

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ГИДРОПЕРОКСИДОВ ДИМЕТИЛЦИКЛОГЕКСИЛБЕНЗОЛА

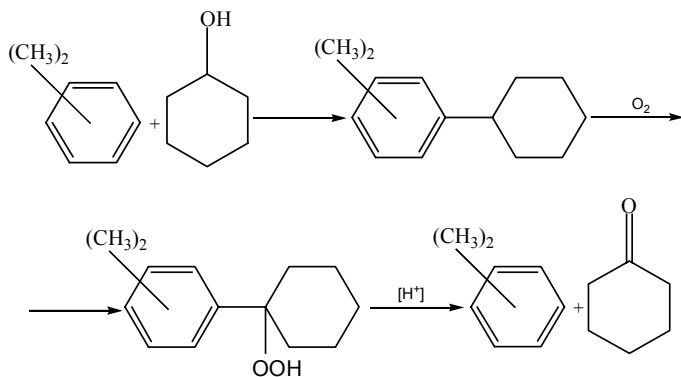
Смирнова Е.В., Лойко Ю.А., Коробова А.В.,

Курганова Е.А., Кошель Г.Н.

Ярославский государственный технический университет

Ксиленолы (диметилфенолы) являются важными продуктами органического синтеза и относятся к полифункциональным химическим материалам. Изомерные ксиленолы находятся в продуктах коксования угля, но в очень небольшом количестве, не способном удовлетворить потребности в них для получения полимерных материалов, пестицидов и антиокислителей. Это делает актуальной проблему разработки новых методов их получения, так как известные химические методы многостадийны и отличаются низкими выходами целевого продукта.

Разработаны научные и прикладные аспекты способа получения ксиленолов совместно с гексаном. Этот метод базируется на использовании доступного нефтехимического сырья, отличается высокой конверсией углеводородов и избирательностью. Он включает следующие стадии: получение диметильных производных циклогексилбензола (ДМЦГБ), их окисления до третичных гидропероксидов и кислотное разложение последних по схеме:



Жидкофазным окислением ДМЦГБ в интервале температур 110–140 °С в течение 3–4 часов при конверсии углеводородов от 10 до 12 % удается получить третичный гидропероксид ДМЦГБ с выходом 90–95 %.

Для различных ДМЦГБ экспериментально определены параметры окисляемости. Установлено, что жидкофазное окисление ДМЦГБ

до гидропероксидов протекает по радикально-цепному механизму с квадратичным обрывом цепи. На скорость окисления ДМПЦГБ до гидропероксидов оказывает влияние положение метильных групп в фенильном фрагменте.

Кислотным разложением ДМПЦГБ удаётся получить ксиленолы и циклогексанон с выходом 70-90 %.

РЕАКЦИИ ПОЛИЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРОКСИЦИКЛОГЕКСАНОНОВ С ХЛОРЕКСОМ

Субботин В.Е., Сорокин В.В.

Саратовский государственный университет

Полизамещенные циклогексаноны ряда 3-R-2,4-диацетил(диэтоксикарбонил)-5-гидрокси-5-метилциклогексанона (**1**) за счет полифункциональности предоставляют широкие синтетические возможности для получения на их основе гетероорганических и гетероциклических соединений в том числе и практически значимых [1]. Однако к настоящему времени наиболее изученными оказались нуклеофильные реакции с азотистыми реагентами. Особое расположение функциональных групп делает циклогексаноны **1** и соединения, полученные на их основе, удобными модельными объектами для изучения таких вопросов теоретической органической химии, как относительная реакционная способность, таутомерия и др. Многие из указанных фундаментальных вопросов химии этих соединений являются нерешенными. Практически неизучены электрофильные реакции.

Нами впервые были изучены реакции 3-Ar-2,4-диацетил(диэтоксикарбонил)-5-гидрокси-5-метилциклогексанонов **1** с 2,2'-дихлордиэтиловым эфиром (хлорексом). В реакцию вводились циклогексаноны, имеющие в положении 3 незамещенный фенильный радикал, либо содержащий электронодонорный (п-OCH₃) или электроноакцепторный (м-NO₂) заместители. Установлено, что избирательность и глубина протекания реакции существенно зависит от условий. Так, в нейтральной среде протекает O-алкилирование по енолизированной карбонильной группе алицикла с образованием 2,2'-бис-замещенного диэтилового эфира **2**. В условиях основного катализа (5% NaOH), наряду с енольной группой при в реакцию вступает также третичная спиртовая группа циклогексанонов **1** с образованием продукта поликонденсации **3**.