Н. В. Лебедева (к.х.н., доц.)^{1а}, С. Г. Кошель (д.х.н., проф., зав. каф.)^{1б},
Т. Д. Хлебникова (д.х.н., проф.)²

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БИФЕНИЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

¹ Ярославский государственный технический университет,

^а кафедра общей и физической химии,

^б кафедра общей химической технологии и электрохимического производства
150023, г. Ярославль, Московский пр., 88; тел. (4852)443547, e-mail: lebedevanv@ystu.ru

² Уфимский государственный нефтяной технический университет,

кафедра прикладной экологии

450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел. (347)2605861, e-mail: khlebnikovat@mail.ru

N. V. Lebedeva¹, S. G. Koshel¹, T. D. Khlebnikova²

SYNTHESIS OF FUNCTIONAL DERIVATIVES OF BIPHENYLCARBOXYLIC ACIDS

¹ Yaroslavl State Technical University,

88, Moskovskiy Prospekt Str., 150023, Yaroslavl, Russia; ph. (4852)443547, e-mail: lebedevanv@ystu.ru

² Ufa State Petroleum Technological University,

1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; ph. (347)2605861, e-mail: khlebnikovat@mail.ru

Разработан метод получения гидроксильных производных бифенилкарбоновых кислот на основе доступного нефтехимического сырья. Ключевой стадией предложенного способа является окисление метилбифенилолов кислородом в среде уксусной кислоты в присутствии металл-бромидного катализатора. Осуществлен синтез 2-гидрокси-5-бифенилкарбоновой кислоты на основе *n*-крезола и циклогексанола и 4'-гидрокси-3'-метил-4-бифенилкарбоновой кислоты на основе *o*-крезола и 4-метилциклогексанона. Изучен процесс жидкофазного каталитического окисления 5-метил-2-бифенилола и 3,4-диметил-4-бифенилола. Установлено влияние на реакцию температуры, концентраций исходного соединения и компонентов каталитической системы. Выбраны условия, обеспечивающие протекание процесса с высокой скоростью и высоким выходом целевого продукта.

Ключевые слова: алкилирование; ацилирование; 2-гидрокси-5-бифенилкарбоновая кислота; 4'-гидрокси-3'-метил-4-бифенилкарбоновая кислота; дегидрирование; жидкофазное каталитическое окисление; *o*-крезол; *n*-крезол; циклогексанол, циклогексанон.

A method for producing of the hydroxyl derivatives of biphenylcarboxylic acids on the basis of available petrochemical raw materials is developed. A key stage of the proposed method is the air oxidation of methylbiphenylols in the acetic acid medium in the presence of metal-bromide catalyst. The synthesis of 2-hydroxy-5-biphenylcarboxylic acid is carried out on the basis of *p*-cresol and cyclohexanol and 4'-hydroxy-3'-methyl-4-biphenylcarboxylic acid based on *o*-cresol and 4-methylcyclohexanone. The process of liquid-phase catalytic oxidation of 5-methyl-2-biphenylol and 3,4'-dimethyl-4-biphenylol is studied. The influence of temperature, concentrations of initial substance and components of catalytic system on the reaction is determined. Conditions which allow for the passing of the process with high rate and high yield of end product are chosen.

Key words: acylation; alkylation; *o*-cresol; *p*-cresol; cyclohexanol; cyclohexanone; dehydration; 2-hydroxy-5-biphenylcarboxylic acid; 4'-hydroxy-3'-methyl-4-biphenylcarboxylic acid; liquid-phase catalytic oxidation.

Ароматические гидроксикарбоновые кислоты используются в синтезе фармацевтических препаратов¹, косметических средств², пестицидов³, термостойких полимеров⁴. В настоящее время наибольшее применение в син-

тезе жидкокристаллических полиэфиров нашла *n*-оксибензойная кислота⁵, что обусловлено ее доступностью. Показано, что введение в полимерную цепь 2,5- и 4,4'-бифениленовых фрагментов улучшает волокнообразующую способность полимеров и дает возможность

Дата поступления 29.03.18

получать на их основе изделия с высокими деформационно-прочностными свойствами ^{6,7}. Однако известные методы синтеза гидроксибифенилкарбоновых кислот характеризуются многостадийностью, низкими выходами целевых продуктов, высокой себестоимостью, большим расходом вспомогательных материалов ⁸.

Нами разработан метод получения гидроксильных производных бифенилкарбоновых кислот, базирующийся на использовании доступного нефтехимического сырья. Ключевой стадией предложенного способа является окисление метилбифенилолов кислородом в среде уксусной кислоты в присутствии металл-бромидного катализатора.

Предложен метод получения 2-гидрокси-5-бифенилкарбоновой кислоты (**1**) на основе *n*-крезола и циклогексанола (схема 1).

Исходный *n*-крезол (**2**) алкилируется циклогексанола (**3**) в присутствии кислых катализаторов, полученный 2-циклогексил-4-метилфенол (**4**) дегидрируется до 5-метил-2-бифенилола (**5**). Поскольку фенолы являются ингибиторами окисления, для осуществления окислительных превращений гидроксильная группа в соединении **5** была защищена ацилированием. Полученный 5-метил-2-бифенилацетат (**6**) окислен кислородом в среде уксусной кислоты в присутствии каталитической системы, содержащей ацетаты кобальта, марганца и бромид ионы до 2-ацетокси-5-бифенилкарбоновой кислоты (**7**).

Методом однофакторного эксперимента были проведены серии опытов по оценке влияния концентрации исходного соединения, ацетатов кобальта и марганца, добавок бромида натрия и хлористого циркония на процесс окисления соединения **6** (табл. 1).

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет заключить, что окисление соединения **6** следует проводить при 105 °С, начальных концентрациях, моль/дм³: исходного продукта — 1.0, ацетата кобальта (II) — 0.1, ацетата марганца(II) — 0.001, бромида натрия — 0.1, при объемном соотношении уксусная кислота : уксусный ангидрид, равном 1 : 1. При этом за 2.0–2.5 ч конверсия соединения **6** составила 100%, выход кислоты **7** — (84–87) %.

Предложен также способ получения 4'-гидрокси-3'-метил-4-бифенилкарбоновой кислоты (**8**) жидкофазным каталитическим окислением 3,4'-диметил-4-бифенилола (**9**) (схема 2). Соединение **9** синтезировано сплавлением *o*-крезола (**10**) и 4-метилциклогексанола (**11**) с последующим каталитическим расщеплением образовавшегося бисфенола (**12**) ⁹. Перед окислением диметилбифенилол **9** был проацелирован до 2,4'-диметилбифенилацетата (**13**). Было установлено, что в среде уксусной кислоты кислородом воздуха в присутствии каталитической системы, содержащей ацетаты кобальта (II) и марганца (II), а также бромид-ионы, соединение **13** окисляется до 4'-ацетокси-3'-метил-4-бифенилкарбоновой кислоты (**14**). Метильная группа в положении 3 в данных условиях не окисляется. Изучено влияние концентрации исходного соединения, ацетатов кобальта и марганца, бромида натрия на процесс окисления соединения **13** (табл. 2). Установлено, что при 105 °С, начальных концентрациях, моль/дм³: исходного продукта **13** — 0.75, ацетата кобальта (II) — 0.1, ацетата марганца (II) — 0.001, бромида натрия — 0.1, при объемном соотношении уксусная кислота : уксусный ангидрид, равном 1 : 1 реакция протекает с высокой скоростью и через 3 ч конвер-

Схема 1

Таблица 1

**Влияние различных факторов на окисление 5-метил-2-бифенилацетата (6)
(температура 105 °С)**

Исходная концентрация, моль/дм ³			Время реакции, ч	Выход соединения 7, %
Соединение 6	CoAc ₂	MnAc ₂		
1.0	0.10	0.010	1.5	84.0
0.5	0.10	0.010	0.8	88.0
1.5	0.10	0.010	2.0	72.0
1.0	0.05	0.010	окисление не идет	
1.0	0.09	0.010	2.5	87.0
1.0	0.11	0.010	3.0	79.0
1.0	0.08	0.010	2.0	10.0
1.0*	0.10	0.010	окисление не идет	
1.0	0.10	0.020	3.0	79.0
1.0	0.10	0.008	3.0	82.5
1.0**	0.10	0.001	1.2	48.3

* — с добавкой 0.01 моль/дм³ HBr

** — с добавкой 0.003 моль/дм³ ZrCl₄.

Таблица 2

**Влияние исходных параметров на количественные показатели процесса окисления
2,4 -диметилбифенилацетата (13)**

(объемное соотношение уксусная кислота : уксусный ангидрид – 1:1, температура 105 °С)

№ опыта	Молярное соотношение исходный продукт : катализатор	Молярное соотношение ацетатов Co+Mn : натрий бромистый	Селективность реакции по кислоте 14, %
1	2.43:1	1.05:1	59.0
2	1.46:1	1.05:1	34.5
3	2.43:1	1.05:1	50.0
4	2.99:1	1.05:1	83.4
5	3.22:1	2.10:1	82.9
6	1.96:1	0.7:1	41.0
7	3.22:1	0.55:1	27.0
8	2.38:1	1.10:1	36.2

Схема 2

сия соединения **13** составляет 100%, выход кислоты **14** — 88–85 %.

Полученные ацетоксибифенилкарбоновые кислоты сами по себе представляют практический интерес как перспективные мономеры в синтезе термостойких полимеров. Для получения соответствующих гидроксикарбоновых кислот, кислоты **7** и **14** подвергали гидролизу.

Для уточнения предполагаемого механизма окисления гидроксиметилбифенилов и гидроксиметилбензолов в соответствующие кислоты в идентичных условиях были окислены *o*- и *n*-крезолы, 2-гидрокси-5- метилбифенил (**5**), 4-гидрокси-4'-метилбифенил и 3,4'-диметил-4-бифенилол (**9**).

Как видно из рис. 1, эти соединения окисляются до ароматических гидроксикислот довольно легко. Процесс сопровождается поглощением необходимого количества кислорода. В случае 3,4'-диметил-4-бифенилола (**9**) окислению подвергается только одна группа CH_3 , находящаяся в положении 4'. Вторая метильная группа, находящаяся в *орто*-положении к гидроксилу, не окисляется. Следует отметить, что *o*-крезол в аналогичных условиях наших опытов также не окисляется.

Таким образом, *орто*-метильные группы в указанных соединениях являются инертными, что можно объяснить, исходя из механизма одноэлектронного переноса. Лимитирующая стадия в этом процессе — перенос электрона с молекулы окисляемого вещества на ион металла в высшей степени окисления. В результате образуется неустойчивый катион-радикал, который стабилизируется путем выброса протона с образованием более устойчивого гидроксibenзильного радикала. Последний взаимодействует с кислородом, что приводит, в конечном счете, к образованию альдегида, а затем кислоты. Атомы водорода метильной группы в образующемся катион-радикале обладают повышенной кислотностью по сравнению с атомами водорода метильной группы в исходной молекуле. Это приводит к тому, что в катион-радикале между протонами метильной группы и *орто*-гидроксильной группой возникает внутримолекулярная водородная связь, которая связывает выбрасываемый протон, делая невозможным образование *орто*-гидроксibenзильного радикала (схема 3). Поэтому окисление метильной группы в *орто*-положении относительно гидроксильной в данных условиях не представляется возможным.

Рис. 1. Кинетические кривые окисления гидрокси(метил)производных бензола и бифенила. Начальная концентрация (C_0 , моль/дм³): субстрата — 0.5; ацетата кобальта — 0.1; ацетата марганца — 0.5; бромида натрия — 0.1; объемное соотношение уксусная кислота : уксусный ангидрид = 1:1, температура — 105 °С. 1 — *p*-крезол; 2 — 4-гидрокси-4'-метилбифенил; 3 — 2-гидрокси-5-метилбифенил; 4 — 4-гидрокси-3,4'-диметилбифенил; 5 — *o*-крезол.

Схема 3

Таким образом, в результате проведенных исследований показана возможность получения с высокими выходами гидроксильных производных бифенилкарбоновых кислот — новых перспективных мономеров в синтезе жидкокристаллических полиэфиров.

Экспериментальная часть

Анализ ГЖХ проводили на хроматографе «Хром-4» с пламенно-ионизационным детектором со стальной колонкой длиной 2.5 м, заполненной СКФТ-50Х (10%), нанесенным на хроматон N-AW-DMCS. Газ-носитель — азот, расход 30 см³/мин.

ИК-спектры соединений записывали на спектрофотометре «Specord 75 JR» в жидкой пленке.

Спектры ЯМР ¹³С 10%-ных растворов веществ в ДМСО-d₆ сняты на спектрометре Tesla BS-567A (25.142 МГц в режиме Фурье-преобразования при широкополосной шумовой развязке от ядер ¹Н (ширина полосы 900 Гц); ширина импульса 8 мкс, время прослушивания отклика 1.069 с, время задержки между импульсами 100 с, число проходов 160–2200; стабилизацию проводили на ядрах D ДМСО-d₆ (99% обогащения дейтерием); внутренний стандарт — ТМС.

Алкилирование *n*-крезола циклогексанолом. К смеси 238 г (2.2 моль) *n*-крезола и 217.12 г (2.2 моль) фосфорной кислоты при 130 °С в течение 1 ч прибавляли 147.17 г (1.47 моль) циклогексанола. Реакционную массу выдерживали при этой температуре 3 ч, после чего выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. Получили 237.5 г (85%) 2-циклогексил-4-метилфенола (**4**), кристаллического вещества белого цвета с температурой плавления 45–47 °С, ИК-спектр характеристические полосы, см⁻¹: 870–805(1,2,4-), 3470 (ОН); Спектр ЯМР ¹³С (ДМСО-d₆), δ_с, м.д.: 2.13 (s, CH₃), 8.87 (s, ОН), 6.47 (d 3H), 6.73 (d, 4H), 6.75 (s, 5H).

Дегидрирование 2-циклогексил-4-метилфенола (4**).** 95 г (0.5 моль) соединения **4** в присутствии 43 г палладиевого катализатора нагрели до 300 °С. Выдержали реакционную смесь при этой температуре в течение 5–6 ч, по окончании процесса ее отфильтровывали от катализатора и охлаждали. Получили 87.4 г (95%) 5-метил-бифенил-2-ола **5** — кристаллического вещества белого цвета с температурой плавления 57–60 °С, ИК-спектр характеристические полосы, см⁻¹: 740–700(1-), 870–

805(1,2,4-), 3470 (ОН); Спектр ЯМР ¹³С (ДМСО-d₆), δ_с, м.д.: 2.13 (s, CH₃), 8.87 (s, ОН), 6.47 (d 3H), 6.73 (d, 4H), 6.75 (s, 5H).

Ацилирование 5-метилбифенил-2-ола (5**).** Смесь 15 г (0.082 моль) соединения **5**, 16.7 г (0.082 моль) уксусного ангидрида и 0.8 г (0.082 моль) серной кислоты нагревали до 60 °С и выдерживали при этой температуре 30 мин. Затем реакционную массу выливали в 100 мл холодной дистиллированной воды. Образовавшийся 5-метил-бифенил-2-ацетат (**6**) отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. Получили 17.77 г (96 %) соединения **6** — кристаллического вещества белого цвета с температурой плавления 80–82 °С, ИК-спектр характеристические полосы, см⁻¹: 870–805 (1,2,4-), 1697.04 (C=O в сложноэфирной группе).

Аналогичным образом из 16.24 г (0.082 моль) соединения **9** получили 19.09 г (97%) 2,4'-диметилбифенилацетата (**13**) — кристаллического вещества белого цвета с температурой плавления 50–52 °С. ИК-спектр характеристические полосы, см⁻¹: 725, 867 (1,3,5-), 1697.04 (C=O в сложноэфирной группе). 865–810 (11.56–12.35) (13.70–14.81)

Общая методика окисления. В раствор 0.568 г (2.37 ммоль) соединения **6** или **13** в 3.75 мл уксусной кислоты и 1.25 мл уксусного ангидрида в присутствии 88.5 мг ацетата кобальта (II), 25.7 мг бромид натрия и 17.3 мг ацетата марганца (II) при 105 °С подавали кислород при атмосферном давлении и непрерывном перемешивании. За ходом реакции следили по количеству поглощенного кислорода. Содержание исходного, промежуточных соединений и конечных продуктов реакции в реакционной массе определяли методом ГЖХ. Продолжительность реакции 1–3 ч. По окончании процесса смесь охлаждали, образовавшийся осадок кислот **7** или **14** отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. Получено 0.482 г (75%) 2-ацетоксибифенил-5-карбоновой кислоты (**7**) — кристаллического вещества белого цвета с температурой плавления 176–179 °С. ИК-спектр — характеристические полосы, см⁻¹: 1697.04 (C=O в сложноэфирной группе), 1772.96 (C=O в карбоксильной группе). Найдено, %: С 70.15; Н 4.7. Кислотное число 218. С₁₅Н₁₃О₄. Вычислено, %: С 70.32; Н 4.72. Кислотное число 219.

4'-ацетокси-3'-метилбифенил-4- карбоновая кислота (14**),** 0.563 г (88 %) — кристаллическое вещество белого цвета с температурой

плавления 227–228 °С. ИК-спектр — характеристические полосы, см⁻¹: 1697.04 (C=O в сложноэфирной группе), 1772.96 (C=O в карбоксильной группе). Найдено, %: С 71.23; Н 5.81. Кислотное число 207. С₁₆Н₁₂О₄. Вычислено, %: С 71.11; Н 5.18. Кислотное число 208.

Общая методика гидролиза. Смесь 5 г (18.5 ммоль) соединения **7** и 30 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия нагревали до кипения и выдерживали при этой температуре в течение 30 мин. Затем реакционную массу охлаждали и добавляли концентрированный раствор соляной кислоты до значения pH=3. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Получено 4.02 г (96%) **2-гидроксибифенил-5-карбоновой кислоты (1)** —

кристаллического вещества белого цвета с температурой плавления 205–207 °С. ИК-спектр — характеристические полосы, см⁻¹: 3351.07 (ОН группа), 1772.96 (C=O в карбоксильной группе). Найдено, %: С 72.14; Н 4.59. Кислотное число 263. С₁₃Н₁₁О₃. Вычислено, %: С 72.9; Н 4.67. Кислотное число 262.

Аналогичным способом получили **4'-гидрокси-3'-метилбифенил-4-карбоновую кислоту (8)** (выход 96%) — кристаллическое вещество белого цвета с температурой плавления 238–240 °С. ИК-спектр — характеристические полосы, см⁻¹: 3351.07 (ОН группа), 1772.96 (C=O в карбоксильной группе). Найдено, %: С 73.34; Н 5.18. Кислотное число 247. С₁₄Н₁₂О₃. Вычислено, %: С 73.68; Н 5.26. Кислотное число 246.

Литература

1. Брель А.К., Лисина С.В., Будаева Ю.Н. Синтез и психотропная активность солей N-(4-гидроксибензоил) глицина и N-(4-ацетоксибензоил) глицина // Фундаментальные исследования. — 2013. — №10 (часть 9). — С.1963-1967.
2. Патент №2485936 РФ. Сложноэфирные соединения бензойной кислоты, композиция (варианты) и способ получения композиции (варианты) / Гульетта А., Мираллес Р., Нонель С., Рага М. М., Тейксидо Х. // Б.И. — 2013. — №18.
3. Лукманова А.Л., Кирлан С.А., Кирлан А.В., Каримова Ф.С., Тюрина Л.А., Хлебникова Т.Д., Кантор Е.А. Молекулярный дизайн потенциальных гербицидов на основе производных оксикалканкарбоновых кислот // Агрохимия. — 2002. — №4. — С.65-69.
4. Свиридов Е.Б., Дубовый В.К. Книга о полимерах: свойства и применение, история и сегодняшний день материалов на основе высокомолекулярных соединений. — Архангельск: Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, 2016. — 393 с.
5. Хасбулатова З.С. Сложные полиэфиры на основе производных *n*-оксисбензойной кислоты // Пластические массы. — 2010. — №3. — С.31-36.
6. Геллер Б. Э., Ковалева Е. В., Можейко Ю. М., Рогова Е. А. Исследование фазовых переходов волокнообразующего полиэтилентерефталата и его сополимеров с этилен-4,4'-бифенилдикарбоновой кислотой // Вестник Казанского технологического университета. — 2010. — №2. — С. 28-32.
7. Бушин С.В., Смирнов К.П., Андреева Л.Н., Беляева Е.В., Билибин А.Ю., Степанова А.Р., Цветков В.Н. Гидродинамические и конформационные свойства фенилзамещенного пара-ароматического полиэфира в диоксане и дихлоруксусной кислоте // Высокомолекулярные соединения. — 1990. — Т.32, №5. — С.1082-1087.
8. Патент № 6194 РБ. Способ получения 2-гидрокси-4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты / Ольховик В. К., Матвеев Ю.В., Калечиц Г. В., Пап А.А., Зенюк А.А. // Б.И. — 2004. — №2.

References

1. Brel' A.K., Lisina S.V., Budaeva Yu.N. *Sintez i psihotropnaya aktivnost' soley N-(4-gidroksibenzoil) glitsina i N-(4-acetoksibenzoil) glicina* [Synthesis and psychotropic activity of salts of N-(4-hydroxybenzoyl) glycine and N-(4-acetoxybenzoyl) glycine]. *Fundamental'nye issledovaniya* [Basic research], 2013, no.10 (part 9), pp.1963-1967.
2. Gul'etta A., Miralles R., Nonel' S., Raga M. M., Tejsido H. *Slozhnoefirnyye soyedineniya benzoynoy kisloty, kompozitsiya (varianty) i sposob polucheniya kompozitsii (varianty)* [Ester compounds of benzoic acid, a composition (variants) and a method for preparing a composition (variants)]. Patent RF, no. 2485936, 2013.
3. Lukmanova A.L., Kirlan S.A., Kirlan A.V., Karimova F.S., Tyurina L.A., Khlebnikova T.D., Kantor E.A. *Molekulyarnyy dizayn potentsialnykh gerbitsidov na osnove proizvodnykh oksialkankarbonovykh kislot* [Molecular design of potential herbicides based on oxy derivatives of alkankarboxylic acids]. *Agrokhimiya* [Journal of agricultural chemistry], 2002, no.4, pp.65-69.
4. Sviridov E.B., Dubovyi V.K. *Kniga o polimerakh: svoistva i primeneniye, istoriya i segodnyashnii den' materialov na osnove vysokomolekulyarnykh soedinenii* [Book on polymers: properties and application, history and today of materials on the basis of high molecular connections]. Arkhangelsk, is the North(Arctic) federal university of the name M.B. Lomonosov Publ., 2016, 393 p.
5. Khasbulatova Z.S. *Slozhnyye poliefiry na osnove proizvodnykh p-oksibenzoynoy kisloty* [Slozhnyye poliefiry na osnove proizvodnykh p-oksibenzoynoy kisloty]. *Plasticheskie massy* [Journal of plastic masses], 2010, no.3, pp.31-36.
6. Geller B. E., Kovaleva E. V., Mozheyko Yu. M., Rogova E. A. *Issledovaniye fazovykh perekhodov voloknoobrazuyushchego polietilentereftalata i ego sopolimeroov s etilen-4,4'-bifenildikarbonovoy kislotoi* [Investigation of phase transitions of fiber-forming polyethylene terephthalate and its copolymers with ethylene-

9. Озерова Л.Е., Страшненко А.В., Рутковский Э.К., Огилько М.Н., Кошель Г.Н., Елпачева Е.Э. Синтез бисфенолов на основе циклических кетонов // Основной органический синтез и нефтехимия: Сб. науч. тр. Яросл. политехн. ин-т.— Ярославль, 1991.— Вып.27.— С.82.
7. Bushin S.V., Smirnov K.P., Andreyeva L.N., Belyayeva E.V., Bilibin A.Yu., Stepanova A.R., Tsvetkov V.N. *Gidrodinamicheskiye i konformatsionnyye svoystva fenilzameshchennogo para-aromaticheskogo poliefira v dioksane i dikhloruksusnoy kislote* [Hydrodynamic and conformational properties of phenyl-substituted para-aromatic polyester in dioxane and dichloroacetic acid]. *Vysokomol. soyed.* [Journal of high-molecular compounds], 1990, vol.32, no.5, pp.1082-1087.
8. Olhovich V. K., Matveenko Yu.V., Kalechic G. V., Pap A.A., Zenyuk A. A. *Sposob polucheniya 2-gidroksi-4,4'-bifenildikarbonovoy kisloty* [A process for preparing 2-hydroxy-4,4'-biphenyl dicarboxylic acid]. Patent RB, no. 6194, 2004.
9. Ozerova L.E., Strashnenko A.V., Rutkovskij E'.K., Ogil'ko M.N., Koshel' G.N., Elpacheva E.E'. *Sintez bisfenolov na osnove ciklicheskih ketonov* [Synthesis bisphenola on the basis of cyclic ketones]. *Osnovnoi organicheskii sintez i neftekhimiya: Sb. nauch. tr. Yarosl. politexn. in-t* [Basic organic synthesis and petrochemistry. Collection of scientific works of the Yaroslavl Polytechnic Institute]. Yaroslavl', 1991, is.27, pp.82-85.