

文章编号: 1000-5862(2015)02-0159-03

# 一锅、二步法合成几种含环己基双酚化合物的研究

余腊妹, 桑晓燕, 魏梅红, 盛寿日\*

(江西师范大学化学化工学院 江西 南昌 330022)

**摘要:** 分别以环己酮、4-甲基环己酮、4-叔丁基环己酮为起始原料, 经二氯亚砷氯化得到4-叔丁基环己酮及其衍生物中间体, 不经分离, 继而将其分别与苯酚及其衍生物进行取代反应, 通过“一锅、二步法”制得了1,1-二(4-羟基苯基)环己烷、1,1-二(3-甲基-4-羟基苯基)环己烷、1,1-二(3,5-二甲基-4-羟基苯基)环己烷、1,1-二(4-羟基苯基)-4-甲基环己烷和1,1-二(4-羟基苯基)-4-叔丁基环己烷等5种含环己基的双酚化合物, 产率为82.5%~86.0%。用FT-IR、NMR和元素分析对其组成和结构进行了表征。该合成方法具有操作简单、反应条件温和、收率高等优点。

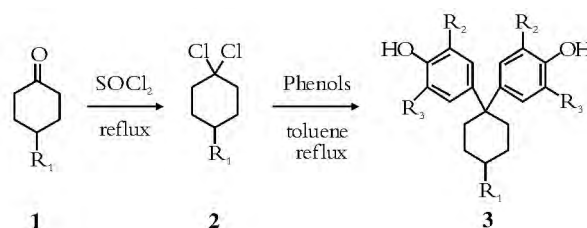
**关键词:** 含环己基双酚化合物; 环己酮; 4-取代环己酮; 苯酚及其衍生物; 4-叔丁基环己酮及其衍生物; “一锅、二步法”; 合成

**中图分类号:** O 625.5 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2015.02.09

## 0 引言

近年来, 作为5大通用工程塑料之一的聚碳酸酯由于其电子电气、情报贮存以及建筑、汽车等领域的广泛应用而得到迅猛发展<sup>[1]</sup>。传统的聚碳酸酯主要通过双酚A与光气进行界面缩聚或与碳酸二苯酯进行熔融酯交换制得<sup>[2]</sup>。但此类聚芳酯的熔融温度高, 不易溶于普通的有机溶剂, 给加工成型带来了困难, 限制了其应用范围。为了改善聚芳酯的溶解性能, 研究者以含酚酞结构的双酚、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、1,1-二(4-羟基苯基)环十二烷等<sup>[3-7]</sup>含环烷基双酚化合物为聚合单体合成了一类具有圈形结构的聚碳酸酯(即“Cardo”型聚碳酸酯)。研究表明, 此类Cardo型聚芳酯不仅溶解性能得到提高, 而且还保持了良好的耐热性和机械性能等。为了拓展其应用, 优化此类Cardo结构的双酚类化合物的制备方法则成为主要研究的内容之一。Cardo结构的双酚化合物一般通过酸催化酚和环酮反应制得<sup>[8-11]</sup>, 收率中等到良好, 但该方法的主要缺点是后处理需用大量卤代烷或芳烃对粗产物进行重结晶。文献<sup>[12]</sup>报道了用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(BHPX)的方法, 但产率很低, 只有14%。最近, 张毅等<sup>[13]</sup>报道了用

干燥氯化氢/2-巯基乙醇复合体系促进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, 收率较高, 但通入干燥的氯化氢时间长, 操作不便, 且苯酚大大过量, 后处理烦琐。本文在综合文献的基础上, 同时考虑到环己酮是一种易得的化工原料, 将其与苯酚或甲基取代苯酚缩合, 探索了一种“一锅、二步法”制备含环己基双酚化合物的新方法, 合成路线见Scheme 1。



Scheme 1 含环己基双酚化合物(3)的合成路线

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂和测试仪器

苯酚、邻甲酚、2,6-二甲基苯酚、环己酮、4-甲基环己酮、4-叔丁基环己酮、二氯亚砷均为市售分析纯试剂, 直接使用; 甲苯使用前经无水处理。

WC-1型显微熔点仪(温度未经校正); Vario EL III型元素分析仪; Bruker Avance 400 MHz型核磁共

收稿日期: 2014-12-04

基金项目: 国家自然科学基金(21064003, 21464007), 江西省高等学校科技落地计划(KJLD14022)和江西省教育厅科研基金(GJJ14236)资助项目。

通信作者: 盛寿日(1967-), 男, 江西上饶人, 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事高性能聚合物的研究。

振仪( $\text{CDCl}_3$ 或 $\text{DMSO}-d_6$ 为溶剂,TMS为内标);Perkin-Elmer SP One FT-IR 光谱仪.

## 1.2 含环己基双酚化合物合成的一般步骤

在 100 mL 的 3 颈烧瓶中,加入环己酮或 4-取代环己酮(**1**) 20 mmol 和 30 mL  $\text{SOCl}_2$ ,加热回流反应约 8 h,过量的  $\text{SOCl}_2$  蒸馏回收,获得粗中间体 4-二氯环己酮(**2**),用少量石油醚洗涤后,将其溶于 60 mL 无水甲苯中,并加入 60 mmol 酚,加热回流 6 h,减压蒸出甲苯及过量的酚,剩余物用甲苯重结晶,得到晶体(**3**).

## 2 结果与讨论

实验中,首先以环己酮(**1a**)和苯酚为反应底物,研究了制备 1,1-(4-羟基苯基)环己烷(**3a**)的反应条件.按文献[8-10]报道的方法,分别用甲基磺

酸、三氟甲磺酸和浓硫酸或用 3-巯基丙酸为共催化剂,并改变环己酮和苯酚的摩尔比(1:2、1:3、1:4、1:5),结果产物收率并不高(65.8%~78.5%).按文献[12]的方法,结果仍不理想.经过多次实验,先将环己酮和二氯亚砷反应得到中间体 4-二氯环己酮,但是,该中间体易吸水,不易分离.鉴于此,本实验先把过量的二氯亚砷除去,用少量石油醚洗涤中间体,再抽干石油醚,继而在甲苯中与苯酚加热回流反应,化合物**3a**的产率达到 84%.继续优化反应温度、时间等因素,最后化合物**3a**的产率提高到 86%.此外,环己酮和苯酚的摩尔比为 1:3 时即可获得满意的结果.苯酚用量少时,产率偏低;苯酚用量多时,副反应复杂,导致产物分离纯化困难.化合物**3a**的熔点与文献一致(见表 1), $^1\text{H}$  NMR 和 IR 分析进一步证实了**3a**的化学结构.

表 1 含环己基双酚化合物的产率和熔点

Entry	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	产物	产率/% <sup>a</sup>	熔点/°C(文献值)
1	H	H	H	<b>3a</b>	86	180~182(184 <sup>[14]</sup> )
2	H	CH <sub>3</sub>	H	<b>3b</b>	84	184~185(186 <sup>[14]</sup> )
3	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>3c</b>	82	203~205
4	CH <sub>3</sub>	H	H	<b>3d</b>	83	178~179(180 <sup>[12]</sup> )
5	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	<b>3e</b>	84	179~180(181~182 <sup>[15]</sup> )

a: 分离结晶后产率.

在上述基础上,通过改变反应底物(环己酮、4-甲基环己酮、4-叔丁基环己酮以及苯酚、邻甲酚、2,6-二甲基苯酚),同法制得了几种含环己基双酚化合物(见表 1),产率均在 82% 以上.需要指出的是,双酚苯环羟基邻位上的 1 个甲基或 2 个甲基的引入,以及环己酮 4-位上的取代基对反应未产生明显的影响.

化合物的 $^1\text{H}$  NMR 和 IR 表征如下:

**1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane (3a)**:  $^1\text{H}$  NMR( $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 7.14(d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 6.93(d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 6.70(d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 6.60(d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 4.55(br s, 2H), 2.28(s, 4H), 1.48(s, 6H); IR(KBr)  $\nu$ : 3375, 2940, 2865, 1606, 1595, 1505, 1456, 824  $\text{cm}^{-1}$ ; Anal. calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$ : C 80.56; H 7.51. found/%: C 80.65; H 7.62.

**1,1-Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)cyclohexane (3b)**:  $^1\text{H}$  NMR( $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 9.20(s, 2H), 6.94(d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H), 6.62(s, 2H), 6.52(d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H), 2.00(s, 6H), 2.48~2.30(m, 4H), 1.55~1.48(m, 6H); IR(KBr)  $\nu$ : 3410, 2922, 2858, 1605, 1505, 1455, 890, 816  $\text{cm}^{-1}$ ; Anal. calcd

for  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2$ : C 81.04; H 8.16. found/%: C 81.24; H 8.24.

**1,1-Bis(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)cyclohexane (3c)**:  $^1\text{H}$  NMR( $\text{DMSO}-d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 8.16(s, 2H), 6.68(s, 4H), 2.10(s, 6H), 2.06(s, 6H), 2.48~2.30(m, 4H), 1.55~1.48(m, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{DMSO}-d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 150.7, 143.2, 136.5, 127.4, 125.8, 124.1, 45.1, 36.3, 25.6, 22.4, 17.1; IR(KBr)  $\nu$ : 3350, 2927, 1600, 1490, 1384, 886, 763, 750  $\text{cm}^{-1}$ ; Anal. calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_2$ : C 81.44; H 8.70. found/%: C 81.53; H 8.77.

**1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-4-methylcyclohexane (3d)**:  $^1\text{H}$  NMR( $\text{DMSO}-d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.12(d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 6.99(d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 6.72(d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 6.65(d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 4.52(br s, 2H), 2.48~2.30(m, 4H), 1.55~1.48(m, 5H), 1.25(d,  $J$  = 7.0 Hz, 3H); Anal. calcd for  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2$ : C 80.82; H 7.85. found/%: C 80.91; H 7.94.

**1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-4-tert-butylcyclohexane (3e)**:  $^1\text{H}$  NMR( $\text{DMSO}-d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.09(d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 7.02(d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 6.70(d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 6.63(d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 4.50(br s,

2H) 2.45 ~ 2.27 (m, 4H), 1.57 ~ 1.50 (m, 5H), 1.42 (s, 9H); Anal. calcd for  $C_{22}H_{28}O_2$  /%: C 81.44; H 8.70. found /%: C 81.52; H 8.75.

### 3 结论

以环己酮及其衍生物为起始原料,经二氯亚砷作用,得到4-叔丁基环己酮及其衍生物中间体,不需分离,继而与苯酚及其衍生物反应,找到了一种“一锅、二步”制备含环己基双酚化合物的新方法。该法反应条件温和、操作简单、产物收率优良。

### 4 参考文献

- [1] 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] 樊红霓,张玲.含有 $\beta$ -二酮结构聚芳酯的合成与性能[J].江西师范大学学报:自然科学版,1997,31(2):213-216.
- [3] Vibhute S S, Joshi M D, Wadgaonkar P P, et al. Synthesis and characterization of new cardo polyesters [J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1997, 35(15): 3227-3234.
- [4] Liaw D J, Hsu J J, Liaw B Y. Synthesis and characterization of new soluble cardo polyesters derived from 1,1-bis-[4-(4-chlorocarboxyphenoxy)phenyl]-4-tert-butylcyclohexane with various bisphenols by solution polycondensation [J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2001, 39(17): 2951-2956.
- [5] Liaw D J, Liaw B Y, Hsu J J, et al. Synthesis and characterization of new soluble polyesters derived from various cardo bisphenols by solution polycondensation [J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2000, 38(24): 4451-4456.
- [6] Joshi N B, Raja A, Parsania P H. Synthesis and comparative physicochemical investigation of partly aromatic cardo copolyesters [J]. J Appl Polym Sci, 2007, 106(4): 2463-2471.
- [7] Honkhambe P N, Bhairamadgi N S, Biyani M V, et al. Synthesis and characterization of new aromatic polyesters containing cardo decahydronaphthalene groups [J]. Eur Polym J, 2010, 46(4): 709-718.
- [8] Krefeld D F, Mettmann U W, Krefeld C H W. Del polycarbonate from dihydroxydiphenyl cycloalkane: US, 5126428 [P]. 1992-06-30.
- [9] Jakob W. Process for the purification of bisphenols: US, 5269887 [P]. 1993-12-14.
- [10] Yamada M, Sun J, Suda Y, et al. Synthesis of fluorenebis-phenoxy derivatives by acid-sulfur compound catalyzed condensation reaction [J]. Chem Lett, 1998, 27(10): 1055-1056.
- [11] 李脩,姜建文,孙芮,等.2种新型Cardo型氟化聚吡啶酰胺的合成与表征[J].江西师范大学学报:自然科学版,2015,39(1):91-94.
- [12] Morgan P W. Aromatic polyesters with large cross-planar substituents [J]. Macromolecules, 1970, 3(5): 536-544.
- [13] 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.
- [14] McGreal M E, Niederl V, Niederl J B. Condensations of ketones with phenols [J]. J Am Chem Soc, 1939, 61(2): 345-348.
- [15] Liaw D J, Liaw B Y, Chung C Y. Synthesis and characterization of new cardo polyamides and polyimides containing tert-butylcyclohexylidene units [J]. Macromol Chem Phys, 2001, 201(14): 1887-1893.

## The One-Pot Two-Step Synthesis of Several Biphenols Containing Cyclohexyl Groups

YU Lamei, SANG Xiaoyan, WEI Meihong, SHENG Shouri\*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

**Abstract:** An improved one-pot two-step process of synthesis of five kinds of biphenols containing cyclohexyl groups such as 1,1-bis(4-hydroxyphenyl) cyclohexane, 1,1-bis(4-hydroxy-3-methylphenyl) cyclohexane, 1,1-bis(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl) cyclohexane, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-4-methylcyclohexane and 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-4-tert-butylcyclohexane in 82.5%-86.0% yields was developed through chlorination reaction of cyclohexanone, 4-methylcyclohexanone and 4-tert-butylcyclohexanone with thionyl chloride, affording the intermediate 4-tert-butylcyclohexanone or its derivatives without further isolation and purification, followed by treatment with phenol, *p*-cresol and 2,6-dimethylphenol, respectively. Their structures were characterized by elemental analysis, FT-IR,  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra. The present method has advantages such as mild reaction condition, convenient manipulation and good yield.

**Key words:** biphenols containing cyclohexyl groups; cyclohexanone; 4-substituted-cyclohexanone; phenol and its derivatives; 4-tert-butylcyclohexanone or its derivatives; one-pot two-step; synthetic process (责任编辑:刘显亮)