



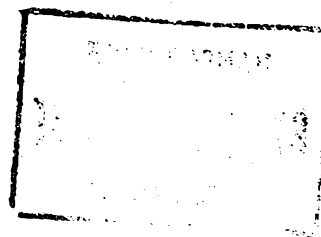
СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1145015 A

4(51) С 07 С 35/14; В 01 J 23/46

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



(21) 3567044/23-04  
(22) 21.03.83  
(46) 15.03.85. Вюл. № 10  
(72) В.Г. Харченко, Н.С. Смирнова,  
Г.И. Рыбина и О.А. Краснова  
(71) Научно-исследовательский инсти-  
тут химии Саратовского ордена Трудового  
Красного Знамени государственного  
университета им. Н.Г. Чернышевско-  
го

(53) 547.593.221.07(088.8)  
(56) 1. Brown H. et al. Фульвомерку-  
рирование-демеркурирование. -  
Organometal. Chem. Synth., 1970,  
1, 7.

2. Grover J. T. et al. Стереоспе-  
цифическое гидроксирование али-  
фатических соединений окислителя-  
ми, содержащими железо. J. Am.  
Chem. Soc., 1974, 96, 5274.

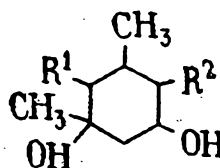
3. James M. et al. Гидрогени-  
зация и гидронолиз. - J. Am.  
Chem. Soc., 1934, 56, 2669  
(прототип).

4. Авторское свидетельство СССР  
№ 150491, кл. С 01 G 55/00, 1962.

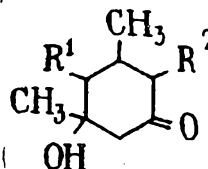
5. Kuonenagel E. 1,5-Дикетоны.  
Ann., 303, 223 (1898).

6. J. L. Finar et al. Структура  
1,5-дикетонов. - J. Chem. Soc.,  
1961, 674.

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЗАМЕ-  
ЩЕННЫХ 1,3-ЦИКЛОГЕКСАНДИОЛОВ общей  
формулы



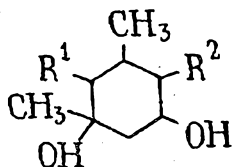
где  $R^1$  -  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{COCH}_3$ ,  
 $R^2$  -  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ,  
отличающийся тем, что  
 $\beta$ -кетолы общей формулы



где  $R^1 = R^2$  -  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{COCH}_3$ ,  
подвергают каталитическому гидриро-  
ванию при 50-120°C и давлении  
5-10 МПа в среде этанола в присут-  
ствии двуокиси рутения.

(19) SU (11) 1145015 A

Изобретение относится к способу получения новых полизамещенных 1,3-циклогександиолов общей формулы



где  $R^1 = \text{COOC}_2\text{H}_5, \text{COCH}_3,$   
 $R^2 = \text{COOC}_2\text{H}_5, \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3.$

1,3-Циклогександиолы находят широкое применение в различных областях химического производства, например в синтезе стабилизаторов синтетического каучука для желатинизации органических жидкостей, являются полупродуктами для получения лекарственных препаратов, душистых веществ, сельскохозяйственных химикатов.

Известен способ получения 1,3-циклогександиолов гидратацией 1,3-циклогександиена или циклогексенола-2, который включает в себя синтез исходных соединений, реакцию оксимеркурирования циклогексенола-2 или циклогександиена-1,3 ацетатом ртути, затем демеркурирование боргидридом натрия в щелочной среде при  $25^\circ\text{C}$ . Суммарный выход диолов почти количественный [1].

Однако 1,3-циклогександиол получают в смеси с другими диолами.

Недостатками способа являются многостадийность, трудность выделения продукта в чистом виде. Кроме того, широкое применение способа ограничено выделением в результате реакции свободной ртути.

Известен способ гидроксильирования циклогексанола с использованием системы Фентона на основе железа. При окислении циклогексанола 30%-ной перекисью водорода в ацетонитриле в присутствии перхлоратов железа и хлорной кислоты при температуре 18 или  $25^\circ\text{C}$  образуется смесь диолов (содержание в смеси 1,3-циклогександиола 70-72%) [2].

Недостатками данного способа являются необходимость получения исходного циклогексанола, использование взрывоопасных реагентов-перекиси водорода, перхлората железа, хлорной кислоты, ядовитого соединения - ацетонитрила, 1,3-циклогек-

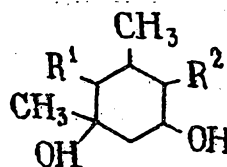
сандиол получен в смеси с 1,2-1,4-диолами.

Известен также способ получения 5,5-диметил-1,3-циклогександиола гидрогенизацией 5,5-диметил-1,3-циклогександиона (димедона) на никеле Ренея при  $125^\circ\text{C}$ . Выход продукта составляет 80% [3].

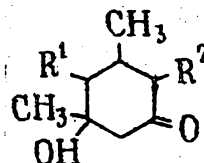
Недостаток известного способа состоит в ограниченности его применения, т.е. использование его только для гидрирования незамещенных кетонов. Применение никеля Ренея в качестве катализатора гидрирования полизамещенных кетонов, содержащих функциональные группы, приводит к сильному гидрогенолизу по связям C-O или C-C. Кроме того, возможен их гидролиз и алкоголиз.

Цель изобретения - получение новых полизамещенных 1,3-циклогександиола.

Поставленная цель достигается способом получения полизамещенных 1,3-циклогександиола общей формулы



где  $R^1 = \text{COOC}_2\text{H}_5, \text{COCH}_3,$   
 $R^2 = \text{COOC}_2\text{H}_5, \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3,$   
 путем каталитического гидрирования  $\beta$ -кетолов общей формулы



где  $R^1 = R^2 = \text{COOC}_2\text{H}_5, \text{COCH}_3,$   
 при  $50-120^\circ\text{C}$ , давлении 5-10 МПа в среде этанола в присутствии двуокиси рутения.

Изобретение обеспечивает получение новых полизамещенных 1,3-циклогександиола общей формулы (I) с высокими выходами (90-95%).

Рутениевый катализатор получают сплавлением металлического рутения с нитратом калия и едким кали в серебряном тигле при  $600-800^\circ\text{C}$ . Полученный рутенат калия нейтрализуют соляной или азотной кислотой, окисляют 30%-ной перекисью водорода до гидроокиси четырехвалентного рутения, которая превращается в

двуокись рутения при высушивании при 100–110°C [4].

Выход целевых продуктов в результате реакции количественный, после очистки кристаллических продуктов перекристаллизацией из этанола, а жидких образцов методами вакуумной перегонки или колоночной хроматографии получены выходы продуктов 90–95%. Таким образом, в предлагаемом материале выходы даны на аналитически чистый продукт.

Исходные  $\beta$ -кетолы формулы II, полученные на основе выпускаемых промышленностью ацетоуксусного эфира, ацетилацетона, ацетальдегида с выходами 80–90% [5], подвергают гидрированию водородом над рутениевым катализатором в среде этанола под давлением 5–10 МПа и 50–120°C. Полизамещенные 1,3-циклогександиолы получены с выходом 90–95%.

**Пример 1.** 3,5-Диметил-4,6-дикарбэтокси-1,3-циклогександиол.

5 г (0,017 моль) 3,5-диметил-4,6-дикарбэтокси-3-оксициклогексанона-1 и 50 мл этанола гидрируют в автоклаве емкостью 250 мл при 50°C, давлении 5 МПа в присутствии рутениевого катализатора в количестве 2–3% в расчете на металл от веса исходного соединения. Продукт гидрирования отфильтровывают от катализатора, отгоняют растворитель, образуется кристаллический продукт. Выход 3,5-диметил-4,6-дикарбэтокси-1,3-циклогександиола 91%, т. пл. 63–64°C (этанол). Структура соединения подтверждалась данными элементного анализа, ИК-спектроскопии, химическим путем.

Найдено, %: С 58,70, Н 8,36.

$C_{14}H_{24}O_6$ .

Вычислено, %: С 58,56, Н 8,50.

ИК-спектр соединения характеризуется полосой поглощения гидроксильных групп в области 3520–3480  $cm^{-1}$ , полосами поглощения карбонильных групп в области 1740–1720  $cm^{-1}$ .

Бензойльное производное  
т. пл. 91–95°C (этанол).

Найдено, %: С 64,72, Н 7,62.

$C_{21}H_{28}O_7$

Вычислено, %: С 64,40, Н 7,14.

**Пример 2.** 3,5-Диметил-4,6-дикарбэтокси-1,3-циклогександиол.

Синтез осуществляют по методике, описанной в примере 1, при 100°C,

начальном давлении водорода 5 МПа. Выход 3,5-диметил-4,6-дикарбэтокси-1,3-циклогександиола 95%, т. пл. 63–64°C (этанол).

**Пример 3.** 3,5-Диметил-4-ацетил-6-(этан-2'-ол)-1,3-циклогександиол.

5 г (0,022 моль) 3,5-диметил-4,6-диацетил-3-оксициклогексанона-1 и 50 мл этанола гидрируют в автоклаве емкостью 250 мл при 100°C, начальном давлении водорода 10 МПа в присутствии рутениевого катализатора. Продукт гидрирования отделяют от катализатора, отгоняют растворитель, образуется маслообразный продукт. После очистки методом колонной хроматографии выделяют кристаллический продукт. Выход 3,5-диметил-4-ацетил-6-(этан-2'-ол)-1,3-циклогександиола 90%, т. пл. 119–120°C (этанол). Структура соединения подтверждалась данными элементного анализа, ИК-спектроскопии.

Найдено, %: С 62,40, Н 9,77.

$C_{12}H_{22}O_4$

Вычислено, %: С 62,60, Н 9,56.

ИК-спектр соединения характеризуется наличием полосы поглощения карбонильной группы 1700  $cm^{-1}$ , что свидетельствует о сохранении ацетильной группы в положении 4, согласно данным работы [6].

**Пример 4.** 3,5-Диметил-4-ацетил-6-(этан-2'-ол)-1,3-циклогександиол.

Синтез осуществляют по методике, описанной в примере 3, при 120°C, начальном давлении водорода 10 МПа. Выход 3,5-диметил-4-ацетил-6-(этан-2'-ол)-1,3-циклогександиола 95%, т. пл. 120°C.

**Пример 5.** Синтез 3,5-диметил-4-ацетил-6-(этан-2'-ол)-1,3-циклогександиола осуществляют по методике, описанной в примере 4, при 80°C, начальном давлении водорода 8 МПа. Выход 3,5-диметил-4-ацетил-6-(этан-2'-ол)-1,3-циклогександиола 94%, т. пл. 121°C.

**Пример 6.** 3,5-Диметил-4,6-дикарбэтокси-1,3-циклогександиол.

5 г (0,022 моль) 3,5-диметил-4,6-дикарбэтокси-3-оксициклогексанона-1 и 50 мл этанола гидрируют в автоклаве емкостью 250 мл при 125°C, давлении 10 МПа в присут-

вини катализатора - никеля Ренея в количестве 10% от веса исходного соединения. Продукт гидрирования отделяют от катализатора, отгоняют растворитель, образуется кристаллический продукт. Выход 3,5-диметил-4,6-дикарбэтокси-1,3-циклогександиола 50%, т. пл. 63-64°C (этанол).

**Пример 7.** 3,5-Диметил-4-ацетил-6-(этан-2'-ол)-1,3-циклогександиол.

5 г (0,022 моль) 3,5-диметил-4,6-диацетил-3-оксициклогексана-1 и 50 мл этанола гидрируют в автоклаве (250 мл) при 125°C, давлении 10 МПа в присутствии катализатора-никеля Ренея в количестве 10% от веса исходного. Продукт гидрирования отделяют от катализатора, отгоняют растворитель, образуется маслообразный продукт. После очистки методом колоночной хроматографии выделяют кристаллический продукт, выход 40%, т. пл. 120°C (этанол).

**Пример 8.** Двуокись рутения. 1 вес.ч. порошкообразного металлического рутения тщательно смешивают с 2,5 ч. тонкоизмельченного нитрата калия. Смесь добавляют небольшими порциями в расплав 8 вес.ч. едкого кали. Сплавление ведут в серебряном тигле при 600°C в течение 2-3 ч. В конце сплавления температуру поднимают до 800°C. Полученный рутенат  $K_2RuO_4$  после охлаждения растворяют в небольшом количестве воды (400 мл) и нейтрализуют соляной или азотной кислотой по индикатору (рН 6,5).

При нейтрализации из раствора выпадает улопьевидный осадок гидрокси трихвалентного рутения. Затем к осадку добавляют по каплям 1-

5 2 вес.ч. 30%-ной перекиси водорода. Образовавшийся осадок гидроокиси четырехвалентного рутения отфильтровывают, промывают несколько раз теплой водой и сушат в сушильном шкафу при 100-110°C в течение 2-3 ч. Сухую двуокись рутения мелко измельчают и хранят в закрытом бьюксе.

Состав катализатора ( $RuO_2$ ) - 75,94% рутения и 24,06% кислорода.

15 Предлагаемый способ позволяет получать полизамещенные 1,3-циклогександиолы с выходом 90-95%. Значительно упрощает процесс за счет использования в качестве исходных соединений доступных  $\beta$ -кетолов, получаемых на основе выпускаемых промышленностью ацетоуксусного эфира, ацетилацетона, ацетальдегида. Процесс осуществляется в две стадии

20 (синтез  $\beta$ -кетолов и их каталитическое гидрирование), исключается применение взрывоопасных и ядовитых соединений. Процесс прост по оформлению. 1,3-Циклогександиолы получены в индивидуальном виде с достаточной

25 степенью чистоты.

30 Кроме того, значительно расширяется ассортимент 1,3-циклогександиолов, получены новые полизамещенные диолы, содержащие функциональные группы, получить которые иными способами не представляется возможным. Предлагаемый способ открывает широкие возможности для синтеза рядов

35 подобных 1,3-циклогександиолов при соответствующей комбинации исходных альдегидов и кетонов.

40

Составитель Л. Епишина

Редактор Н. Кистулинец

Техред О. Неце

Корректор М. Розман

Заказ 1092/20

Тираж 384

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4