Обнаруженное нами превращение представляет собой первый пример новой перегруппировки 1,2,3-тиадиазольного цикла с участием двух атомов заместителя в положении 5 гетероцикла.

- 1. Bakulev V.A., Berseneva V.S., Belskaia N.P. et al. // Org. Biomol. Chem. 2003. V. 1. P. 134–139.
- 2. Дерябина Т.Г., Демина М.А., Бельская Н.П. и др. // Изв. Акад. наук. Сер. химическая. 2005. № 12. С. 2784.

СОВМЕСТНЫЙ СИНТЕЗ 3,4-КСИЛЕНОЛА И АЦЕТОНА

Смирнова К.Е., Фролов А.С., Курганова Е.А., Рыбакова О.В. Ярославский государственный технический университет 150023, г. Ярославль, Московский пр., д. 88

3,4-Ксиленол является ценным продуктом нефтехимического синтеза. Он находит широкое применение в производстве пластификаторов, лакокрасочных продуктов, триксилилфосфатов. На основе 3,4-ксиленола может быть синтезирована 3,3',4,4'-бензофенокситетракарбоновая кислота — перспективный мономер для получения термостойких пластмасс.

Основным источником промышленного получения 3,4-ксиленола являются крезольные (фенольные) фракции, образующиеся при термической обработке топлив и отходов переработки нефти. Его ресурсы в нефти невелики и составляют сотые и даже тысячные доли процента, а известные синтетические методы получения 3,4-ксиленола характеризуются многостадийностью, низкими выходами целевых продуктов. Разработка эффективного, приемлемого для промышленности, метода синтеза 3,4-ксиленола является важной научно-технической задачей.

В работе предлагается трехстадийный метод получения 3,4-ксиленола совместно с ацетоном на основе жидкофазного окисления 2-изопропил-1,4-диметилбензола (2-ИП-1,4-ДМБ), который можно описать схемой:

$$\begin{array}{c} \text{OOH} \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{OOH} \\ \text{CH}_3\text{-CC-CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{-CC-CH}_3 \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{OOH} \\ \text{CH}_3\text{-CC-CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{OOH} \\ \text{CH}_3\text{-CC-CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{-CC-CH}_3 \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{OOH} \\ \text{CH}_3\text{-CC-CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{OOH} \\ \text{CH}_3\text{-CC-CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{-CC-CH}_3 \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{OOH} \\ \text{CH}_3\text{-CC-CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{-CC-CH}_3 \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{OOH} \\ \text{CH}_3\text{-CC-CH}_3 \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{OOH} \\ \text{CH}_3\text{-CC-CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{-CC-CH}_3 \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{OOH} \\$$

В ходе проведения исследований был синтезирован изопропил-o-ксилол (ИП-o-K), состоящий из двух изомеров в соотношении 1:1, методом алкилирования o-ксилола изопропиловым спиртом. С помощью реакции переалкилирования смеси, состоящей из двух изомеров, в присутствии катализатора алюминия хлористого, был получен индивидуальный изомер ИП-o-K — 2-ИП-1,4-ДМБ. Структура полученных соединений подтверждена методами ИК-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии и ЯМР 1 H спектроскопии.

Изучено влияние технологических параметров (температура, концентрация катализатор и/или инициатора, продолжительность реакции) на процесс жидкофазного окисления 2-ИП-1,4-ДМБ в присутствии как инициатора (гидропероксид изопропилбензола (ГП ИПБ)), так и фталимидных катализаторов (*N*-гидроксифталимид (*N*-ГФИ) и его производные). Установлено, что использование *N*-ГФИ позволяет повысить скорость окисления 2-ИП-1,4-ДМБ в 1,5-2 раза по сравнению с применением стандартного для промышленности инициатора. Так, например, за 1,5 часа реакции при температуре 120-130 °C конверсия 2-ИП-1,4-ДМБ составила 20-30 % при селективности образования его ГП 92-95 %. Экспериментально доказана возможность укрепления ГП 2-ИП-1,4-ДМБ методом экстракции. Найдено, что наиболее эффективными экстрагентами ГП 2-ИП-1,4-ДМБ являются водные растворы ДМФА и метанола. Кислотным разложением ГП 2-ИП-1,4-ДМБ получен 3,4-ксиленол, выход которого составил 85 % и ацетон с выходом 90 % на загруженный ГП.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ. Задание N_2 2014/259 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания.