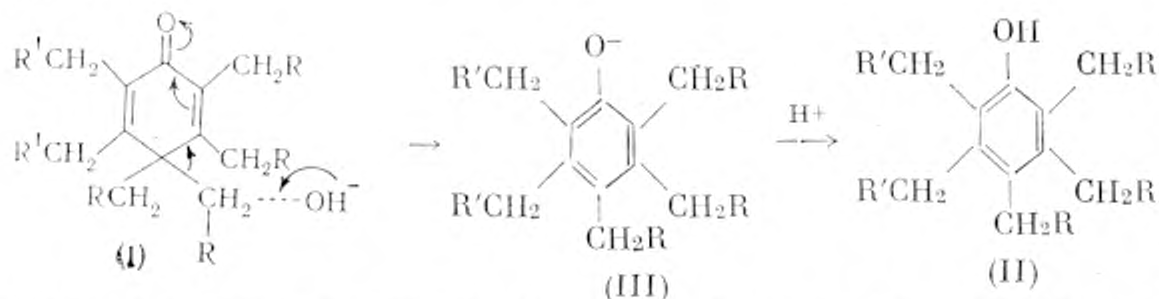


И. В. ЛЮБШОВА, А. П. БРЫСИН, В. А. КОПТЮГ

ПРЕВРАЩЕНИЕ ПОЛИАЛКИЛИРОВАННЫХ ЦИКЛОГЕКСАДИЕНОНОВ В АЛКИЛФЕНОЛЫ ПРИ ДЕЙСТВИИ ОСНОВАНИЙ

Перспективными исходными соединениями для получения полиалкилфенолов, представляющих интерес в качестве ингибиторов окисления различных материалов, являются полиалкилированные циклогексадиеноны. Последние могут быть получены исчерпывающим алкилированием фенолов [1—4] или окислением полиалкилированных углеводородов [5, 6]. В ряде случаев расщепление полиалкилциклогексадиенонов с получением полиалкилфенолов может быть осуществлено нагреванием с кислотами. Примером может служить превращение гексаэтилциклогексадиен-2,5-она (Ia) в пентаэтилфенол (IIa) [4]. К сожалению, кислотное дезалкилирование не является общим методом расщепления полиалкилциклогексадиенонов. Этим путем не удастся, в частности, отщеплять группу CH_3 . Так, попытки получить пентаметилфенол (IIб) кислотным расщеплением гексаметилциклогексадиен-2,5-она (Iб) оказались безуспешными [1].

Нами установлено, что дезалкилирование полиалкилциклогексадиенонов, в том числе и полиметилированных циклогексадиенонов, с образованием полиалкилфенолов может быть осуществлено действием сильных оснований при 250—320°. Этот вариант расщепления можно рассматривать как реакцию $\text{S}_{\text{N}}2$ -типа, в которой уходящей группой является фенолят-анион (III)



$\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$ (Ia)—(IIa); $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$ (Iб)—(IIб); $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}' + \text{R}'=\text{CH}_2\text{CH}_2$ (Iв)—(IIв)

Так, при использовании в качестве основания NaOH из диенонов (Ia) и (Iб) получены с выходами 70 и 60% фенолы (IIa) и (IIб), а из 2,3,4,4-тетраметил-1-кето-1,4,5,6,7,8-гексагидронафталина (Iв) получен с выходом 78% не описанный ранее 2,3,4-триметил-5,6,7,8-тетрагидронафтол-1 (IIв). Вместо едких щелочей можно применять $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В этом случае реакцию лучше проводить в присутствии CuO (ср. [7]).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пентаметилфенол. Смесь 1 г диенона (Iб), 3,4 г NaOH и 0,32 мл воды нагревали в автоклаве 5,5 ч при 270°. Твердый плав смешивали с 20 мл воды, подкисляли до pH 2 и экстракцией эфиром извлекли 0,87 г продукта, из которого хроматографией на силикагеле (элюент бензол) выделено 0,65 г (70%) пентаметилфенола с т. пл. 127—129°, идентифицированного сравнением с заведомым образцом. Нагревание смеси 0,5 г диенона (Iб), 1,28 г CaO, 0,1 г CuO и 1 мл воды в течение 12 ч при 320° привело к получению 0,4 г продукта, содержавшего, по данным ГЖХ, 71% пентаметилфенола.

2,3,4-Триметил-5,6,7,8-тетрагидронафтол-1 (IIв). Аналогично из 2,0 г кетона (Iв) нагреванием с NaOH получено 1,73 г продукта, из которого хроматографией на силикагеле (элюент бензол) выделено 1,45 г (78%) нафтола (IIв), т. пл. 102—103° (из н. октана). Найдено: С 82,10; Н 9,32%. С₁₃H₁₈O. Вычислено: С 82,10; Н 9,47%. ИК-спектр (в CCl₄): 3625 см⁻¹ (ОН). УФ-спектр ($\lambda_{\text{max}}^{\text{спирт}}$, им (lg ϵ)): 214 (4,11), 287 (3,12) и перегиб при 280 (3,09). Спектр ПМР (в CCl₄): 5,8 с (ОН); 7,87 с; 7,90 с; 7,97 с (группы CH₃); 7,3—7,6 м и 8,15—8,35 м (фрагмент (CH₂)₄) с соотношением интенсивностей 1 : 3 : 3 : 3 : 4 : 4.

Пентаэтилфенол. Нагреванием 2 г диенона (Iа), 6,8 г NaOH и 0,5 мл воды (270°, 10 ч) получено 1,6 г маслообразного продукта, который при стоянии на часовом стекле в течение 2 сут частично закристаллизовался. Промывкой н.октаном получено 0,95 г 4-гидроперокси-2,3,4,5,6-пентаэтилциклогексадиен-2,5-она (IV) с т. пл. 89—90°. О превращении пентаэтилфенола на воздухе в гидроперекись (IV) см. [4], там же описана регенерация пентаэтилфенола из гидроперекиси.

ВЫВОДЫ

Дезалкилирование полиалкилциклогексадиенонов с образованием полиалкилфенолов осуществляется при действии сильных оснований при 250—320°.

Новосибирский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирский государственный университет

Поступило
16.IX.1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Мокроусов, П. Адоменас, В. А. Коштюг, Ж. орган. химии 3, 2255 (1967).
2. В. А. Коштюг, П. Адоменас, Ж. орган. химии 5, 718 (1969).
3. А. П. Крысин, В. А. Коштюг, Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. н. № 9, вып. 4, 102 (1971).
4. В. А. Коштюг, А. П. Крысин, Ж. орган. химии 6, 526 (1970).
5. H. Hart, P. M. Collins, A. J. Waring, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1005 (1966).
6. J. Blum, Y. Pickholtz, H. Hart, Synthesis 1972, 195.
7. Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, М.—Л., Госхимтехиздат, 1934, стр. 174.