

УДК 54.057 + 547.595.7

## СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИС-МЕТИЛТЕТРАГИДРОФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА

© 2014 г. Л.Л. Гогин,  
Е.Г. Жижина, З.П. Пай

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

### Введение

Циклогексен и его производные представляют заметный интерес для промышленного использования. Так, незамещенный циклогексен может применяться в синтезе полиамидов вместо циклогексана [1а], для производства пирокатехина (окислением пероксидом водорода до циклогександиола с его последующим дегидрированием) [1б], для синтеза циклогексанкарбоновой кислоты и соответствующего альдегида [1а], а также для алкилирования ароматических углеводородов [2]. Многие природные терпены и терпеноиды (лимонены, иононы, карвон и др.), относящиеся к ряду циклогексена, обладают биологической активностью, а также могут применяться как душистые вещества.

К производным циклогексена относятся ангидриды 4- и 3-метил-4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (*цис*- и *изо*-метилтетрагидрофталевые ангидриды, МТГФА), которые используются в качестве отвердителей эпоксидных смол [3]. *Цис*-МТГФА применяется для горячего отверждения эпоксидных смол или составов на их основе для изготовления пропиточных и заливочных компаундов электротехнического назначения, клеев, слоистых пленок, пластиков.

*Цис*-МТГФА при комнатной температуре является твердым веществом с температурой плавления 61–65 °С, что осложняет его применение как отвердителя эпоксидных смол, поскольку полученные эпоксидные композиции могут кристаллизоваться или расслаиваться при стоянии. Поэтому *цис*-МТГФА переводят каталитической изомеризацией в *изо*-МТГФА (смесь

изомеров 4- и 3-МТГФА) [3], который при комнатной температуре является жидким.

*Изо*-МТГФА представляет собой легко кристаллизующуюся (ниже 20 °С) жидкость, хорошо растворимую в бензине, толуоле, ацетоне, эфире, при поглощении воды переходящую в соответствующую кислоту. Применяется в качестве жидкого отвердителя эпоксидных смол и составов на их основе (для горячего отверждения) для изготовления пропиточных, заливочных и герметизирующих компаундов.

*Изо*- и *цис*-МТГФА обеспечивают высокие физико-механические характеристики отвержденных систем, отличные влагозащитные свойства, хорошие электрические показатели, климатическую стойкость. Термическая и химическая стойкость, электроизоляционные свойства отвержденных *изо*-МТГФА-составов лучше, чем у аминных отвердителей. *Изо*-МТГФА менее летуч, менее токсичен, лучше совмещается с эпоксидной смолой, обеспечивает лучшую воспроизводимость технологического процесса, чем малеиновый и фталевый ангидриды.

В настоящий момент в России производится только *изо*-МТГФА (двумя предприятиями — ОАО «Стерлитамакский НХЗ» и ОАО НИИ «Ярсинтез»), *цис*-МТГФА не производится [4]. *Изо*-МТГФА российского производства дороже китайских аналогов. К тому же в России не выпускается малеиновый ангидрид — основной компонент для производства *цис*-МТГФА.

В связи с вышесказанным представляет интерес рассмотреть известные лабораторные и промышленные способы получения *цис*-МТГФА и оценить возможности создания его современного и малоотходного производства в России.

Способы получения соединений циклогексенового ряда, к которым относится МТГФА, могут быть разбиты на три группы, детально рассмотренные ниже:

Гогин Л.Л. — канд. техн. наук, науч. сотрудник. Тел.: (383) 326-96-48.  
E-mail: gogin@catalysis.ru

Жижина Е.Г. — д-р. хим. наук, ведущий науч. сотрудник.  
Тел.: (383) 326-95-85. E-mail: zhizh@catalysis.ru

Пай З.П. — д-р. техн. наук, зав. лабораторией. Тел.: (383) 326-95-67.  
E-mail: zpai@catalysis.ru

А) Модификация соединений, содержащих готовый шестичленный цикл.

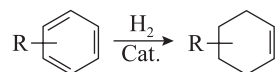
Б) Синтез из соединений с меньшим или большим размером цикла.

В) Синтез из нециклических предшественников.

## А. Модификация соединений, содержащих готовый шестичленный цикл

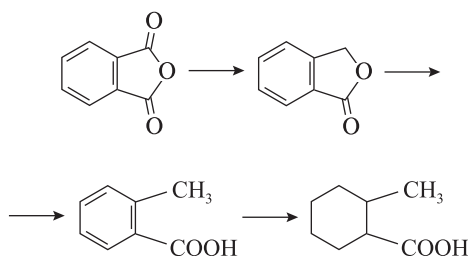
### Каталитическое гидрирование ароматических соединений

Восстановление бензольного кольца в циклогексеновое теоретически может быть осуществлено за счет избирательного каталитического гидрирования субстрата водородом:



Однако восстановление бензольного кольца требует очень жестких условий, например давления водорода до 5 МПа и температуры до 300 °С в присутствии Ni-катализатора [5]. К тому же промежуточные циклогексадиены и циклогексены гидрируются легче, чем ароматика, поэтому основными продуктами гидрирования обычно являются циклогексаны. Так, скорость гидрирования циклогексена на катализаторе Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в 150 раз выше скорости гидрирования бензола [6]. Гомологи бензола гидрируются труднее самого бензола: толуол — в 2,5 раза, триметилбензол — в 10 раз, а гексаметилбензол — в 1000 раз [6].

В случае фталевого ангидрида в более мягких условиях (восстановление цинковой пылью в уксусной кислоте или гидрирование на Ni катализаторе при 150 °С и атмосферном давлении) восстановление идет по другому пути: сначала образуется продукт восстановления одной из карбонильных групп — фталид, который далее претерпевает более глубокое восстановление [5]:



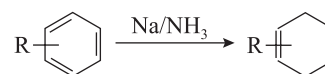
Тем не менее были предприняты попытки остановить гидрирование бензольного кольца на стадии именно циклогексенов. Это оказалось возможным при проведении реакции на рутениевом катализаторе [7—16]. Получение циклогексенов в этом случае необхо-

димо вести в автоклаве при перемешивании в присутствии водных растворов солей (предпочтительнее солей цинка) [12, 13]. Добавка солей, по мнению авторов этих работ, вызывает ограничения массопереноса водорода и аренов к поверхности твердого катализатора. Эти ограничения возникают за счет адсорбции солей на поверхности последнего. Реакцию ведут при температуре 140—150 °С и давлении 5 МПа. В случае гидрирования бензола удалось получить суммарный выход циклогексена 30—40 % при конверсии бензола около 70 % [12]. В качестве побочного продукта образуется циклогексан. В случае гидрирования толуола предпочтительно образуется 1-метилциклогексен, остальные изомеры метилциклогексена образуются в незначительных количествах. Обычно в качестве катализаторов используют рутений, нанесенный на оксид алюминия или кордиерит [14], недавно предложены Ru-катализаторы в виде наноструктурированных каталитических мембран [15, 16]. Их использование позволило поднять выход циклогексена до 50 % при конверсии бензола 80 % и селективности 65 % [15]. Однако даже в описанных условиях и на рутениевых катализаторах выход циклогексенов остается недостаточно высоким.

### Восстановление ароматических соединений щелочными металлами

Получение циклогексенов из ароматических соединений можно проводить, используя восстановление щелочными металлами или кальцием в среде жидкого аммиака или аминов (по Берчу). При этом могут образовываться также циклогексадиены (1,4-дигидробензолы). Результат зависит от природы металла, растворителя, наличия донора протонов (обычно спирта) и температуры [6, 17].

При добавлении спиртового раствора субстрата к раствору натрия в жидком аммиаке преимущественно образуются диены [17]:

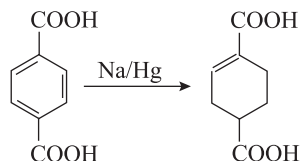


Так, из бензола образуется 1,4-циклогексадиен с выходом 84—88 %, из *o*-ксилола — 1,2-диметил-1,4-циклогексадиен с выходом 70—92 %. Однако восстановление бензола литием в жидком аммиаке при 60 °С дает смесь 91 % 1,4-циклогексадиена и 9 % циклогексена при конверсии 58 %, кальций в этих условиях дает смесь 21 % циклогексадиена и 79 % циклогексена при конверсии 13—60 % [6].

Использование раствора щелочных металлов в низших аминах позволяет получать из бензолов непосред-

ственно циклогексены [6]. Наилучшие результаты достигаются при использовании лития. Так, при использовании  $\text{Li}/\text{CH}_3\text{NH}_2$  при  $85^\circ\text{C}$  (в автоклаве) из бензола получается циклогексен с выходом 77 % [6], из  $\beta$ -фенилэтилового спирта при охлаждении реакционной смеси сухим льдом —  $\beta$ -оксиэтилциклогексен-1 с выходом 67 % [17]. Литий в этиламинe восстанавливает этилбензол в 1-этилциклогексен с 75 % выходом уже при  $-78^\circ\text{C}$ , тогда как при комнатной температуре образуется смесь этилциклогексена и этилциклогексана [6].

Наконец, ароматическое кольцо может быть восстановлено амальгамой натрия [17], в том числе в циклогексеновое кольцо. Так, из терефталевой кислоты (после ее растворения в растворе  $\text{NaOH}$  и обработки амальгамой натрия) получается циклогексен-1,4-дикарбоновая кислота (в виде  $\text{Na}$ -соли, свободную кислоту выделяют подкислением реакционной смеси соляной кислотой):



Такой способ можно рассматривать, скорее, в качестве лабораторного, поскольку применение в промышленности металлических натрия или лития, а также больших количеств ртути небезопасно.

### Электрохимическое восстановление ароматических соединений

При электрохимическом восстановлении ароматических соединений на платиновом электроде в присутствии хлорида лития в безводном метиламине получают только продукты парциального восстановления [6]. Результат зависит от типа используемой электролитической ячейки. Например, при использовании ячейки без диафрагмы получают в основном 1,4-циклогексadiены, тогда как в ячейке с асбестовой диафрагмой образуются чистые циклогексены с выходами 44—85 % [6].

Теоретически этот способ можно применить для получения *цис*-МТГФА путем восстановления 4-метилфталевой кислоты или ее ангидрида. К сожалению, в [6] приводятся данные только для восстановления ароматических углеводородов и отсутствуют данные для их производных, в том числе карбоновых кислот.

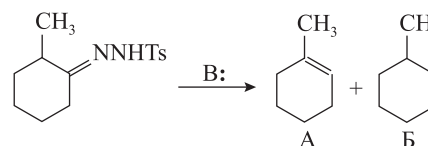
### Элиминирование воды и галогеноводородов из замещенных циклогексанов

Это стандартный способ получения олефинов. Можно также использовать способ каталитического

гидрирования фенолов до соответствующих циклогексанолов с их последующей дегидратацией (например, фосфорной кислотой) [1, 17]. Для синтеза МТГФА этот метод непригоден ввиду того, что соответствующий циклогексанол малодоступен. К тому же его дегидратация может привести к появлению смеси продуктов.

### Синтез циклогексенов из циклогексанонов

Синтез циклогексенов возможен из циклогексанонов путем превращения последних в тозилгидразоны с последующей обработкой сильным основанием [17]. Соответствующие циклогексаноны получают из нециклических предшественников многочисленными способами циклизации, обсуждаемыми далее. В случае замещенных циклогексанонов селективность реакции по разным изомерам может зависеть от природы основания. Так, из тозилгидразона 2-метилциклогексанона при действии метилата натрия в *N*-метилпирролидоне и нагревании получается смесь изомеров А и Б в соотношении 63 : 37, тогда как при действии метилата лития в эфире и комнатной температуре с селективностью более 98 % образуется изомер Б:



### Дегидрирование производных циклогексана

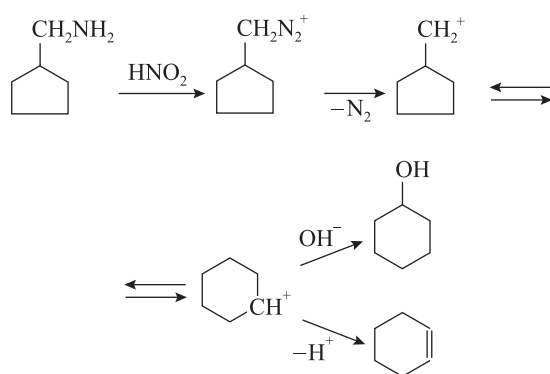
Реакция гидрирования бензола обратима, поэтому возможно каталитическое дегидрирование производных циклогексана. Однако его трудно остановить на стадии циклогексенов, обычно при этом получают соответствующие ароматические соединения. Поэтому для дегидрирования циклогексанов предложены другие методы. Так, 1-циклогексен-1,2-дикарбоновые кислоты можно получать окислением соответствующих циклогександикарбоновых кислот [18, 19] одним эквивалентом брома в присутствии амида карбоновой кислоты в качестве катализатора. Для этой цели могут быть использованы, например, *N,N*-диметилформид или *N*-метил-2-пирролидон. В таких реакциях могут быть использованы и другие окислители, например йод в присутствии циклогексизопропиламида лития при низких температурах [20].

Применение всех названных выше методов группы «А» для получения МТГФА ограничено доступностью соответствующих производных бензола и циклогексана. Так, 4-метилфталевая кислота теоретически может рассматриваться как предшественник метилтетрагид-

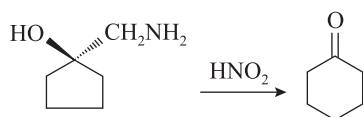
рофталевой кислоты, однако в промышленности ее обычно получают из последней [21]. Теоретически возможно получение 4-метилфталевой кислоты окислением псевдокумола (1,2,4-триметилбензола), однако до сих пор нет селективных способов проведения такого процесса. Гексагидрофталевая кислота и ее ангидрид также получают из МТГФА [22].

## Б. Синтез из соединений с меньшим или большим размером цикла

Синтез циклогексанолов и циклогексенов возможен из алициклических предшественников с меньшим размером цикла (перегруппировка Демьянова) [5]:



Перегруппировка Демьянова родственна перегруппировке Тиффено [5] — расширение алицикла на один атом углерода при превращении 1-аминометил-1-циклоалканолов в циклоалканоны под действием  $\text{HNO}_2$ . В случае аминометилциклопентанола продуктом реакции является циклогексанон:

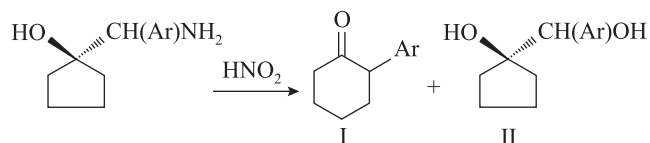


Источником  $\text{HNO}_2$  служат нитриты Na, K или Ag, которые добавляют к смеси исходного аминспирта и неорганической кислоты при охлаждении (около  $0^\circ\text{C}$ ). Непродолжительное время смесь выдерживают при этой температуре, затем, когда закончится выделение газов, постепенно нагревают до  $100^\circ\text{C}$  (иногда выдерживают несколько часов при комнатной температуре) [17].

Выходы циклоалканолов колеблются в зависимости от величины цикла (обычно выше, чем в перегруппировке Демьянова). Наблюдается незначительное снижение выхода с увеличением размера цикла.

Заместители при атоме углерода аминометильной группы обычно препятствуют расширению цикла (в этом случае имеет место лишь замещение  $\text{NH}_2$  на  $\text{OH}$ ). Однако пятичленные циклы с арильным радикалом

частично реагируют в направлении Тиффено реакции, например:



При этом выходы соединений I и II относятся как 1 : 1.

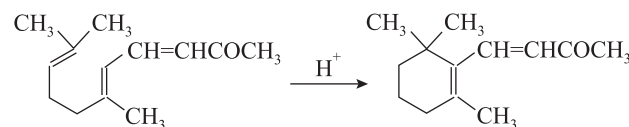
Названные выше две реакции расширения цикла для синтеза *цис*-МТГФА представляют только теоретический интерес, поскольку требуют использования малодоступных исходных веществ и дают смеси продуктов.

## В. Синтез из нециклических предшественников

Теоретически существуют возможности синтеза шестичленного циклогексенового кольца из различных молекулярных фрагментов: 6 (или более) + 0; 5 + 1; 4 + 2; 3 + 3. Из литературы известны нижеперечисленные способы получения циклогексенов из нециклических предшественников [23—27].

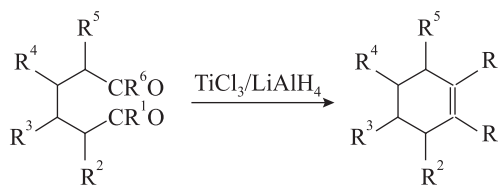
### Катионные циклизации (из молекулярных фрагментов 6 + 0)

Применяются в основном в синтезе изопреноидов (при катализе кислотами). Так, псевдоионон циклизуется в присутствии серной кислоты в  $\beta$ -ионон с выходом 50 % [23]:



### Реакция Мак-Мурри (из молекулярных фрагментов 6 + 0)

Сравнительно недавно предложен способ получения шестичленных циклоолефинов путем внутримолекулярной циклизации дикарбонильных соединений в присутствии соединений низковалентного Ti в эфирных растворителях типа ТГФ или 1,2-диметоксэтана при повышенных температурах (реакция Мак-Мурри) [24, 25].



Здесь  $R^1$  и  $R^6$  — H, Alk, Ar;  $Si(CH_3)_3$ ; остальные заместители должны быть инертны по отношению к низковалентному титану. Соединения низковалентного титана обычно получают *in situ* путем восстановления соединений Ti(III) или Ti(IV) восстановителями типа Zn/Cu,  $LiAlH_4$ ,  $C_8K$  и др.

Два указанных выше метода вряд ли будут использованы для промышленного синтеза *цис*-МТГФА из-за малой доступности исходных соединений. К тому же в литературе нет данных о применении реакции Мак-Мурри к соединениям, содержащим карбоксильную группу [24].

### Реакция Дильса – Альдера (из молекулярных фрагментов 4 + 2)

Эта реакция между сопряженными 1,3-диенами и алкенами (диенофилами) является одной из наиболее широко применяемых в органической химии [23]. Для синтеза незамещенного циклогексена из бутadiена и этилена реакция Дильса – Альдера не применяется ввиду низкой реакционной способности последнего как диенофила. Однако с помощью этой реакции могут быть получены многочисленные производные циклогексена.

Реакция катализируется как льюисовскими, так и бренстедовскими кислотами [23, 26]. Катализ реакции Дильса – Альдера бренстедовскими кислотами известен с 1942 г. [26]. В качестве катализаторов могут быть использованы как неорганические (например, W- или Mo-содержащие гетерополикислоты [27, 28]), так и органические кислоты типа уксусной или трихлоруксусной [29].

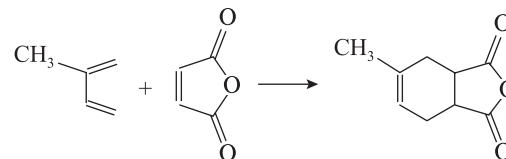
В этой реакции могут быть использованы не только гомогенные, но и гетерогенные катализаторы. Так, Ола с сотрудниками [30] сообщили о высокоэффективном гетерогенном кислотном катализаторе реакции 1,4-бензохинона с изопреном — перфторированной сульфокислотной катионнообменной смоле Nafion-H. Известны также гетерогенные кислотные катализаторы на основе глины [31], оксида алюминия [32], силикагеля [33] и цеолитов [34].

Значительно позднее, чем катализ протонными кислотами, в 1960 г. был открыт катализ реакции Дильса – Альдера кислотами Льюиса [26], которые часто позволяют увеличить не только скорость, но и регио- и стереоселективность реакции. Литература по катализу реакции Дильса – Альдера кислотами Льюиса очень обширна. В качестве катализаторов могут применяться как гомогенные катализаторы типа  $TiCl_4$ ,  $AlCl_3$ ,  $ZnCl_2$ ,  $SnCl_2$  и  $SnCl_4$ , эфират  $BF_3$ ,  $EtAlCl_2$ , ахиральные и хиральные комплексы лантанидов, так и гетерогенные

катализаторы, например нанесенные на силикагель или оксид алюминия [26].

Недостаток традиционных льюисовских кислот типа  $TiCl_4$ ,  $AlCl_3$  и  $SnCl_4$  — высокая чувствительность к воде, поэтому применяют их большие загрузки (около 20 мол.% по отношению к субстратам).

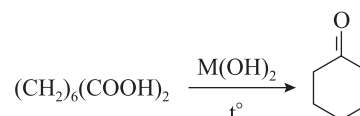
*Цис*-МТГФА (4-метил- $\Delta^4$ -тетрагидрофталевый ангидрид) может быть получен по реакции Дильса — Альдера из малеинового ангидрида и изопрена [3]. Реакцию можно проводить в разных условиях — как с использованием катализатора и органического растворителя, так и без них. В частности, *цис*-МТГФА может быть получен при температуре 60–80 °C без использования растворителя. Реакцию ведут путем введения избытка изопрена под слой расплавленного малеинового ангидрида [35, 36]. При этом выход *цис*-МТГФА близок к количественному. Уравнение реакции получения *цис*-МТГФА приведено ниже.



Ввиду того, что изопрен является продуктом нефтехимии, а малеиновый ангидрид может быть легко получен каталитическим окислением бензола или *n*-бутана, этот способ применяется за рубежом для синтеза *цис*-МТГФА в промышленном масштабе [3].

### Пиролиз сухих солей дикарбоновых кислот и гидроксидов щелочно-земельных металлов (Ca, Ba) или тория (из молекулярных фрагментов 8 + 0)

Таким способом можно получать циклогексаноны (ниже представлен пример получения незамещенного циклогексанона):

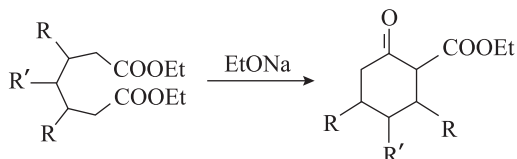


В случае гидроксида бария выход кетона составляет 40–50 %, а в присутствии гидроксида тория он достигает 70 % от теоретического [17]. Как уже отмечалось выше, циклогексаноны могут быть превращены в циклогексены в две стадии (см. подраздел А).

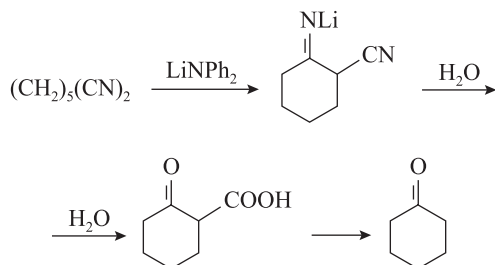
### Конденсация эфиров дикарбоновых кислот (из молекулярных фрагментов 7 + 0) [17]

В присутствии Na (1 экв. в спирте; реакция Дикмана) диэфиры карбоновых кислот циклизуются в цик-

лоалканоны. Для получения циклогексанонов в этом случае требуется использовать диэфиры замещенных пимелиновых кислот (содержащих на одну группу  $\text{CH}_2$  больше):



Вместо диэфиров карбоновых кислот также могут быть использованы соответствующие динитрилы, а в качестве конденсирующего агента используются Li производные аминов (реакция Торпа — Циглера). После гидролиза продукта конденсации образуется кетокислота, которая затем декарбоксилируется в кетон [17]:



Циклогексаноны затем могут быть в две стадии превращены в циклогексены.

## Заключение

*Цис*-метилтетрагидрофталевый ангидрид является одним из перспективных отвердителей эпоксидных смол. На основании анализа литературных данных можно заключить, что в настоящее время наилучшим (в том числе в промышленности) способом получения этого ангидрида является его синтез из изопрена и малеинового ангидрида (реакция Дильса — Альдера). Способ позволяет получать продукт с высоким (до 99 %) выходом и хорошего качества, а также обеспечить минимальное количество отходов производства.

Остальные способы используют либо малодоступное сырье, либо опасные реагенты типа щелочных металлов и ртути и пригодны лишь для препаративного использования. Способ, основанный на реакции Дильса — Альдера, проще, и за рубежом он обычно и применяется.

Если для создания отечественного производства *цис*-МТГФА взять за основу такую технологию, то в России в первую очередь необходимо организовать собственное производство малеинового ангидрида, ко-

торый сейчас импортируется, и катализаторов для его производства. При этом важно отметить, что для создания такого производства имеется все необходимое отечественное сырье — бензол, *n*-бутан и пентоксид ванадия(V) (как катализатор окисления двух названных углеводородов).

Получение *цис*-МТГФА можно осуществить также из 4-метилфталевой кислоты (или соответствующего ангидрида), однако для этого необходима разработка методов синтеза субстрата путем селективного окисления 1,2,4-триметилбензола (продукта каталитического риформинга нефтяных фракций). Одновременно требуется разработка промышленных методов (например, электрохимического) восстановления 4-метилфталевой кислоты до метилтетрагидрофталевой кислоты.

## Литература

1. а) Cyclohexane. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2007. Vol. P; б) Phenols. In: Ullmann's Encyclopedia of Chemistry. 2007. Vol. P.
2. Бобова Т.А., Шетнев А.А., Кулешова Е.С., Колобов А.В., Овчинников К.А., Плахтинский В.В. // Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 11. С. 44—45.
3. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители. Тель-Авив: Аркадия пресс ЛТД, 1995.
4. Исследование отечественного рынка и производства производных бензолдикарбоновых кислот. Отчет НИИТЭХИМ. М., 2012.
5. Химическая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. Т. 5.
6. Hudlicky M. Reduction in organic chemistry. Ellis Horwood Limited: N-Y, 1984.
7. Van der Steen P.J., Sholten J.J.F. // Appl. Catalysis. 1990. Vol. 58. P. 281—289.
8. Van der Steen P.J., Sholten J.J.F. // Appl. Catalysis. 1990. Vol. 58. P. 291—304.
9. Struijk J., Sholten J.J.F. // Appl. Catalysis. 1990. Vol. 62. P. 151—159.
10. Struijk J., Sholten J.J.F. // Appl. Catalysis A: General. 1992. Vol. 82. P. 277—287.
11. Struijk J., d'Angremont M., Lucas-de Regt W.J.M., Scholten J.J.F. // Appl. Catalysis A: General. 1992. Vol. 83. P. 263—295.
12. Struijk J., Moene R., van der Kamp T., Scholten J.J.F. // Appl. Catalysis A: General. 1992. Vol. 89. P. 77—102.
13. Soede M., van de Sandt E. J.A.X., Makkee M., Scholten J.J.F. // Studies in Surface Sciences and Catalysis. 1993. Vol. 78. P. 345—352.
14. Zhao Y., Zhou J., Zhang J., Li D., Wang S. // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. Vol. 47. № 14. P. 4641—4647.
15. Liu Sh., Liu Z., Zhao Sh., Wu Y., Wang Z., Yuan P. // J. of Natural Gas Chemistry. 2006. Vol. 15. P. 319—326.
16. Carretero-Gonzalez J., Lypez J.M., Barbero M.A., Ramos I., Ruiz A. // J. of Nanoscience and Nanotechnology. 2007. Vol. 7. № 12. P. 4391—4401.



17. Кочетков Н.К. (ред.). Общая органическая химия. М.: Мир, 1985.
18. Бобова Т.А., Шетнев А.А., Кулешова Е.С., Колобов А.В., Красовская Г.Г., Плахтинский В.В. // Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 8. С. 11—12.
19. Пат. 2459815 РФ. Способ получения производных 1-циклогексен-1,2-дикарбоновых кислот / Бобова Т.А., Шетнев А.А., Кулешова Е.С., Колобов А.В., Борисов П.В., Плахтинский В.В. Дата публ. 27.08.2012.
20. Wilkening D., Mundy B.F. // Synt. Communication. 1984. Vol. 14. № 3. P. 227—230.
21. А.с. 1373320 СССР. Метод производства 4-метилфталевого ангидрида / Телшоу Дж. Дата публ. 7.02.1988.
22. Pat. 102977061 China. Method for producing liquid methylhexahydrophthalic anhydride / Wang Yekang. Pub. date 20.03.2013.
23. Смит В.А., Дильман А.Д. Основы современного органического синтеза. М.: Лаборатория знаний: Бином, 2009.
24. McMurry J.E. // Chem. Rev. 1989. Vol. 89. P. 1513—1524.
25. Takai K. // Comprehensive Organometallic Chemistry III. 2007. Vol. 11. P. 39—55.
26. Pindur U., Lutz G., Otto C. // Chem. Rev. 1993. Vol. 93. P. 741—751.
27. Meuzelaar G.J., Maat L., Sheldon R.A., Kozhevnikov I.V. // Catalysis Letters. 1997. Vol. 45. P. 249—251.
28. Гогин Л.Л., Жижина Е.Г., Пай З.П. // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 21. С. 123—127.
29. Bischoff S., Kasper F. // J. Prakt. Chem. 1986. Vol. 328. P. 449—451.
30. Olah G.A., Iyer P.S., Prakash G.K.S. // Synthesis. 1986. P. 513—514.
31. Laszlo P., Lucchetti J. // Tetrahedron Lett. 1984. Vol. 25. P. 2147—2149.
32. Pagni R.M. // Tetrahedron. 1993. Vol. 49. P. 6743—6747.
33. Veselovsky V.V. // Tetrahedron Lett. 1988. Vol. 29. P. 175—176.
34. Pindur V., Haber M. // Heterocycles. 1991. Vol. 32. P. 1463—1466.
35. Pat. 0106968 EP. Process for the preparation of isomers of 4-methyltetrahydrophthalic-acid derivatives and/or tetrahydrophthalic-acid derivatives, particularly of their anhydrides / Huels Chemische Werke AG. Pub. date 02.05.1984.
36. Pat. 960012211 Korea. Process for producing methyltetrahydro-phthalic anhydride / New Japan Chemical KK. Pub. date 16.09.1996.

Издательство «Калвис» представляет:

Серия «XXI век сквозь призму экологии»

## ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ ИМПЕРАТИВ ВЫЖИВАНИЯ

**В.Д. Кальнер, В.А. Полозов**

М.: Калвис, 2012. — 324 с.



Настоящее издание — первая книга в задуманной серии «XXI век сквозь призму экологии» по проблемам взаимодействия общества и окружающей среды и практическим вопросам ее охраны.

Анализируются история возникновения термина «экология» и его трансформация в широкое социальное понятие; переход от единичных исследований естествоиспытателей прошлых веков к экологической парадигме цивилизации в XXI в. Рассмотрена возможность выживания человека как вида в условиях усиливающегося антропогенного давления на биосферу, роста числа локальных и глобальных рисков и катастроф. Обсуждаются некоторые подходы к возможному разрешению нарастающей вероятности конфликта цивилизации с окружающей средой.

Книга рассчитана на широкий круг читателей, обеспокоенных катастрофическим загрязнением и деградацией окружающей среды. Она будет полезна студентам и преподавателям различных уровней образования и специальностей, инженерам и технологам, представителям власти и бизнеса — всем, кто задумывается о качестве жизни своей, современников и потомков.