

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

1968

№ 11

УДК 541.64:678.55

О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СОЧЕТАНИЯ ФЕНОЛОВ ДО ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИДОВ И ДИФЕНОХИНОНОВ

B. V. Копылов, A. H. Праведников

Ранее [1] нами были сообщены результаты исследования кинетики и механизма процесса окислительного сочетания фенолов до полифениленоксидов. Настоящее сообщение посвящено дальнейшему изучению этого вопроса, детализации предложенной ранее схемы процесса и сопоставлению ее с опубликованными в работах других авторов.

Реакция окислительного сочетания фенолов известна давно и описана в многочисленных работах, в частности в обзоре Скотта [2]. В качестве окислителей при проведении этой реакции используются обычно так называемые одноэлектронные переносчики, хотя в принципе не исключено и применение иных окислителей. Общепризнанно, что первой стадией процесса является окисление феноксианиона до феноксирадикала. Ряд авторов использовал эту реакцию для инициирования окислительной полимеризации фенолов до полифениленоксидов (ПФО) или окислительного сочетания до дифенохинонов (ДФХ). В ходе этих работ были получены полимеры и димеры из нескольких десятков различных фенолов. Общий метод синтеза состоял в окислении фенола кислородом в органическом инертном растворителе в присутствии комплексного соединения металла с переменной валентностью. Альтернативная методика заключалась в окислительной поликонденсации *пара*-галофенолов в бензольно-воднощелочной межфазной системе в присутствии аналогичного катализатора. Достигнутые результаты суммированы в табл. 1. Как явствует из приведенных данных, реакционноспособность фенола, при прочих равных условиях, в этой реакции в значительной мере зависит от числа, типа и положения заместителей в ароматическом ядре, что отмечалось во многих опубликованных работах; однако описанные закономерности носили чисто эмпирический характер и не получили количественного выражения.

В ряде случаев было обнаружено, что состав катализатора оказывает существенное влияние на ход процесса. В частности, Бленчерд и др. [3] показали, что уменьшение мольного соотношения пиридин : медь при окислении 2,6-диметилфенола приводит к преимущественному получению соответственно ДФХ вместо ПФО. Хей и сотр. [4, 5] обнаружили, что из некоторых фенолов, не дающих ПФО в системе медь — пиридин, можно получить полимер с высоким молекулярным весом, если использовать модификаторы, такие, как алкилзамещенные пиридины, платиновую чернь и т. д. Такие случаи сведены в табл. 2.

Анализ данных, приведенных в табл. 1 и 2, позволяет предположить, что реакционноспособность фенолов в этой реакции должна определяться в первую очередь распределением электронной плотности в бензольном ядре промежуточно образующегося феноксильного радикала. С этой точки зрения определенный интерес представляют приведенные в обзоре Скот-

Таблица 1

Синтез ПФО и ДФХ окислительным сочетанием фенолов

Заместители в положении					Выход, %		[η]	Мол. вес	T _{пл.} , °C	Ссылка
2	3	4	5	6	ПФО	ДФХ				
CH ₃	H	H	H	CH ₃	85	—	0,72	31 000	—	[22]
CH ₃	H	H	H	C ₆ H ₅	82	—	0,40	25 409	—	[22]
CH ₃	H	H	H	OCH ₃	60	—	0,27	13 000	—	[22]
CH ₃	H	H	H	изо-C ₃ H ₇	62	—	0,24	15 350	—	[22]
CH ₃	H	H	H	C ₆ H ₅	60	—	—	Масло	—	[22]
C ₆ H ₅	H	H	H	C ₆ H ₅	46	—	0,05	—	—	[22]
C ₆ H ₅	H	H	H	C ₂ H ₅	81	—	0,53	32 000	—	[22]
CH ₃	H	H	H	C ₃ H ₅	—	—	—	Масло	—	[22]
C ₃ H ₅	H	H	H	C ₃ H ₅	—	—	—	Масло	—	[22]
CH ₃	H	H	H	трет-C ₄ H ₉	—	45	—	—	210	[22]
изо-C ₃ H ₇	H	H	H	изо-C ₃ H ₇	—	53	—	—	211	[22]
OCH ₃	H	H	H	OCH ₃	—	74	—	—	300	[22]
OCH ₃	H	H	H	OCH ₃	30	—	—	—	—	[23]
трет-C ₄ H ₉	H	H	H	трет-C ₄ H ₉	—	97	—	—	246	[22]
CH ₃	H	H	H	H	22	—	—	Масло	—	[4]
CH ₃	H	H	H	H	82	—	—	15 000	—	[38]
H	CH ₃	H	H	H	35	—	—	800	—	[39]
H	CH ₃	H	CH ₃	H	10	—	—	1000	—	[39]
CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	79	—	—	1800	—	[32]
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	—	—	—	—	—	[29]
CH ₃	H	H	H	Cl	83	—	0,47	71 000	—	[22]
CH ₃	H	H	H	Br	18	—	0,03	—	—	[22]
Cl	H	H	H	Cl	60	—	—	4000	—	[40]
Br	H	H	H	Br	—	—	—	2700	—	[40]
Cl	H	H	H	H	30	—	—	4750	—	[41]
Br	H	H	H	H	60	—	—	5500	—	[41]
CH ₃	H	Cl	H	CH ₃	92	—	1,20	35 000	—	[11]
Cl	H	Cl	H	Cl	88	—	0,03	9600	—	[11]
CH ₃	H	Br	H	CH ₃	85	—	0,40	14 000	—	[11]
Br	H	Cl	H	Br	—	—	0,01	—	—	[11]
Br	H	Br	H	Br	90	—	0,02	2300	—	[11]
Cl	H	Br	H	Cl	90	—	0,07	11 000	—	[11]
Br	Br	Br	Br	Br	—	—	—	—	—	[29]
Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	87	—	0,02	—	—	[11]

Таблица 2

Синтез ПФО окислительным сочетанием фенолов в особых условиях

Заместители в положении					[η]	Ссылка	Каталлизатор
2	3	4	5	6			
OCH ₃	H	H	H	H	0,10 0,20	[5] [4, 5]	Cu ⁺⁺ с 2-бензилпиридином Cu ⁺⁺ с 2-метил-6-ундецилпиридином
H	H	H	H	H	—		
CH ₃	H	H	H	H	0,39	[5]	Cu ⁺⁺ с 2-(5-пенил)ширидином
C ₆ H ₅	H	H	H	H	0,41	[5]	Cu ⁺⁺ с 2-бензилширидином
H	C ₆ H ₅	H	H	H	0,66	[5]	Cu ⁺⁺ с S-коллидином
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	0,92	[5]	Cu ⁺⁺ с Pt/C

та сведения о распределении спиновых плотностей в короткоживущих арилоксирадикалах [2], представленные в табл. 3, поскольку распределение спиновых плотностей может служить индикатором распределения электронной плотности в этих радикалах.

Как видно из этих данных, у 2,6-ксиленола наименьшая из исследованных соединений электронная плотность в *пара*-положении и наибольшая — на группе C — O. Вероятно, этим и объясняется его максимальная реакционноспособность при синтезе ПФО. К сожалению, нам не удалось

найти сведений о распределении спиновой или электронной плотности в арилоксирадикалах других фенолов, использованных для синтеза ПФО.

В то же время известно, что относительная активность заместителей в ароматическом ядре достаточно точно определяется с помощью констант уравнения Гамметта.

Эти константы непосредственно связаны с электронно-донорными свойствами заместителей, а следовательно, и с искомым распределением электронных плотностей, если не в арилоксирадикалах, то по крайней мере в арилоксианионах, т. е. должны непосредственно определять потенциал окисления OH-группы в замещенных фенолах и, возможно, активность образующегося радикала.

Другой характеристикой, непосредственно связанной все с тем же распределением электронной плотности в бензольном ядре фенолов, являются константы диссоциации (pK) этих фенолов. В табл. 4 приведены значения констант σ уравнения Гамметта, а в табл. 5 — значения pK ряда замещенных фенолов, взятые из обзора Барлина [6] и различных справочников. Вопрос о влиянии стерического фактора будет рассмотрен особо.

Таблица 3

Распределение спиновых плотностей в короткоживущих и феноксильных радикалах

Радикал из	ρ_0	ρ_m	ρ_p	$\Sigma\rho$	$1 - \Sigma\rho$
фенола	0,28	-0,075	0,42	0,83	0,17
<i>n</i> -крезола	0,25	-0,06	0,44	0,82	0,18
2,6-ксиленола	0,24	-0,07	0,40	0,74	0,26
мезитола	0,22	-0,06	0,44	0,73	0,24

Таблица 4

Значения σ Гамметта для замещенных фенолов

Заместитель	Положение			Заместитель	Положение		
	ортого-	мета-	пара-		ортого-	мета-	пара-
CH ₃	0,29 (-0,13)	-0,07	-0,17	CH ₃ Si(CH ₃) ₃	—	-0,16	-0,21
C ₂ H ₅	0,41	-0,07	-0,15	OCH ₃	0,12 (0,00)	+0,08	-0,27
<i>m</i> рет-C ₆ H ₅	(-0,52)	-0,10	-0,20	OC ₆ H ₅	0,67	+0,25	-0,32
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	0,56 (-0,23)	-0,07	-0,15	Si(CH ₃) ₃	—	-0,04	-0,07
CH ₂ Cl	—	+0,18	+0,01	F	0,93 (0,54)	0,34	+0,06
C ₆ H ₅	0,74 (0,00)	+0,06	+0,01	Cl	1,28 (0,68)	+0,37	+0,23
				CONH ₂	0,45 (0,72)	+0,28	+0,36

Примечание: В скобках даны выправленные значения [6].

Таблица 5

pK фенолов, вычисленные по данным табл. 4 и определенные экспериментально

Заместители	Вычислено	Найдено	Заместители	Вычислено	Найдено
2,6-(CH ₃) ₂	10,50	10,59	3-C ₆ H ₅	9,79	9,84
2,4,6-(CH ₃) ₃	10,88	10,88	3-OCH ₃	9,74	9,65
3,4-(CH ₃) ₂	10,46	10,32	3-F	9,16	9,28
2,5-(CH ₃) ₂	—	10,39	3-Cl	9,09	9,02
2-CH ₃	—	10,201	2,3-Cl ₂	7,58	7,70
4-CH ₃	—	10,174	3,5-Cl ₂	8,27	8,19
3,5-(CH ₃) ₂	10,23	10,15	2,6-Cl ₂	6,89	6,79
3-CH ₃	10,08	10,09			

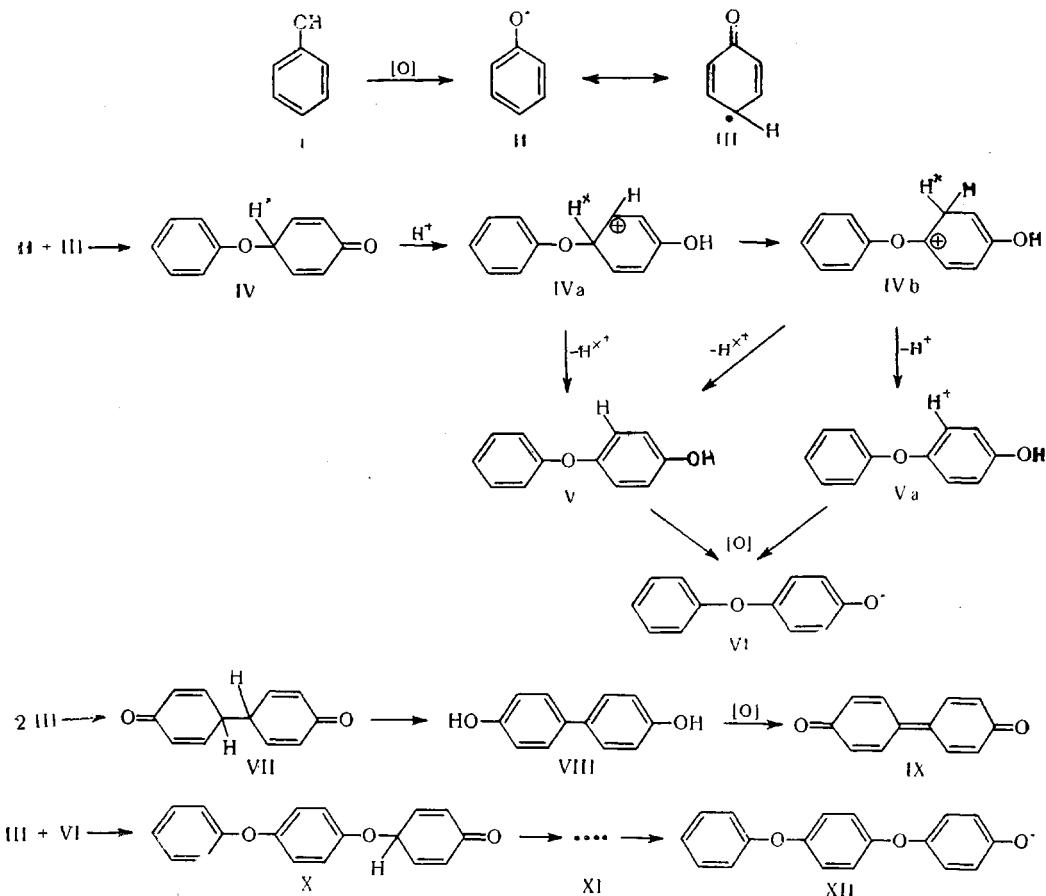
Недостаток опубликованных данных о кинетических исследованиях синтеза полифениленоксидов не позволяет вывести математическую закономерность, связывающую реакционноспособность фенолов в этом процессе с другими их свойствами. Однако симбатность ряда замещенных фенолов, приведенных в таблицах 1, 2, 4 и 5, позволяет сделать вывод о том, что относительная ракционноспособность фенолов в реакции окислительного сочетания их до ПФО закономерно убывает с ростом их кислотности. Этот вывод хорошо согласуется с данными Баха [7], обнаружившего такую же симбатность при окислительном сочетании ароматических диаминов до азополимеров кислородом в присутствии медно-пириднового катализатора.

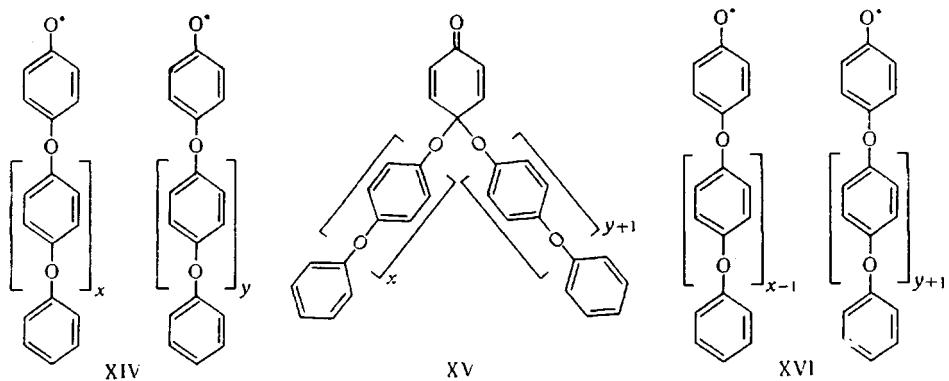
Таким образом, можно полагать установленным доминирующее влияние активности феноксильного радикала в процессе синтеза ПФО, равно как и путь к предсказанию этой активности. Поскольку участие этого радикала в реакции окислительного сочетания постулировано ранее [2], перейдем к рассмотрению схем, описывающих механизм этого процесса в целом, относительно которого в литературе существуют крупные расхождения во мнениях.

Мак-Нелис [8], обобщив собственные экспериментальные данные и опубликованные в литературе, главным образом в работах химиков фирмы «Дженерал Электрик», предложил следующую общую схему окислительно-го сочетания фенолов до ПФО и ДФХ:

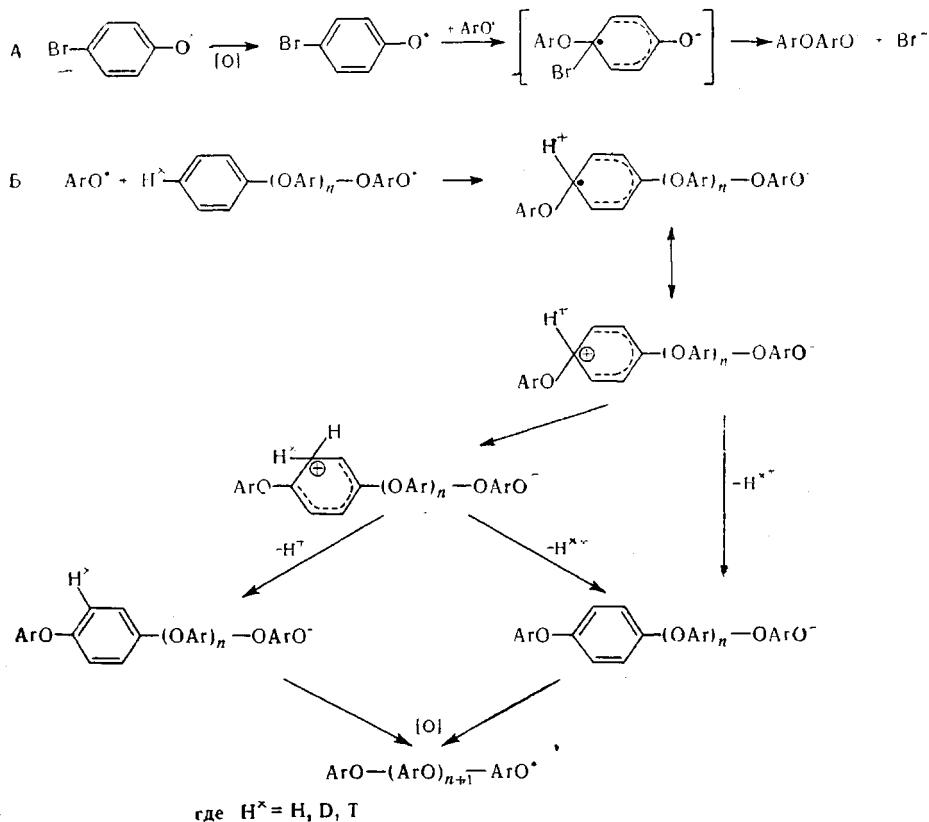
Существенно иную схему предлагает группа химиков Филадельфийского университета, руководимая Прайсом [9]:

Очевидно, что основное различие в этих двух схемах связано с взаимной ориентацией мономерного радикала и растущей макромолекулы. По





Мак-Нелису «голова» макромолекулы взаимодействует с «хвостом» мономера; по Прайсу — наоборот. Второй путь представляется нам невозможным по следующим причинам.



1. Реакция проводится в среде органического амина или неорганического основания, где существование фенониевого катиона маловероятно.

2. Установлено экспериментально, что фениленоксидные димеры и тримеры с метилированной OH-группой неактивны в условиях проведения полимеризации [10]. Так же неактивны дифениловый эфир [11, 12] и, как было установлено нами, фенилтолиловые эфиры и олигомерные *пара*-

фениленоксиды, содержащие до 8 бензольных ядер. Все эти соединения не дают полимера и не влияют на образование полимера при добавлении их в реакционную смесь. При достаточно большой длине цепи «хвост» растущей макромолекулы, по-видимому, не отличается от «хвостов» инертных моделей и, следовательно, также не должен вступать во взаимодействие с «головой» мономера.

3. Для того чтобы «хвост» растущей макромолекулы отличался от моделей, необходимо, чтобы вдоль всей полифениленоксидной цепи мог передаваться информационный сигнал о состоянии ее «головы». Предложено было даже несколько схем прохождения такого сигнала, однако никак не подтверждены экспериментально. Наша исследования по анионрадикалам фениленоксидной структуры [13] и комплексам фениленоксидов [14] показали, что такая передача сигнала невозможна без разрушения цепи.

Окислительную полимеризацию 4-бромфенолов Прайс и др. [15, 16] описали лишь в общих чертах, как показано на схеме 2А.

Позже было показано [17], что бромированный димер 4-(4-бром-2,6-диметилфенокси)-2,6-диметилфенол полимеризуется в тех же условиях, что и 4-бром-2,6-диметилфенол, что объяснимо лишь при условии подчинения процесса все тому же хинолэфирному равновесию с последующим присоединением «головы» растущего макрорадикала к «хвосту» мономера (схема 1, XIV—XV—XVI).

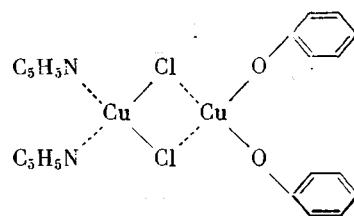
В некоторых опубликованных схемах [18] «голова» растущего макрорадикала представлена в виде соли или комплекса феноксианиона или феноксирадикала с ионом меди. Тот факт, что синтез полимера этого типа успешно катализируется самыми разнообразными окислительными катализаторами (см. ниже), свидетельствует о независимости механизма процесса от применяемого окислителя, а следовательно, о неправомочности этих схем.

Наиболее близкой к действительности нам представляется схема Мак-Нелиса, однако и в ней обнаруживается ряд существенных недочетов, а именно: 1) образование бисфенолов VIII и дифенохинонов IX никак не связано с составом и структурой катализатора; 2) схема пригодна лишь для фенолов, не замещенных в *пара*-положении, в то время как экспериментально показано, что, например, и 2,6-диметилфенол, и 4-бром-2,6-диметилфенол дают одинаковые полимеры в близких условиях; 3) реакция превращения хинолового эфира IV в арилоксифенол V и арилоксифеноксил VI по этой схеме идет с участием H^+ и, следовательно, должна в значительной мере зависеть от pH системы, чего не наблюдается в действительности, ибо замена пиридина на тригексиламин и другие амины лишь незначительно сказывается на свойствах полимера и почти не влияет на кинетику процесса [5, 19]. Кроме того, ускоряющее действие добавок едких щелочей прямо противоречит этой схеме. Нами экспериментально показано, что при проведении полимеризации в присутствии тяжелой воды полученный полимер не содержит дейтерия.

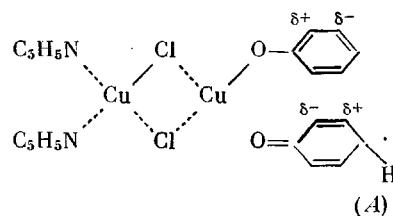
Изучение вопроса об образовании дифенохинонов проводилось задолго до разработки метода синтеза ПФО [20, 21], однако механизм этого процесса до сих пор неясен. Хей [22] полагал, что направление окислительно-сочетания фенолов с образованием связи C—O или C—C определяется исключительно стерическим фактором. Это подтверждалось при сопоставлении диметилфенола с ди-трет-бутилфенолом. Однако им же установлено, что диэтилфенол дает полимер, а диметоксифенол — только дифенохинон, хотя стерические затруднения в обоих случаях одинаковы. В то же время Мак-Нелису [23] удалось, используя в качестве окислителя двуокись свинца, получить C—O-полимер из 2,6-диметоксифенола, что свидетельствует о доминирующем влиянии катализатора на направление окислительно-сочетания с образованием C—O- или C—C-связи. Наиболее существенным вкладом в решение этой проблемы являются, по-видимому,

работы Бленчерда и сотр. [3, 24, 25], которые показали, что реакции образования полимера и дифенохинона при окислении 2,6-диметилфенола на медно-пиридиновом катализаторе конкурентны, причем преобладание той или другой зависит от мольного соотношения медь : пиридин. К сожалению, эти авторы не дали теоретического толкования своим блестящим экспериментальным данным. Установлено, что в условиях проведения реакции окислительного сочетания могут образовываться комплексы пиридина с окисной медью двух типов — с соотношением Cu : C₅H₅N, равным 1 : 1 и 1 : 2. В случае метоксихлоридов меди эти комплексы имеют вид (C₅H₅N)₂·CuCl₂·Cu(OCH₃)₂ и (C₅H₅N)₂·CuCl(OCH₃)₂, причем первый из них катализирует образование ДФХ, а второй — ПФО. Сопоставление этих данных с приводимыми в обзоре Бекона и Хилла [26] сведениями о популярности феноксирадикалов позволяет предложить следующий путь образования дифенохинонов.

При реакции с фенолом первый комплекс должен давать соединение вида:



Одновременная гомолитическая диссоциация обеих С—O-связей маловероятна, поэтому, учитывая распределение зарядов в феноксирадикале и феноляте, можно предположить образование следующего промежуточного состояния:

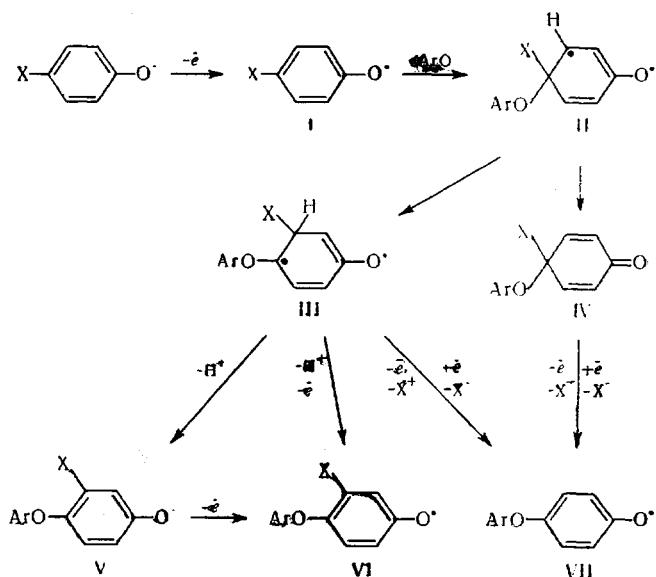


Сближение радикального конца A с *пара*-положением фенолята приведет к ослаблению связи Cu—O и образованию 4,4-бис-циклогексадиенона), который может затем изомеризоваться в бисфенол с окислением его до дифенохинона или сразу окисляться в дифенохинон. Роль заместителей в бензольном ядре при этом двояка: с одной стороны, своим размером и расположением они определяют взаимную ориентацию бензольных ядер в феноляте; с другой стороны, своими электронодонорноакцепторными свойствами (которые могут быть предсказаны по σ Гамметта) они должны определять направление диполя и взаимную ориентацию феноксирадикала и фенолята.

Таким образом, можно считать, что реакция окислительного сочетания фенолов до ДФХ существенно отличается от реакции получения ПФО, ибо она идет фактически на другом катализаторе и поэтому не должна входить в общую схему синтеза ПФО.

Такая общая схема процесса, предложенная нами ранее [1], была в общих чертах сходна со схемой Мак-Нелиса. Дальнейшая разработка ее с учетом новых экспериментальных и литературных данных привела к

следующему виду:



и далее по XIV—XV—XVI схемы 1, где $X = H, D, T$, галоид и др.

Как видно из схемы 3, механизм процесса отличается от предлагавшихся ранее участием бирадикалов II и III. Можно полагать, что когда X — галоген, процесс идет главным образом по пути I—II—IV—VII с очень незначительным участием I—II—III—V (VI). Вероятно, именно последний путь приводит к образованию при окислительном сочетании 4-бром-2,6-диметилфенола полимеров с повышенным против расчетного содержанием брома [27]. Приводившееся ранее объяснение этого факта разветвленностью макромолекулы опровергается данными ЯМР-спектроскопии, приведенными в той же статье и полученными нами. Уровень шумов на ЯМР-спектре позволяет допустить наличие не более трех разветвлений на макромолекулу, в то время как содержание брома в полимере требует до 8 разветвлений.

В случае, когда X — водород, тритий или метильная группа, процесс идет, по-видимому, по двум конкурентным путям, причем II—IV—VII и II—III—VII дают нормальные продукты, а II—III—V(VI) — изотопный. С учетом изотопного эффекта это позволяет количественно обосновать миграцию трития из *пара*- в *мета*-положение, обнаруженную при полимеризации Бутте и Прайсом [9].

В целом механизм процесса окислительного полисочетания фенолов до ПФО, по-видимому, неоднозначен и определяется, с одной стороны, кислотностью фенола и характером заместителя в *пара*-положении и, с другой стороны, типом применяемого окислителя.

Первая группа факторов, как показано выше, поддается количественному учету, исходя из распределения электронной плотности в феноксильном радикале, связанной с константами Гамметта и РК фенолов.

Для второй группы в настоящее время могут быть выведены лишь некоторые эмпирические закономерности. В качестве катализаторов синтеза ПФО были использованы соединения серебра [11, 28]; окси- и метоксигалогениды меди [3, 5, 24]; двуокись свинца [8, 23, 29], галогениды кобальта и марганца [30, 31]; двуокись марганца [8, 32]; перекись никеля [33]; соли железа [15]; персульфаты [34]; три-трет-бутилфеноксильные радикалы [35]. Кроме того, было показано, что ПФО образуются при окислении *n*-феноксифенолов кислородом воздуха без катализатора [36] и при электролитическом окислении фенолов [37]. При этом было обнаружено, что

фенолы с низким рК дают полимер только на катализаторах с большим окислительным потенциалом или в жестких условиях. Кроме того, явственно обнаружилась возможность регулирования активности катализатора изменением координированных с ним лигандов. Например, медно-пиридиновый комплекс малоактивен по отношению к *o*-крезолу, в то время как медно-алкилпиридиновые позволяют получить соответственно полимеры с высоким выходом и молекулярным весом [4]. Родственная закономерность была обнаружена Бахом на примере замены пиридина на диметилацетамид при окислительном сочетании аминов в присутствии медных солей [7]. Вопрос же количественной оценки и изучения природы активности катализатора при синтезе ПФО требует еще экспериментальных исследований.

Выводы

Рассмотрены основные закономерности, определяющие реакционноспособность замещенных фенолов в реакции окислительного полисочетания до полифениленоксидов и дифеноquinонов. Предложены принципиально новые схемы, описывающие эти два независимых процесса.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
13 XII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Копылов, А. Н. Прядеников. Высокомолек. соед., **A10**, 1170, 1968.
2. A. I. Scott, Quat. Rev., **19**, 1, 1965.
3. Пат. США 3219626; Chem. Abstrs, **64**, 8095, 1966.
4. A. S. Наду, J. Polymer Sci., **B3**, 887, 1965.
5. Франц. пат. 1234336, 1963.
6. G. B. Barrlin, Quat. Rev., **20**, 75, 1966.
7. H. C. Bach, Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, **8**, 610, 1967.
8. E. Mc Nelis, J. Organ. Chem., **31**, 1255, 1966.
9. W. A. Butt, C. C. Price, J. Amer. Chem. Soc., **84**, 3567, 1962.
10. G. F. Endres, J. Polymer Sci., **58**, 593, 1962.
11. H. S. Blanchard, J. Polymer Sci., **58**, 469, 1962.
12. Пат. США 3234183; Chem. Abstrs, **63**, 8518, 1965.
13. А. Н. Прядеников, В. В. Копылов, Н. В. Елисеева, Ж. орган. химии, **3**, 776, 1967.
14. Е. И. Гурьянова, И. П. Ромм. Докл. АН СССР, **171**, 877, 1966.
15. C. C. Price, J. Polymer Sci., **61**, 135, 1962.
16. C. C. Price, J. Paint Technology, **38**, 705, 1966.
17. A. S. Наду, Forsch. Hochpolymer. Forschung, **4**, 496, 1967.
18. J. Bialy, Polimery, **11**, 1, 1957.
19. Голланд. пат. 295748; Chem. Abstrs, **64**, 9843, 1966.
20. C. G. Напес, J. Chem. Soc., 1956, 2823.
21. W. Brackmann, Rec. trav. chim., **74**, 931, 1955.
22. A. S. Наду, J. Polymer Sci., **58**, 581, 1962.
23. Пат. США 3260701; Chem. Abstrs, **67**, 7315, 1967.
24. Пат. США 3219625; Chem. Abstrs, **64**, 8094, 1966.
25. H. S. Blanchard, J. Organ. Chem., **31**, 549, 1966.
26. R. G. R. Bacon, H. A. O. Hill, Quat. Rev., **19**, 95, 1965.
27. K. C. Tsoo, J. Polymer Sci., **3**, 2009, 1965.
28. O. Lindgren, Acta chim. scand., **14**, 1203, 1960.
29. C. C. Price, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 3632, 1960.
30. Голланд. пат. 6403374; Chem. Abstrs, **64**, 9836, 1966.
31. Голланд. пат. 6403375; Chem. Abstrs, **64**, 9836, 1966.
32. E. Mc Nelis, J. Amer. Chem. Soc., **88**, 1074, 1966.
33. D. Sugita, J. Chem. Soc. Japan, **87**, 1082, 1966.
34. Пат. США 3236807; Chem. Abstrs, **64**, 14386, 1966.
35. J. R. Hall, J. Polymer Sci., **B4**, 463, 1966.
36. D. A. Bolon, J. Polymer Sci., **B5**, 277, 1967.
37. Голланд. пат. 6510343; Chem. Abstrs, **65**, 827, 1966.
38. F. Laborie-Gardeux, Compt. rend., **263**, 1352, 1966.
39. F. Laborie-Gardeux, Compt. rend., **264**, 181, 1967.
40. F. Laborie-Gardeux, Compt. rend., **257**, 3407, 1963.
41. F. Laborie-Gardeux, Compt. rend., **262**, 974, 1966.

ABOUT MECHANISM OF OXIDATIVE COUPLING OF PHENOLES TO POLYPHENYLENEOXIDES AND DIPHENOQUINONES

V. V. Kopylov, A. N. Pravednikov

Summary

Main factors determining reactivity of substituted phenoles in oxidative coupling to polyphenyleneoxides and diphenoquinones have been considered. New schemes describing these two independent reactions have been proposed.