EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XVIII KÖIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1969, Nr. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XVIII
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1969, № 4

https://doi.org/10.3176/chem.geol.1969.4.09

Ю. ЛИЛЛЕ, Л. БИТТЕР, Х. КУНДЕЛЬ, А. МУРД, У. ПЕЙНАР

О ВЫДЕЛЕНИИ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ ИЗ СЛАНЦЕВЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФЕНОЛОВ

Синтез 5-замещенных алкилрезорцинов состоит из 4—5 стадий [1, 2] и поэтому общий выход продукта составляет не более 10—15%. Сланцевые двухатомные фенолы являются в основном 5-замещенными алкилрезорцинами [3, 4]. Например, во второй фракции водорастворимых фенолов, кипящих в пределах 275—310° С, содержится до 50% 5-метил- и 5-этилрезорцина. Поэтому разработка препаративных методов выделения индивидуальных алкилрезорцинов из этих фенолов имеет определенное значение.

Для выделения 5-метил- и 2,5-диметилрезорцина из сланцевых водорастворимых фенолов применяется селективная кристаллизация [5, 6]. Авторы данного сообщения использовали для выделения алкилрезорцинов метод ректификации. До сих пор этим методом не удалось выделить из водорастворимых фенолов в достаточно чистом виде главного индивидуального соединения — 5-метилрезорцина [7, 8], по всей вероятности, из-за нерегулярностей в системе жидкость—пар.

Для улучшения условий ректификации было проведено разделение фенолов в виде термически устойчивых и легко гидролизуемых триметилсилиловых эфиров.

Триметилсилилирование фракции водорастворимых фенолов гексаметилдисилазаном проходило гладко. Из 250,0 *г* исходных фенолов было получено 483,5 *г* эфиров (94,6% от теоретического). Выход фракции триметилсилиловых эфиров при ректификации составил 94% от загрузки (рис. 1). Данные газохроматографического анализа показали, что глав-

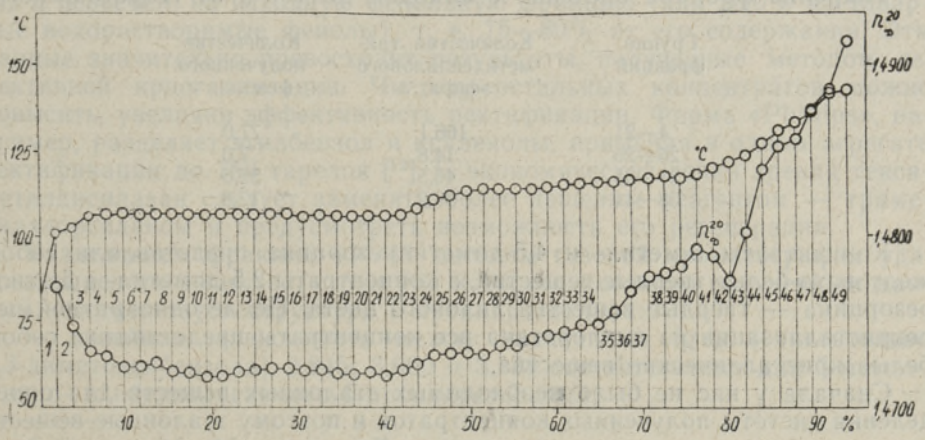

Рис. 1. Результаты ректификации триметилсилиловых эфиров фенолов.

Таблица 1

Результаты газохроматографического анализа фракции триметилсилиловых эфиров фенолов

Номер фракции	Состав фракции, %					
	5-Метилрезорцин	2,5-Диметилрезорцин	5-Этилрезорцин	4,5-Диметилрезорцин	5-Пропилрезорцин	Остальные
4	98,0	—	—	—	—	2,0
13	97,3	2,2	0,5	—	—	—
22	95,2	3,9	0,4	—	—	0,5
23	83,5	13,7	2,3	—	—	0,5
24	51,5	37,9	8,8	1,1	—	0,7
25	18,4	61,7	17,8	1,7	—	0,4
26	8,3	65,4	24,0	2,3	—	—
27	2,8	63,8	30,6	2,8	—	—
28	1,6	63,2	32,0	3,2	—	—
29	0,5	56,2	38,8	4,5	—	—
30	0,4	51,5	42,3	5,8	—	—
31	0,2	40,1	51,5	8,2	—	—
32	—	30,4	58,4	11,2	—	—
33	—	30,5	54,3	15,2	—	—
34	—	18,1	59,2	22,0	0,7	—
35	—	14,6	54,6	29,9	0,9	—
36	—	10,5	45,5	42,0	2,0	—
37	—	7,5	34,0	54,5	4,0	—
38	—	4,2	14,8	75,8	5,2	—
39	—	1,8	7,2	84,9	6,1	—
40	—	—	3,5	86,4	5,1	5,0
41	—	—	0,2	81,4	6,2	12,2
42	—	—	—	47,7	10,8	41,5
44	—	—	—	8,8	22,7	68,5
45	—	—	—	1,3	5,2	93,5
47	—	—	—	—	—	100

ные индивидуальные соединения водорастворимых фенолов — 5-метил-, 2,5-диметил-, 5-этил- и 4,5-диметилрезорцин — концентрировались соответственно во фракциях 5—21, 25—28, 31—35 и 38—41 (табл. 1). Отметим, что в примененных нами условиях анализа разделяются не все изомеры фенолов, однако в данном случае это не имело существенного значения, поскольку анализы использовались лишь для группировки фракций с целью их последующего совместного гидролиза.

Гидролиз фракций протекал с выходом до 100% от теоретического:

Группа фракций	Количество триметилсилилового эфира, *г*	Количество полученного фенола, *г*
4—21	166,1	77,0
25—26	14,8	7,0
31—35	46,5	22,6
38—41	36,2	17,8

Концентраты 5-метил- и 4,5-диметилрезорцина представляли собой желтовато-белые твердые вещества, а концентраты 2,5-диметил- и 5-этилрезорцина — твердые вещества лилового цвета. После однократной перекристаллизации из дихлорэтана все концентраты представляли собой белые кристаллические вещества.

Сначала у нас не было необходимых эталонных веществ для определения чистоты полученных концентратов и поэтому эталонные вещества выделяли из самих водорастворимых фенолов по схеме: разделение О-метилированной фракции фенолов методом газовой хроматографии —

расщепление диметиловых эфиров алкилрезорцинов—очистка алкилрезорцинов на тонком слое силикагеля. В применяемых условиях газохроматографического анализа были разделены все четыре изомерных диметилрезорцина.

ИК-спектры полученных таким путем алкилрезорцинов изображены на рис. 2 и 3. Спектр 5-метилрезорцина соответствует спектру этого вещества в каталоге [9]. Спектров остальных алкилрезорцинов в этом и других доступных нам каталогах [10, 11] не имеется.*

ИК-спектры концентратов, выделенных ректификацией (табл. 2), в основном совпадают со спектрами эталонов. Методом газовой хроматографии определено следующее содержание (в процентах) основного вещества в концентратах:

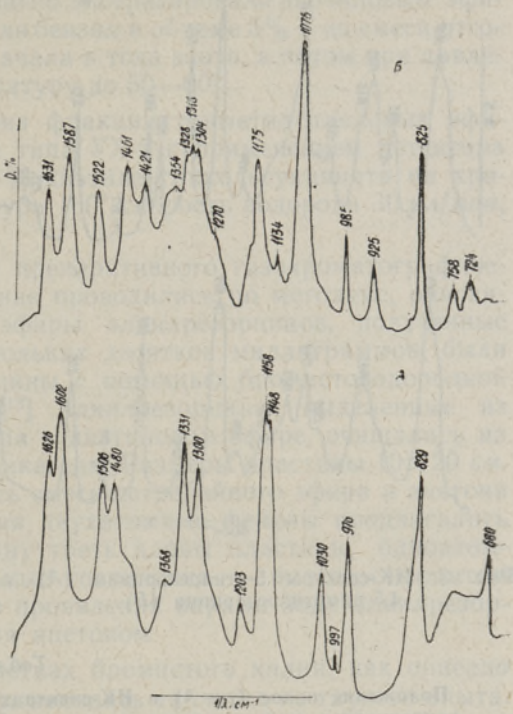

Рис. 2. ИК-спектры 5-метилрезорцина (*А*) и 2,5-диметилрезорцина (*Б*).

	Способ анализа			
	1	2	3	4
5-метилрезорцин	100	100	100	99
2,5-диметилрезорцин	88	Не опр.	76	80
5-этилрезорцин	72	„ „	78	58
4,5-диметилрезорцин	100	„ „	94	96

Результаты анализов 5-метилрезорцина до и после перекристаллизации из дихлорэтана практически не отличались.

Таким образом, удалось выделить 30,8% 5-метилрезорцина марки «ч» в пересчете на исходную фенольную фракцию (или 20,0% на товарные водорастворимые фенолы), т. е. 75—80% от его содержания. Эти данные значительно превосходят результаты, полученные методом селективной кристаллизации. Чистоту остальных концентратов можно повысить, увеличив эффективность ректификации. Фирма «Phillips», например, разделяет этилбензол и ксиленолы, применяя в одном агрегате ректификации до 750 тарелок [12]. С экономической точки зрения гексаметилдисилазан следует заменить более дешевым реагентом — триметилхлорсиланом и предусмотреть возможность его регенерации.

Разделением фракций 43—44 методом газовой хроматографии удалось выделить вещество, структура которого, согласно полученным данным, соответствует структуре 5-пропилрезорцина:

— линейная зависимость между значениями $\lg t_R$ (относительно 1,3-диметоксибензола) 2,845; 3,000 и 3,158 соответственно для 5-метил-, 5-этил- и предполагаемого 5-пропилрезорцина;

* Спектры 2,5-, 4,5-диметил- и 5-этилрезорцина совпадают со спектрами синтезированных позже эталонных веществ.

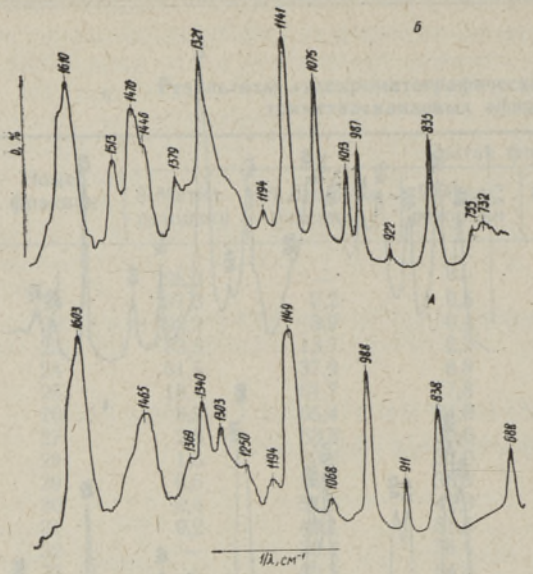

Рис. 3. ИК-спектры 5-этилрезорцина (*А*) и 4,5-диметилрезорцина (*Б*).

Таблица 2

Положение полос ($см^{-1}$) в ИК-спектрах концентратов индивидуальных соединений, выделенных ректификацией в виде триметилсилиловых эфиров

5-Метилрезорцин	2,5-Диметилрезорцин	5-Этилрезорцин	4,5-Диметилрезорцин
678 (ср)	684 (сл)	688 (ср)	729 (сл)
825 (ср)	719 (сл)	838 (с)	832 (ср)
842 (сл)	754 (сл)	906 (сл)	919 (сл)
971 (ср)	822 (ср)	988 (с)	984 (ср)
996 (сл)			
1030 (ср)	920 (сл)	1076 (ср)	1012 (ср)
1149 (с)	980 (ср)	1150 (с)	1079 (с)
1207 (сл)	1076 (с)	1251 (ср)	1143 (с)
1306 (ср)	1146 (ср)	1308 (с)	1191 (сл)
1315 (ср)	1176 (ср)	1333 (с)	1320 (с)
1330 (с)	1316 (с)	1468 (с)	1380 (ср)
		1363 (сл)	
1374 (ср)	1359 (ср)	1499 (ср)	1440 (ср)
1478 (с)	1420 (ср)	1599 (с)	1468 (с)
1512 (ср)	1456 (ср)	1618 (ср)	1517 (ср)
1602 (с)	1520 (ср)		1609 (с)
1627 (с)	1581 (ср)		1628 (ср)
	1626 (ср)		
	1670 (сл)		
	1702 (сл)		

Примечание. с — сильная, ср — средняя, сл — слабая.

— максимумы в УФ-спектре при 273 и 279 *нм* (как и для метиловых эфиров 5-метил- и 5-этилрезорцина);

— полосы в ИК-спектре при 696 и 830 $см^{-2}$ (1,3,5-замещение в ядре);

— при каталитическом деметоксилировании концентрата образовался преимущественно пропилбензол.

Выделение алкилрезорцинов с помощью препаративной газовой хроматографии весьма заманчиво, однако, как показывают результаты нашего опыта, стабильность имеющихся в настоящее время разделяющих фаз для этой цели еще недостаточна.

Экспериментальная часть

Исходная фракция фенолов была выделена из товарных водорастворимых фенолов сланцеперерабатывающего комбината им. В. И. Ленина (г. Кохтла-Ярве) простой перегонкой при остаточном давлении 20—30 *мм рт. ст.* Пределы кипения фракции при давлении 20 *мм рт. ст.* 154—193°. Выход из товарных фенолов 65%.

Для триметилсилилирования по [13] к 250,0 *г* фенолов добавляли 350,0 *г* гексаметилдисилазана и проводили реакцию с обратным холодильником сначала при температуре 60—80° в течение 5 *ч*, затем при 130° до прекращения выделения аммиака. После этого отгоняли остаток реагента, кипящего при 125°. Триметилсилиловые эфиры ректифицировались в колонке с 10 теоретическими тарелками при флегмовом числе 40 : 1. Для гидролиза на 1 *г* фракции эфиров добавляли 3,5 *мл* 10%-ной соляной кислоты и смесь перемешивали при температуре 20—25°

в течение 2 *ч*. Затем смесь пятикратно экстрагировали диэтиловым эфиром, к эфирной вытяжке прибавляли бензол в объеме 5% и из смеси отгоняли растворители и силоксаны сначала в токе азота, а потом при давлении 10 *мм рт. ст.*, поднимая температуру до 50—60°.

Газохроматографический анализ фракции триметилсилиловых эфиров проводился на хроматографе типа УХ-2 с применением детектора теплопроводности и колонки с 15% диэтиленгликольсукцината на хромосорбе *W*, 0,35×300 *см*. Температура 160°, скорость водорода 30 *мл/мин*, величина пробы 2 *мг*.

О-метилирование фенолов для препаративного газохроматографического разделения и само разделение проводились по методике, описанной нами ранее [4]. Метиловые эфиры алкилрезорцинов, полученные этим способом в количестве нескольких десятков миллиграммов, были снова превращены в алкилрезорцины с помощью бромистоводородной кислоты по известной методике [13]. Алкилрезорцины, выделенные из реакционной смеси в виде раствора в диэтиловом эфире, очищались на незакрепленном слое (0,5 *мм*) силикагеля. Размеры пластины 10×20 *см*. В качестве элюента использовалась смесь петролейного эфира и ацетона 3 : 1. В данной системе разделения двухатомные фенолы продвигались от линии старта примерно на одну треть длины пластины, одноатомные — на две трети, а нейтральные соединения — вместе с фронтом элюента. После кратковременного проявления парами йода алкилрезорцин экстрагировали от силикагеля ацетоном.

ИК-спектры снимались в таблетках бромистого калия, как описано в работе [4]. В качестве эталона применялась таблетка из глухого опыта. Методика проверялась получением из 1,3-диметоксибензола резорцина и снятием его ИК-спектра.

Газохроматографический анализ концентратов алкилрезорцинов проводился на хроматографе GC-1C фирмы «Шимадзу» с применением пламенно-ионизационного детектора и колонки с 2% апьезона на шималите *F*, 0,3×261,5 *см* в следующих условиях:

1. В виде фенолов. Температура колонки, испарителя и детектора соответственно 180, 250 и 250°, скорость азота 30 *мл/мин*, величина пробы 0,5 *мг*.

2. В виде метиловых эфиров. Для метилирования 1 *г* фенола растворяли в 50 *мл* воды и, используя pH-метр ЛПУ-01, прибавляли 8 н. щелочь до pH 9,0—9,2 при температуре 48—50°. При перемешивании добавляли из бюретки в течение 10—15 *мин* 3 *мл* диметилсульфата, сохраняя значение pH в указанных пределах прибавлением раствора щелочи. После этого перемешивали раствор при той же температуре и pH еще 30 *мин*, затем подщелачивали и трижды экстрагировали диэтиловым эфиром, эфирную вытяжку сушили на сернокислом натрии и эфир отгоняли. Эфиры фенолов анализировали при температуре колонки, испарителя и детектора соответственно 150, 250 и 250°. Скорость азота 30 *мл/мин*, величина пробы 1 *мг*. Содержание основного вещества (в процентах), найденное, как обычно, методом внутренней нормализации, разделяют на поправочный коэффициент 0,94.

3. В виде метиловых эфиров. Метилирование проводилось в испарителе хроматографа. 5 *мг* фенола растворяли в 90 *мкл* 2 н. спиртового раствора гидроксида тетраметиламмония, хорошо перемешивали и немедленно подавали 1—2 *мкл* раствора в хроматограф. Температура испарителя 300°. Расчет проводился, как указано выше, с применением поправочного коэффициента 0,96.

4. В виде триметилсилиловых эфиров. 50 *мг* фенола растворяли в 0,2 *мл* гексаметилдисилазана и смесь нагревали с обратным холодильником в течение 2,5 часа при 130°. Условия анализа приведены выше.

Каталитическое деметоксилирование проведено по [4].

Выводы

Показано, что путем ректификации сланцевых водорастворимых фенолов в виде триметилсилиловых эфиров можно выделить концентраты 5-метил-, 2,5-диметил-, 5-этил- и 4,5-диметилрезорцинов. 5-метилрезорцин получен с чистотой 99% в количестве 75—80% от его потенциального содержания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кистенева М. С., Рождественский М. С., Ж. прикл. хим., **22**, 1108 (1949).
2. Asahina Y., Ihara S., J. Pharm. Soc. Japan, **48**, 12 (1928).
3. Лилле Ю., Кундель Х., Биттер Л., Пейнар У., Бюлл. НТИ, Сланц. и хим. пром. Таллин, № 6, 22 (1966).
4. Лилле Ю. Э., Кундель Х. А., Тр. Ин-та сланцев, вып. 16, 180 (1967).
5. Рятсеп А. Я., Бухтеева А. К., Тр. Ин-та сланцев, вып. 16, 186 (1967).
6. Аарна А. Я., Рятсеп А. Я., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, вып. 11 (А 215), 183 (1964).
7. Лилле Ю., Кундель Х., Бюлл. НТИ, Сланц. и хим. пром-сть, Таллин, № 6, 17 (1965).
8. Иванов Б. И., Шаронова Н. Б., Шаманова В. В., Тр. ВНИИТ, вып. 9, 190 (1960).
9. Beckering W., Fowkes W. W., Infrared Spectra of Hydroxyaromatic Organic Compounds, Washington, 1959.
10. Documentation of Molecular Spectra (DMS), London, Butterworth Publ. [б. г.].
11. Molecular Formula List of Compounds, Names and References to Published Infrared Spectra, ASTM, Special Technical Publication, No. 331, 1963.
12. Winn F. W., Petroleum Refiner, **39**, 109 (1960).
13. Андрианов К., Ж. общ. химии, **34**, 914 (1964).

Институт сланцев (г. Кохтла-Ярве)

Поступила в редакцию
6/III 1968

Ü. LILLE, L. BITTER, H. KUNDEL, A. MURD, U. PEINAR

ALKÜÜLRESORTSIINIDE ERALDAMINE PÕLEVKIVIÕLI VEESLAHUSTUVAIST FENOOLIDEST

Põlevkiviõli veeslahustuvate fenoolide fraktsioon keemispiiridega 154—193° C (rõhul 20 mm Hg) muundati heksametüülsilazaani toimel trimetüülsilüüleetreiks. Eetrid destilleeriti 40:1 tagasijooksu juures. Fraktsioonid analüüsiti gaasikromatograafilisel meetodil ja pärast nende happelist hüdrolüüsi saadi 5-metüül-, 2,5-dimetüül-, 5-etüül- ja 4,5-dimetüülresortsiini kontsentraadid. Saadud 5-metüülresortsiini puhtus on 99% ja saagis 75—80% teoreetilisest võimalikust.

Ü. LILLE, L. BITTER, H. KUNDEL, A. MURD, U. PEINAR

DIE GEWINNUNG VON ALKYLRESORZINEN AUS WASSERLÖSLICHEN PHENOLEN DES BRENNSCHIEFERÖLS

Eine Fraktion von Phenolen (Siedebereich 154 bis 193° C, 20 Torr) aus Brennschieferindustrieabwässern wird durch die Einwirkung von Hexamethyldisilazan in Trimethylsilyläther übergeführt und mit dem Rücklaufverhältnis 40:1 destilliert. Die Fraktionen werden mittels der Gaschromatographie analysiert und nach saurer Hydrolyse die Konzentrate von 5-Methyl-, 2,5-Dimethyl-, 5-Äthyl- und 4,5-Dimethylresorzin gewonnen.

Die Ausbeute an 5-Methylresorzin (99%tiges) beträgt 75—80%.