

2, 4, 6-三(羟甲基)间二甲苯的合成与表征^①

贺忠玉 林原斌^②

(湘潭大学化学学院 环境友好化学与应用省部共建教育部重点实验室 湖南省湘潭市雨湖区羊牯塘卢家滩 27 号 411105)

摘要 以间二甲苯为原料, 经氯甲基化、酯化、再水解成功制得新物质 2, 4, 6-三(羟甲基)间二甲苯。利用 FTIR、¹H NMR、¹³C NMR 等手段对产物的结构进行了表征。以间二甲苯计, 三步反应的总收率达 57.6%。

关键词 间二甲苯; 氯甲基化; 羟甲基; 合成

中图分类号: O657. 2; O657. 33

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)02-0595-03

1 引言

多羟甲基芳烃化合物是一类很重要的有机中间体, 在精细有机合成中有非常广泛的应用^[1-4], 其应用主要体现在利用该类化合物可以制备出许多在医药、涂料、香料、有机助剂、有机功能材料以及高分子材料^[5-8]等行业有重大应用价值的精细有机化学品, 从而可以实现物质的转变和拓展产物的用途。2, 4, 6-三(羟甲基)间二甲苯作为该类化合物的一种, 在醇酸树脂、环氧树脂、聚酯纤维、人造纤维、尤其在超支化高分子材料^[9]的制备中有着潜在的应用价值。目前, 国内外还没有关于 2, 4, 6-三(羟甲基)间二甲苯的合成与表征的文献报道。本文通过大量实验研究, 找到了一条行之有效的合成工艺, 该工艺以间二甲苯作为起始原料, 先经氯甲基化反应制得 2, 4, 6-三(氯甲基)间二甲苯, 再在醋酸和醋酐组成的混合溶剂中与无水乙酸钠作用生成 2, 4, 6-三(乙酰氧甲基)间二甲苯, 然后在碱性条件下水解, 即可成功制备出 2, 4, 6-三(羟甲基)间二甲苯, 并对该新化合物进行了光谱表征。合成路线如图 1 所示。

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

FTS-40 傅里叶变换红外光谱仪(美国 BIO-RAD 公司); BRUKER-400MHz 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司, CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标); X-4 型数字显示显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司); 涂层为 0.2mm 薄层的 HF254 型硅胶板(烟台化学工业研究所)。

所用试剂均为分析纯。实验用水为蒸馏水。

① 国家自然科学基金资助项目(No. 30470388)

② 联系人, 手机: (0) 13187321489; E-mail: lyb899@163.com

作者简介: 贺忠玉(1983—), 男, 湖南省衡阳市人, 硕士, 主要从事精细有机中间体的合成研究工作。

林原斌(1944—), 男, 湖南省醴陵市人, 教授, 主要从事精细有机合成研究工作。

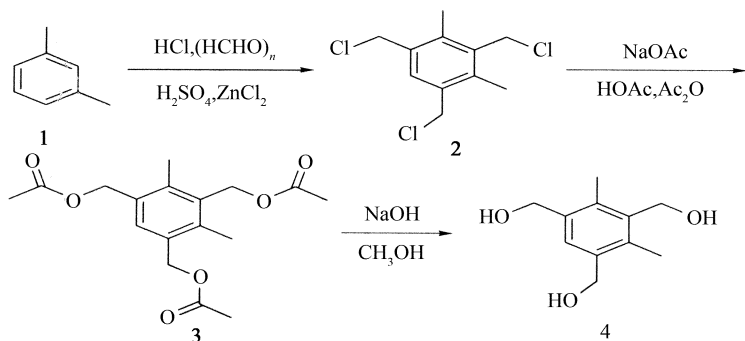


图 1 合成路线

2.2 2,4,6-三(羟甲基)间二甲苯的合成

2.2.1 2,4,6-三(氯甲基)间二甲苯(2)的合成

往装有冷凝管、气体导入管和温度计的 250mL 四口瓶中依次加入无水氯化锌 15g(0.11mol)、80% H_2SO_4 60mL、冰醋酸 30mL、多聚甲醛 18g(0.6mol)、间二甲苯 10.6g(0.1mol)、环己烷 60mL, 室温下剧烈搅拌并快速通入由氯化铵跟浓硫酸反应产生的无水氯化氢气体, 5h 后升温至 45℃继续反应 10h, 随后升温至 70℃反应 12h(采用 TLC 跟踪检测反应), 停止加热, 自然冷却至室温, 过滤得白色固体, 用蒸馏水将所得固体物质洗涤至中性, 再用石油醚重结晶, 真空干燥得白色针状晶体 2(19.85g, 产率 78.9%)。

2.2.2 2,4,6-三(乙酰氧甲基)间二甲苯(3)的合成

在 100mL 三口瓶中, 依次加入 6.3g(0.025mol) 2,4,6-三(氯甲基)间二甲苯, 12.3g(0.15mol) 无水乙酸钠、100mL 冰醋酸、5mL 醋酐, 加热回流 12h, 停止加热, 自然冷却至室温, 在使用玻璃棒搅拌下, 将反应液缓慢倒入盛有 200mL 冰水的烧杯中, 发现有大量白色片状晶体析出, 过滤, 滤饼用蒸馏水洗涤至中性, 环己烷重结晶, 烘干, 得白色针状晶体 3(6.72g, 产率 83.5%)。

2.2.3 2,4,6-三(羟甲基)间二甲苯(4)的合成

在 250mL 三口瓶中, 依次加入 4.83g(0.015mol) 2,4,6-三(乙酰氧甲基)间二甲苯、140mL 甲醇, 20% 的 NaOH 水溶液 35mL, 油浴加热回流 10h, 停止加热, 自然冷却至室温, 并未有固体析出, 用稀盐酸将反应体系调节至中性, 蒸馏除去甲醇和水, 剩余物用 100mL 甲醇分 3 次萃取, 合并萃取液, 减压蒸馏除去甲醇, 所得固体用 CH_2Cl_2 清洗, 乙醇重结晶, 真空干燥得白色颗粒状晶体 4(2.57g, 产率 87.4%)。以间二甲苯计, 三步反应的总收率 57.6%。

3 结果与讨论

3.1 结构表征

2: m. p. 118—119℃; IR(KBr, $\sqrt{\text{cm}^{-1}}$): 3035(Ph—H), 2973, 2879, 1608, 1568, 1474, 1457, 1266(— CH_2Cl), 710(C—Cl); $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ : 7.29(s, 1H, PhH), 4.71(s, 4H, CH_2Cl), 4.61(s, 2H, CH_2Cl), 2.50(s, 6H, CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ : 137.81, 136.22, 134.13, 131.98, 44.89(CH_2Cl), 40.89(CH_2Cl), 14.77(ArCH_3)。

3: m. p. 78—79℃; IR(KBr, $\sqrt{\text{cm}^{-1}}$): 2982, 2964, 2938, 1736(C=O), 1611, 1457, 1437, 1383, 1249, 1027, 961, 905, 830, 753; $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ : 7.35(s, H, ArH), 5.27(s, 2H, CH_2), 5.13(s, 4H, CH_2), 2.37(s, 6H, ArCH_3), 2.10(s, 6H, CH_3), 2.08(s, 3H, CH_3)。

4: m. p. 181—182°C; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3297(OH), 2965, 2907, 1602, 1574, 1447, 1361, 1086, 1001, 899, 823, 769, 671; ^1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO) δ : 7.27 (s, 1H, ArH), 4.93 (s, 2H, OH), 4.65 (s, H, OH), 4.51 (s, 2H, CH₂), 4.45 (s, 4H, CH₂), 2.25 (s, 6H, ArCH₃); ^{13}C NMR (400 MHz, d_6 -DMSO) δ : 138.21, 137.40, 133.73, 126.60, 62.42(CH₂OH), 57.73(CH₂OH), 14.44(ArCH₃)。

3.2 结构的确认

通过对化合物 **4** 的 ^1H NMR 数据[δ : 7.27(s, 1H, ArH), 4.93(s, 2H, OH), 4.65(s, H, OH), 4.51(s, 2H, CH₂), 4.45(s, 4H, CH₂), 2.25(s, 6H, ArCH₃)]、 ^{13}C NMR 数据[δ : 138.21, 137.40, 133.73, 126.60, 62.42(CH₂OH), 57.73(CH₂OH), 14.44(ArCH₃)]以及化合物 **2** 和 **3** 的 NMR 数据进行分析比较可知, 化合物 **2** 中的 3 个氯甲基已全部转变为羟甲基, 从而证实了所合成的目标产物为 2, 4, 6-三(羟甲基)间二甲苯。

4 结论

采用间二甲苯为原料, 经氯甲基化反应、酯化、再水解高产率地制备出了 2, 4, 6-三(羟甲基)间二甲苯, 产物的结构经 FTIR、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 等手段得到确认, 4, 6-三(羟甲基)间二甲苯的产率为 57.6%。

参考文献

- [1] 徐克勋编. 精细有机化工原料及中间体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 149—150.
- [2] 侯文杰, 朱春燕, 夏焯. 4, 4-二羟甲基联苯的合成工艺研究[J]. 精细化工原料及中间体, 2009, (10): 28—30.
- [3] Constantinides I, Macomber R S. Reactions of Molecules with Two Equivalent Functional Groups. 4. Selective Monooxidation in the Heterogeneous Reaction of Bis(Hydroxymethyl) Enzene Isomers with Manganese Dioxide[J]. *J. Org. Chem.*, 1992, **57** (22): 6063—6067.
- [4] 侯文杰, 朱春燕, 夏焯. 一种制备二羟甲基联苯的方法[P]. CN101607871. 2009-12-23.
- [5] Ziemkowska W. Alkylaluminium Derivatives of 2, 2-Ddi (Hydroxymethyl) Iphenyl: Structural Characterization of Trinuclear Complexes[J]. *Polyhedron*, 2002, **21** (3): 281—286.
- [6] Hande V R, Rao S, Rath S K *et al.* Crosslinking of Sulphonated Poly(Ether Ether Ketone) Using Aromatic Bis(hydroxymethyl) Compound[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, **322** (1): 67—73.
- [7] 押见克彦, 中西政隆, 须永高男等. 环氧树脂、环氧树脂组合物、使用该环氧树脂的预浸渍体及叠层板[P]. CN101142253, 2008-03-12.
- [8] Randell D R, Hyde T G, Clubley B G *et al.* Fire Retardant Chlorine Containing Polymercompositions[P]. GB1544417, 1979-04-19.
- [9] Earhart H W, De Pierri W G. α , α' , α'' -Trihydroxyhexamethylbenzene[P]. US3022355, 1962-02-20.

Synthesis and Characterization of 2, 4, 6-Tri(Hydroxymethyl)-*m*-Xylene

HE Zhong-Yu LIN Yuan-Bin

(College of Chemistry, Key Laboratory of Environmentally Friendly Chemistry and Application of Ministry of Education, Xiangtan University, Xiangtan, Hunan 411105, P. R. China)

Abstract 2, 4, 6-tri(hydroxymethyl)-*m*-xylene was prepared from *m*-xylene via chloromethylation, esterification and hydrolysis. The structure of the compound was confirmed by FTIR, ^1H NMR and ^{13}C NMR etc. The overall yield was 57.6%.

Key words *m*-Xylene; Chloromethylation; Hydroxymethyl; Synthesis