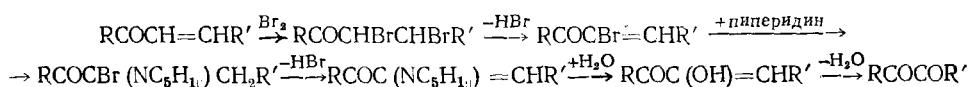
Для получения некоторых жирноароматических метил-арил-α-дикетонов применяли конденсацию изонитрозокетонов с диазосоединениями¹:



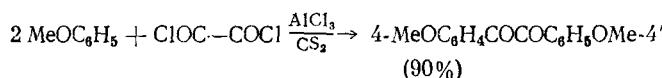
Описан синтез α-дикетонов путем действия Mg-органических соединений на винилиденоксанилид¹:



Ниже приведен способ получения α-дикетонов из α,β-ненасыщенных монокетонов (например, из винилкетонов)¹:

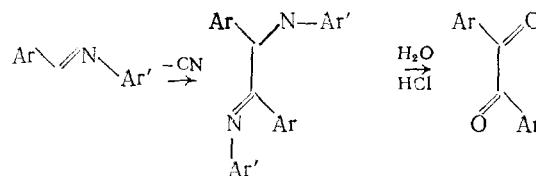


Некоторые α-дикетоны могут быть получены конденсацией по Фриделю — Крафтсу эфиров фенола, например, анизола, с хлористым оксалилом¹⁰⁴:



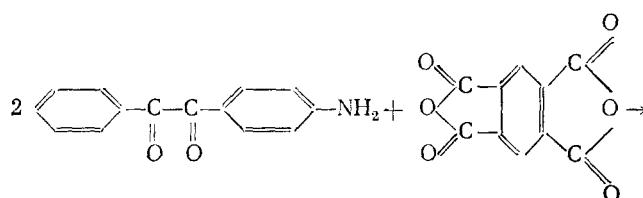
Однако в большинстве случаев реакционная способность эфиров оказывается недостаточной, и до их взаимодействия с хлористым оксалилом имеет место распад последнего под влиянием хлористого алюминия.

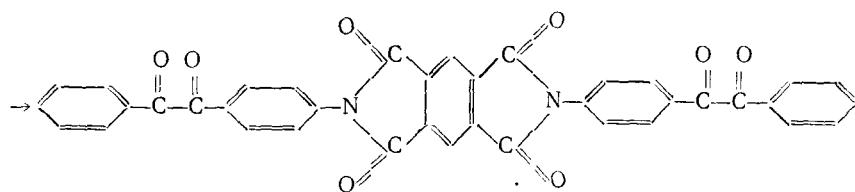
Недавно опубликован удобный способ получения α-дикетонов путем окислительной димеризации в присутствии цианид-иона ряда ароматических альдиминов с последующим гидролизом промежуточно образующихся α-дикетиминов по схеме¹⁰⁵:



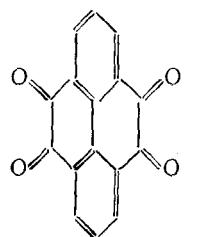
Реакцию обычно проводят в диметилсульфоксиде или диметилформамиде при комнатной температуре; при этом выход α-дикетонов достигает 85—95%.

Для синтеза бис(α-дикетонов), содержащих в структуре имидные циклы (см. табл. 3, №№ 13, 14), был использован оригинальный путь, заключающийся во взаимодействии 4-аминобензила с диангидридами тетракарбоновых кислот^{70, 106}, что на примере диангидрида пиromеллитовой кислоты может быть представлено в следующем виде:

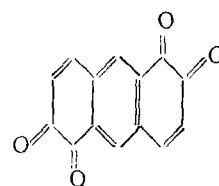




Используемые в синтезе лестничных полифенилхиноксалинов: бис(*o*-хиноны) — 1,2,6,7-тетракетопирен (I) и 1,2,5,6-тетракетоантрацен (II) (табл. 3, №№ 27, 28)



I

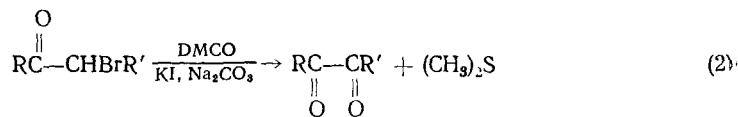
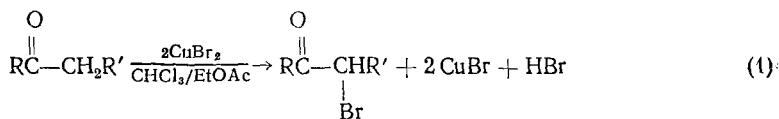


(II)

получают специальными методами. Синтез (I) начинается с окисления (озоном) пирена до 4-формил-5-фенантреновой кислоты, которую обработкой фенилгидразином и последующим восстановлением превращают в 1-амино-2-оксипирен; последний окисляют в 1,2-дикетон. Наиболее трудным в этом синтезе является дальнейшее окисление 1,2-дикетопирена до тетракетона, которое проводят в уксусной кислоте водным раствором хромового ангидрида. После кристаллизации из нитробензола общий выход (I) не превышает 15% ¹⁰⁷.

Соединение (II) получают обработкой 2,6-диоксантрацена раствором $ZnCl_2$ — $NaNO_2$; последующее восстановление образующегося 1,5-диоксисма гидросульфитом натрия дает 1,5-диамино-2,6-диоксантрацен, окисление которого бихроматом натрия в разбавленной серной кислоте приводит к 1,2,5,6-тетракетоантрацену с общим выходом 3% (после кристаллизации из диоксана) ¹⁰⁸.

Описан двухступенчатый способ синтеза α -дикетонов из α -метиленкетонов через промежуточное образование α -бромкетонов с последующим их окислением диметилсульфоксидом в присутствии иодид-ионов по следующей схеме ¹⁰⁹:



R и R' — алкил или арил.

Общий выход α -дикетонов достигает 65—92%.

III. РЕАКЦИИ α -ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

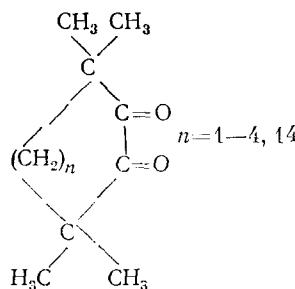
Сочетание в α -дикарбонильных соединениях двух карбонильных групп обуславливает их способность как во всем реакциям простейших альдегидов и кетонов, так и к реакциям образования гетероциклических систем; в зависимости от условий реакции во взаимодействие может вступать либо одна, либо обе карбонильные группы¹¹⁰.

Соседство двух карбонильных групп является причиной окраски α -дикетонов. Последние могут существовать как в дикетонной $\left(\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}=\text{O} \\ | \quad | \\ \text{R} \quad \text{R}' \end{array}\right)$, так и в моно- $\left(\begin{array}{c} -\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ | \quad | \\ \text{R} \quad \text{OH} \quad \text{R}' \end{array}\right)$ или в диенольной $\left(\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R}'' \\ | \quad | \\ -\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array}\right)$ формах, что связано с рядом факторов и, в первую очередь

природой заместителей при карбонильных группах. Так, установлено, что ациклические α -дикетоны (например, диацетил) являются истинными дикетонами и окрашены в желтый цвет; циклические α -дикетоны, как правило, бесцветны и реагируют типично таутомерно, образуя как монооксимы, так и диоксимы¹¹¹. В том случае, когда имеются пространственные препятствия для енолизации, как например, у камферхинона, циклические дикетоны также имеют желтую окраску.

Спектральные исследования серии α -замещенных дикетонов показали, что в УФ-спектрах всех соединений присутствуют два максимума при 219—269 и 391—421 nm , отнесенные к $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ электронным переходам соответственно. Положение второго максимума зависит от природы заместителя, определяющей пространственное расположение CO-групп. Этими же факторами обусловливается поглощение CO-групп в ИК-спектрах¹¹².

Влияние стерической конфигурации на УФ-спектры, изученное на α -дикетонах типа

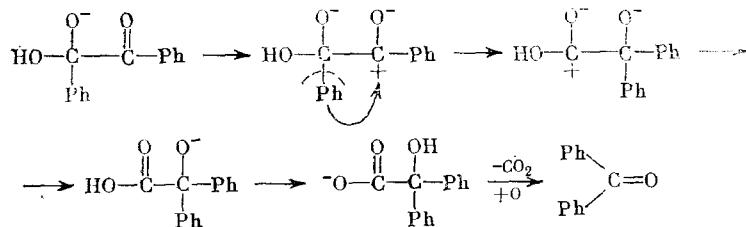


показало, что положение полос поглощения в длинноволновой области этих дикетонов коррелирует с относительной стерической ориентацией групп CO и подтверждается также на молекулярных моделях. Положение полос меняется в соответствии с изменениями угла между плоскостями CO-групп: полоса смещается в коротковолновую область при увеличении угла от 0° до 90°, а при дальнейшем увеличении угла (>90°) снова перемещается в длинноволновую область¹¹³.

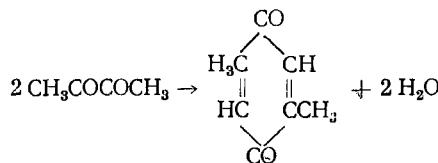
1. Действие щелочей

Известно, что α -дикетоны под влиянием щелочей склонны к так называемой бензильной перегруппировке. Наиболее подробно эта перегруппировка изучена на примере бензила, откуда она и получила свое название.

ние¹¹⁴⁻¹¹⁵. Формально бензильную перегруппировку сопоставляют с пина-колиновой, представляя молекулу бензила в гидратированной форме:

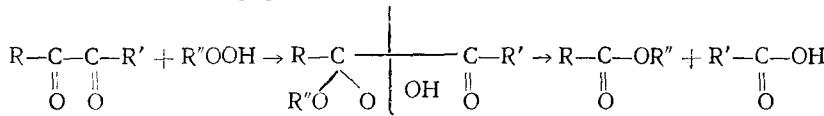


Для диацетила характерной реакцией является конденсация под влиянием щелочей с образованием циклического ксилохинона³⁷:

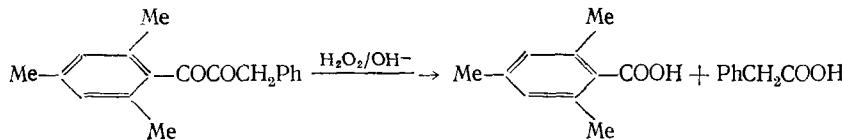


2. Действие кислот и перекисей

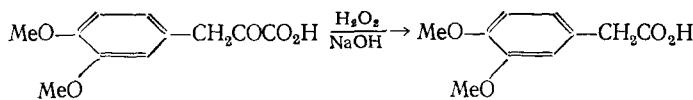
Обработка α -дикарбонильных соединений надкислотами сопровождается расщеплением связи (O)C—C(O)¹¹⁶⁻¹¹⁸. По-видимому, первая стадия включает 1,2- или 1,4-присоединение к системе OH-групп и образование несимметричного продукта, дальнейшее расщепление которого (например, в случае гидроперекиси этила) приводит или к двум молекулам кислоты, или к смеси кислоты и эфира согласно схеме, предложенной Вейтцем и Шефером¹¹⁸:



Реакция α -дикарбонильных соединений со щелочным раствором перекиси водорода также приводит к расщеплению молекулы и образованию с высоким выходом соответствующих карбоновых кислот^{120, 121}:



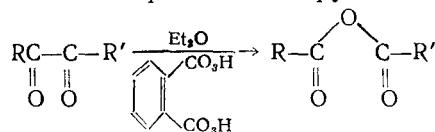
α -Кетокислоты в этих условиях легко декарбонилируются¹²²:



Взаимодействие α -дикетонов с гидроксамовой кислотой в присутствии концентрированной H_2SO_4 дает сложные смеси продуктов. На примере бензила было показано, что это взаимодействие также сопровождается разрывом связи между двумя CO-группами; при этом, наряду

с главным продуктом — N-фенил-N'-бензоилмочевиной, образуется 5-анилиновтетразол, 5-амино-1-фенилтетразол, 5-бензамино-1-фенилтетразол и незначительные количества бензойной кислоты, анилина и других продуктов¹²³.

α -Дикарбонильные соединения быстро реагируют с надкислотами; ангидриды, которые были выделены в результате этого взаимодействия, имели строение, указывающее, по мнению авторов¹²⁴, на то, что в процессе реакции имеет место миграция RCO-группы:



3. Гидрирование

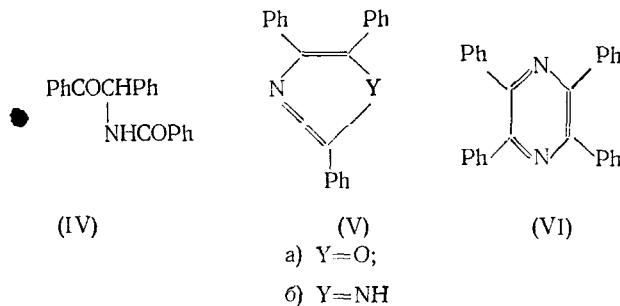
Селективность гидрирования α -дикетонов определяется природой катализатора и условиями реакции^{125—128}. Так, при электрохимическом восстановлении на медном катоде в водной среде бензил превращается в бензоин¹²⁵; в водно-спиртовом растворе кислоты (H_2SO_4) с использованием в качестве катода амальгамы цинка при 70—90° образуется ди-бензил¹²⁵.

Применение малоактивных катализаторов (платина на угле, никель Ренея, палладий на полиметилметакрилате) позволяет через 80 минут остановить гидрирование на стадии мезо-1,2-дифенилэтандиола-1,2, дальнейшее насыщение водородом (в течение 30 часов) приводит также к дибензилу¹²⁵.

При нагревании бензила с NaBH_4 или LiAlH_4 в метаноле при 60° образуется мезо-1,2-дифенилэтандиол-1,2¹²⁶. В результате 15-часового нагревания бензила с KI , красным фосфором и концентрированной HCl были выделены дезоксибензоин и незначительные количества 1,2,3,4-тетрафенилбутандиола-2,3¹²⁷.

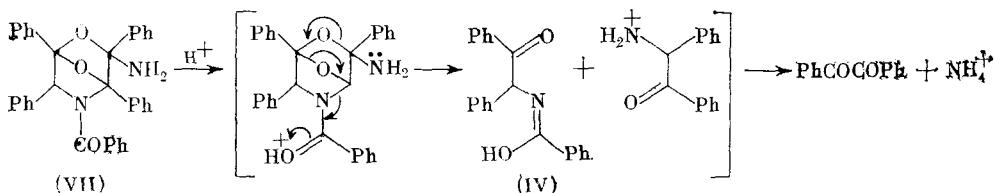
4. Действие аммиака и аминов

Взаимодействию α -дикарбонильных соединений с аммиаком и аминами посвящен ряд работ. Реакция бензила с аммиаком приводит к разнообразным продуктам; в зависимости от ее температуры, продолжительности и растворителей были выделены следующие соединения: бензоат, этилбензоат, бензамид, N-дезилбензамид (IV) и три ароматических гетероцикла — 2,4,5-трифенилоксазол (Va), 2,4,5-трифенилимидазол (Vb) и 2,3,5,6-тетрафенилпиразин (VI).¹²⁹

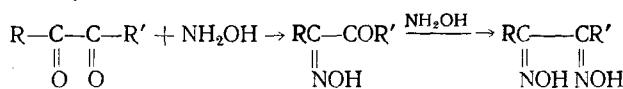


Позднее был выделен еще один высокомолекулярный продукт (VII) общей формулы $C_{35}H_{28}O_3N_2$, образование которого, по мнению авторов,

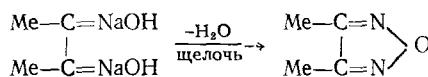
протекает через промежуточный комплекс, включающий три бензильные группы на 1 моль NH_3 ; диспропорционирование комплекса дает соединения (IV) и (VII). Последнее, как полагают, представляет собой лабильное соединение и легко разлагается под действием кислот и щелочей с образованием (IV), бензила и других продуктов по приведенной ниже схеме^{130, 131}:



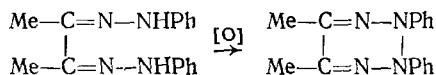
α -Дикарбонильные соединения энергично взаимодействуют с гидроксиламином по одной или обеим карбонильным группам, образуя моно- и диоксимы^{132, 133}:



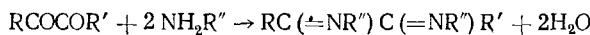
При действии щелочей диоксимы отщепляют молекулу воды и превращают в фуразаны¹³⁴:



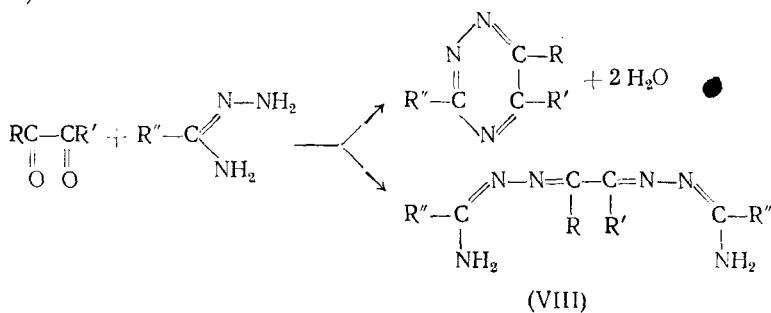
Аналогичное действие на α -дикетоны оказывает семикарбазид; в зависимости от условий реакции образуются моно-, дисемикарбазоны или циклические продукты конденсации. С фенилгидразином, также в зависимости от условий взаимодействия, получаются монофенил- или дифенилгидразоны, называемые иначе озазонами¹³⁵⁻¹³⁸; окисление последних протекает по схеме:



В ряде работ описано взаимодействие глиоксалия и диацетила с аминами, приводящее к образованию оснований Шиффа^{139, 140}:



Взаимодействие α -дикарбонильных соединений с амидразонами, приводящее либо к 1,2,4-триазинам, либо ациклическим продуктам типа (VIII)



рассмотрено в обзорной статье Русанова¹⁴¹.

ТАБЛИЦА 4

Характеристика бис-хиноксалинов^{64, 67, 68}

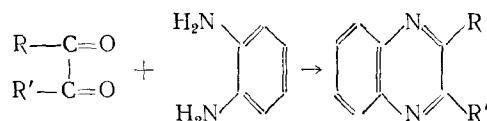
№№	Соединение	Т. пл., °C	УФ-спектры *	
			$\lambda_{\text{макс}}$ нм	$\epsilon \cdot 10^3$
1	2	3	4	5
1		171—173	315	38,0
2		222—224	315	46,9
3		190—191	315	56,8
4		229—231	310	59,5
5		266—267	276	39,0
6		261—262	312	39,8
7		292—294	350	45,2
8		226—227	280	32,0
9		314—315	303	68,0
10		260—260,5	323	85,0
11		272—274	280	101,0
12		257—258,5	381	29,0
13		295—304	295	40,3

ТАБЛИЦА 4 (окончание)

№№	Соединение	Т. пл., °C	УФ-спектры *	
			$\lambda_{\text{макс}}$ нм	$\varepsilon \cdot 10^4$
1	2	3	4	5
14		247—247,5	323	85,3
15		260—260,5	268	66,5
16		266—267	292	28,4
17		264—265,5	—	—
18		436—437	—	—
19		460—462	—	—
20		309—310	—	—
21		224—225	—	—
22		151,5—152,5	355	22,7
23		194—195	264	29,8
24		297—298	261	34,0
25		306—307	368	17,6
26		274—275	345	12,0

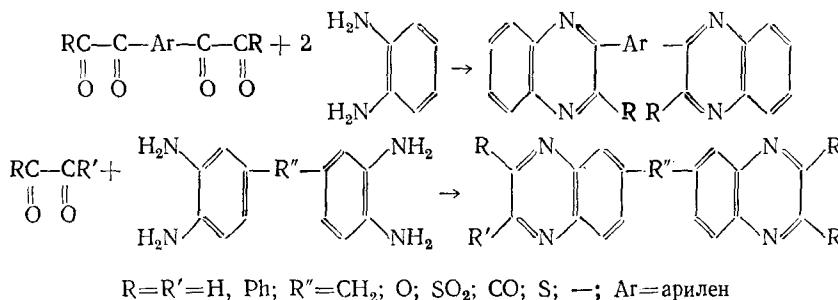
* Приведено значение длинноволнового максимума поглощения.

Наиболее интересной и практически важной является протекающая количественно циклокоонденсация α -дикарбонильных соединений с ароматическими *o*-диаминами, которая привела к открытию в 1884 г. нового класса гетероциклических соединений — хиноксалинов^{142, 143}:



В течение последующего столетия химия хиноксалина интенсивно развивалась: были синтезированы разнообразные производные хиноксалина, изучены их физические и химические свойства, а также выяснены возможности их практического использования¹⁴⁴.

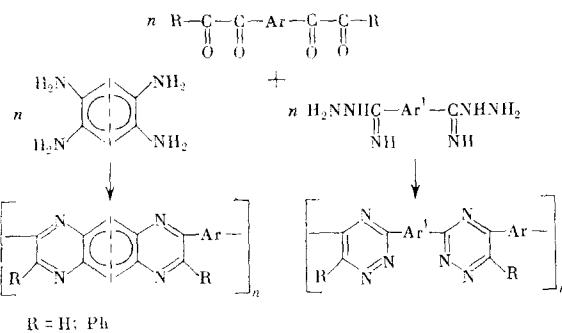
При взаимодействии бис(α -дикарбонильных) соединений с ароматическими *o*-диаминами или α -дикарбонильных соединений с бис(*o*-диаминами) образуются бис-хиноксалины разнообразного строения (табл. 4);



Спектральные исследования показывают, что у соединений, содержащих между незамещенными хиноксалиновыми циклами *n*-дифенилоксидные звенья, значения λ_{\max} одинаковы; при замене *n*-дифенилоксидных звеньев *n*-фениленовыми наблюдается батохромный сдвиг λ_{\max} , возрастающий при переходе от *n*-фенилена к 1,4-бифенилу и к *n*-терфенилу, что свидетельствует о наличии в системе сопряжения. Введение фенильных заместителей в пиразиновое кольцо оказывает аналогичное влияние⁶⁵; это указывает на копланарность хиноксалиновых и фенильных звеньев.

IV. Бис (α -ДИКАРБОНИЛЬНЫЕ) СОЕДИНЕНИЯ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

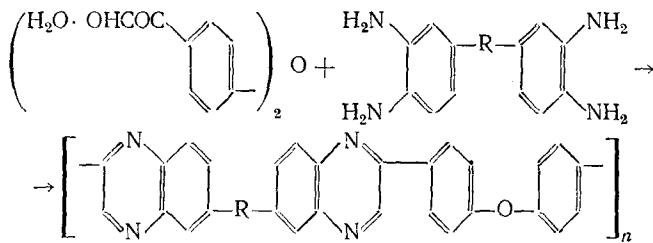
В то время как α -дикарбонильные соединения нашли пока ограниченное практическое применение лишь для получения некоторых производных хиноксалина, обладающих фармакологической активностью¹⁴⁴, бис(α -дикарбонильные) соединения приобретают все большее значение в качестве мономеров для синтеза термостойких гетероциклических полимеров, в частности, полихиноксалинов и поли-1,2,4-триазинов¹⁴⁵⁻¹⁵³.



По мнению Харгенрозера¹⁴⁶, фенилзамещенные хиноксалины представляют собой одну из наиболее перспективных гетероциклических систем, известных в настоящее время, в структуре которых потенциально заложены высокая термическая, термоокислительная и гидролитическая устойчивость.

Путь к синтезу полихиноксалинов был намечен Соренсоном¹⁴⁷ в 1961 г. и, начиная с этого времени, взаимодействие *бис*(α -дикарбонильных) соединений с *бис*(*o*-диаминами) широко используется для получения полимеров, содержащих хиноксалиновые циклы.

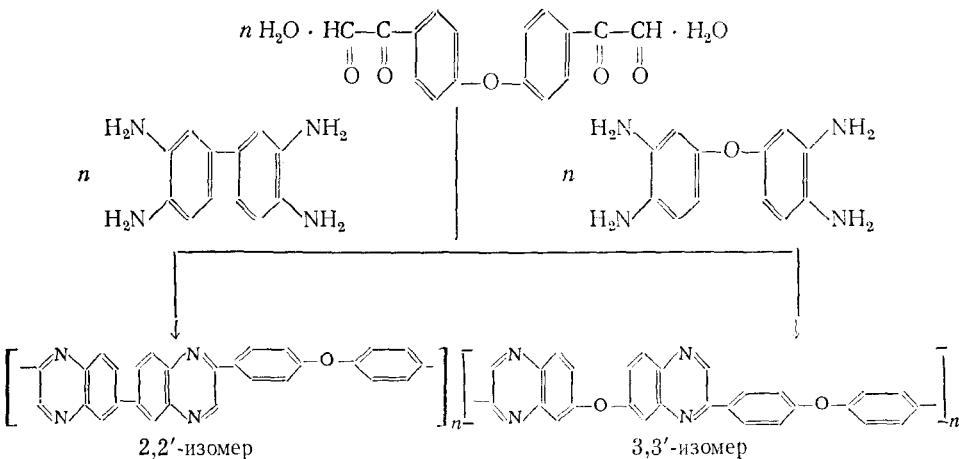
К этому времени относятся публикации Стилла⁵⁹⁻⁶¹ и патент¹⁴⁸ на способ получения полихиноксалинов реакцией *бис*-(*o*-фенилендиаминов) с ароматическими *бис*-глиоксалями или их гидратами:



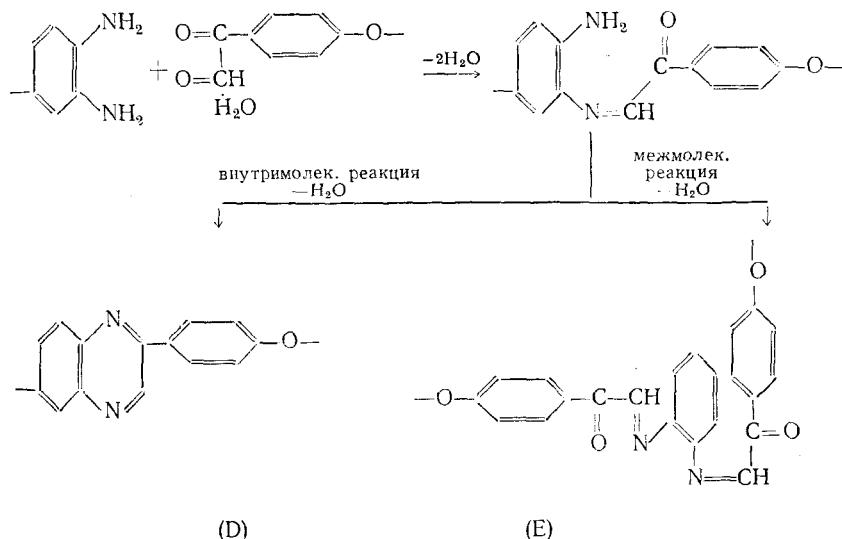
Одновременно этот же путь синтеза полихиноксалинов был предложен французскими химиками^{62, 63, 149}.

Очевидно, реакция ароматических *бис*-глиоксалей с ароматическими *бис*(*o*-диаминами) может приводить к смеси геометрических изомеров (полихиноксалин-2,2',-2,3'-3,3'). Эту возможность исследовали Стилл и сотр.⁵⁹⁻⁶¹, которые на основании данных УФ-спектров модельных соединений и рентгеновских исследований полихиноксалинов, полученных из 3,3'-диаминонензидина и дигидрата 1,4-*бис*(глиоксалил) бензола, заключили, что в смеси преобладает 2,2'-изомер. Авторы считают, что прогнозирование преимущественного образования того или иного изомера в процессе реакции может быть основано на следующих факторах: относительной нуклеофильности *o*-аминогрупп и относительной реакционной способности альдегидных и кетонных карбонилов в ароматических *бис*-глиоксалах. Например, *n*-аминогруппы 3,3',4,4'-тетраамино-дифенилоксида должны быть более нуклеофильными, чем таковые в 3,3'-диаминонензидине (за счет электродонорного влияния эфирного кислорода), что приводит к преимущественному образованию 3,3'-изомера, тогда как в случае 3,3'-диаминонензидина в этом взаимодействии должен образовываться главным образом 2,2'-изомер⁷²; хотя более вероятным кажется, что образование изомеров обусловлено различием в

нуклеофильности *o*-аминогрупп внутри самого тетрамина:



Межмолекулярное взаимодействие более реакционноспособной альдегидной части *бис*-глиоксала с малоактивной аминогруппой часто приводит к образованию разветвленных и спищих полихиноксалинов с пониженной стойкостью к окислению вследствие неполноты циклизации:

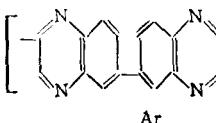
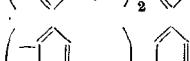
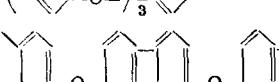


При проведении взаимодействия исходных реагентов в суспензии (а не в растворе) менее реакционноспособная кетогруппа промежуточного продукта успевает прореагировать внутримолекулярно, приводя к желаемому продукту (D) ^{64, 72}.

Как видно из данных, приведенных в табл. 5, при возрастании в полимере количества *n*-фениленоксидных групп температура размягчения и температура стеклования полифенилхиноксалинов понижается. В температурах разложения, определенных методом динамического термогравиметрического анализа (ДТГА), не наблюдается определенной тенденции, но в изотермических условиях при 400° С на воздухе заметно четкое различие: полихиноксалины, содержащие *n*-фениленовые связи, обладали лучшей устойчивостью к окислению по сравнению с полихи-

Характеристика полихиноксаланов⁶⁵

ТАБЛИЦА 5

№№	[]	$\eta_{\text{доп.}}^*$ dl/g	T_c , $^{\circ}\text{C}^{**}$	$T_{\text{разм.}}$, $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{разл.}}^{****}$, $^{\circ}\text{C}$		УФ-спектры*****	
					в атм N_2	на воз- духе	$\lambda_{\text{макс.}}$, nm	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$
1		1,62	280	315	550	530	280; 331	22,0; 35,2
2		1,21	195	262	530	510	283; 333	29,9; 42,3
3		1,27	133	240	520	510	286; 337	30,0; 46,0
4		0,82	213	253	560	535	280; 327	34,0; 78,5
5		1,07	350	>350	575	535	292	29,0
6		1,03	305	330	565	515	275; 330	20,0; 34,0
7		0,91	—	340	600	525	284; 365	24,0; 36,0

* Вязкость 0,5%-ного раствора в H_2SO_4 при 25° С.

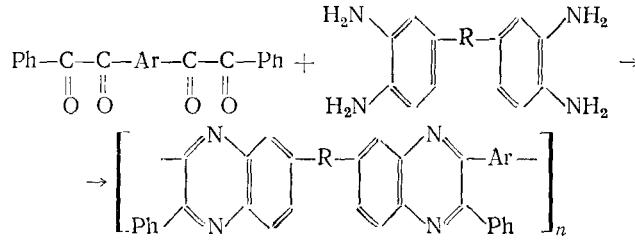
** Температура стеклования, определенная по диэлектрическим потерям.

*** Температура размягчения, определенная на аппарате Фишера—Джона.

**** Температуры разложения по данным ТГА ($\Delta T = 5$ град/мин).***** Измерено в H_2SO_4 .

ноксалинами с *n*-фениленоксидными связями. При этом первые, как и ожидалось, имели более высокие температуры размягчения и меньшую растворимость в органических растворителях⁶⁵.

С целью повышения термоокислительной устойчивости пиразинового цикла, легко окисляющегося по СН-группе, были синтезированы фенилированные полихиноксалины⁶⁶ при использовании *bis*(α -дикетонов) вместо *bis*-глиоксалей:

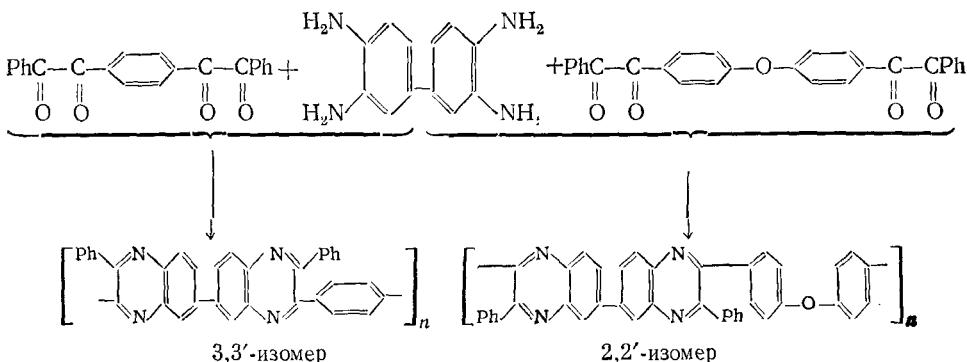


где Ar—арилен;

R=—; O; CO; SO₂; CH₂; S и др.

У полифенилхиноксалинов (ПФХ) также имеется возможность образования изомерных структур, даже большая, чем у полихиноксалинов. Относительная реакционная способность соседних карбонильных групп в *bis*(α -дикетонах) (см. табл. 3) не зависит от стерических факторов,

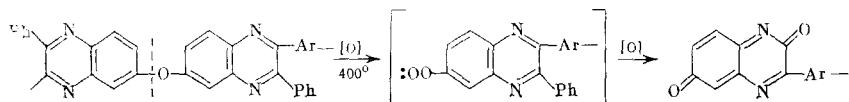
в отличие от глиоксалей, но при этом возрастает влияние индуктивных и электромерных эффектов. Например, при реакции 3,3'-диаминобензидина с *n*-бис(фенилглиоксалил)бензолом или дibenзилоксидом можно ожидать образования следующих изомеров⁷²:



Влияние изомерии на свойства полифенилхиноксалинов будет рассмотрено ниже (стр. 138, 142).

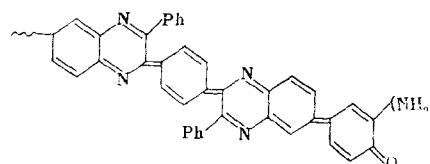
Термоокислительная стойкость фенилированных полихиноксалинов, действительно, оказалась значительно выше, чем у их нефенилированных аналогов. Особенно наглядно это видно при сравнении поведения полимеров в изотермических условиях. Так, ПФХ, полученный реакцией *n*-бис(фенилглиоксалил)-бензола с 3,3'-диаминобензидином (см. табл. 6, № 5) после прогревания на воздухе при 400° С в течение 200 часов теряет всего 6% своего первоначального веса, в то время как потери веса его незамещенного аналога (табл. 6, № 6) в этих же условиях составляют 50%. В условиях ДТГА поведение фенилированного и нефенилированного полихиноксалинов одинаковое: их разложение начинается выше 500° С. Преимуществом ПФХ является более легкий синтез исходных мономеров и самих полимеров, их лучшая растворимость и способность перерабатываться в изделия в циклизованном виде. В последние годы исследованиям синтеза и свойств ПФХ уделяется большое внимание^{66-72, 150, 151}.

Как и следовало ожидать, введение эфирного кислорода в основную полимерную цепь ПФХ вызывает значительное понижение их окислительной стойкости, увеличивает скорость образования и выход летучих продуктов^{150, 151}. Врасидло¹⁵⁰ предложил механизм действия кислорода на содержащий эфирную связь ПФХ, согласно которому окисление инициируется медленно образующимися (при разрыве связи С—О) радикалами:

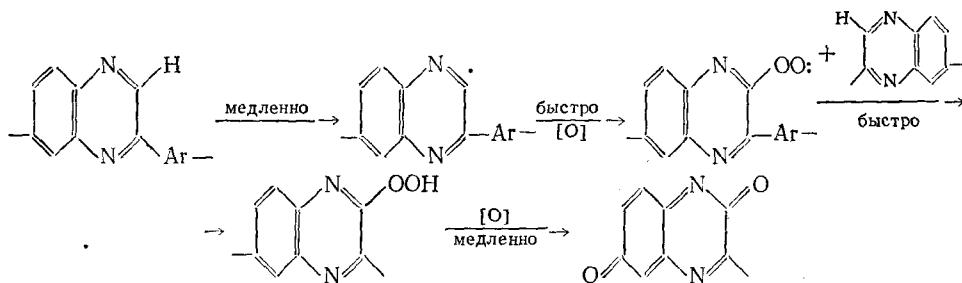


Возникновение радикалов сопровождается деструкцией главной цепи, что, в конечном счете, приводит к потере пленками гибкости и прочности. Образовавшиеся фенокси-радикалы быстро реагируют с молекулярным кислородом, превращаясь в перокси-радикалы, разложение и изомеризация которых приводят к освобождению боковых фенильных групп

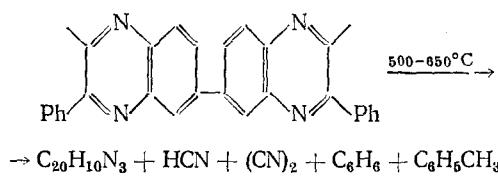
и хиноидным структурам¹⁵¹:



Окислительная деструкция незамещенных полихиноксалинов протекает иначе: окисление инициируется в гетероцикле под действием молекулярного кислорода и приводит к образованию перокси-радикалов такого типа¹⁵⁰:



Образовавшиеся перокси-радикалы взаимодействуют с атомом водорода гетероцикла, в результате чего образуется более стойкий радикал гидроперекиси. Следующей является медленная стадия, определяющая скорость разложения гидроперекиси и приводящая к резонансно-стабилизированной хиноидной структуре. Отмечено влияние на термоокислительную деструкцию природы концевых групп^{150, 151, 163}. В отсутствие воздуха оба типа полихиноксалинов разлагаются между 500 и 640° С по механизму, включающему расщепление гетероцикла¹⁵⁰:



Потенциальные возможности использования этих полимеров в качестве высокотермостойких связующих были показаны в работах^{152, 153}.

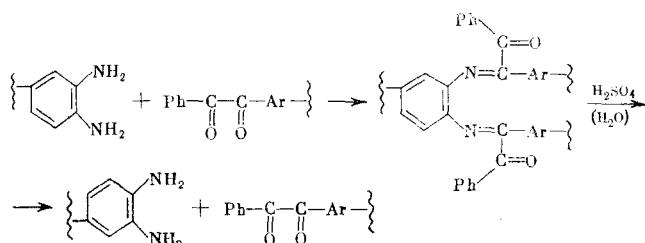
Следует особенно подчеркнуть чрезвычайную легкость реакции образования ПФХ, которая, в отличие от способов получения других полигетероариленов, протекает только одностадийно даже при комнатной температуре и приводит к полностью циклизованным конечным полимерам. Ни в одном случае не были выделены промежуточные нециклизованные продукты, включающие фрагменты типа оснований Шиффа, что, по-видимому, указывает на высокую степень завершенности процесса циклизации. Очевидно, этому способствует сравнительно близкие нуклеофильная реакционная способность *o*-аминогрупп *бис*(*o*-фенилендиаминов) и электрофильность используемых *бис*(α -дикетонов), а также термодинамические и кинетические факторы, благоприятствующие замыканию шестичленного пиразинового цикла.

ПФХ были получены с количественным выходом как в расплаве, так и в растворе. В первом случае эквимолекулярные количества тетрамина и бис (α -дикетона) нагревали в инертной атмосфере до 180—280°, что сопровождалось выделением летучих продуктов и образованием относительно низкомолекулярных полимеров с $\eta_{\text{дл}} = 0,46 \text{ дL/g}$. При проведении поликонденсации в растворе были использованы различные растворители (диметилформамид, диметилацетамид и *m*-крезол) в температурном интервале 10—202°. Однако высокомолекулярные полимеры ($\eta_{\text{дл}} > 1 \text{ дL/g}$ в H_2SO_4 при 25°) не удалось получить прямым кипячением исходных соединений в ДМФА или в ДМАА, что связывается с плохой растворимостью образующихся ПФХ, выпадающих из реакционной смеси на начальных стадиях реакции⁶⁸.

Наиболее подходящим растворителем для этой реакции оказался *m*-крезол, в котором легко (за 2—3 часа) при комнатной температуре образуются высокомолекулярные ПФХ, причем дальнейшее нагревание (72 часа при кипении) не приводит практически к повышению вязкости и молекулярной массы полимеров. Для ПФХ с $\eta_{\text{дл}} = 2,16 \text{ дL/g}$ методом светорассеяния была определена молекулярная масса $M_n = 247\,000$. По-видимому, *m*-крезол является не только хорошим растворителем для ПФХ, но и катализирует реакцию их образования. Этот вывод былложен в основу метода синтеза ПФХ в бескрезольной среде, например, в хлорированных углеводородах с применением в качестве катализаторов соединений, являющихся донорами протонов (CH_3OH , CH_3COOH , фенолов)¹⁵⁴. Реакция легко и быстро протекает в растворе при комнатной температуре и приводит к высокомолекулярным полимерам ($\eta_{\text{дл}} = 1,5 \text{ дL/g}$).

Авторы работы¹⁵⁵ провели кинетическое исследование реакции образования ПФХ в разбавленных средах и определили второй порядок реакции, катализируемой *m*-крезолом; аналогичные результаты были получены другими авторами¹⁵⁶. На основании изучения молекулярно-весового распределения и гидродинамических свойств разбавленных растворов полимеров авторами сделан вывод о том, что ПФХ имеют разветвления, примерно одно на 180 ± 10 звеньев цепи¹⁵⁵.

К аналогичным заключениям пришел Харгенрозер¹⁵⁷, наблюдавший в процессе синтеза полимеров в концентрированных растворах гелеобразование, а также падение вязкости растворов ПФХ в концентрированной H_2SO_4 . Автор связывает это с возможностью образования боковых цепей, содержащих азометиновые связи, легко расщепляющиеся под действием кислоты:

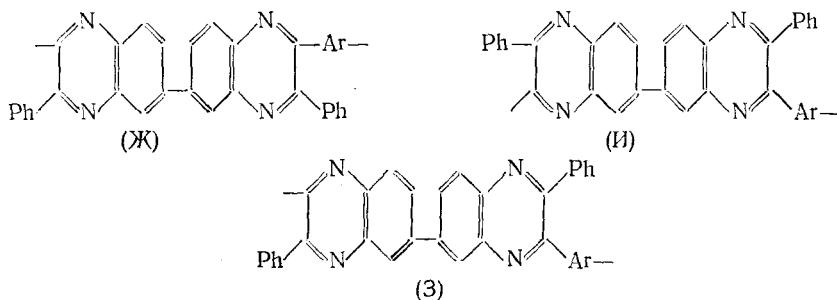


Однако такое объяснение кажется мало убедительным, так как оно противоречит хорошей растворимости полимеров, а также известным литературным данным о том, что образование оснований Шиффа протекает обычно при высоких температурах¹⁵⁸. Вполне возможно, что разветвления, гелеобразование и падение вязкости ПФХ, на которые ука-

зывают некоторые исследователи^{155, 157}, могут быть связаны с наличием в исходном тетракетоне незначительных примесей с функциональностью больше или меньше четырех. Это кажется вероятным, если учесть, что применяемый в этих работах метод синтеза *бис*(α -дикетонов)¹ включает стадию ацилирования в присутствии $AlCl_3$, которая приводит к образованию целевого продукта с трудно отделимыми примесями продуктов неполного или избыточного ацилирования. Кроме того, окисление дезоксибензоинов двуокисью селена может протекать неполностью. Следует отметить, что при использовании при синтезе ПФХ *бис*(α -дикетонов), полученных через *бис*-этинильные соединения, гелеобразования и падения вязкости растворов полимеров в серной кислоте не наблюдается^{76, 88, 159}.

Среди других полигетероариленов ПФХ выделяются тем, что являются истинными термопластами. Однако их пластические свойства становятся нежелательными при использовании полимеров в условиях высоких температур (выше 300°). В связи с этим предпринимаются многочисленные и разнообразные попытки преодоления этого недостатка путем повышения температуры стеклования (T_g) полифенилхиноксалинов, которая, как правило, лежит ниже 300° и не позволяет реализовать заложенную в полимерах высокую термостойкость.

Температуры стеклования полимеров определяют три основные фактора: молекулярная гибкость (подвижность) цепей, молекулярная симметрия и межмолекулярное взаимодействие, т. е. полярные взаимодействия и водородные связи. Это наглядно видно при рассмотрении результатов, полученных Врасидло¹⁶⁰ и другими авторами¹⁶¹, которые изучали молекулярную подвижность фенилированных и нефенилированных полихиноксалинов. Для этих полимеров имеется возможность геометрической изомерии, а именно:



Вероятность образования этих изомеров понижается от (Ж) к (И), что обусловлено реакционной способностью активных групп исходных реагентов (т. е. индуктивным и электромерным эффектами); все эти изомеры статистически распределены в полимерной цепи. В результате наблюдается конфигурационный беспорядок, усиливающийся при введении в полимерную цепь гибких групп ($—O—$, $—C(O)—$, $—SO_2—$), и потеря кристалличности.

Обращает на себя внимание тот факт, что структуроподобные фенилированные и нефенилированные полихиноксалины имеют практически одинаковые T_g (табл. 6); Врасидло¹⁶⁰ считает, что подвижность, ответственная за стеклование в этих полимерах, соответствует перемещению главной цепи, поскольку барьер внутреннего вращения (характеризуемый величиной ΔC_p) у них чрезвычайно высок благодаря эфек-

ТАБЛИЦА 6

Значения ΔC_p для хиноксалиновых полимеров

№№	Структура	ΔC_p						
		T_g , °C			Количество гибких связей *			
		3	4	5	6	7	кал/град	кал/град·моль
1		395	4	0,063	25,96,48			
2		392	2	0,050	12,76,67			
3		365	4	0,065	26,76,32			
4		353	4	0,059	20,65,48			
5		372	5	0,060	28,45,78			
6		376	3	0,56	18,56,45			
7		345	6	0,058	31,85,33			
8		242	4	0,059	22,45,52			
9		325	6	0,063	32,45,37			
10		318	4	0,067	23,96,00			
11		304	6	0,066	33,35,56			
12		306	4	0,061	39,85,43			

ТАБЛИЦА 6 (окончание)

№ №	Структура	T_c , °C	Количество гиб- ких связей *	ΔC_p		
				кал/град	кал/град·моль	кал/град на одну связь
1	2	3	4	5	6	7
13		270	6	0,067	33,6	5,56
14		300	7	0,074	42,7	6,11
15		305	5	0,070	29,6	5,94
16		290	8	0,070	45,0	5,63
17		271	8	0,077	46,5	5,85
18		258	8	0,071	41,6	5,23
19		285	7	0,067	39,4	5,67
20		235	8	0,081	42,0	6,00
21		216	9	0,089	54,4	6,00

* Гибкой считается ординарная связь, соединяющая ароматические циклы.

ту *ортого*-замещения и резонансному эффекту и практически мало зависит от структуры звена.

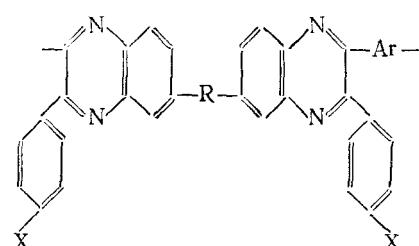
Как видно из данных, приведенных в табл. 6, увеличение числа ординарных связей в звене от двух (табл. 6, № 1) до девяти (табл. 6, № 21) приводит к снижению T_c от 395 до 216° С, причем это снижение T_c обусловлено главным образом введением шарнирных групп — простой эфирной связи, карбонильной и сульфоновой групп.

ТАБЛИЦА 7
Свойства обычных и сшитых ПФХ⁷⁵

№№	R	Ar	X	$\eta_{\text{лог}}$, дл/г	T_c , °C	
					исходного	после * прогрева
1	—		OH	1,10	375	370
2	—		OCN	1,17	до 450° C	нет
3	—		—	1,19	280	284
4	—		CN	1,62	340	371
5	>C = O		OPh	0,72	215	219
6	>C = O		4-O-C ₆ H ₄ CN	0,51	227	327
7	—		Me	0,63	165	210
8	—		Et	0,64	286	—
9	—		OMe	0,64	305	—
10	—		OPh	0,45	245	—
11	—		Ph	0,81	326	—

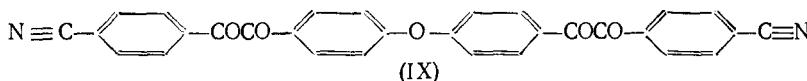
* При 400° в течение 0,5 час в атмосфере N₂.

Влияние перечисленных факторов на температуру стеклования может быть прослежено на ПФХ, содержащих в *n*-положении фенильного заместителя различные полярные группы (табл. 7)⁷⁵:



Как видно, из данных, приведенных в табл. 7, введение в *n*-положение фенильного заместителя полярных групп оказывает существенное влияние на величину T_c по сравнению с полимерами, не содержащими полярных групп (табл. 6, №№ 3, 4). При $\text{Ar}=1,3\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{R}=\text{H}$ и $\text{X}=\text{Et}$, OMe или OPh , то-есть группах, сообщающих молекуле гибкость, T_c полимеров понижается (286, 305 и 245° С соответственно; см. табл. 7, №№ 8, 9, 10); при $\text{X}=\text{Ph}$ (табл. 7, № 11) T_c возрастает до 326°, а введение гидроксила ($\text{X}=\text{OH}$, табл. 7, № 1) сопровождается повышением T_c до 375°, очевидно, за счет усиления межцепевого взаимодействия при образовании водородных связей. Повышение T_c при $\text{X}=\text{CN}$ (см. табл. 7 № 4) до 340° происходит, вероятно, как за счет усиления полярного взаимодействия, так и за счет увеличения молекулярной симметрии, т. е. более регулярной конфигурации цепей и соответственно более совершенной конформации.

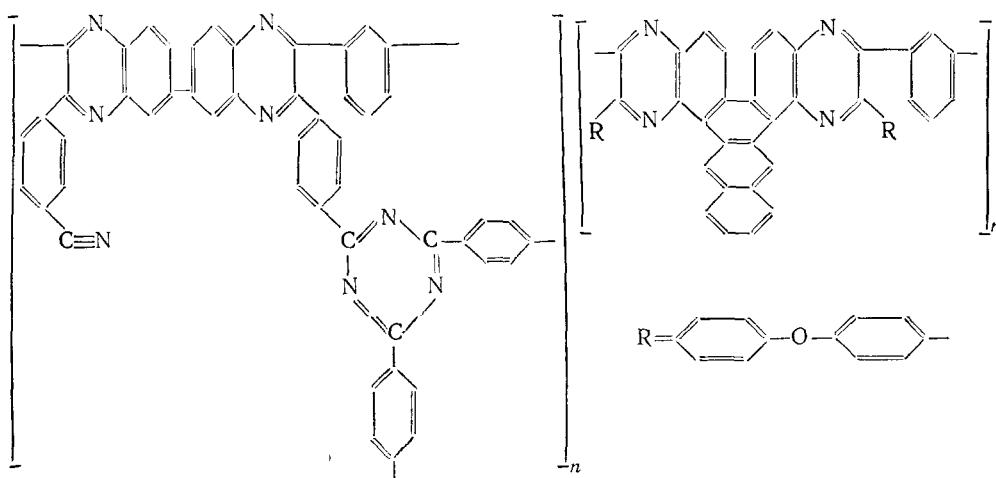
Наличие геометрической изомерии у ПФХ хорошо объясняет их растворимость, аморфность и способность перерабатываться в циклизованном виде. Однако карбонильные группы *бис*(α -дикетонов) могут заметно различаться по электрофильности вследствие неодинаковости индуктивного влияния заместителей, что в принципе может привести к преимущественному образованию одного изомера⁷⁵, например, в случае *бис*(α -дикетона) (IX):



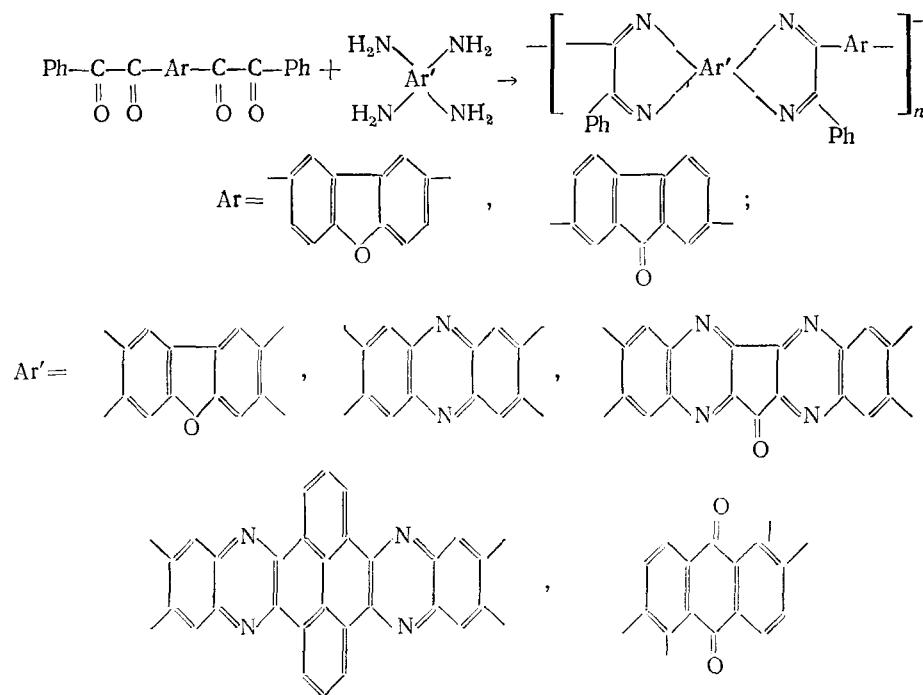
Электроноакцепторное влияние группы CN должно повышать реакционную способность ближайшего к ней карбонила, в то время как эфирный кислород — донор электронов по отношению ко второму карбонилу — понижает его реакционную способность, что, в конечном счете, должно обусловить преобладание в цепи ПФХ одного изомера и увеличение молекулярной симметрии⁷⁵.

Термопластичность ПФХ может быть понижена путем их термообработки при температуре выше T_c , что сопровождается повышением температуры, при которой сохраняются механические свойства полимеров. Так, в результате прогревания пленок в течение 1, 4, 6 и 8 часов при 400° в среде гелия кривые зависимости модуля упругости от температуры постепенно сдвигаются в область более высоких температур (понижение модуля начинается при 316, 347, 375 и 387° соответственно). Аналогичный эффект достигается при термообработке на воздухе, но за более короткое время. Очевидно, эти эффекты связаны с пиролитическим сшиванием в сочетании с окислительными процессами^{162, 163}.

Может быть использован другой путь повышения T_c , например, введение в полимер функциональных групп ($-\text{OCN}$, $-\text{CN}$, $-\text{C}=\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv \text{C}$ — и др.), которые далее в результате термообработки при умеренных температурах или обработки низкомолекулярными веществами образуют сшитые структуры; при этом достигается понижение термопластичности и растворимости ПФХ и значительное повышение T_c . В случае полимеров, содержащих нитрильные, цианатные и фенилэтинильные группировки, в процессе термообработки имеет место реакция межмолекулярной тримеризации и образование *сим*-триазиновых и других циклов, что приводит к жестким высокотермостойким системам типа^{75, 164}:

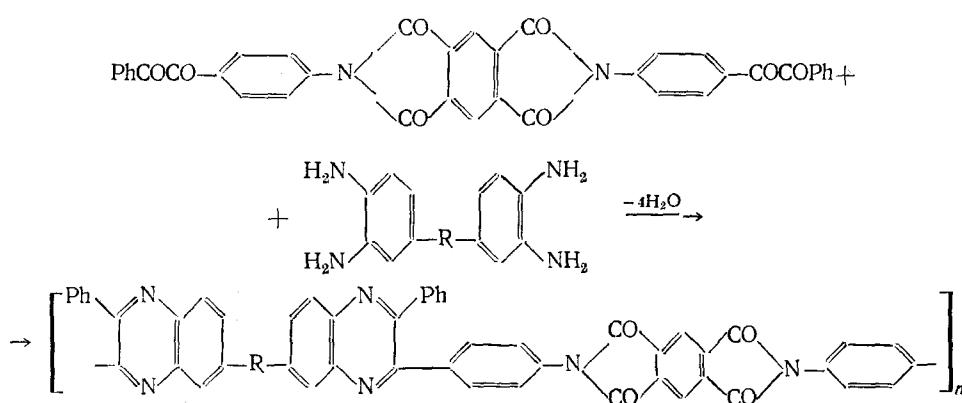


Повышение T_g полифенилхиноксалинов достигается и введением в аминную¹⁸⁵ или кетонную компоненту¹⁸⁶ полимера конденсированных циклов:



Полученные на основе высокоплавких тетраминов или тетракетонов ПФХ имели $T_g \sim 400^\circ$ и выше, что сопровождалось, однако, потерей растворимости и перерабатываемости полимеров, а также значительным ухудшением их механических свойств¹⁶⁵⁻¹⁶⁷.

Более перспективным оказался синтез полифенилхиноксалиновых сополимеров^{70, 168-172} и, в частности, полиимидофенилхиноксалинов, полученных Ауглем и сотр.^{169, 170} взаимодействием N,N' -бис(4-бензилил)пиromеллитимида с ароматическими тетрааминами по схеме:



Термические (и другие) характеристики сополимеров лежат, как правило, между характеристиками соответствующих гомополимеров. В табл. 8 приведены T_c и температуры максимальных механических

ТАБЛИЦА 8

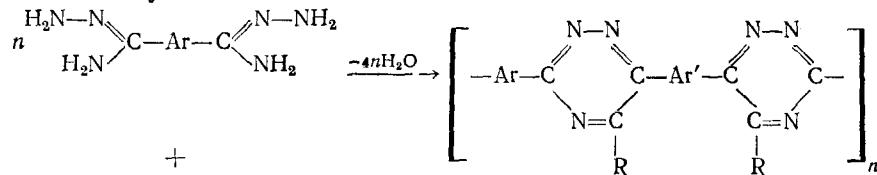
Влияние строения сополимеров на температуры переходов и релаксационные максимумы¹⁷³

Полимер	Состав, %	$T(\Delta C_p)$, °C	$T(E''_{\max})$, °C	$T(\epsilon''_{\max})$, °C
	100/0	372	385	435
Блок-сополимер *	72/25	352	369	415
Блок-сополимер *	70/50	344	352	408
Блок-сополимер *	25/75	330	346	391
	0/100	325	340	378

* Средняя длина блока, определенная вискозиметрически, составляет 10–20 звеньев¹⁷³.

(E'') и диэлектрических (ϵ'') потерь пяти различных композиций, три из которых являются сополимерами, полученными на основе 3,3'-диаминобензидина и смесей 1,4-бис(фенилглиоксалил)бензола и 1,4-бис(фенилглиоксалил)бензофенона, взятых в разных соотношениях.

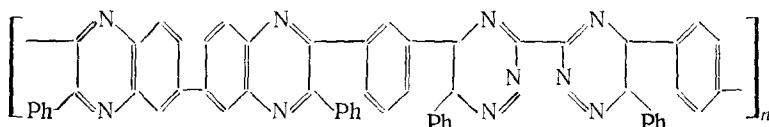
На основе бис(α -дикарбонильных) соединений при взаимодействии их с бис-амидразонами дикарбоновых кислот получены поли-1,2,4-триазины по следующей схеме^{75, 174–176}:



n RCOCO—Ar'—COCOR

R=Ph; Ar и Ar' — арилены.

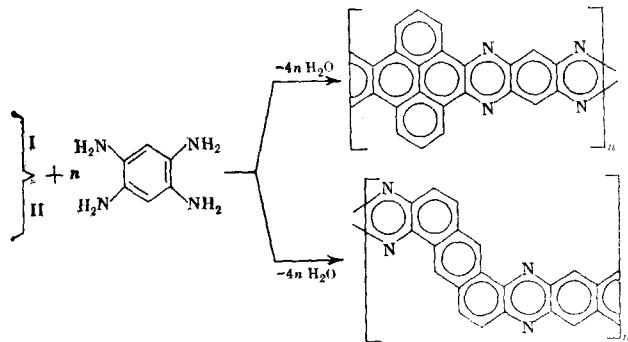
и сополимеры, содержащие в макромолекулах ханоксалиновые и 1,2,4-триазиновые циклы^{157, 177}:



Изучение свойств поли 1,2,4-триазинов показало, что фенилированные политриазины обладают лучшей растворимостью и более высокими термическими характеристиками по сравнению с их нефенилированными аналогами, но и те и другие уступают по термической и термоокислительной стойкости ПФХ. Так, фенилированные поли-1,2,4-триазины имеют хорошую устойчивость на воздухе при 260°, в то время как ПФХ сохраняют свои свойства длительное время (1000 час) при 316°¹⁵⁷.

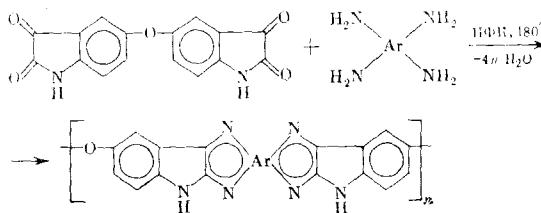
Наибольшей тепло- и термостойкостью обладают «лестничные» полихиноксалины, которые были получены при использовании в качестве бис(α-дикарбонильных) соединений 1,2,6,7-тетракетопирена (I) или 1,2,5,6-тетракетоантрацена (II), а в качестве тетрамина — 1,2,4,5-тетраминобензола, 1,2,5,6-тетраминонафталина, 1,2,6,7-тетраминоантрацена и 2,3,6,7-тетраминодibenzo-*n*-диоксина^{178, 179}.

Взаимодействием (I) или (II) с 1,2,4,5-тетраминобензолом в гексаметилформамиде (*m*-крезоле или ПФК) при 180° в течение 120 часов синтезированы полностью ароматические полимеры:



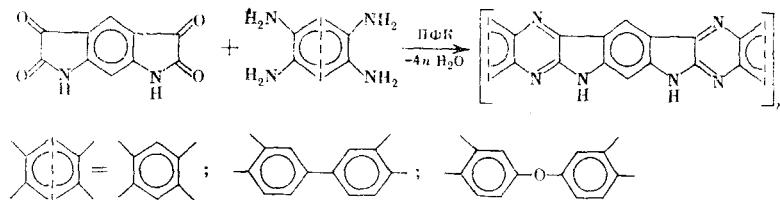
хорошо растворимые в гидрате тетрафтордихлорацетона и обладающие $\eta_{\text{пл}}^0$ до 2,1 дл/г. Их деструкция на воздухе (по данным ТГА) начинается при 550°, а в инертной атмосфере — при 700° и, по мнению авторов, они являются одними из наиболее термостойких гетероциклических полимеров, известных в настоящее время^{178, 179}.

Своеобразной разновидностью этого класса полимеров являются полииндолохиноксалины, получаемые взаимодействием тетраминов с бисизатинами (например, 5,5'-бис-изатиноксида с 3,3'-диаминобензидином и 3,3', 4,4'-тетраминодифенилоксидом в ПФК при 180°)^{180—184}:



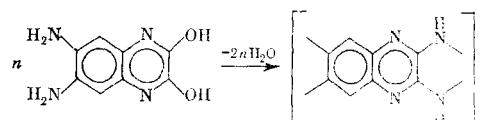
Эти полимеры начинают разлагаться на воздухе при 420–500°, растворяются в серной и метансульфокислоте, обладают сравнительно низкими вязкостными характеристиками ($\eta_{\text{доп.}} = 0,1\text{--}0,4 \text{ дL/g}$).

Более высокомолекулярные лестничные полимеры близкой структуры с $\eta_{\text{Дж}} = 0,86 - 0,96 \text{ дL/g}$ удалось получить взаимодействием ароматических тетраминов с бензо-[1,2-*b*; 5,4-*b'*]-дипирролтетраоном-2,3,4,5 в ПФК^{185, 186}.

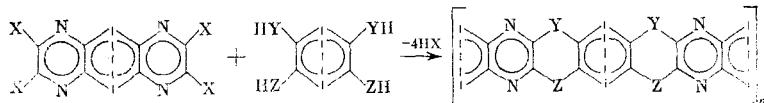


Эти полимеры начинали разлагаться на воздухе при 460° и в атмосфере азота — при 700° .

Марвел и сотр.^{187, 188} описали лестничные полимеры из тетразамещенных хиноксалинов, содержащих активированные функциональные группы, и полимеров графитоподобной структуры на основе тетраминоантрахинона и нафталин-1,8,4,5-диинданциона. Так, гомоконденсацией диоксидааминохиноксалина в ПФК получен лестничный полимер, содержащий хиноксалиновые и дигидрофеназиновые циклы:



Подобные полимеры были синтезированы конденсацией тетразамещенных *бис*-хиноксалинов или антраценов, содержащих одноименные функциональные группы, с тетраминами, диоксидиаминами, димеркаподиаминами и тетрафенолами¹⁸⁹⁻¹⁹⁷:



где $X=Cl, OH, OPh$; $Y=Z=NH, O$; $Y=S, O$; $Z=NH$

Эти полимеры получают в расплаве, высококипящих растворителях или ПФК; они содержат чередующиеся хиноксановые и дигидрофеназиновые, оксазиновые, триазиновые и диоксиновые циклы, имеют сравнительно высокие термические характеристики (разлагаются на воздухе при температурах ~ 450 — 550°), но весьма ограниченно растворяются в обычных растворителях и плохо перерабатываются.

В заключение следует отметить, что α -дикарбонильные соединения представляют несомненный интерес как удобные объекты для изучения молекулярной конфигурации методами конформационного анализа¹¹³, электронной спектроскопии¹⁹⁸, фотохимии¹⁹⁹. Благодаря своей высокой реакционной способности они нашли применение для широкого круга химических реакций^{144, 200}, приводящих, в ряде случаев, к ценным соединениям²⁰¹.

Рассмотренные выше фенилхиноксалиновые полимеры, получаемые на основе *бис* (α-дикетонов), обладают комплексом ценных свойств, таких как легкость реакции образования, растворимость и возможность переработки в изделия обычными технологическими методами, высокие тепло-, термостойкость и деформационнoprочностные характеристики изделий, что делает их весьма перспективными для практического использования.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Губен, Методы органической химии, т. III, вып. 2, М., 1934, стр. 88.
2. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, G. Thieme Verlag, Stuttgart, v. VII/2a, 1973; VII/2b, 1976.
3. Н. Н. Мельников, В сб. Реакции и методы исследования органических соединений, М.—Л., 1951, стр. 112.
4. N. Zinin, Ann., 34, 188 (1840).
5. M. Weiss, M. Appel, J. Am. Chem. Soc., 70, 3666 (1948).
6. H. T. Clarke, E. E. Dreger, in Org. Synth. Coll., v. 1, 1941, p. 87.
7. N. J. Leonard, J. Am. Chem. Soc., 71, 2997 (1949).
8. M. Gomberg, F. J. van Natta, Там же, 51, 2238 (1929).
9. R. C. Fuson, J. A. Robertson, J. Org. Chem., 7, 466 (1942).
10. J. Wegmann, H. Dahn, Helv. Chim. Acta, 29, 101 (1946).
11. H. Bloch, Там же, 28, 1410 (1945).
12. A. T. Blomquist, A. Goldstein, in Org. Synth. Coll., v. 4, 1963, p. 838.
13. A. T. Blomquist, L. H. Lui, J. C. Bohrer, J. Am. Chem. Soc., 74, 3643 (1952).
14. H. Moureu, P. Chovin, R. Sabourin, Bull. Soc. chim. France, 5, 1090 (1964).
15. B. Eistert, H. Schneider, R. Wohlheim, Chem. Ber., 92, 2061 (1959).
16. J. H. Biel, J. Am. Chem. Soc., 77, 2250 (1955).
17. P. Bergmann, H. Paul, Z. Chem., 6, 339 (1966).
18. L. De Borger, Bull. Soc. chim. Belges, 73, 73 (1964).
19. H. H. Inhoffen, H. Krämer, Chem. Ber., 87, 488 (1954).
20. Пат. ФРГ 812424 (1948); С. А., 1952, 599.
21. H. L. Riley, J. F. Morley, N. A. Friend, J. Chem. Soc., 1932, 1875, 2342.
22. G. Jenkins, J. Am. Chem. Soc., 55, 703 (1933).
23. Франц. пат. 734537; С. А., 27, 999 (1933).
24. Герм. пат. 574162; С. А., 27, 3486 (1933).
25. C. Whitmore, G. W. Pedlow, J. Am. Chem. Soc., 63, 758 (1941).
26. W. Triebs, H. Bast, Ann., 561, 165 (1949).
27. J. P. Schaefer, B. Horvath, Tetrahedron Letters, 1964, 2023.
28. K. B. Wiberg, S. D. Nielson, J. Org. Chem., 29, 3353 (1964).
29. E. J. Corey, J. P. Schaefer, J. Am. Chem. Soc., 82, 918 (1960).
30. Н. Н. Мельников, М. Рокицкая, Ж. общ. химии, 9, 1158 (1939).
31. G. Stein, Angew. Chem., 54, 146 (1941).
32. X. Рилей, А. Грей, В сб. Синтезы органических препаратов, сб. 2, ИЛ, М., 1949, стр. 507.
33. M. J. Véne, Bull. Soc. Chim. France, 12, 506 (1945).
34. А. М. Руженцева, Н. В. Делекторская, ДАН СССР, 29, 41 (1940).
35. K. Alder, G. Stein, H. F. Rickert, Ann., 525, 221 (1936).
36. Th. Bersin, Ber., 69, 560 (1936).
37. G. Hahn, O. Schales, Там же, 67, 1816 (1934).
38. С. Н. Наметкин, С. Коган, Ж. общ. химии, 16, 885 (1946).
39. С. Н. Наметкин, С. Обтеперанская, ДАН СССР, 49, 191 (1945).
40. С. Н. Наметкин, Т. Шереметева, Там же, 38, 131 (1943).
41. W. C. Evans, G. M. Ridgeon, J. L. Simonson, J. Chem. Soc., 1934, 137.
42. M. Godchot, G. Cauqil, C. r., 202, 326, 444 (1936).
43. L. W. Butz, B. L. Devis, A. M. Gaddis, J. Org. Chem., 12, 122 (1947).
44. E. G. Rahn, G. F. Smith, C. V. Banks, H. Diehl, Там же, 10, 199 (1945).
45. K. Sisido, H. Nazaki, J. Am. Chem. Soc., 70, 3326 (1948).
46. E. T. Stiller, O. Rosenheim, J. Chem. Soc., 1938, 353.
47. D. Bousset, Bull. Soc. chim. France, 6, 986 (1939).
48. H. H. Hatt, A. Pillgrim, W. J. Hurran, J. Chem. Soc., 1936, 93.
49. R. C. Fuson, W. S. Emerson, H. W. Gray, J. Am. Chem. Soc., 61, 480 (1939).
50. R. C. Fuson, A. F. Soper, J. Org. Chem., 9, 193 (1944).
51. R. C. Fuson, A. R. Gray, J. Am. Chem. Soc., 56, 739 (1934).
52. J. P. Schaefer, E. J. Corey, J. Org. Chem., 24, 1825 (1959).
53. J. Vine, Bull. Soc. Sci. Bretagne, 19, 14 (1946); С. А., 41, 739 (1947).
54. R. C. Fuson, H. H. Weinstock, C. E. Ulltyot, J. Am. Chem. Soc., 57, 1803 (1935).
55. M. Ichidate, T. Sano, Ber., 74, 1189 (1941).

56. W. O. Teeters, R. L. Shriner, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3026 (1933).
57. P. Ruggli, E. Gassenmeier, *Helv. Chim. Acta*, **22**, 496 (1939).
58. P. Ruggli, W. Theilheimer, *Там же*, **24**, 899 (1941).
59. J. K. Stille, J. R. Williamson, *J. Polym. Sci.*, **A2**, 3867 (1964).
60. J. K. Stille, J. R. Williamson, F. E. Arnold, *Там же*, **A3**, 1013 (1965).
61. J. K. Stille, F. E. Arnold, *Там же*, **A1**, **4**, 551 (1966).
62. G. P. de Gaudemaris, B. J. Sillion, *Там же*, **B2**, 203 (1964).
63. G. P. de Gaudemaris, B. J. Sillion, *J. Preuve*, *Bull. Soc. chim. France*, **1964**, 1763.
64. P. M. Hergenrother, H. H. Levine, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 1037 (1970).
65. P. M. Hergenrother, D. E. Kiyohara, *Macromolecules*, **3**, 387 (1970).
66. W. J. Wrasidlo, J. M. Augl, *J. Polym. Sci.*, **A1**, 3393 (1969); **B7**, 281 (1969).
67. W. J. Wrasidlo, J. M. Augl, *Macromolecules*, **3**, 544 (1970).
68. P. M. Hergenrother, H. H. Levine, *J. Polym. Sci.*, **A1**, **5**, 1453 (1967).
69. W. J. Wrasidlo, J. M. Augl, *Polym. Preprints*, **10**, N 2, 1353 (1969).
70. J. M. Augl, *J. Polym. Sci.*, **A1**, **8**, 3145 (1970).
71. P. M. Hergenrother, *Там же*, **A1**, **6**, 3170 (1968).
72. P. M. Hergenrother, *J. Macromol. Sci.*, **C6**, **1** (1971).
73. M. A. Ogliaruso, L. A. Shadoff, E. I. Becker, *J. Org. Chem.*, **28**, 2725 (1963).
74. J. Schmitt, J. Baitard, M. Suquest, *Bull. Soc. chim. France*, **1955**, 1033, 1055.
75. P. M. Hergenrother, *Macromolecules*, **7**, 575 (1974).
76. V. V. Korschak, H. Raubach, E. S. Krongauz, A. M. Berlin, N. M. Kofman, *A. P. Travnikova*, *Faserforschung und Textiltechnik*, **26**, 560 (1975).
77. Авт. свид. СССР № 391130 (1971); *Бюлл. изобр.*, 1973, № 31.
78. W. P. Campbell, G. C. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2721 (1941); **64**, 720 (1942).
79. R. C. Fuson, J. E. Matuszeski, A. R. Gray, *Там же*, **56**, 2100 (1934).
80. Франц. пат. 729191 (1932); С. г., **104**, 783 (1933).
81. C. C. Hach, C. V. Banks, H. Diehl, in *Org. Synth. Coll.*, v. 4, 1963, p. 229.
82. H. H. Мельников, *Бюлл. ВХО им Менделеева*, 1939, № 9, 30.
83. F. R. Duke, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 419 (1948).
84. P. A. Best, J. S. Littier, W. Waters, *J. Chem. Soc.*, 1962, 822.
85. J. P. Schaefer, B. Horvath, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 2023.
86. E. N. Trachtenberg, *Oxidation Techniques and Application in Organic Synthesis*, R. L. Augustin, N. Y., v. 1, 1969.
87. N. A. Khan, M. S. Newman, *J. Org. Chem.*, **17**, 1036 (1952).
88. B. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, О. Я. Нейланд, Я. Н. Скуя, Высокомол. соед., **16A**, 1770 (1974).
89. B. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, Н. М. Кофман, И. Р. Гольдинг, *Изв. АН СССР*, сер. хим., 1975, 441.
90. K. B. Sharpless, R. F. Lauer, O. Repic, A. I. Teranishi, D. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3303 (1971).
91. R. N. McDonald, P. A. Schwab, *Там же*, **86**, 4866 (1964).
92. J. K. Stille, D. D. Whitehurst, *Там же*, **86**, 4871 (1964).
93. N. Sonoda, Y. Yamamoto, S. Murai, S. Tsutsumi, *J. Chem. Soc. Japan*, **1972**, 229.
94. A. Mc Killip, O. H. Oldenziel, B. P. Swann, E. C. Taylor, R. L. Roley, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1296 (1973).
95. T. L. Jacobs, *Там же*, **58**, 2272 (1936).
96. R. Crigee, M. Lederer, *Ann.*, **583**, 29 (1953).
97. N. L. Bauld, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 1841.
98. S. Wolfe, W. R. Pilgrim, T. F. Garrard, P. Chamberlain, *Canad. J. Chem.*, **49**, 1099 (1971).
99. S. E. Wentworth, *Poly. Prepr.*, **15**, 697 (1974).
100. G. D. Buckley, W. J. Levy, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 3016.
101. H. Gopal, A. J. Gordon, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 2941.
102. N. A. Khan, Z. H. Bhuiyan, Oliagineux, **29**, 419 (1974).
103. G. E. Dalglish, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.*, **1945**, 901.
104. P. C. Mitter, H. Mukherjee, *J. Ind. Chem. Soc.*, **16**, 393 (1939); *C. A.*, **34**, 2258 (1940).
105. J. S. Walia, L. Guillot, J. Singh, M. S. Chattha, M. Satyanarayana, *J. Org. Chem.*, **37**, 135 (1972).
106. Авт. свид. СССР № 505629 (1975); *Бюлл. изобр.* 1976, № 9.
107. H. Vollman, H. Becker, M. Corell, H. Streeck, *Ann.*, **531**, 1 (1937).
108. M. В. Горелик, *Ж. общ. химии*, **34**, 2003 (1964).
109. D. P. Bauer, R. S. Macomber, *J. Org. Chem.*, **40**, 1990 (1975).
110. M. Rubin, *Chem. Rev.*, **75**, 177 (1975).
111. O. Wallach, *Ann.*, **437**, 148 (1924).
112. J. L. Pieyre, P. Guillard, R. Bartlet, P. Arnaud, *Ann. Chim. (France)*, **6**, 331 (1971).
113. N. L. Leonard, P. M. Mader, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5388 (1950).
114. F. C. Whitmore, W. L. Evers, *Там же*, **55**, 812, 1106, 1928 (1933).
115. S. Selman, J. F. Eastham, *Quart. Rev.*, **14**, 221 (1960).
116. P. W. Clutterbuck, F. Reuter, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 1467.

117. *G. Randall, H. Benger, D. E. Grocock*, Proc. Roy. Soc., *165A*, 432 (1938).
118. *R. P. Barnes, R. E. Lewis*, J. Am. Chem. Soc., *58*, 947 (1936).
119. *E. Weitz, A. Scheffer*, Ber., *54*, 2327 (1921).
120. *P. Karrer, F. Haab*, Helv. Chim. Acta, *32*, 950 (1949).
121. *R. P. Barnes*, J. Am. Chem. Soc., *57*, 937 (1935).
122. *H. R. Snyder, J. S. Buck, W. S. Ide*, in *Org. Synth. Coll.*, v. II, 1943, p. 333.
123. *M. A. Spielman, F. L. Austin*, J. Am. Chem. Soc., *59*, 2658 (1937).
124. *G. Berti, F. Bottari*, J. Org. Chem., *25*, 1286 (1960).
125. *G. Mc Kee, J. Brokman*, Trans. Electrochem. Soc., *62*, 203, 216 (1932).
126. *S. W. Chaikin, W. G. Brown*, J. Am. Chem. Soc., *71*, 122, 1675, 1678 (1949).
127. *J. A. Pearl, W. M. Dehn*, Там же, *60*, 57 (1936).
128. *C. C. Price, G. Berti*, Там же, *76*, 1211 (1954).
129. *E. Wenkert, A. B. Mekler*, Там же, *78*, 2213 (1956).
130. *R. H. Wiley*, Chem. Revs., *37*, 415 (1945).
131. *D. Davidson, M. Weiss, M. Jelling*, J. Org. Chem., *2*, 319 (1937).
132. *T. W. J. Taylor, G. Marks*, J. Chem. Soc., *1930*, 2302; *1934*, 950.
133. *D. Brady, E. Muers*, Там же, *1930*, 216.
134. *L. Wolff*, Ber., *28*, 69 (1895).
135. *И. Губен*, Методы органической химии, т. II, вып. 3, Изд-во НХПС СССР, М., 1936.
136. *T. W. J. Taylor, H. H. Callow, C. R. W. Francis*, J. Chem. Soc., *1939*, 257.
137. *W. Seibert*, Ber., *80*, 494 (1947).
138. *J. Cope*, in *Org. Synth., Coll. v. 4*, 1963, p. 377.
139. *Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Ю. А. Попов, Л. В. Прокофьева*, Высокомол. соед., *5*, 321 (1963).
140. *E. Bayer*, Chem. Ber., *90*, 2785 (1957).
141. *А. Л. Рusanov*, Успехи химии, *43*, 1669 (1974).
142. *V. Körner*, Ber., *17*, 573 (1884).
143. *O. Hinsberg*, Там же, *17*, 318 (1884).
144. *Р. Эльдерфильд*, Гетероциклические соединения, т. 6, М., ИЛ, 1960, стр. 363.
145. *А. М. Берлин*, Успехи химии, *39*, 158 (1970).
146. *P. M. Hergenrother, D. E. Kiyohara*, J. Macromol. Sci., *A5* (2), 365 (1971).
147. *W. R. Sorenson*, Polym. Prepr., *2*, 226 (1961).
148. Пат. США 3731818 (1973); С. А., *79*, 43057X (1973).
149. *B. Wahl, D. Wöhrl*, Makromol. Chem., *176*, 849 (1975).
150. *W. Wrasidlo*, J. Plym. Sci., *A1*, *8*, 1107 (1970).
151. *J. M. Augl*, Там же, *A1*, *10*, 2403 (1972).
152. *P. M. Hergenrother*, SAMPE. Quarterly, *3*, 1 (1971).
153. *R. J. Dauksys*, Там же, *5*, 1 (1973).
154. Авт. свид. СССР № 483909; Бюлл. изобр. 1975, № 33.
155. *C. L. Hagnauer, G. Mulligan*, Macromolecules, *6*, 477 (1973).
156. *X. Gnauck, H. Raubach, E. Schimke*, Faserforschung und Textiltechnik, *4*, 137 (1974).
157. *P. M. Hergenrother*, J. Appl. Polym. Sci., *18*, 1779 (1974).
158. *C. F. D'Allelio, R. K. Schoenig*, J. Macromol. Sci. *C3*, 105; *A3*, 411 (1969).
159. *А. М. Берлин, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, Р. Л. Никитина, Н. М. Кофман*, ДАН СССР, *209*, 1333 (1973).
160. *W. Wrasidlo*, Polym. Prepr., *12*, 775 (1971).
161. *P. M. Hergenrother*, Appl. Polym. Symposia, *22*, 57 (1973).
162. *J. V. Duffy, J. M. Augl*, Polym. Prepr., *14*, № 1, 419 (1973).
163. *J. M. Augl, H. J. Booth*, J. Polym. Sci., *A1*, *11*, 2179 (1973).
164. *L. H. Hedberg, F. E. Arnold*, Polym. Prepr., *16*, № 1, 677 (1975).
165. *L. H. Hedberg, F. E. Arnold*, J. Polym. Sci., *A1*, *12*, 1925 (1974).
166. *В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, Н. М. Кофман, А. Н. Новиков, А. Н. Москальчук*, Высокомол. соед., *16Б*, 509 (1974).
167. *K. Imai, M. Kurihara, L. Mathias, J. Wittman, W. Alston, J. K. Stille*, Macromolecules, *6*, 158 (1973).
168. *W. J. Wrasidlo*, J. Polym. Sci., *A1*, *10*, 1603 (1972).
169. *J. M. Augl, J. V. Duffy*, Там же, *A1*, *9*, 1343 (1971).
170. *J. M. Augl, H. J. Booth*, Plym. Prep., *14*, № 1, 612 (1973).
171. *P. M. Hergenrother*, J. Polym. Sci., *A1*, *12*, 2857 (1974).
172. Пат. США 3726899 (1973); С. А., *78*, 160344 (1973).
173. *W. Wrasidlo*, SAMPE, *19*, 120 (1974); Экспресс-информация Термостойкие пластики, *1975*, № 22, 17.
174. *P. M. Hergenrother*, J. Polym. Sci., *A1*, 945 (1969).
175. *P. M. Hergenrother*, J. Macromol. Sci., *A7*, 573 (1973).
176. Пат. США 3594349 (1971); Экспресс-информация Термостойкие пластики, *1972*, № 9, 6.
177. Пат. США 3778412 (1973); Экспресс-информация. Термостойкие пластики, *1975*, № 3, 5.
178. *J. K. Stille, E. L. Mainen*, Macromolecules, *1*, 36 (1968).

179. *H. Green, K. Imai, M. Kurihara, H. Mathias, W. Alston, J. K. Stille, J. W. Wittmann*, Там же, 6, 158 (1973).
180. *И. Шопов, Н. Попов*, Высокомол. соед., 9Б, 1803 (1965).
181. *I. Shopov, N. Popov*, J. Polym. Sci., A3, 1803 (1965).
182. Японск. пат. 40552; РЖХим, 1971, 20C323П.
183. *J. Iwakura, K. Uno, R. Kurosawa*, Preprints of 21st Ann. Meeting Chem. Soc. Japan (Osaka), v. IV, 2729 (1968).
184. Пат. США 3635896 (1971); C. A., 76, 127779 (1972).
185. *Z. Janovich, J. Higgins*, J. Polym. Sci., A1, 10, 1609 (1972).
186. *J. Higgins, Z. Yanovich*, Там же, B10, 301 (1972).
187. *F. De Schryver, C. S. Marvel*, Там же, A1, 5, 545 (1967).
188. *R. Kellmann, C. S. Marvel*, Там же, A1, 13, 2125 (1975).
189. Пат. США 3569313 (1971); C. A., 75, 152352c (1971).
190. Пат. США 3475374 (1969); C. A., 72, 15342y (1970).
191. *H. Jadamus, F. De Schryver, W. De Winter, C. S. Marvel*, J. Polym. Sci., A1, 4, 2831 (1966).
192. *M. Okada, C. S. Marvel*, Polym. Prepr., 8, 229 (1967).
193. *M. Okada, C. S. Marvel*, J. Polym. Sci., A1, 1255 (1968).
194. *R. Wolf, C. S. Marvel*, Там же, A3, 2481 (1965).
195. *R. Wolf, M. Okada, C. S. Marvel*, Там же, A1, 1503 (1968).
196. *A. Banihashemi, C. S. Marvel*, Там же, A1, 3211 (1970).
197. Пат. США 3620997 (1971); C. A., 76, 73616 (1972).
198. *J. F. Arnett, G. Newkome, W. L. Mattice, S. P. McGlyn*, J. Am. Chem. Soc., 96, 4385 (1974).
199. *T. R. Evans, P. A. Leermakers*, Там же, 89, 4380 (1967).
200. *F. Ramirez, C. D. Telefus, V. A. V. Prasad*, Tetrahedron, 31, 2007 (1975).
201. *D. Coucouvanis, F. J. Hollander, R. West, D. Eggerding*, J. Am. Chem. Soc., 96, 3006 (1974).

Институт элементоорганических соединений АН СССР,
Москва