УДК 547.595.3

В. С. Безбородов¹, В. И. Лапаник², С. Г. Михалёнок¹, Н. М. Кузьменок¹, А. С. Орёл¹

СИНТЕЗ И МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА АРИЛОВЫХ ЭФИРОВ *ТРАНС*-4-АЛКИЛ-2-МЕТИЛ(2,6-ДИМЕТИЛ)ЦИКЛОГЕКСАНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

¹Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, д. 13а, 220006 Минск, Беларусь. E-mail: v_bezborodov@yahoo.com ²Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ, ул. Курчатова, д. 7, 220045 Минск, Беларусь

Статья посвящена синтезу и исследованиям физико-химических свойств ариловых эфиров транс-4алкил-2-метил(2,6-диметил)циклогексанкарбоновых кислот. Показано, что мезоморфные эфиры транс-4алкил-2-метил(2,6-диметил)циклогексанкарбоновых кислот обладают рядом преимуществ по сравнению с аналогичными эфирами транс-4-алкилциклогексанкарбоновых кислот и позволяют получать ЖКкомпозиции, характеризующиеся более низкими значениями порогового напряжения и напряжения насыщения, малыми временами включения и выключения.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, анизотропные соединения, свойства жидкокристаллических соединений.

DOI: 10.18083/LCAppl.2016.2.30

V. S. Bezborodov¹, V. I. Lapanik², S. G. Mikhalyonok¹, N. M. Kuz'menok¹, A. S. Arol¹

SYNTHESIS AND MESOMORPHIC PROPERTIES OF ARYL ESTERS OF *TRANS*-4-ALKYL-2-METHYL(2,6-DIMETHYL)CYCLOHEXANECARBOXYLIC ACIDS

¹Belarusian State Technological University,

13a Sverdlova St., Minsk, 220006, Belarus. E-mail: v_bezborodov@yahoo.com ² A. N. Sevchenko Institute of Applied Physics Problems of Belarusian State University,

7 Kurchatova St., Minsk, 220045, Belarus

This paper is dedicated to the synthesis and the investigations of physical-chemical properties of trans-4alkyl-2-methyl(2,6-dimethyl)cyclohexanecarboxylic acids. It is shown that the mesomorphic esters of trans-4alkyl-2-methyl(2,6-dimethyl)cyclohexanecarboxylic acids have a number of advantages in comparison with the analogous esters of trans-4-alkylcyclohexanecarboxylic acids and allow to obtain LC compositions with a lower values of threshold and saturated voltages, fast switch-on and switch-off times.

Key words: liquid crystals, anisotropic compounds, properties of liquid-crystalline compounds.

[©] Безбородов В. С., Лапаник В. И., Михалёнок С. Г., Кузьменок Н. М., Орёл А. С., 2016

Введение

Электрооптические устройства отображения информации на жидких кристаллах благодаря низкому потреблению энергии и портативности находят все более широкое применение в различных областях науки, техники и повседневной жизни человека. В связи с этим синтез новых мезоморфных соединений, создание на их основе ЖК-материалов с улучшенными эксплуатационными параметрами, исследование закономерностей изменения мезоморфных свойств соединений от их структуры являются актуальными и представляют несомненный научный и практический интерес.

Учитывая, что жидкокристаллические аритранс-4-алкилциклогексанкарболовые эфиры характеризуются широким новых кислот температурным интервалом существования, малыми значениями температуры образования и вязкости нематической фазы [1, 2], что введение боковых заместителей в молекулы жидкокристаллических соединений может сопровождаться снижением температуры образования мезофазы [3], представляло интерес синтезировать аналогичные эфиры, содержащие боковые заместители в циклогексановом фрагменте, изучить мезоморфные свойства и перспективность их использования в электрооптических устройствах отображения информации.

С этой целью нами были синтезированы ариловые эфиры *транс*-4-алкил-*цис*-2-метилциклогексан-1-г-карбоновых (**I а-л**), *транс*-4-алкил-*цис*, *цис*-2,6-диметилциклогексан-1-г-карбоновых (**II**), *транс*-4-алкил(4-метоксифенил)-*транс*-2-метилциклогексан-1-г-карбоновых (**III а-в**, **IV**) кислот (рис. 1) и исследованы их мезоморфные свойства, электрооптические и динамические параметры нематических композиций, содержащих эти соединения.





Эксперимент

Контроль ходом реакции за и 38 индивидуальностью полученных соединений ТСХ на пластинках осуществлялся методом «Kieselgel 60 F_{254} » (Merck), элюент: гексанэтилацетат. Чистоту и структуру исследованных жидкокристаллических соединений подтверждали данными элементного анализа, хромато-массспектрометрией (хромато-масс-спектрометр – НР 5972 MSD). ИК-спектры полученных соединений в растворе CCl₄ записывали на спектрофотометре «Specord IR-75». Спектры ЯМР ¹Н растворов веществ в CDCl₃ записывали на спектрометре «Bruker AVANCE» (400 МГц), внутренний стандарт - гексаметиллисилоксан.

Температуры фазовых переходов определяли с помощью нагревательного столика, соединенного с поляризационным микроскопом, теплоты фазовых переходов измеряли на дифференциальных сканирующих калориметрах «Perkin-Elmer DSC-2» и «Setaram DSC-92». Измерения электрооптических параметров смесей проводили на автоматизированной установке при температуре 20 °C в твистовых ячейках с соответствующей толщиной зазора для каждой смеси. На ЖК-ячейку подавали симметричный сигнал прямоугольной формы. уровень которого устанавливался в пределах 0–10 B и частотой 1 кГц. Пропускание ячейки измеряли с помощью микроденситометра МД-100.

Этиловый эфир 4-этокси-2-метил-1,3-циклогексадиен-1-карбоновой кислоты (XX)

Кетон Хагеманна (**XIV б**) [5] (0,45 моля) добавляли к смеси 1,1 моля ортомуравьиного эфира, 3 мл борфтористоводородной кислоты и 15 мл этилового спирта. Реакционную смесь перемешивали 3 ч, обрабатывали углекислым калием, фильтровали. Остаток, полученный после отгонки растворителя, перегоняли. Выход 90 %, т.кип. 173 °C (35 мм рт. ст.), n_D²⁰ 1,5148.

Этиловый эфир 4,4-диэтокси-2-метил-1-циклогексен-1-карбоновой кислоты (XIX)

Реакционную смесь, полученную добавлением 15 мл этилового спирта к 0,45 моля кетона Хагеманна (**XIV б**), 1,1 моля ортомуравьиного эфира и 3 мл борфтористоводородной кислоты, перемешивали 4 ч, обрабатывали поташом, фильтровали. Остаток, полученный после отгонки растворителя, перегоняли. Выход 85 %, т.кип. 182 °C (30 мм рт. ст.), n_D²⁰ 1,4816. Этиловый эфир 4,4-этилендиокси-2-метил-1-циклогексен-1-карбоновой кислоты (XVI)

Смесь 0,25 моля этилового эфира 4-этокси-2метил-1,3-циклогексадиен-1-карбоновой кислоты, 0,35 моля этиленгликоля, каталитического количества *п*-толуолсульфокислоты в 80 мл толуола кипятили 5 ч с медленной отгонкой этилового спирта, охлаждали, промывали водой, сушили безводным сульфатом натрия. Остаток, полученный после отгонки растворителя, перегоняли. Выход 79 %, т.кип. 175 °C (25 мм рт. ст.), n_D^{20} 1,4821. Найдено, %: С 63,52; Н 8,07. С₁₂H₁₈O₄. Вычислено, %: С 63,72; Н 7,96.

Этиловый эфир 4,4-этилендиокси-цис-2-метилциклогексан-1-карбоновой кислоты (XVII)

Эфир (XVI) (0,2 моля) гидрировали в 100 мл изопропилового спирта в присутствии 1 г 10 % палладия на угле до прекращения поглощения водорода. Катализатор отделяли, спирт отгоняли, остаток перегоняли. Выход 92 %, т.кип. 171°С (25 мм рт. ст.), n_D^{20} 1,4643. Найдено, %: С 63,31; H 8,55. $C_{12}H_{20}O_4$. Вычислено, %: С 3,16; H 8.77.

Этиловый эфир цис-2-метил-4-циклогексанон-1карбоновой кислоты (XIII б)

Эфир (XVII) (0,2 моля) в смеси 50 мл этилового спирта, 10 мл воды и 5 мл концентрированной соляной кислоты перемешивали 2 ч, разбавляли водой, экстрагировали диэтиловым эфиром. Эфирный раствор промывали водой, сушили безводным сульфатом натрия. Остаток, полученный после отгонки растворителя, перегоняли. Выход 90 %, т.кип. 150 °C (30 мм рт. ст.), n_D^{20} 1,4609. Найдено, %: С 65,48; Н 8,43. С₁₀H₁₆O₃. Вычислено, %: С 65,57; Н 8,20.

Этот продукт получен также с выходом 85 % гидрированием кетона Хагеманна (XIV б) в присутствии 10 % палладия на угле.

Этиловый эфир цис, цис-2,6-диметил-4-циклогексанон-1-карбоновой кислоты (XIII а)

Кетон (XIV а) (0,2 моля) гидрировали в 100 мл изопропилового спирта в присутствии 1 г 10 % палладия на угле до прекращения поглощения водорода. Катализатор отделяли, спирт отгоняли, остаток перегоняли. Выход 92 %, т.кип. 135 °C (20 мм рт. ст.), n_D²⁰ 1,4539.

цис-, транс-4-Пропил-цис-2-метилциклогексан-1-гкарбоновые кислоты (V б, VI б)

Смесь (0,1 моль) непредельных кислот (VII б, VIII б), полученных из этилового эфира *цис*-2-

метил-4-циклогексанон-1-карбоновой кислоты (**XIII б**) гидрировали в 50 мл изопропилового спирта в присутствии 1 г 10 % палладия на угле до прекращения поглощения водорода. Катализатор отделяли, спирт отгоняли, остаток растворяли в гексане, охлаждали до -50 °C. Выделившиеся кристаллы *цис*-изомера (**VI б**) отфильтровывали и перекристаллизовывали еще раз из гексана. Выход 20 %, т.пл. 66 °C. Найдено, %: С 71,92; Н 11,04. С₁₄H₂₀O₂. Вычислено, %: С 71,14; Н 10,87. Хроматографированием остатка на силикагеле (элюент – диэтиловый эфир: гексан – 1:16) выделяяли *транс*-изомер (**V б**). Выход 9 %, n_D²⁰ 1,4593.

Аналогично были получены другие *цис-, транс-*4-алкил-*цис-*2-метилциклогексан-1-г-карбоновые кислоты (**V б-г**, **VI б-г**).

цис-4-(4-Метоксифенил)-цис-2-метилциклогексан-1-r-карбоновая кислота (XXV)

К 0,1 моля этилового эфира иис-2-метил-4циклогексанонкарбоновой кислоты в 250 мл безводного диэтилового эфира добавляли при перемешивании 0,12 моля 4-метоксифенилмагнийбромида в 150 мл диэтилового эфира. После полного прибавления реактива Гриньяра реакционную смесь перемешивали 0,5 ч, разлагали разбавленной соляной кислотой. Органический слой промывали водой, отгоняли диэтиловый эфир. Остаток кипятили в 100 мл изопропилового спирта в присутствии 0,2 моля едкого кали в течение 4 ч, разбавляли водой, экстрагировали эфиром. Водный слой подкисляли соляной кислотой. Выделившуюся смесь кислот экстрагировали эфиром, промывали водой и сушили безводным сульфатом натрия. Остаток, полученный после отгонки растворителя, гидрировали в 50 мл изопропилового спирта в присутствии 1 г 10 % палладия на угле. Катализатор отделяли, растворитель отгоняли, остаток кристаллизовали из гексана. Выход в расчете на исходный эфир 28 %, т.пл. 96 °С. Найдено, %: С 72,80; Н 8,15. С₁₅Н₂₀О₃. Вычислено, %: С 72,58; Н 8,06.

транс-4-(4-Метоксифенил)-транс-2-метилциклогексан-1-г-карбоновая кислота (XXVII)

цис-Кислоту (**XXV**) (0,01 моля) кипятили с 25 мл хлористого тионила 8 ч. Избыток хлористого тионила отгоняли, остаток растворяли в 10 мл диоксана, выливали в водный раствор щелочи, фильтровали. Фильтрат подкисляли концентрированной соляной кислотой.

Выделившееся маслообразное вещество экстрагировали диэтиловым эфиром, промывали водой, сушили безводным сульфатом натрия. Остаток, полученный после отгонки растворителя, кристаллизовали из гексана. Выход 64 %, т.пл. 97 °С. Найдено, %: С 72,74; Н 8,23. С₁₅H₂₀O₃. Вычислено, %: С 72,58; Н 8,06.

Изомеризацию *цис*-кислот (VI б-г) проводили аналогично. Полученные хлорангидриды *транс*кислот без дополнительной очистки исполь-зовали для синтеза мезоморфных соединений (III а-в).

Результаты и их обсуждение

транс-4-Алкил-*цис*-2-метилциклогексан-1-гкарбоновые (**V а**-г), *транс*-4-алкил-*цис*,*цис*-2,6диметил-циклогексан-1-г-карбоновые (**V** д, Y = CH₃) синтезировали каталитическим гидрированием на 10 % Pd/C 4-алкил-*цис*-2-метил-3-(4)циклогексенкарбоновых (**VII а-г**, **VIII а-г**), 4алкил-*цис*,*цис*-2,6-диметил-3-циклогексенкарбоновых кислот (**VII** д, Y = CH₃), полученных взаимодействием алкилмагнийбромидов с этиловыми эфирами 4-циклогексанонкарбоновой кислоты (**XIII а,6**), добавлением хлористого ацетила к реакционной смеси и затем щелочным гидролизом продуктов пиролиза (IX а-д, X а-д) эфиров 4-алкил-4-ацетилоксициклогексанкарбоновых кислот (XI а-д) (рис. 2).

транс-Кислоты отделяли от одновременно образующихся с ними соответствующих *цис*изомеров (**VI а-д**) кристаллизацией из гексана.

Следует отметить, что гидрирование непредельных кислот (VII а-г, VIII а-г) в этиловом спирте в присутствии 10 % хлористого палладия на результате приводит в одновременного угле восстановления двойной связи и этерификации, протекающей под действием выделяющегося хлористого водорода, к образованию этиловых эфиров насыщенных кислот.

Этиловые эфиры *цис-2-метил-4-циклогек*санонкарбоновой и *цис,цис-2,6-диметил-4-цикло*гексанонкарбоновой кислот (**XIII а,б**) синтезировали каталитическим гидрированием на палладии на угле этиловых эфиров 2-метил-2циклогексен-4-онкарбоновой (**XVI б**) и *цис-2,6*диметил-2-циклогексен-4-онкарбоновой кислот (**XVI а**), полученных взаимодействием ацетоуксусного эфира с параформом или уксусным альдегидом в присутствии пиперидина (рис. 3) [4, 5].



Рис. 2. Синтез *транс*-4-алкил-*цис*-2-метилциклогексан-1-*r*-карбоновых (**V a**- Γ), *транс*-4-алкил-*цис*,*цис*-2,6-диметил-циклогексан-1-*r*-карбоновых (**V a**, Y = CH₃) кислот $n, m = 3-6; Y = CH_3(\mathbf{a}), H(\mathbf{6-}\Gamma)$

Следует отметить, что взаимодействие этилиденацетона с ацетоуксусным эфиром в присутствии хлористого цинка не может быть использовано для синтеза этилового эфира *цис*-2,6диметил-2-циклогексен-4-онкарбоновой кислоты (**XVI a**) из-за образования одновременно с этим эфиром в равном количестве соответствующего *транс*-изомера (**XV**).



Для подтверждения конфигурации и *цис*расположения заместителей эфиров (**XIII а,б**) кетон (**XIII б**) дополнительно получали каталитическим гидрированием этилового эфира 4,4-этилендиокси-2-метил-1-циклогексенкарбоновой кислоты (**XVI**) [6] и затем обработкой продукта гидрирования (**XVII**) разбавленной соляной кислотой (рис. 4).

Следует отметить, что при восстановлении кетона (XIV $\mathbf{6}$) литием в жидком аммиаке образуется смесь изомеров (XIII $\mathbf{6}$, XVIII).

Этиленкеталь (XVI) синтезировали взаимодействием этиленгликоля со смесью этиловых эфиров 4,4-диэтокси-2-метил-1-циклогексенкарбоновой (XIX), 4-этокси-2-метил-1,3-циклогексадиенкарбоновой (XX) кислот, полученных взаимодействием кетона (XIV б) с ортомуравьиным эфиром в присутствии борфтористоводородной кислоты (рис. 5).



Рис. 4. Синтез этилового эфира цис-2-метил-4циклогексанонкарбоновой кислоты (XIII б)



Рис. 5. Синтез этилового эфира 4,4-этилендиокси-2-метил-1-циклогексенкарбоновой кислоты (XVI)

Каталитическим гидрированием смеси этиловых эфиров 4-(4-метоксифенил)-иис-2-метил-3-циклогексенкарбоновой и 4-(4-метоксифенил)цис-2-метил-4-циклогексенкарбоновой кислот (XXII, образующихся XXIII), в равном соотношении при дегидратации продукта (XXI) взаимодействия 4-метоксифенилмагнийбромида с иис-2-метил-4-циклогексаэтиловым эфиром

нонкарбоновой кислоты (XIII б), затем щелочным гидролизом насыщенного эфира (XXIV) получали *цис*-4-(4-метоксифенил)-*цис*-2-метилциклогексан-1-*r*-карбоновую кислоту (XXV), конфигурация которой дополнительно, так же как и других *цис*-кислот (VI а-д), была подтверждена отсутствием мезоморфных свойств у соответствующих ариловых эфиров (рис. 6).



Рис. 6. Синтез цис-4-(4-метоксифенил)-цис-2-метилциклогексан-1-г-карбоновой кислоты (ХХV)

Изомеризацией *цис*-кислот (VI а-д, XXV) в кипящем хлористом тиониле получали хлорангидриды и затем *транс*-кислоты (XXVI а-г, XXVII) (рис. 7).



Рис. 7. Изомеризация цис-4-алкил(4-метоксифенил)цис-2-метилциклогексан-1-*r*-карбоновых кислот (VI а-г, XXV)

Строение полученных соединений подтверждено данными ЯМР ¹Н спектров. В спектре ПМР (б, м.д.) эфира (XIV а) дублет в области 0,95 (J = 7 Гц) принадлежит сигналам протонов метильного радикала, расположенного у 6-го атома углерода циклогексенового кольца. Аналогичному фрагменту *транс*-изомера (XV) соответствует в спектре ПМР дублет при 0,93 (J = 4,5 Гц). Сигналы протонов метильных радикалов насыщенных эфиров (XIII а,б) наблюдаются спектрах ПМР в области 0,86 (J = 7 Гц) и 0,93 (J = 7 Гц) соответственно. В спектре ПМР этилового

4-этокси-2-метил-1,3-циклогексадиен-1эфира карбоновой кислоты (ХХ) наряду с синглетным сигналом олефинового протона в области 4,77 присутствуют два квартета сигналов метиленовых протонов этоксильных радикалов в области 3,70; 4,00 (J = 7 Гц). Квартетные сигналы метиленовых протонов этоксильных радикалов эфира (XIX) наблюдаются при 3,37; 4,77; 4,54 (J = 7 Гц). Синглеты в области 3,80 и 3,76 в спектрах ПМР эфиров (XVI, XVII) соответствуют сигналам протонов диоксолановых фрагментов. Мультиплетные сигналы олефиновых протонов кислот (VII а-д, VIII а-д), их эфиров проявляются в спектрах ПМР в области 5,12. Метильным радикалам *транс*-кислот (V а-д) соответствуют дублетные сигналы в области 0,85 (J = 7 Гц). Дублетный сигнал атомов водорода метильного радикала *транс*-4-(4-метоксифенил)-*транс*-2-метилциклогексан-1-*r*-карбоновой кислоты (XXV) наблюдаются в области 0,90 и характеризуются меньшей константой спин-спинового взаимодействия (J = 5 Гц), подтверждающей экваториальное положение данного фрагмента в кольце.

Жидкокристаллические эфиры (**I а-л**, **II**, **III ав**, **IV**) (табл. 1, 2) получали взаимодействием хлорангидридов соответствующих кислот с 4замещенными фенолами в присутствии пиридина. Таблица 1. Ариловые эфиры *транс-*4-алкил-2-метил(2,6-диметил)циклогексанкарбоновых кислот (I а-л, II)

$H_{2n+1}C_n$ COO Y														
CH ₃														
Ν	n	Х	Y	Тем	Температуры фазовых переход									
				Кр		Ηф		Иф						
Ia	3	Н	OC_6H_{13}	•		_	44	٠						
Iб	3	Н	C_6H_5	•	(28)	•	65	•						
Ιв	4	Н	OC_6H_{13}	•	(21)	•	41	•						
Iг	4	Н	C_6H_5	•	64	•	78	•						
Iд	5	Н	OC ₄ H ₉	•		_	43	•						
I e	6	Н	OC ₄ H ₉	•	(29)	•	54	•						
Iж	6	Н	OC_6H_{13}	•	(33)	•	38,5	•						
Ιз	3	Н	C ₆ H ₄ CN	•	69	•	184	•						
Ιи	4	Н	C ₆ H ₄ CN	•	88	•	187	•						
Ιк	5	Н	C ₆ H ₄ CN	•	73	•	183	•						
Iл	6	Н	C ₆ H ₄ CN	•	69	•	191	•						
П	5	CH ₃	C ₆ H ₄ CN	•	93	•	147	٠						

Таблица 2. Ариловые эфиры *транс-*4-алкил-2-метил(2,6-диметил)циклогексанкарбоновых кислот (III а-в, IV)

D

 $\overline{\mathbf{v}}$

CH ₃													
N	R	Y	Температуры фазовых переходов, °С*										
			Кр		Ηф		Иф						
III a	C_3H_7	C_6H_5	•	(81)	•	83	•						
III б	C_3H_7	C ₆ H ₄ CN	•	79	•	187	٠						
III b	C_5H_{11}	C ₆ H ₄ CN	•	77	•	196	٠						
IV	CH ₃ OC ₆ H ₄	CN	•	147	•	168	•						

*точка указывает на наличие фазового состояния, тире – на отсутствие; в скобках приведена температура образования ЖК-фазы при охлаждении соединения из изотропной фазы.

Эфиры (I а-л, II, III а-в, IV) по сравнению аналогичными производными с транс-4алкилциклогексанкарбоновых кислот, как правило, характеризуются более низкой температурой образования нематической фазы и более узким температурным интервалом ее существования. При этом температура образования нематической фазы эфиров, содержащих метильный радикал в аксильном положении циклогексанового кольца (I а-л), ниже (~ на 10 °С), чем у эфиров с эквато-

риальным положением данного фрагмента (III а-в) (табл. 1, 2). С введением второго метильного радикала у эфиров (табл. 2, рис. 8) происходит дальнейшее сокращение температурного интервала существования жидкокристаллической фазы, приводящее в ряде случаев к исчезновению ЖКсвойств. При этом, как правило, температура образования мезофазы этих соединений выше, чем У аналогичных соединений, не содержащих метильных радикалов в циклических фрагментах.



Рис. 8. 4-Цианодифениловые эфиры 4-пентил-3-циклогексенкарбоновых кислот

Исследования электрооптических параметров ЖК-смесей, состоящих из 70 % 4-пентил-4'-цианодифенила и 30 % одного из эфиров (**I а-л**) или аналогичного эфира *транс*-4-алкилциклогексанкарбоновых кислот показали, что эти соединения являются эффективными компонентами ЖК-смесей и позволяют получать композиции с более низкими (на 0,3-0,6 В) значениями порогового напряжения и напряжения насыщения, чем незамещенные аналоги [7].

Выводы

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что мезоморфные эфиры транс-4-алкил-2-метил(2,6-диметил)циклогексанкарбоновых кислот обладают рядом преимуществ по сравнению с аналогичными эфирами транс-4алкилциклогексанкарбоновых кислот, позволяют получать ЖК-композиции с более низкими значениями порогового напряжения и напряжения насыщения, малыми временами включения и выключения. Данные соединения в сочетании с другими мезоморфными соединениями могут быть использованы в качестве компонент нематических композиций, предназначенных для создания разнообразных электрооптических устройств отображения информации.

Список литературы / References

 Gray G.W., Kelly S.M. Liquid crystals for twisted nematic display devices. J. Mater. Chem. 1999, 9 (11), 2037–2050.

- 2. Geelhaar T. Liqud crystals for display applications. *Liq. Cryst.* 1998, **24** (1), 91–98.
- Bezborodov V.S., Lapanik V.I., Adomenas P.V., Sirutkaitis R. Synthesis and mesomorphic properties of some 3-substituted-4-cyanophenyl esters, 4-cyano-3substituted-4-biphenyl esters of 4-(trans-4-alkylcyclohexyl)benzoic, 4-alkyl-3-substituted biphenyl-4carboxylic, trans-4-alkylcyclohexanecarboxylic and 4alkylbenzoic acids and electrooptic parameters of liquidcrystalline compositions containing these compounds. *Liq. Cryst.* 1992, **11** (3), 373–384.
- White J.D., Sung W.L. Alkylation of Hagemann's ester. J. Org. Chem. 1974, 39 (16), 2323–2328.
- 5. McAndrew B.A. Ethyl 2-methyl-4-oxocyclohex-2enecarboxylate (Hagemann's ester) as a precursor to alkyl substituted 3-methylcyclohexenones. *J. Chem. Soc. Perkin Trans I.* 1979, 7, 1837–1846.
- 6. Baker M.V., Ghitges C., Haynes R.K. The preparation and reaction of dienol ether and dienol derivatives of Hagemann's ester and its t-butyl analogue. *Tetrahedron Lett.* 1984, **25** (15), 1625–1628.
- Bezborodov V.S., Lapanik V.I. Synthesis and mesomorphic properties of some derivatives of 2methylcyclohex-2-ene-4-one-1-carboxylic and cis-2,6dimethylcyclohex-2-ene-4-one-1-carboxylic acids. *Liq. Cryst.* 1992, **11** (3), 385–399.

Поступила в редакцию 2.06.2015 г. Received 2 June, 2015