ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 58, № 9, с. 1000–1006

УДК 547.62 + 547.728.22

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ПСЕВДОХЛОРАНГИДРИДОВ АРОМАТИЧЕСКИХ *о*-ДИКЕТОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

© 2022 г. Т. А. Янгиров[a], Н. Г. Гилева[a], А. А. Фатыхов[a], Е. С. Мещерякова[b], Л. М. Халилов[b], В. А. Крайкин[a, *]

[a] *Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение ФГБНУ «Уфимского федерального исследовательского центра РАН», Россия, 450054 Уфа, просп. Октября, 69*

[b] *Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение ФГБНУ «Уфимского федерального исследовательского центра РАН (ИНК УФИЦ РАН)» Россия, 450075 Уфа, просп. Октября, 141*

**e-mail: vkrajkin@mail.ru*

Поступила в редакцию 08.03.2022 г.
После доработки 28.03.2022 г.
Принята к публикации 04.04.2022 г.

Разработан новый подход к синтезу псевдохлорангидридов ароматических *о*-дикетокарбоновых кислот, основанный на реакции дегалогенирования бромзамещенных циклических эфиров *о*-кетокарбоновых кислот и последующем хлорировании образующихся диэфиров. Сдваиванием на первой стадии эфира 4-бромбензоилбензойной кислоты, получен псевдодихлорангидрид с дифениленовым фрагментом, который традиционным способом – ацилированием дифенила с последующим хлорированием дифенильной дикислоты – из-за дезактивации второго *пара*-положения в ароматическом фрагменте синтезировать не удавалось. Разработанный подход также разрешает проблему низкой растворимости дикислот полифениленового ряда с числом фениленовых колец $n > 3$, что позволило синтезировать дихлорангидрид с кватерфенильным фрагментом.

Ключевые слова: дихлорангидриды, *о*-дикетокарбоновые кислоты, циклические эфиры, дегалогенирование, гомосочетение

DOI: 10.31857/S0514749222090099, **EDN:** JMLYCN

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что хлорангидриды склонных к цикло-цепной таутомерии *о*-ароилбензойных кислот имеют циклическое строение и получили название «псевдохлорангидриды» [1, 2].

Псевдодихлорангидриды *о*-дикетокарбоновых кислот относятся к поликонденсационным мономерам с однотипными невзаимодействующими реакционными центрами (АА), которые используются для получения полигетероариленов по схеме АА + ББ. Дихлорангидриды успешно применяются в поликонденсационных процессах, протекающих как по механизму нуклеофильного замещения [3, 4], так и механизму электрофильного замещения Фриделя–Крафтса [4–6], для получения фталидсодержащих ароматических полимеров различных классов. Полимеры, содержащие боковую фталидную группу (полиариленфталиды) растворяются в широком круге органических растворителей, обладают ценными термическими, физико-механическими и электрофизическими свойствами [7], благодаря которым могут найти применение в качестве конструкционных материалов, а также использоваться для изготовления микроэлектронных устройств [8–10] и для модификации электродов в аналитической химии [11–13].

Традиционно дихлорангидриды получают по двухреакторной схеме, которая включает: 1) ацилирование фталевым ангидридом соответствующих ароматических (гетероароматических) соединений; 2) хлорирование образующихся *o*-дикетокарбоновых кислот хлористым тионилом. Таким способом, ранее был синтезирован широкий круг псевдодихлорангидридов на основе дифенилоксида, дифенилсульфида, *n*-терфенила, флуорена, дибензофурана и ряда других ароматических соединений [4, 5, 14]. Однако указанный способ оказался неприменим для получения *o*-дикетокарбоновых кислот на основе дифенила. По всей видимости, из-за низкой электронной плотности в *n*-положениях, дифенил взаимодействует только с одним эквивалентом фталевого ангидрида, и реакция останавливается на стадии образования *o*-кетокарбоновой кислоты – продукта моноацилирования. Кватерфенил, обладающий очень плохой растворимостью в органических растворителях, не использовался в реакциях ацилирования фталевым ангидридом, поэтому *o*-кетокарбоновых кислот на его основе не было получено.

В настоящей работе мы описываем реакцию димеризации циклических эфиров бромзамещенных ароилбензойных кислот, которая является новым маршрутом для получения псевдодихлорангидридов *o*-дикетокарбоновых кислот (в том числе полифениленового ряда) – новых мономеров для полиариленфталидов.

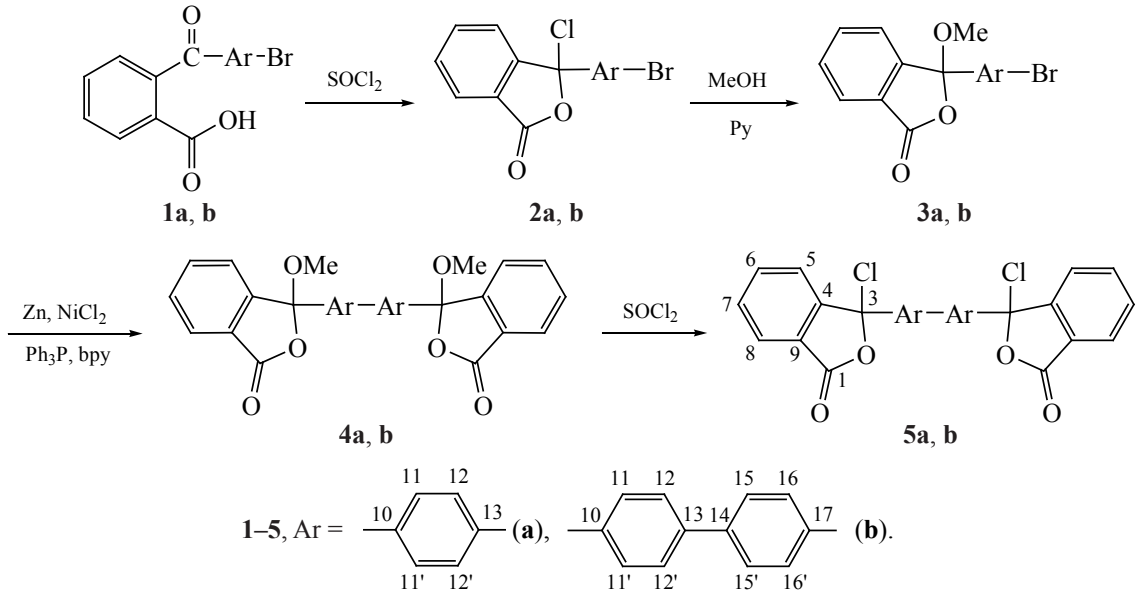
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ключевой стадией в синтезе целевых продуктов является разработанная для димеризации галогензамещенных аренов реакция гомосочетания, катализируемая комплексом Ni(0) (который формируется *in situ* восстановлением $NiCl_2$ цинковой пылью в присутствии бипиридина и трифенилфосфина) [15].

В качестве исходных соединений были использованы бромзамещенные псевдомонохлорангидриды – 3-хлор-3-(4-бромфенил)фталид **2a** и 3-хлор-3-(4'-бромдифенил-4-ил)фталид **2b**, полученные хлорированием соответствующих *o*-кетокарбоновых монокислот **1a** и **b** (схема 1).

Поскольку напрямую (в димеризации) бромзамещенные монохлорангидриды использовать нельзя из-за протекания побочных реакций конденсации с участием хлорангидридных групп [16], соединения **2a** и **b**, были трансформированы в соответствующие циклические моноэфиры. Как известно, со спиртами, в зависимости от условий проведения реакции этерификации, псевдохлорангидриды *o*-ароилбензойных кислот могут реагировать с образованием эфиров как циклической, так и открытой формы [17]. Поэтому, для получения

Схема 1



необходимой циклической структуры эфиров **3a** и **b**, взаимодействие **2a** и **b** с метанолом проводили в сухом хлористом метилене с добавлением пиридина в качестве акцептора выделяющегося хлороводорода [17, 18]. В этих условиях происходило практически количественное превращение псевдохлорангидридов в циклические эфиры, при этом эфир **3b** в ходе реакции выпадал в осадок, а эфир **3a** оставался в растворе. В спектрах ЯМР ^{13}C соединений **3a** и **b**, полученных в этих условиях, регистрируются характеристичные сигналы при ~ 108.5 и ~ 168.5 м.д., соответствующие четвертичному атому углерода (C^3), связанному с метокси-группой, и карбонильному атому углерода (C^1) циклической формы эфиров и отсутствуют сигналы сложноэфирного кето-углерода открытой формы в области ~ 195 м.д. Кристаллизацией **3a** и **b** из хлороформа были получены крупные монокристаллы, что позволило определить относительную конфигурацию синтезированных эфиров (рис. 1).

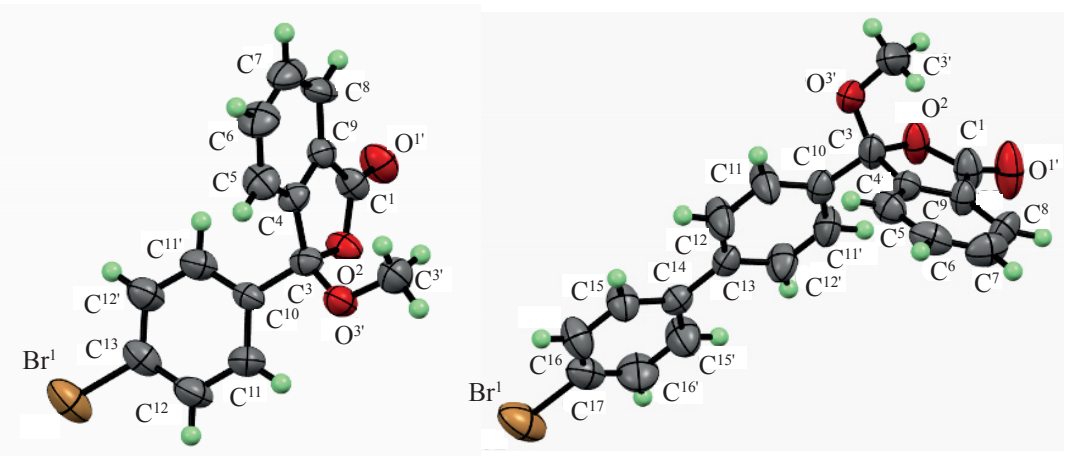
Димеризацией эфиров **3a**, **b** в присутствии катализатора на основе Ni(0), с выходами 26 и 59% соответственно, были получены диэфиры с дифенильным **4a** и кватерфенильным **4b** фрагментами. Строение **4a** и **b** подтверждается пиками молекулярных ионов ($[M + H]^+$ с *m/z* 479 и 631 соответственно), а также сохранением в спектрах ЯМР ^{13}C характеристичных сигналов узлового sp^3-гибридизированного (C^3) и карбонильного (C^1) атомов углерода в тех же областях, что и у моноэфиров.

Кипячением в хлористом тиониле диэфиры **4a** и **b** были с количественным выходом превращены в целевые дихлорангидриды **5a** и **b**, строение которых подтверждено данными элементного анализа и физико-химическими методами анализа. В ИК спектрах обоих продуктов при 1785 см$^{-1}$ наблюдаются интенсивные полосы валентных колебаний C=O группы псевдохлорангидридов. В спектре ЯМР ^{13}C соединения **5a** характеристичные сигналы атомов углерода C^3 и C^1 регистрируются при 99.65 и 166.22 м.д. соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker Avance III (500 и 125 МГц соответственно) в $CDCl_3$ и C_6D_6 (для образца **5a**). ИК спектры записывали на приборе Shimadzu IR Prestige-21 в вазелиновом масле. Масс-спектры получали на хромато-масс-спектрометре Shimadzu LCMS-2010 EV в условиях химической ионизации. Данные элементного анализа получены на CHNS анализаторе Euro EA 3000. Температуры плавления определяли на столике Boëtius. Синтез псевдохлорангидридов **2a**, **b** и предшествующих им *o*-кетокарбоновых кислот **1a**, **b** осуществляли по известным методикам [19, 20].

Рентгеноструктурный анализ выполняли на автоматическом четырехкружном дифрактометре Agilent XCalibur (Gemini, Eos) (графитовый монохроматор, MoK_α-излучение, ω-сканирование, $2\theta_{макс}$ 62°, *T* 293 K). Структуры расшифрованы и уточнены в рамках программ SHELXT [21] и SHELXL [22]. Координаты атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнялись по модели «наездника». Детали рентгеноструктурного экспе-



Молекулярные структуры соединений **3a** и **b** в представлении атомов тепловыми эллипсоидами колебаний (*p* = 50%)

римента, а также таблицы длин связей и валентных углов задепонированы в Кембриджском банке структурных данных. Копию этих данных можно получить бесплатно по запросу в CCDC, 12, Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK (fax: +44 1223 336033, e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) или через http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Кристаллы соединения **3a** триклинные. $C_{15}H_{11}BrO_3$ (*M* 319.15). При 293 K *a* 7.1667(16), *b* 7.8324(17), *c* 13.342(3) Å; α 88.991(17), β 76.997(18), γ 65.27(2) град, *V* 660.3(3) Å^3, пространственная группа P-1, *Z* 2, $d_{выч}$ 1.605 г/см^3, μ 3.113 мм$^{-1}$. Измерены интенсивности 4084 отражений (2404 независимых, R_{int} 0.0592). Окончательные значения факторов расходимости wR_2 0.2620, R_1 0.1183 для всех отражений, wR_2 0.2158, R_1 0.0813 для отражений с $I \geq 2\sigma(I)$, CCDC 2152703.

Кристаллы соединения **3b** ромбические. $C_{21}H_{15}BrO_3$ (*M* 395.24). При 293 K *a* 6.8315(7), *b* 8.1028(8), *c* 31.591(4) Å; α 90, β 90, γ 90 град, *V* 1748.7(3) Å^3, пространственная группа $P2_12_12_1$, *Z* 4, $d_{выч}$ 1.501 г/см^3, μ 2.367 мм$^{-1}$. Измерены интенсивности 11905 отражений (4171 независимых, R_{int} 0.0314). Окончательные значения факторов расходимости wR_2 0.1283, R_1 0.1058для всех отражений, wR_2 0.1093, R_1 0.0528 для отражений с $I \geq 2\sigma(I)$, CCDC 2152707.

3-(4-Бромфенил)-3-метокси-2-бензофуран-1(3*H*)-он (3a). К 300 мл абсолютного метанола, содержащего 5 мл пиридина, добавляли раствор 10.6 г (32.8 ммоль) псевдохлорангидрида **2a** в 100 мл хлористого метилена. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. Растворители отгоняли при пониженном давлении, остаток сушили в вакууме при 90°C. Выход 10.3 г (99%). Продукт очищали двукратной перекристаллизацией из метанола. Бесцветные кристаллы, т.пл. 103.5–104.5°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3007, 1779 (C=O), 1590, 1485, 1445, 1338, 1287, 1270, 1237, 1208, 1122, 1097, 1072, 1011, 899, 841, 803, 767, 694. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 3.28 с (3H, OCH_3), 7.43 д (2H, H$^{12,12'}$, *J* 8.5 Гц), 7.44 д (1H, H^5, *J* 7.6 Гц), 7.50 д (2H, H$^{11,11'}$, *J* 8.5 Гц), 7.59 т (1H, H^7, *J* 7.6 Гц), 7.69 т (1H, H^6, *J* 7.6 Гц), 7.92 д (1H, H^8, *J* 7.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 52.09 (OCH_3), 108.48 (C^3), 123.17 (C^5), 123.65 (C^{13}), 125.74 (C^8), 126.42 (C^9), 127.60 (C$^{11,11'}$), 130.84 (C^7), 131.88 (C$^{12,12'}$), 134.96 (C^6), 136.81 (C^{10}), 147.53 (C^4), 168.25 (C^1). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 319 (100) $[M + H]^+$, 287 (17.3) $[M - OCH_3]^+$, 132 (16.0). Найдено, %: C 56.40; H 3.28; Br 25.02. $C_{15}H_{11}BrO_3$. Вычислено, %: C 56.45; H 3.47; Br 25.04. *M* 317.99.

3-(4'-Бромдифенил-4-ил)-3-метокси-2-бензофуран-1(3*H*)-он (3b). Синтез проводили аналогично соединению **3a** из 5.0 г (12.5 ммоль) псевдохлорангидрида **2b**, 50 мл хлористого метилена, 1.5 мл пиридина и 150 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали 1 ч, после чего отфильтровывали. Осадок на фильтре промывали метанолом и сушили. Выход 4.1 г (84%). Продукт очищали перекристаллизацией из бензола. Бесцветные кристаллы, т.пл. 188–190°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3046, 1776 (C=O), 1603, 1480, 1450, 1336, 1285, 1242, 1201, 1110, 1094, 1079, 1001, 911, 826, 809, 770, 697. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 3.34 с (3H, OCH_3), 7.43 д (2H, H$^{15,15'}$, *J* 8.5 Гц), 7.52 д (1H, H^5, *J* 7.6 Гц), 7.56 д (2H, H$^{16,16'}$, *J* 8.5 Гц), 7.57 д (2H, H$^{12,12'}$, *J* 8.5 Гц), 7.60 т (1H, H^7, *J* 7.6 Гц), 7.65 д (2H, H$^{11,11'}$, *J* 8.5 Гц), 7.70 т (1H, H^6, *J* 7.6 Гц), 7.95 д (1H, H^8, *J* 7.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 52.22 (OCH_3), 108.93 (C^3), 122.07 (C^{17}), 123.28 (C^5), 125.74 (C^8), 127.49 (C$^{11,11'}$), 126.55 (C^9), 127.29 (C$^{12,12'}$), 128.75 (C$^{15,15'}$), 130.74 (C^7), 132.01 (C$^{16,16'}$), 134.89 (C^6), 137.03 (C^{10}), 139.18 (C^{14}), 141.05 (C^{13}), 147.99 (C^4), 168.50 (C^1). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 395 (100) $[M + H]^+$, 363 (10.0) $[M - OCH_3]^+$, 132 (6.7). Найдено, %: C 63.94; H 3.66; Br 20.41. $C_{21}H_{15}BrO_3$. Вычислено, %: C 63.81; H 3.83; Br 20.22. *M* 394.02.

3,3'-(Дифенил-4,4'-диил)бис[3-метокси-2-бензофуран-1(3*H*)-он] (4a). В реактор с термостатирующей рубашкой, подключенный к аргонной линии и к вакуумной системе, загружали 3.1 г (9.7 ммоль) эфира **3a**, 0.99 г (15.0 ммоль) цинковой пыли, 0.0629 г (0.485 ммоль) хлорида никеля (II), 0.0757 г (0.485 ммоль) 2,2'-бипиридина и 1.4 г (5.3 ммоль) трифенилфосфина. Реактор трижды вакуумировали и заполняли сухим аргоном. С помощью шприца в реактор вводили 15 мл ДМА, через который предварительно в течение 30 мин пропускали сухой аргон. Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке при 80°C в течение 3 ч, затем отфильтровали от остатков цинковой пыли. К фильтрату добавляли 50 мл хлороформа. Полученный раствор экстрагировали

4 раза водой и 1 раз насыщенным раствором NaCl. Органическую фазу сушили над $CaCl_2$, отфильтровывали и упаривали при пониженном давлении. Остаток растворяли в ацетоне, перемешивали с добавлением активированного угля, отфильтровывали, упаривали, добавляли охлажденный метанол и оставляли на ночь. Выпавший осадок промывали метанолом и сушили. Выход 0.6 г (26%). Белый порошок, т.пл. 206–207.5°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3042, 1778 (C=O), 1601, 1490, 1457, 1339, 1285, 1240, 1204, 1110, 1091, 1002, 919, 838, 810, 765, 693. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 3.32 с (6H, OCH_3), 7.51 д (2H, H^5, *J* 7.6 Гц), 7.58 д (4H, H$^{12,12'}$, *J* 8.5 Гц), 7.59 т (2H, H^7, *J* 7.6 Гц), 7.64 д (4H, H$^{11,11'}$, *J* 8.5 Гц), 7.69 т (2H, H^6, *J* 7.6 Гц), 7.93 д (2H, H^8, *J* 7.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 52.17 (OCH_3), 108.93 (C^3), 123.29 (C^5), 125.68 (C^8), 126.40 (C$^{11,11'}$), 126.54 (C^9), 127.47 (C$^{12,12'}$), 130.71 (C^7), 134.87 (C^6), 137.05 (C^{10}), 141.31 (C^{13}), 147.96 (C^4), 168.47 (C^1). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 479 (100) $[M + H]^+$, 447 (10.7) $[M - OCH_3]^+$. Найдено, %: C 75.01; H 4.59. $C_{30}H_{22}O_6$. Вычислено, %: C 75.30; H 4.63. *M* 478.14.

3,3'-(1,1':4',1'':4'',1'''-Кватерфенил-4,4'''-диил)бис[3-метокси-2-бензофуран-1(3*H*)-он] (4b). Синтез проводили аналогично соединению **4a** из 3.2 г (8.1 ммоль) эфира **3b**, 0.8 г (12.2 ммоль) цинковой пыли, 0.0525 г (0.405 ммоль) хлорида никеля (II), 0.0633 г (0.405 ммоль) 2,2'-бипиридина и 1.2 г (4.6 ммоль) трифенилфосфина. По окончанию синтеза реакционную массу высаживали в избыток смеси MeOH и конц. HCl, 1:1. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре 10% раствором Na_2CO_3, затем водой до нейтральной реакции и сушили. Для удаления побочных продуктов полученное вещество экстрагировали толуолом на аппарате Сокслета в течение 8 ч, после чего промывали метанолом и сушили в вакууме при 80°C. Выход 1.5 г (59%). Белый порошок, т.пл. 358–360°C (с разл). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3033, 1778 (C=O), 1605, 1487, 1450, 1366, 1285, 1238, 1200, 1108, 1090, 1003, 918, 892, 824, 809, 737, 684. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 3.36 с (6H, OCH_3), 7.54 д (2H, H^5, *J* 7.6 Гц), 7.61 т (2H, H^7, *J* 7.6 Гц), 7.68 д (12H, H$^{11,11'}$, H$^{12,12'}$, H$^{15,15'}$, *J* 8.5 Гц), 7.71 т (2H, H^6, *J* 7.6 Гц),7.72 д (4H, H$^{16,16'}$, *J* 8.5 Гц), 7.95 д (2H, H^8, *J* 7.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 52.32 (OCH_3), 109.09 (C^3), 123.36 (C^5), 125.80 (C^8), 126.47 (C$^{11,11'}$), 126.63 (C^9), 127.43 (C$^{12,12'}$), 127.55 (C$^{15,15'}$), 127.67 (C$^{16,16'}$), 130.74 (C^7), 134.91 (C^6), 136.71 (C^{10}), 139.41 (C^{14}), 139.94 (C^{17}), 141.78 (C^{13}), 148.17 (C^4), 168.63 (C^1). Масс-спектр, *m/z*: 631 $[M + H]^+$. Найдено, %: C 79.82; H 4.86. $C_{42}H_{30}O_6$. Вычислено, %: C 79.98; H 4.97. *M* 630.20.

3,3'-(Дифенил-4,4'-диил)бис[3-хлор-2-бензофуран-1(3*H*)-он] (5a). К 0.5 г (1.04 ммоль) соединения **4a** добавляли 7 мл хлористого тионила, затем реакционную смесь кипятили в течение 12 ч. Избыток $SOCl_2$ отгоняли, остаток сушили в вакууме при 80°C до постоянного веса. Выход 0.5 г (99%). Белый порошок, т.пл. 177–180°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3043, 1785 (C=O), 1603, 1490, 1457, 1339, 1286, 1260, 1225, 1077, 990, 888, 814, 747, 686. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 6.83 т (2H, H^7, *J* 7.5 Гц), 6.99 т (2H, H^6, *J* 7.5 Гц), 7.21 д (2H, H^5, *J* 7.5 Гц), 7.28 д (4H, H$^{12,12'}$, *J* 8.5 Гц), 7.56 д (2H, H^8, *J* 7.5 Гц), 7.66 д (4H, H$^{11,11'}$, *J* 8.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 99.65 (C^3), 122.91 (C^5), 123.61 (C^9), 125.62 (C^8), 126.44 (C$^{11,11'}$), 127.37 (C$^{12,12'}$), 130.32 (C^7), 134.68 (C^6), 138.08 (C^{10}), 141.31 (C^{13}), 150.99 (C^4), 166.22 (C^1). Найдено, %: C 69.18; H 3.23; Cl 14.64. $C_{28}H_{16}Cl_2O_4$. Вычислено, %: C 69.01; H 3.31; Cl 14.55.

3,3'-(1,1':4',1'':4'',1'''-Кватерфенил-4,4'''-диил)бис[3-хлор-2-бензофуран-1(3*H*)-он] (5b). К 1.0 г (1.2 ммоль) соединения **4b** добавили 10 мл хлористого тионила, затем реакционную смесь кипятили в течение 30 ч. Избыток $SOCl_2$ отгоняли, остаток сушили в вакууме при 80°C до постоянного веса. Выход 1.0 г (99%). Белый порошок, т.пл. 321–322°C (с разл). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3033, 1785 (C=O), 1605, 1486, 1441, 1338, 1286, 1262, 1225, 1077, 987, 892, 814, 733, 684. Найдено, %: C 75.20; H 3.65; Cl 11.07. $C_{40}H_{24}Cl_2O_4$. Вычислено, %: C 75.12; H 3.78; Cl 11.09.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примерах димеризации бромзамещенных циклических эфиров ароилбензойных кислот полифениленового ряда, которая протекает по механизму каталитического дегалогенирования и сопровождается наведением арил-арильной связи, обоснован новый подход к синтезу псевдодихлорангидридов *o*-дикетокарбоновых кислот – новых мономеров для полиариленфталидов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Регистрация ЯМР-, ИК-, масс-спектров и элементный анализ осуществлялись на оборудовании ЦКП «Химия» УфИХ УФИЦ РАН. Рентгеноструктурный анализ выполнялся на оборудовании ЦКП «Агидель» ИНК УФИЦ РАН

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках Госзадания по теме «Синтез и свойства (со)полиариленфталидов с различным типом присоединения фталидных групп («голова к голове» и «голова к хвосту»)» (номер государственной регистрации 122031400279-9).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Янгиров Тагир Айратович, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7267-9716

Гилева Наталья Георгиевна, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3552-7067

Фатыхов Ахнэф Амирович, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7839-7402

Мещерякова Екатерина Сергеевна, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9401-8153

Халилов Леонард Мухибович, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2095-9097

Крайкин Владимир Александрович, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8826-8885

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bhatt M.V., Kamath K.M. *J. Chem. Soc. B*. **1968**, 1036–1044. doi 10.1039/J29680001036
2. Bhatt M.V., Kamath K.M., Ravindranathan M. *J. Chem. Soc. C*. **1971**, 1772–1777. doi 10.1039/J39710001772
3. Салазкин С.Н., Коршак В.В., Виноградова С.В., Мелехина Г.Н., Кульков А.А., Комарова Л.И. *Высокомол. Соед. Сер. А*. **1977**, *19*, 181–186. [Salazkin S.N., Korshak V.V., Vinogradova S.V., Melekhina G.N., Kul'kov A.A., Komarova L.I. *Polym. Sci. U.S.S.R*. **1977**, *19*, 212–218.] doi 10.1016/0032-3950(77)90169-1
4. Салазкин С.Н. *Высокомол. Соед. Сер. Б*. **2004**, *46*, 1244–1269. [Salazkin S.N. *Polym. Sci. Ser. B*. **2004**, *46*, 203–223.]
5. Золотухин М.Г., Егоров А.Е., Седова Э.А., Сорокина Ю.Л., Ковардаков В.А., Салазкин С.Н., Сангалов Ю.А. *Докл. АН СССР*. **1990**, *311*, 127–130. [Zolotukhin M.G., Egorov E.A., Sedova E.A., Sorokina Y.L., Kovardakov V.A., Salazkin S.N., Sangalov Y.A. *Doklady Chem*. **1990**, *311*, 123–126.]
6. Салазкин С.Н., Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Золотухин М.Г. *Докл. АН СССР*. **1982**, *262*, 355–359. [Salazkin S.N., Rafikov S.R., Tolstikov G.A., Zolotukhin M.G. *Doklady Chem*. **1982**, *262*, 355–359.]
7. Салазкин С.Н., Шапошникова В.В., Мачуленко Л.М., Гилева Н.Г., Крайкин В.А., Лачинов А.Н. *Высокомол. Соед. Сер. А*. **2008**, *50*, 399–417. [Salazkin S.N., Shaposhnikova V.V., Machulenko L.M., Gileva N.G., Kraikin V.A., Lachinov A.N. *Polym. Sci. Ser. A*. **2008**, *50*, 243–259.] doi 10.1007/s11498-008-3002-y
8. Юсупов А.Р., Рахмеев Р.Г., Лачинов А.Н., Калимуллина Л.Р., Накаряков А.С., Бунаков А.А. *ФТТ*. **2013,** *55*, 1392–1395. [Yusupov A.R., Rakhmeev R.G., Lachinov A.N., Kalimullina L.R., Nakaryakov A.S., Bunakov A.A. *Phys. Solid State*. **2013**, *55*, 1494–1497.] doi 10.1134/S1063783413070342
9. Лежнев С.К., Юсупов А.Р., Галиев А.Ф., Корнилов В.М., Гадиев Р.М., Лачинов А.Н. *Письма в ЖЭТФ*. **2019**, *110*, 437–442. [Lezhnev S.K., Yusupov A.R., Galiev A.F., Kornilov V.M., Gadiev R.M., Lachinov A.N. *JETP Lett*. **2019**, *110*, 447–451.] doi 10.1134/S0021364019190093
10. Лачинов А.А., Карамов Д.Д., Лачинов А.Н. *ФТП*. **2021**, *55*, 147–151. [Lachinov A.A., Karamov D.D., Lachinov A.N. *Semiconductors*. **2021**, *55*, 202–206.] doi 10.1134/S1063782621020184
11. Зильберг Р.А., Яркаева Ю.А., Максютова Э.И., Сидельников А.В., Майстренко В.Н. *ЖАХ*. **2017**, *72*, 348–356. [Zil'berg R.A, Yarkaeva Yu.A., Maksyutova E.I., Sidel'nikov A.V., Maistrenko V.N. *J. Anal. Chem*. **2017**, *72*, 402–409.] doi 10.1134/S1061934817040177
12. Зильберг Р.А., Майстренко В.Н. Яркаева Ю.А., Дубровский Д.И. *ЖАХ*. **2019**, *74*, 941–952. [Zil'berga R.A., Maistrenko V.N., Yarkaeva Yu.A., Dubrovskii D.I. *J. Anal. Chem*. **2019**, *74*, 1245–1255.] doi 10.1134/S1061934819110133
13. Яркаева Ю.А., Дубровский Д.И., Зильберг Р.А., Майстренко В.Н. *Электрохимия*. **2020**, *56*, 591–603. [Yarkaeva Y.A., Dubrovskii D.I., Zil'berg R.A., Maistrenko V.N. *Russ. J. Electrochem*. **2020**, *56*, 544–555.] doi 10.1134/S102319352007006X
14. Wolfe J.F., Stille J.K. *Macromolecules*. **1976**, *9*, 489–496. doi 10.1021/ma60051a020
15. Colon I., Kelsey D.R. *J. Org. Chem*. **1986**, *51*, 2627–2637. doi 10.1021/jo00364a002

16. Янгиров Т.А., Фатыхов А.А., Седова Э.А., Гилева Н.Г., Хафизова Р.Р., Мещерякова Е.С., Халилов Л.М., Крайкин В.А. *ЖОрХ*. **2019**, *55*, 773–781. [Yangirov T.A., Fatykhov A.A., Sedova E.A., Gileva N.G., Khafizova R.R., Meshcheryakova E.S., Khalilov L.M., Kraikin V.A. *Russ. J. Org. Chem*. **2019**, *55*, 670–677.] doi 10.1134/S1070428019050142
17. Newman M.S., Lala L.K. *Tetrahedron Lett*. **1967**, *34*, 3267–3269. doi 10.1016/S0040-4039(01)89866-X
18. Ковардаков В.А. Дис. … канд. хим. наук. Уфа. **1983**.
19. Bhatt M.V., Kamath K.M., Ravindranathan M. *J. Chem. Soc. C*. **1971**, 3344–3347. doi 10.1039/J39710003344
20. Groggins P.H. *Ind. Eng. Chem*. **1930**, *22*, 620–625. doi 10.1021/ie50246a019
21. Sheldrick G.M. *Acta Crystallogr., Sect. A*. **2015**, *71*, 3–8. doi 10.1107/S2053273314026370
22. Sheldrick G.M. *Acta Crystallogr., Sect. C*. **2015**, *71*, 3–8. doi 10.1107/S2053229614024218

New Approach to the Synthesis of Aromatic *o*-Diketocarboxylic Acid Pseudochlorides

T. A. Yangirov[a], N. G. Gileva[a], A. A. Fatykhov[a], E. S. Meshcheryakova[b], L. M. Khalilov[b], and V. A. Kraikin[a, *]

[a] *Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences, prosp. Oktyabrya, 69, Ufa, 450054 Russia*
[b] *Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences, prosp. Oktyabrya, 141, Ufa, 450075 Russia*
**e-mail: vkrajkin@mail.ru*

Received March 8, 2022; revised March 28, 2022; accepted April 4, 2022

A new approach to the synthesis of aromatic *o*-diketocarboxylic acid pseudochlorides based on the dehalogenation of bromo-substituted cyclic esters of *o*-ketocarboxylic acids and subsequent chlorination of the resulting diesters has been developed. By coupling the ester of 4-brombenzoyl benzoic acid at the first stage, a pseudochloride with a diphenylene fragment was obtained, which could not be synthesized in the traditional way – by acylation of diphenyl followed by chlorination of diphenyl diacid – due to the deactivation of the second para position in the aromatic fragment. The developed approach also solves the problem of low solubility of diacids of the polyphenylene series with the number of phenylene rings $n > 3$, which made it possible to synthesize dichloride with a quaterphenyl fragment.

Keywords: dichlorides, *o*-diketocarboxylic acids, cyclic esters, dehalogenation, homocoupling