

2个含咕吨结构双酚化合物的合成

付桂云 易飞 盛寿日* 曹伟 刘晓玲

(江西师范大学化学化工学院 南昌 330022)

摘要 以咕吨酮为原料,经二氯亚砷氯化得到9,9-二氯咕吨中间体,无需分离纯化,将其分别与邻甲酚和2,6-二甲基苯酚进行取代反应,制得2个含咕吨结构的双酚化合物9,9-二(4-羟基-3-甲基苯基)咕吨和9,9-二(4-羟基-3,5-二甲基苯基)咕吨,产率分别为81.0%和80.5%。用FTIR、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR和元素分析对其组成和结构进行了表征。该法具有操作简单、反应条件温和及收率高等优点。

关键词 咕吨酮,二氯咕吨,甲基苯酚,二(羟基甲基苯基)咕吨,二(羟基二甲基苯基)咕吨,合成

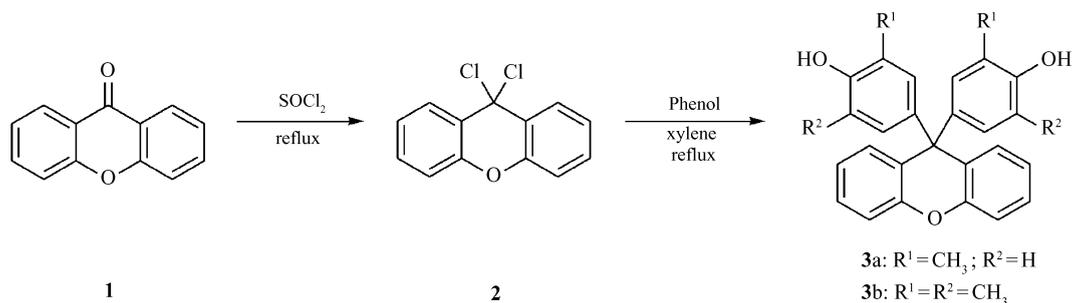
中图分类号:O625.5

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2011)08-0974-03

DOI:10.3724/SP.J.1095.2011.00549

以2,2-二(4-羟基苯基)丙烷(双酚A)与碳酸二苯酯或光气缩聚而成的聚碳酸酯具有优异的透光性、机械性、可挠性和高绝缘性,已广泛应用于光盘、工程塑料、仪器仪表和改性环氧树脂等领域^[1]。近年来的研究表明,以1,1-二(4-羟基苯基)-4-叔丁基环己烷、2,2-二(4-羟基苯基)金刚烷等^[2]含环状结构的双酚为单体聚合合成的聚碳酸酯除了具有上述性质外,还赋予该类“Cardo”型聚合物更好的溶解性、耐热性和加工性能^[3]。因此,合成含Cardo结构的双酚类化合物对制备新型聚碳酸酯具有决定意义。这类双酚化合物一般以酚和环酮为原料,在酸催化下,将得到的粗产物用卤代烷和芳烃重结晶而制得,收率为70%~80%^[4,6]。该法的主要缺点是后处理需用大量卤代烷和芳烃。最近,张毅等^[7]报道了用干燥氯化氢/2-巯基乙醇体系催化环戊酮或环己酮与苯酚、甲基酚缩合制备相应环烷基双酚类化合物的方法,收率高达95%,但通入干燥氯化氢的时间长(5 h),且苯酚大大过量。文献^[8]报道了3-巯基丙酸催化9,9-二氯咕吨与过量的苯酚反应制备9,9-二(4-羟基苯基)咕吨的方法,但产率很低(14%)。本文在综合文献的基础上,不加酸催化剂,以咕吨酮和二氯亚砷反应制得中间体9,9-二氯咕吨,无需进一步分离和纯化,继而将中间体和甲基取代苯酚作用,经两步反应制备了2个含咕吨结构的新双酚化合物3a和3b(Scheme 1),该法目前尚未见文献报道。



Scheme 1 The synthetic route to xthanene-containing biphenols

邻甲酚、2,6-二甲基苯酚、咕吨酮(1)、二氯亚砷等试剂均为分析纯或化学纯,二甲苯使用前经无水处理。

XT4A型显微熔点测定仪(北京科仪电光仪器公司),温度未经校正;Vario EL III型元素分析仪(德国);Perkin-Elmer SP One FT-IR光谱仪(美国),KBr压片;Bruker AVANCE-400MHz型核磁共振仪(德国),DMSO- d_6 为溶剂,TMS为内标。

9,9-二(4-羟基-3-甲基苯基)咕吨(**3a**)的制备:在50 mL的三颈烧瓶中,加入3.92 g(20 mmol)咕吨酮(**1**)和30 mL $SOCl_2$,加热回流反应约12 h,过量 $SOCl_2$ 蒸馏回收,获得粗中间体9,9-二氯咕吨用少量石油醚洗涤后,溶于100 mL干燥的二甲苯中。加入5.2 g(50 mmol)邻甲酚,加热回流8 h。减压蒸出二甲苯及过量的苯酚,剩余物用甲苯重结晶,得紫红色的针状晶体(**3a**) 6.4 g,产率81%,熔点207~209 $^{\circ}C$; 1H NMR(DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 9.36(s, 2H), 7.26(d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.15(t, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.08(t, $J=7.6$ Hz, 2H), 6.94(d, $J=7.6$ Hz, 2H), 6.72(d, $J=8.4$ Hz, 2H), 6.62(s, 2H), 6.52(d, $J=8.4$ Hz, 2H), 2.00(s, 6H); ^{13}C NMR(DMSO- d_6 , 100 MHz), δ : 153.79, 151.49, 136.10, 130.71, 129.95, 128.84, 128.13, 127.86, 127.67, 123.01, 122.93, 115.87, 52.31, 16.31; FTIR(KBr), σ/cm^{-1} : 3450, 2924, 1612, 1597, 1507, 1444, 1244, 1118, 889, 759, 748; 元素分析($C_{27}H_{22}O_3$)实测值(计算值)/%: C 82.12(82.21), H 5.73(5.62)。

9,9-二(4-羟基-3,5-二甲基苯基)咕吨(**3b**):合成方法同化合物**3a**,紫红色针状晶体,产率80.5%,熔点228~230 $^{\circ}C$; 1H NMR(DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 8.19(s, 2H), 7.26(t, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.12(d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.07(t, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.90(d, $J=7.8$ Hz, 2H), 6.41(s, 4H), 2.02(s, 12H); ^{13}C NMR(DMSO- d_6 , 100 MHz), δ : 151.50, 151.37, 136.35, 130.60, 130.02, 129.36, 127.66, 123.18, 122.93, 115.81, 52.22, 16.94; FTIR(KBr), σ/cm^{-1} : 3352, 2925, 1599, 1485, 1475, 1241, 1214, 1145, 884, 762, 750; 元素分析($C_{29}H_{26}O_3$)实测值(计算值)/%: C 82.44(82.21), H 6.31(6.20)。

首先探索了化合物**3a**的制备方法。通常,用硫酸、三氟甲磺酸等催化环酮和过量的酚反应可制得双酚单体。但在实验中,分别用浓硫酸、甲基磺酸、三氟甲磺酸以及用3-巯基丙酸为共催化剂,咕吨酮和过量的邻甲酚(二者摩尔比为1:3~1:5)反应却无法获得化合物**3a**,或者其产率不高(54.8%~65.5%),这可能与咕吨酮羰基的位阻有关。此外,咕吨在酸存在下可能发生开环副反应。而文献^[8]报道的3-巯基丙酸催化9,9-二氯咕吨与过量的苯酚反应制备9,9-二(4-羟基苯基)咕吨的方法,产率也低(14%)。在实验中,参考文献^[8]方法,将由咕吨酮和二氯亚砷反应得到的9,9-二氯咕吨与过量邻甲酚在3-巯基丙酸催化下,制备化合物**3a**的产率只有约30%。因中间体9,9-二氯咕吨极易吸水,将其分离提纯易被水解破坏,而导致目标化合物产率低。鉴于此,将二氯亚砷与咕吨酮反应生成的9,9-二氯咕吨,只蒸出溶剂不经分离再在无水二甲苯中与邻甲酚回流反应,以高产率(81%)制得了化合物**3a**。

另外,在文献报道的方法中,环酮与酚的摩尔比一般为1:4,但本法中咕吨酮和邻甲酚的摩尔比为1:3时即可获得满意的结果,避免了过多酚可能存在的副反应或分离纯化的困难。在化合物**3a**的FTIR谱中,3450 cm^{-1} 处有较强的OH吸收峰,1612和1597 cm^{-1} 处出现较强的苯环吸收峰,1244 cm^{-1} 处出现芳醚的特征吸收峰。此外,NMR测试结果也进一步证实了化合物**3a**的化学结构。

在此基础上,以2,6-二甲基苯酚代替邻甲基酚,同法制得9,9-二(4-羟基-3,5-二甲基苯基)咕吨(**3b**),其产率为80.5%,说明苯环羟基邻位上2个甲基的引入对反应未产生明显的影响。

参 考 文 献

- [1] CHEN Yan, TANG Xiaodou. Progress of Research on New Methods to Synthesize Polycarbonates[J]. *Chinese J Mater Rev*, 1997, **11**(1): 57-61 (in Chinese).
陈燕,唐小斗. 聚碳酸酯合成新方法的研究进展[J]. 材料导报, 1997, **11**(1): 57-61.
- [2] Liaw D J, Liaw B Y, Hsu J J, et al. Synthesis and Characterization of New Soluble Polyesters Derived from Various Cardio Bisphenols by Solution Polycondensation[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, **38**: 4451-4456.
- [3] Korshak V V, Vinogradova S V, Vygodski Y S. Cardio Polymers[J]. *J Macromol Sci Rev Macromol Chem*, 1974, **11**: 45-142.
- [4] Krefeld D F, Mettmann U W, Krefeld C H W. Del Polycarbonate From Dihydroxy Diphenyl Cycloalkane: US, 5126428

- [P],1992-06-30.
- [5] Jakob W. Process for the Purification of Bisphenols:US,5269887[P],1993-122-14.
- [6] Yamada M, Sun J, Suda Y, *et al.* Synthesis of Fluorenebisphenoxy Derivatives by Acid-sulfur Compound Catalyzed Condensation Reaction[J]. *Chem Lett*,1998,**27**(10):1055-1056.
- [7] ZHANG Yi, LI Xianggao, XU Deshun. Preparation of Dihydroxy Diphenyl Cycloalkane[J]. *J Funct Mater*,2006,**37**(7):1078-1080(in Chinese).
- 张毅,李祥高,徐德顺. 含环烷基双酚类化合物的制备[J]. *功能材料*,2006,**37**(7):1078-1080.
- [8] Morgan P W. Aromatic Polyesters with Large Cross-Planar Substituents[J]. *Macromolecules*,1970,**3**(5):536-544.

Synthesis of Two Xthanene-Containing Bisphenols

FU Guiyun, YI Fei, SHENG Shouri*, CAO Wei, LIU Xiaoling

(*Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022*)

Abstract Chlorination of xanthenone by thionyl chloride gave an intermediate 9,9-dichloroxanthene. The obtained chlorinated product is free of further isolation and purification and can react with *o*-cresol or 2,6-dimethylphenol for the preparation of two xthanenebiphenols including 9,9-bis(4-hydroxy-3-methylphenyl) xanthene and 9,9-bis(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl) xanthene with corresponding yields of 81% and 80.5%. Their structures were characterized by elemental analysis, FTIR, ¹H NMR and ¹³C NMR spectra. The present method has advantages such as mild reaction conditions, convenient manipulation and good yield.

Keywords xanthenone, dichloroxanthene, methyl-substituted phenol, bis(hydroxymethylphenyl) xanthene, bis(hydroxydimethylphenyl) xanthene, synthesis