

В. А. Крайкин (д.х.н., г.н.с.), И. И. Носовская (к.х.н., м.н.с.), Н. Г. Гилева (д.х.н., с.н.с.)

**СОВМЕСТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ПСЕВДОДИХЛОРАНГИДРИДА
4',4''-БИС-(2-КАРБОКСИБЕНЗОИЛ)ТЕРФЕНИЛА
И ПОЛИТЕРФЕНИЛЕНФТАЛИДА В РЕАКЦИОННОЙ
МАССЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Уфимский институт химии УФИЦ РАН, лаборатория полимерной химии
450054, Уфа, пр. Октября, 69; e-mail: vkraikin@mail.ru

V. A. Kraikin, I. I. Nosovskaya, N. G. Gileva

**JOINT DETERMINATION
OF 4',4''-BIS-(2-CARBOXYBENZOYL)TERPHENYL
PSEUDODICHLOROANHYDRIDE
AND POLYTERPHENYLENEPHTHALIDE IN THE
REACTION MASS BY SPECTROPHOTOMETRIC METHOD**

Ufa Institute of Chemistry of UFSC RAS
69, Prospect Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; e-mail: vkraikin@mail.ru

Разработана методика количественного определения псевдодихлорангидрида 4',4''-бис-(2-карбоксибензоил)терфенила (ДХА) и политерфениленфталида (ПТФ) в реакционной массе без их предварительного разделения, основанная на спектрофотометрии интенсивно окрашенных ионизированных форм этих соединений, образующихся при растворении в концентрированной серной кислоте. В растворе 94–98 %-ной кислоты стандартным спектрофотометрическим методом Бугера-Ламберта-Бера и методами производной спектроскопии (методом второй производной и методом «ноль-точки») определяется суммарное содержание концевых хлорангидридных групп в ДХА и в полимере. В 81%-ной H_2SO_4 проводится определение содержания ДХА. Содержание хлорангидридных концевых групп в ПТФ рассчитывается по разности показателей.

Ключевые слова: ионизация; политерфениленфталид; псевдодихлорангидрид; производная спектроскопия; серная кислота; титрование; УФ-спектроскопия.

A method has been developed for quantitative determination of pseudodichloroanhydride 4',4''-bis-(2-carboxybenzoyl)terphenyl (DCA) and polyterphenylenephthalide (PTP) in the reaction mass without their preliminary separation, based on spectrophotometry of intensely colored ionized forms of these compounds formed upon dissolution in concentrated sulfuric acid. In a 94–98 % acid solution, the total content of terminal acid chloride groups in DCA and in the polymer is determined by the standard Bouguer-Lambert-Beer spectrophotometric method and derivative spectroscopy methods (the second derivative method and the «zero-point» method). The DCA content is determined in 81% H_2SO_4 . The content of acid chloride terminal groups in PTP is calculated by the difference.

Key words: derivative spectroscopy; ionization; polyterphenylenephthalide; pseudodichloroanhydride; sulfuric acid; titration; UV spectroscopy.

**Работа выполнена по теме
№122031400279-9 госзадания УФИХ УФИЦ
РАН**

**The work was carried out on topic no.
122031400279-9 of the state assignment of the Ufa
Institute of Chemistry of Ufa Federal Research
Centre of the RAS**

Дата поступления 19.09.24

Из-за низкой растворимости, поликонденсация псевдохлорангидрида 4',4''-бис-(2-карбоксифенил)терфенила (**1**) ДХА, с терфенилом **2** до глубоких конверсий протекает, как частично гетерофазная, вследствие чего образующийся политерфениленфталид ПТФ **3** почти всегда содержит некоторое количество не вступившего в реакцию ДХА (схема 1).

Чтобы в таких условиях получать образцы политерфениленфталида **3** необходимого состава (с определенным типом концевых групп), с заданной молекулярной массой и требуемой степенью чистоты, необходимо контролировать содержание ДХА на всех стадиях получения полимера. Особенно важна чистота и структурная однородность политерфениленфталидных блоков, используемых без промежуточного выделения для получения ди- и триблочных полиариленфталидов по двухстадийной одnoreакторной схеме ¹. Для слежения за изменением состава реакционной массы при синтезе ПТФ нами разработана методика спектрофотометрического определения ДХА и ПТФ без их предварительного разделения, основанная на способности этих соединений растворяться в концентрированной серной кислоте с образованием интенсивно окрашенных и стабильных растворов.

Материалы и методы исследования

Исходные вещества и оборудование

ДХА получали по методике ², а ПТФ для калибровочных растворов ($M_n=30000$) аналогично ³.

Хлороформ, класса о.с.ч. очищали перегонкой над P_2O_5 . Серную кислоту марки ХЧ 11-5 крепостью 94% использовали без дополнительной очистки, 81 и 60 %-ные растворы кислоты получали разбавлением 94%-ной кислоты свежеперегнанной дистиллированной водой, 98%-ную серную кислоту получали перегонкой 94%-ной H_2SO_4 на воздухе при атмосферном давлении.

Спектры поглощения сернокислотных растворов анализируемых соединений регистриро-

вали при комнатной температуре на сканирующем спектрофотометре UV-1600 фирмы «Shimadzu», используя кварцевые кюветы толщиной 1 см. Для отбора алиquot использовали микропипетки BiohitProline с диапазонами отбираемых объемов 10–100, 100–1000 и 1000–5000 мкл. Плотность серной кислоты определяли пикнометрическим методом. Взвешивание образцов проводили на весах SartoriusM2P (чувствительность 10^{-6} г).

Приготовление растворов

Аликвоты объемом 0.04–0.3 мл раствора, полученного растворением 10 мг ПТФ в 50 мл хлороформа, вносили в колбы, которые затем помещали в нагретый до 80 °С сушильный шкаф. После испарения растворителя и охлаждения колб в них заливали аликвоты сернокислотного раствора ДХА, полученного растворением 10 мг ДХА в 50 мл 94–98%-ной H_2SO_4 , а затем автоматической пипеткой в каждую колбу добавляли по 5 мл 94–98%-ной H_2SO_4 . Растворы второй аналогичной серии оттитровывали, добавляя точно рассчитанное количество дистиллированной воды (или 60%-ной H_2SO_4). Калибровочные растворы ДХА в разбавленной кислоте готовили двумя способами: титрованием водой растворов ДХА в 94(98)%-ной кислоте и прямым растворением ДХА в 81%-ной кислоте (в экстракционном методе). Аналогичным образом готовились растворы продуктов поликонденсации.

Методика экстракции ДХА 81%-ной серной кислотой

Раствор поликонденсационной массы в хлороформе помещали в пробирку, добавляли порцию 81%-ной серной кислоты и при периодическом взбалтывании выдерживали в течение 2-3 мин. После расслоения эмульсии отбирали окрашенный сернокислотный раствор ДХА. Операцию повторяли 5-7 раз до получения бесцветного сернокислотного слоя. Полученные растворы объединяли, разбавляли в мерной колбе и фотометрировали.

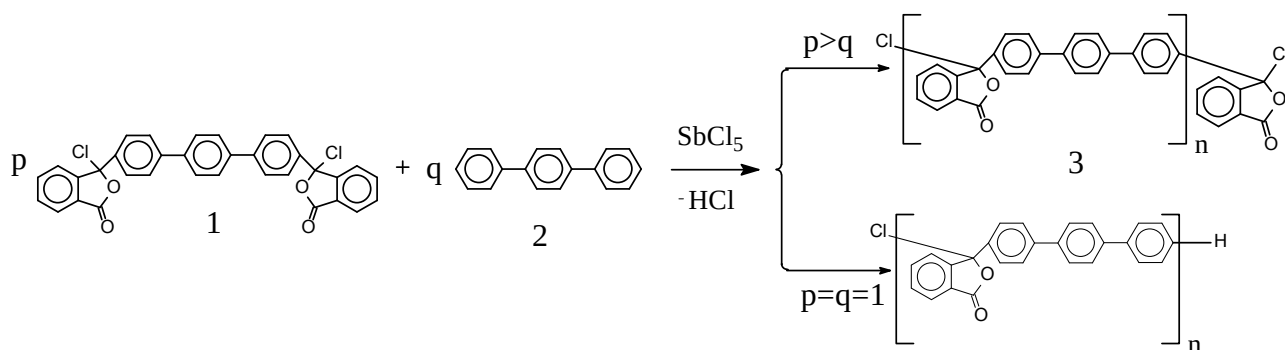


Схема 1

Фотометрические методы определения

Применимость предлагаемых методов для определения ДХА и ПТФ была проверена на искусственных смесях этих соединений, взятых в различных пропорциях (табл. 1).

Таблица 1
Состав модельных смесей ДХА и ПТФ

№ смеси	ДХА/ПТФ (мольное отношение)	Введено, мл			
		ДХА* (в 94% H ₂ SO ₄)	ПТФ** (в CHCl ₃)	94% H ₂ SO ₄	60% H ₂ SO ₄
1	11/89	0.05	0.25	5.0	-
2	11/89	0.06	0.30	5.0	3.802
3	21/79	0.10	0.24	5.0	3.832
4	42/58	0.23	0.20	5.0	3.930
5	53/47	0.26	0.15	5.0	3.952
6	62/38	0.31	0.12	5.0	3.990
7	72/28	0.40	0.10	5.0	4.058
8	81/19	0.60	0.09	5.0	4.208
9	91/9	0.60	0.04	6.5	5.335

* – концентрация ДХА $3.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л;

** – концентрация ПТФ $5.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

В исследованном диапазоне концентраций сернокислотные растворы ДХА и ПТФ достаточно устойчивы (изменение оптической плотности в течение дня не превышает 1–2 %) и подчиняются закону Бугера-Ламберта-Бера, о чем свидетельствуют высокие значения коэффициентов корреляции в уравнениях линейной регрессии концентрационных зависимостей A и $d2A/d\lambda^2$ (табл. 2).

В методе, основанном на 2-ой производной, чтобы минимизировать наложение максимума полосы поглощения ПТФ в области 550 нм, измерение проводили по правому плечу производной (от 438.5 до 584 нм), задавая максимальное значение коэффициента $\Delta\lambda=40$ (рис. 1). Загрубление $\Delta\lambda$ дает наилучшее отношение сигнал/шум, и, хотя приводит к некоторому уменьшению предела чувствительности, увеличивает селективность аналитического определения.

В методе «ноль-точка», вторая производная спектра ДХА пересекает нулевую линию ($d2A/d\lambda^2 = 0$) при длине волны 622 нм, в то время как вторая производная спектра ПТФ проходит через точку «ноль» при 405 нм. Значение амплитуды h_3 , измеряемое при длине волны 622 нм, зависит только от концентрации ДХА, а ее значение при 405 нм (h_4) – только от концентрации ПТФ, что позволяет одновременно определять содержание каждого из аналитов (рис. 2).

В обоих методах калибровочные кривые следуют закону Бера до концентрации 40 мг/мл каждого аналита. В первом методе калибровки ДХА линейны при 583.0 нм (в 98%-ной H₂SO₄), 570.5 (в 94%-ной H₂SO₄), 430.0 нм (в 82%-ной H₂SO₄) и при 427.5 нм (в 81%-ной H₂SO₄). Для ПТФ графики регрессии линейны при 745.0 нм (в 98%-ной H₂SO₄), 740.5 (в 94%-ной H₂SO₄).

Результаты и их обсуждение

По аналогии с общепринятыми механизмами ионизации бензойной, бензоилбензойной и ряда других ароилбензойных кислот и их производных ^{4–8} можно предположить, что в концентрированной (94–100 %-ной) серной кислоте ДХА находится преимущественно в виде сине-фиолетового дикатиона, имеющего интенсивную полосу поглощения с максимумом при 580 нм (рис. 3). При титровании сернокислотного раствора водой дикатион превращается в протонированную дикислоту желтого цвета ($\lambda_{max}=434$ нм) а та, в свою очередь, теряя протоны, переходит в бесцветную нейтральную форму, которая поглощает в области 342 нм. По-иному реагирует на изменение кислотности среды ПТФ: с уменьшением концентрации H₂SO₄ с 98 до 81 % его раствор постепенно обесцвечивается, не меняя при этом цвета.

Таблица 2
Параметры линейной регрессии для концентрационных зависимостей A и $d2A/d\lambda^2$ для ДХА и ПТФ

Аналит	Метод	H ₂ SO ₄ , %	λ , нм	Уравнение линейной регрессии	r	S_r
ДХА	1	98	583.0	$A_1 = 1.83 \cdot 10^{-3} + 8.46 \cdot 10^{-4} \cdot c$	0.9997	$1.29 \cdot 10^{-2}$
	2		594.0/655.0	$h_1 = 3.49 \cdot 10^{-9} + 1.55 \cdot 10^{-4} \cdot c$	0.9997	$1.23 \cdot 10^{-7}$
	1	94	570.5	$A_2 = -4.66 \cdot 10^{-3} + 6.22 \cdot 10^{-4} \cdot c$	0.9993	$1.42 \cdot 10^{-2}$
	2		584.0/651.5	$h_2 = -3.01 \cdot 10^{-9} + 2.90 \cdot 10^{-4} \cdot c$	0.9998	$1.63 \cdot 10^{-7}$
	1	82	430.0	$A_3 = -9.71 \cdot 10^{-3} + 5.46 \cdot 10^{-4} \cdot c$	0.9999	$3.00 \cdot 10^{-3}$
	2		434.0/487.0	$h_3 = -1.11 \cdot 10^{-7} + 1.53 \cdot 10^{-4} \cdot c$	0.9999	$7.66 \cdot 10^{-8}$
	1	81	427.5	$A_4 = -5.90 \cdot 10^{-3} + 3.93 \cdot 10^{-4} \cdot c$	0.9994	$7.90 \cdot 10^{-3}$
	2		434.0/487.0	$h_4 = -4.26 \cdot 10^{-8} + 2.29 \cdot 10^{-4} \cdot c$	0.9992	$4.22 \cdot 10^{-7}$
ПТФ	1	98	745.0	$A_5 = -6.13 \cdot 10^{-2} + 7.01 \cdot 10^{-4} \cdot c$	0.9999	$3.30 \cdot 10^{-3}$
	2		756.0/809.0	$h_5 = -2.09 \cdot 10^{-6} + 1.61 \cdot 10^{-4} \cdot c$	0.9999	$1.25 \cdot 10^{-7}$
	1	94	740.5	$A_6 = -4.29 \cdot 10^{-2} + 6.08 \cdot 10^{-4} \cdot c$	0.9995	$1.73 \cdot 10^{-2}$
	2		751.0/804.5	$h_6 = -2.76 \cdot 10^{-8} + 1.89 \cdot 10^{-4} \cdot c$	0.9998	$1.66 \cdot 10^{-7}$

Цветовые отличия различных ионизированных форм дихлорангидрида и полимера позволяют определять ДХА в поликонденсационной массе как в виде дикатиона (совместно с ПТФ), так и в виде протонированной дикислоты (при оттитрованном ПТФ). Как видно из табл. 3 и 4, оба метода дают сопоставимые результаты, что позволяет использовать их для заявленных целей.

При переходе от модельных смесей к реакционным массам было обнаружено, что при большом избытке ПТФ (табл. 5), метод 1 в 94%-ной кислоте дает завышенное по сравнению с методом 2 (в 81%-ной H_2SO_4), содержание ДХА, и чем больше избыток взятого для получения ПТФ ДХА (чем меньше молекулярная масса образующегося полимера), тем больше разнятся результаты определения ДХА методом 1 (в 94%-ной H_2SO_4) и методом 2 (в 81%-ной H_2SO_4). Как показали последующие опыты, завышенное значение содержания ДХА, полученное первым методом,

обусловлено наличием концевых хлорангидридных групп в ПТФ, которые поглощают в той же области спектра, что и ДХА. Поскольку ДХА растворяется в разбавленной (81%-ной H_2SO_4), а ПТФ не растворяется, методом экстракции удалось разделить оба типа концевых групп (в ДХА и в ПТФ), а затем оценить содержание концевых хлорангидридных групп в выделенном полимере (табл. 6).

Таким образом, разработана методика количественного фотометрического анализа состава реакционной массы, образующейся при поликонденсации ДХА и терфенила: в растворе 94–98 %-ной кислоты методом 1 определяется суммарное содержание хлорангидридных групп в ДХА и в ПТФ, затем раствор титруется водой до 81%-ной концентрации H_2SO_4 и определяется свободный ДХА. Содержание концевых хлорангидридных групп рассчитывается по разности показателей.

Таблица 3

Результаты спектрофотометрического определения ДХА в модельных двухкомпонентных смесях

№ смеси	Введено, мкг	Найдено в 94%-ной H_2SO_4				Найдено в 81%-ной H_2SO_4			
		Метод 1		Метод 2		Метод 1		Метод 2	
		<i>m</i> , мкг	δ , %	<i>m</i> , мкг	δ , %	<i>m</i> , мкг	δ , %	<i>m</i> , мкг	δ , %
1	10.0	13.1	31.1	10.0	0.2	-	-	-	-
2	12.0	-	-	-	-	15.4	28.6	13.0	8.1
3	20.0	21.8	9.0	20.2	0.8	20.2	1.1	20.0	-0.0
4	20.0	22.1	11.1	20.0	0.2	-	-	-	-
5	20.0	21.3	6.6	19.3	-3.4	20.5	2.6	19.2	-3.9
6	46.0	48.3	5.1	43.9	-4.5	44.8	-2.7	44.2	-4.0
7	52.0	54.5	4.9	51.1	-1.7	49.3	-5.3	49.2	-5.4
8	62.0	62.7	1.1	60.3	-2.7	60.1	3.0	60.1	3.1
9	80.0	75.0	-6.3	75.6	-5.5	80.3	0.4	80.6	0.8
10	120.0	112.2	-6.5	121.7	-1.4	115.5	-3.7	114.9	-4.3
11	120.0	114.0	-5	121.6	-1.3	122.3	1.9	131.7	9.8
12	160.0	161.3	0.8	170.7	-6.7	157.9	-1.3	159.6	-0.2
Среднее значение			4.7		0.7		1.9		0.2

Таблица 4

Результаты спектрофотометрического определения ПТФ в модельных двухкомпонентных смесях

№ смеси	Введено, мкг	Найдено в 94%-ной H_2SO_4			
		Метод 1		Метод 2	
		<i>m</i> , мкг	δ^* , %	<i>m</i> , мкг	δ^* , %
1	50.0	51.1	2.12	50.9	1.9
3	48.0	41.5	-13.6	47.4	-1.3
6	40.0	42.6	6.6	40.9	2.2
7	30.0	30.8	2.7	28.6	-4.6
8	24.0	24.9	3.7	21.7	-9.7
5	20.0	17.4	-12.8	20.2	1.1
4	20.0	20.6	3.2	20.6	3.0
9	20.0	17.0	-15.1	20.8	4.0
10	18.0	16.4	-9.0	17.8	-1.3
12	10.0	7.8	-21.8	9.8	-2.1
11	8.0	5.9	-25.8	8.0	0
Среднее значение			-7.5		0.6

* δ , % – относительная погрешность определения.

**Результаты определения ДХА и ПТФ
в образцах поликонденсационной массы, полученных при различном избытке ДХА ($n = 7$)**

Аналит	1/2	Введено m , мг	Найдено m , мг (%)			
			в 94%-ной H_2SO_4		в 82%-ной H_2SO_4	
			Метод 1	Метод 2	Метод 1	Метод 2
ДХА	1.20	1.06	0.23 (21.3)	0.14 (12.9)	0.19 (18.4)	0.14 (13.2)
	1.20	2.48	0.52 (20.8)	0.33 (13.3)	0.45 (18.3)	0.33 (13.3)
	1.04	4.95	0.22 (4.5)	0.06 (1.4)	0.23 (4.7)	0.08 (1.6)
ПТФ	1.20	1.06	0.72 (67.8)	0.67 (63.4)	-	-
	1.20	2.48	1.57 (63.3)	1.37 (55.2)	-	-
	1.04	4.95	4.60 (93.0)	4.63 (93.6)	-	-

Таблица 6

**Содержание ДХА и ПТФ в образце поликонденсационной массы,
полученной при 20%-ном избытке ДХА (экстракция 81%-ной серной кислотой) ($n = 5$)**

Масса образца m , мг	Метод/концентрация кислоты, %	Найдено		
		ДХА	Концевые группы	ПТФ
		m , мг (%)	m , мг (%)	m , мг (%)
18.6	1/81			
	2/81	2.66 (14.3)	-	-
	1/94			
	2/94	-	1.63 (8.8)	11.6 (62.4)

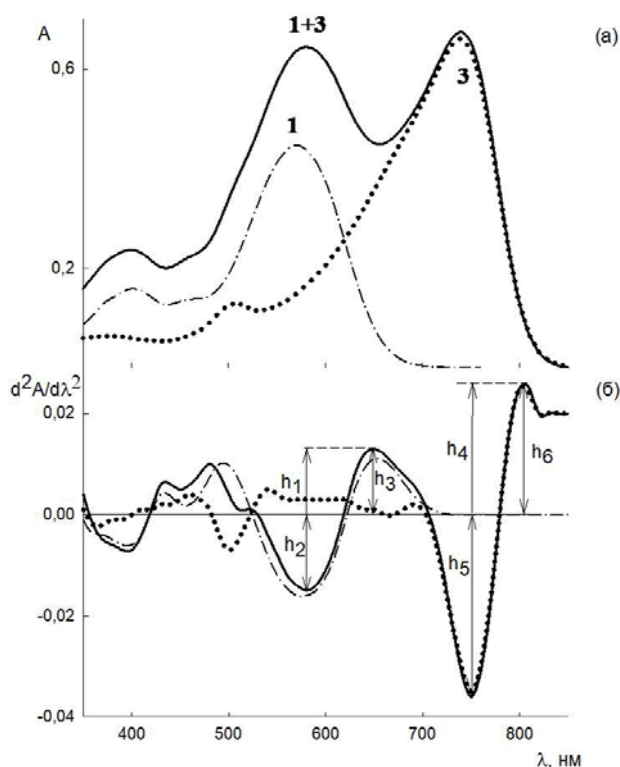


Рис. 1. Электронные спектры поглощения (а) и их вторые производные (б) ДХА (1), ПТФ (3) и их смеси (1+3) в 94%-ной серной кислоте

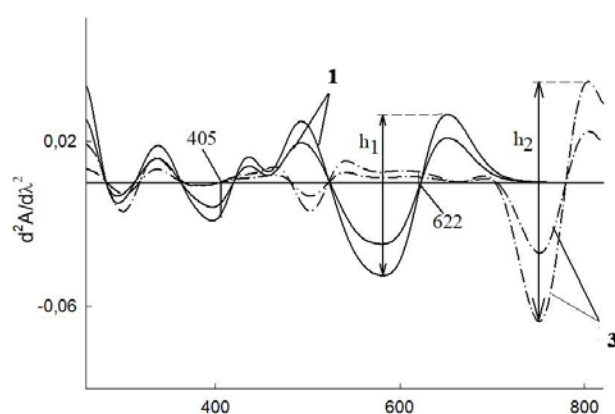


Рис. 2. Вторые производные спектров дихлорангидрида 1 и политерфениленфталида 3 в 94%-ной серной кислоте

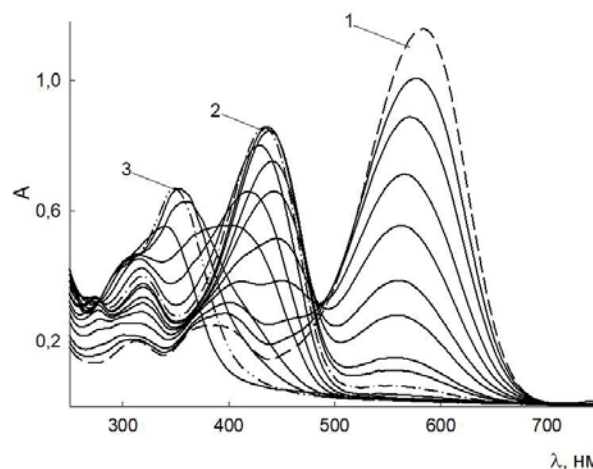


Рис. 3. Эволюция спектра сернокислотного раствора ДХА при титровании водой (спектры приведены к одному объему). Концентрация H_2SO_4 : 1 – 98%; 2 – 81%; 3 – 64%

Метод, разработанный для псевдодихлорангидрида *орто*-(4',4''-терфенил)бензойной кислоты, может быть распространен на другие дихлорангидриды (а также на псевдомонохлорангидриды), что открывает широкие возможности для изучения кинетики (со)поликонденсации и для определения реакционной способности мономеров данного класса.

Литература

1. Крайкин В.А., Носовская И.И., Фатыхов А.А., Лачинов А.Н., Рахмеев Р.Г. Синтез диблочных полиариленфталидов с терфениленовыми и дифениленоксидными фрагментами в основной цепи // Вестник Башкирского университета. – 2014. – Т.19, №2. – С.411-416.
2. Золотухин М.Г., Егоров А.Е., Седова Э.А., Сорокина Ю.Л., Ковардаков В.А., Салазкин С.Н., Сангалов Ю.А. Дихлорангидриды бис-(*орто*-кетокарбоновых кислот) – перспективные мономеры для синтеза новых полимеров // Доклады Академии наук СССР. – 1990. – Т.311, №1. – С.127-130.
3. Сигаева Н.Н., Золотухин М.Г., Козлов В.Г., Володина В.П., Филатова Э.С., Сорокина Ю.Я., Егоров А.Е., Монаков Ю.Б. Молекулярные и гидродинамические характеристики политерфениленфталидов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 1995. – Т.37, №12. – С.2066-2070.
4. Gillespie R.J., Robinson E.A. Extraordinary Dipositive Carbonium Ions. A Re-examination of the Evidence for Their Formation in Sulfuric Acid // Journal of the American Chemical Society. – 1965. – V.87. – Pp.2428-2434.
5. Newman M.S. A Mechanism for the Formation of Anthraquinone from *o*-Benzoylbenzoic Acid // Journal of the American Chemical Society. – 1942. – V.64. – Pp.2324-2325.
6. Newman M. S., Deno N. C. Behavior of Organic Compounds in 100% Sulfuric Acid // Journal of the American Chemical Society. – 1951. – V.73. – Pp.3651-3653.
7. Newman M. S., Kuivila H. G., Garrett A. B. Normal and Complex Ionization of Organic Molecules in Solvent Sulfuric Acid. I. Methyl 2,4,6-Trimethylbenzoate; *o*-Benzoylbenzoic Acid and its Normal and Pseudo Methyl Esters // Journal of the American Chemical Society. – 1945. – V.67. – Pp.704-706.
8. Ross S. D., Schwarz M. The Polymerization of *o-p*-Toluybenzoic Acid // Journal of the American Chemical Society. – 1955. – V.77. – Pp.3020-3023.

References

1. Kraikin V.A., Nosovskaya I.I., Fatykhov A.A., Lachinov A.N., Rakhmееv R.G. *Sintez diblochnykh poliarilenftalidov s terfenilenovymi i difenilenoksidnymi fragmentami v osnovnoy tsepi* [Synthesis of diblock copolyarylenephthalides with diphenyloxide and terphenyl fragments in the main chain]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of the Bashkir University], 2014, vol.19, no.2, pp.411-416.
2. Zolotukhin M.G., Egorov A.E., Sedova E.A., Sorokina Yu.L., Kovardakov V.A., Salazkin S.N., Sangalov Yu.A. *Dikhlorangidridy bis-(orto-ketokarbonovykh kislot) – perspektivnye monomery dlya sinteza novykh polimerov* [Dichloranhydrides of bis-(ortho-ketocarbonic acids) as a perspective monomers for synthesis of novel polymers]. *Doklady Akademii nauk SSSR* [Reports of the USSR Academy of Sciences], 1990, vol.311, no.1, pp.127-130.
3. Sigaeva N.N., Zolotukhin M.G., Kozlov V.G., Volodina V.P., Filatova E.S., Sorokina Yu.Ya., Egorov A.E., Monakov Yu.B. *Molekulyarnye i gidrodinamicheskie kharakteristiki politerfenilenftalida* [Molecular and hydrodynamic characteristics of poly(terphenylene phthalide)] *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya B* [Polymer Science, Series B], 1995, vol.37, no.12, pp.2066-2070.
4. Gillespie R. J., Robinson E. A. [Extraordinary Dipositive Carbonium Ions. A Re-examination of the Evidence for Their Formation in Sulfuric Acid]. *Journal of the American Chemical Society*, 1965, vol.87, pp.2428-2434.
5. Newman M. S. [A Mechanism for the Formation of Anthraquinone from *o*-Benzoylbenzoic Acid]. *Journal of the American Chemical Society*, 1942, vol.64, pp.2324-2325.
6. Newman M. S., Deno N. C. [Behavior of Organic Compounds in 100% Sulfuric Acid]. *Journal of the American Chemical Society*, 1951, vol.73, pp.3651-3653.
7. Newman M. S., Kuivila H. G., Garrett A. B. [Normal and Complex Ionization of Organic Molecules in Solvent Sulfuric Acid. I. Methyl 2,4,6-Trimethylbenzoate; *o*-Benzoylbenzoic Acid and its Normal and Pseudo Methyl Esters]. *Journal of the American Chemical Society*, 1945, vol.67, pp.704-706.
8. Ross S. D., Schwarz M. [The Polymerization of *o-p*-Toluybenzoic Acid]. *Journal of the American Chemical Society*, 1955, vol.77, pp.3020-3023.