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.1969.4.10

Ю. ЛИЛЛЕ, Л. БИТТЕР, У. ПЕЙНАР

О СИНТЕЗЕ 2-АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ И ИХ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРАХ

Число известных 2-алкилрезорцинов небольшое и поэтому методы их синтеза недостаточно разработаны. Приведем некоторые методы, имеющие, по всей вероятности, более общее значение для получения 2-алкилрезорцинов:

— получение 2,6-диоксиацето- и 2,6-диоксипропиофенолов этерификацией 4-метил-7-оксикумарина с последующей перегруппировкой по Фрису и щелочным гидролизом [1, 2]. После восстановления, очевидно, могут быть получены 2-алкилрезорцины;

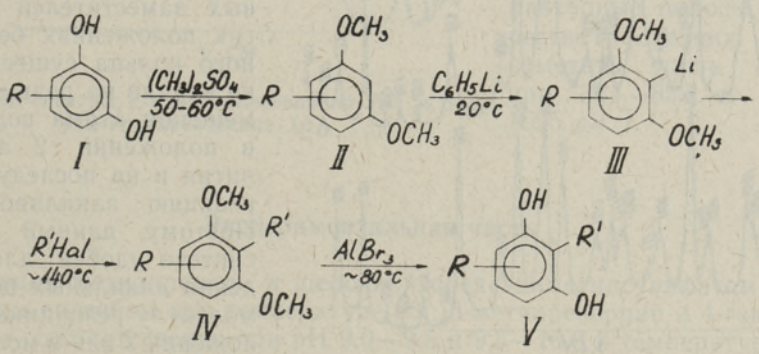
— получение 2-изоамилрезорцина в результате реакции 2,6-диметоксибензонитрила с бромистым изобутилмагнием с последующим восстановлением полученного 2,6-диметоксифенил-изобутилкетона и гидролизом эфирных связей [3];

— получение 2-метилрезорцина метилированием циклогександиона-1,3 с последующим бромированием и гидрогенолизом [4];

— получение 2,6-диметокситолуола в результате реакции диметилового эфира 2-литий-резорцина с диметилсульфатом [5]. Очевидно, после гидролиза эфирных связей получается 2-метилрезорцин.

Имея в виду данные о реакционной способности алкилгалогенидов относительно литийорганических соединений [6], доступность исходных веществ и легкость проведения синтеза, весьма заманчивым является последний метод. Поэтому авторы попытались подробно выяснить возможности синтеза 2-алкилрезорцинов через литийорганические соединения.

Синтез проводился по схеме



Сырые продукты II, IV и V дистиллировали. Дистиллят продукта V перекристаллизовывали. Данные о выходе очищенных продуктов, а также об их чистоте приведены в таблице.

Выход и чистота (в скобках) промежуточных и конечных продуктов при синтезе 2-алкилрезорцинов, %

Продукт	Заместители R и R' в продукте				
	$-H$, $-C_3H_7$	$-H$, $-C_4H_9$	$-H$, C_6H_{13}	$5-CH_3$, $-C_2H_5$	$4-C_6H_{13}$, $-C_2H_5$
II	84,4 (92,6)	84,4 (92,6)	84,4 (92,6)	62,1 (98,0)	79,5 (96,0)
IV	66,0 (92—97)	69,1 (94—99)	73,9 (95—100)	85,4 (95,0)	83 (95,0)
V	55 (>99)	74 (>99)	72 (>99)	Не опр. (>99)	Не опр.
I—V	30,7	43,2	44,8	Не опр.	„ „

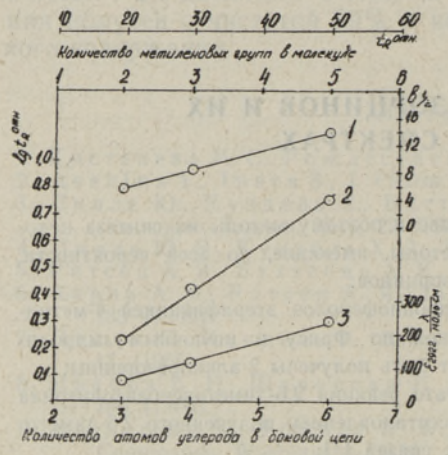


Рис. 1. Зависимость $b_{1/2}$ от $t_R^{отн}$ (*1*), $\lg t_R^{отн}$ от количества атомов углерода в боковой цепи (*2*) и λ_{2922} от количества метиленовых групп в молекуле (*3*).

Синтез протекал гладко и в относительно мягких условиях. Наибольшее влияние на конечный выход оказывала дистилляция промежуточных продуктов, особенно конечного. Линейная зависимость полуширины газохроматографического пика $b_{1/2}$ от времени выхода $t_R^{отн}$ (относительно резорцина), $\lg t_R^{отн}$ от количества атомов углерода в боковой цепи и молярного коэффициента поглощения при 2922 $см^{-1}$ λ_{2922} от количества метиленовых групп в молекуле (рис. 1) свидетельствует об отсутствии изомеризации в боковой цепи или, при замещении, в ароматическом ядре.

Высокая селективность металлирования ароматического ядра в положении 2 между метоксильными группами может быть объяснена образованием координационной связи между атомом металла и соседними атомами кислорода, аналогично образованию такой связи при металлировании тиофена [7].

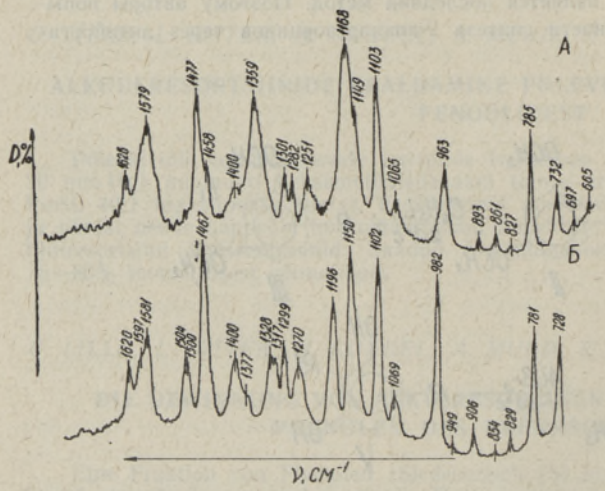


Рис. 2. ИК-спектры 2-пропилрезорцина (*А*) и 2-бутилрезорцина (*Б*).

Присутствие алкильных заместителей в других положениях бензольного кольца существенно не влияло на реакцию замещения атома водорода в положении 2 атомом лития и на последующую реакцию алкилирования. Поэтому данный метод синтеза удобен для введения алкильных цепей в молекулу резорцина в положении 2 или в молекулу алкилрезорцина со свободным положением 2. В качестве алкилирующих средств могут быть применены алкилйодиды и -бромиды.

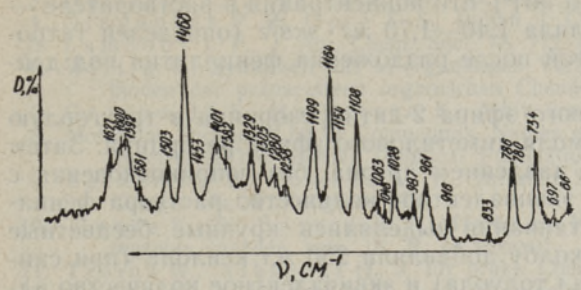


Рис. 3. ИК-спектр 2-гексилрезорцина.

В литературе описан лишь ИК-спектр 2-метилрезорцина [8], а данные о характерных полосах для этого класса соединений отсутствуют. По снятым нами спектрам (рис. 2, 3) можно отметить следующие характерные полосы: 728—734, 781—786, 1102—1108, 1150—1168 $см^{-1}$, а также общий вид спектра в области 1450—1630 $см^{-1}$. Отметим, что в спектре 2-метилрезорцина [9] полоса 728—734 $см^{-1}$ отсутствует, полоса 1102—1108 $см^{-1}$ смещена до 1059 $см^{-1}$ и интенсивность полосы 1150—1168 $см^{-1}$ сильно уменьшена. Спектры 2-алкилрезорцинов в области 680—1650 $см^{-1}$ по сравнению со спектрами 4-алкилрезорцинов [10] более чувствительны к изменению длины боковой цепи.

Область спектра 2000—5000 $см^{-1}$ нехарактерна. Здесь имеются полосы при 2850 и 2922 ($-CH_2-$), 2864 и 2950 ($-CH_3$) и 3612 $см^{-1}$ ($-OH$). По поглощению при 2922 $см^{-1}$ удобно определить количество метиленовых групп в молекуле (рис. 1).

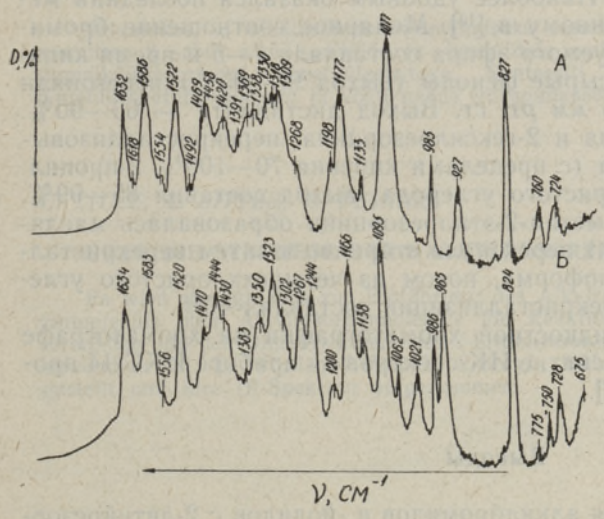


Рис. 4. ИК-спектры 2,5-диметилрезорцина (*А*) и 5-метил-2-этилрезорцина (*Б*).

На рис. 4 приведены ИК-спектры 2,5-диметилрезорцина (синтезированного в Рижском политехническом институте через диметилциклогександион-1,3) и 5-метил-2-этилрезорцина. Сравнивая эти спектры с описанными ранее спектрами 5-метил-2-изопропил- и 2-метил-5-изопропилрезорцина [11], можно заключить, что в этой области спектра для 2,5-диалкилрезорцинов труднее найти общие характерные полосы. В качестве последних можно отметить лишь полосы при 824—850 и 1070—1095 $см^{-1}$.

Экспериментальная часть

Резорцин метилировали в щелочной среде диметилсульфатом общеизвестным способом при температуре 60°, 5-метилрезорцин и 4-гексилрезорцин — соответственно при pH 9,0—9,5 и 9,5—10,0 и температуре 50—70° С, как описано в [12]. Ректификация полученных диметиловых эфиров проводилась при остаточном давлении 6—7 *мм рт. ст.* Сырой продукт метилирования и дистиллятные фракции анализировали методом газожидкостной хроматографии.

Фениллитий синтезировали по [6]. Его концентрация в растворителе — диэтиловом эфире — составляла 1,40—1,70 *мг·экв/г* (определен титрованием 0,1 н. соляной кислотой после разложения фениллития под действием воды).

Для получения диметилового эфира 2-литийрезорцина в трехгорлую колбу (750 *мл*) вливали 0,3 моля диметилового эфира резорцина. Затем колбу продували аргоном и давлением аргона, без соприкосновения с воздухом, в колбу подавали эквивалентное количество раствора фениллития. После 1—2 суток отстаивания выделялись крупные бесцветные кристаллы. Через 4 суток в колбу добавляли 250 *мл* ксилола (при синтезе 2-пропилрезорцина 250 *мл* толуола) и эквивалентное количество алкилйодида (при синтезе 2-гексилрезорцина — гексилбромида). Затем отгоняли диэтиловый эфир, добавляли еще 0,5—0,8 части эквивалентного количества алкилгалогенида и реакционную смесь кипятили с обратным холодильником до тех пор, пока проба с кетоном Михлера не дала отрицательный результат (2,5—5 *ч*). Охлажденную реакционную смесь вливали в воду, органический слой отделяли, промывали водой, сушили над сернокислым натрием и затем отгоняли ароматический углеводород. Полученный сырой продукт анализировали методом газо-жидкостной хроматографии и перегоняли в вакууме.

Для гидролиза диметиловых эфиров алкилрезорцинов были проведены предварительные опыты с применением металлического натрия в пиридине, бромистоводородной кислоты в уксусной кислоте и бромистого алюминия в бензоле. Наиболее удобным оказался последний метод, проведенный по описанному в [13]. Молярное соотношение бромистого алюминия и гидролизуемого эфира составляло 4—5 и время кипячения — 2 *ч*. Полученные сырые фенолы (выход 90—95%) перегоняли при остаточном давлении 5 *мм рт. ст.* Выход дистиллята — 60—90%. Дистиллят 2-бутилрезорцина и 2-гексилрезорцина перекристаллизовывали из петролейного эфира (с пределами кипения 70—100°), 2-пропилрезорцин — из четыреххлористого углерода; выход составил 85—99%. При перекристаллизации 5-метил-2-этилрезорцина образовалась масляная фаза. Поэтому дистиллят перегоняли вторично и затем перекристаллизовывали сперва из хлороформа, потом из четыреххлористого углерода. Общий выход при перекристаллизации составлял 40%.

Анализ методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе GC-1C фирмы «Шимадзу» и снятие ИК-спектров на приборе ИКС-14 проводили так же, как и в [10, 12].

Выводы

1. Показано, что реакция алкилбромидов и -йодидов с 2-литийрезорцином и 2-литийалкилрезорцином является удобным методом введения алкильной цепи в молекулу резорцина или алкилрезорцина в положении 2.

2. Синтезированы 2-пропил-, 2-бутил-, 2-гексилрезорцин, 5-метил-2-этилрезорцин и диметиловый эфир 2-этил-4-гексилрезорцина.

3. Приведены ИК-спектры 2-пропил-, 2-бутил-, 2-гексилрезорцина, 2,5-диметил- и 5-метил-2-этилрезорцина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синтезы органических препаратов, Сб. 3, М., 1952, с. 218.
2. Шамшурин А. А., Ревенко Ю. М., Изв. АН МолдССР, Сер. хим. и биол. наук, 10, 86 (1962).

3. Haller H. L., J. Am. Chem. Soc., **55**, 3032 (1933).
4. Dingankar P. R., Gore T. S., Indian J. Chem., **2**, 294 (1964).
5. Lambooy I. P., J. Am. Chem. Soc., **78**, 771 (1956).
6. Wittig G., Synthesen mit Li-organischen Verbindungen in Foerst W. Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, 1963.
7. Gronowitz S., Halvarson K., Arkiv kemi, **8**, 343 (1955).
8. Molecular Formula List of Compounds, Names and References to Published Infrared Spectra, ASTM Special Technical Publication, No. 331, 331A, 1963.
9. Beckering W., Fowkes W. W., Infrared Spectra of Hydroxyaromatic Organic Compounds, Washington, 1959.
10. Лилле Ю. Э., Биттер Л. А., Пейнар У. Л., В сб.: Добыча и переработка горючих сланцев, вып. 18, Л. (в печати).
11. Treibs W., Albrecht H., J. für prakt. Chem., **13** (285), 291 (1961).
12. Лилле Ю. Э., Мурд А. Т., В сб.: Добыча и переработка горючих сланцев, вып. 18, Л. (в печати).
13. Lüttringhaus A., Sääf Gr., Angew. Chem., **51**, 915 (1938).

Институт сланцев (г. Кохтла-Ярве)

Поступила в редакцию
18/IX 1968

Ü. LILLE, L. BITTER, U. PEINAR

2-ALKÜÜLRESORTSIINIDE SÜNTEESIST JA NENDE INFRAPUNASEIST SPEKTREIST

Näidatakse, et alküülrühma sisseviimiseks resortsiini või alküülresortsiini molekuli asendisse 2 sobib alküüljodiidide ja -bromiidide reaktsioon 2-liitiumresortsiini või 2-liitiumalküülresortsiini dimetüüleetritega. Sünteesiti 2-propüül-, 2-butüül-, 2-heksüül-, 5-metüül-2-etüülresortsiin ja võeti nende infrapunased spektrid.

Ü. LILLE, L. BITTER, U. PEINAR

ÜBER DIE SYNTHESE DER 2-ALKYLRESORZINE UND IHRE IR-SPEKTREN

Es wird gezeigt, daß zur Einführung des Alkylradikals in die Position 2 des Resorzinmoleküls oder Alkylresorzinmoleküls die Reaktion zwischen den Alkyljodiden oder -bromiden und den Dimethyläthern des 2-Litiumresorzins oder 2-Litiumalkylresorzins leicht anwendbar ist. Es wurden 2-Propyl-, 2-Butyl-, 2-Hexyl-, 5-Methyl-2-Äthylresorzine hergestellt und ihre IR-Spektren aufgenommen.