

研究简报

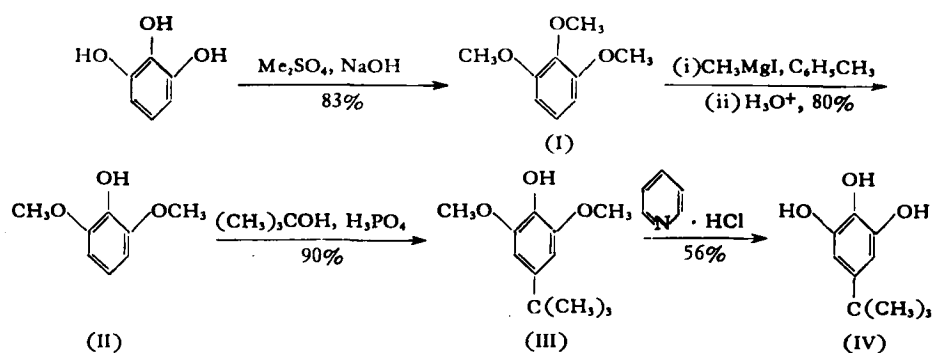
5-叔丁基顺苯三酚的合成及其阻聚能力的测定

冯新德 陆承勋

(北京大学化学系)

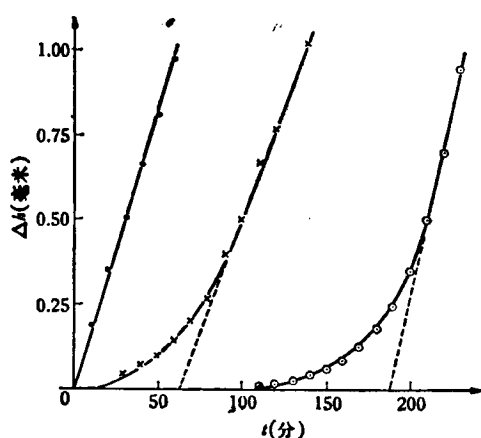
多元酚类化合物作为烯类单体的阻聚剂是众所周知的。本文报导一种效力较高的阻聚剂 5-叔丁基顺苯三酚的合成及其阻聚能力的测定结果。

关于 5-叔丁基顺苯三酚 (IV) 的合成, 文献上仅见两篇专利报导。Stockelbach^[1] 将顺苯三酚与叔丁醇在氯化锌存在下, 经叔丁基化反应而得熔点约为 139℃ 的叔丁基顺苯三酚。另一篇 Stevens^[2] 由 2, 6-二叔丁基苯酚的碱性水解而得 5-叔丁基顺苯三酚。这两篇专利报导极为简略, 前篇没有指出叔丁基在苯环上的位置及数目; 后篇虽指出合成了 5-叔丁基顺苯三酚, 但却无物性及熔点的报导。鉴于上述情况及前人将顺苯三酚与叔丁醇进行烷基化反应时, 往往易获得 4, 6-二叔丁基顺苯三酚的结果^[3-5]。我们以顺苯三酚为起始原料, 经由下列的反应合成了 5-叔丁基顺苯三酚 (IV);



1, 2, 3-三甲氧基苯酚 (I) 是参照 Brederick 等^[6] 的酚类化合物的甲醚化反应制得。从 (I) 合成 2, 6-二甲氧基苯酚 (II) 是按 Hurd 等^[7] 的格氏反应法。考虑到 (II) 在进行叔丁基化反应时, 它的羟基及甲氧基的邻、对位基的能力及叔丁基在进入苯环上会受到甲氧基空间位阻效应, 因此反应最有利于在 (II) 的 4-位上。实验结果表明, (II) 与叔丁醇在磷酸催化下反应, 能得到满意产率的 2, 6-二甲氧基-4-叔丁基苯酚 (III)。 (III) 经吡啶盐酸盐处理, 则可得 5-叔丁基顺苯三酚 (IV)。

我们用膨胀计测定了 (IV) 对苯乙烯在有过氧化苯二甲酰 (BPO) 存在下的阻聚能力。由图 1 及表 1 可见, 5-叔丁基顺苯三酚 (IV) 是一个效力较高的酚类阻聚剂, 在相同条件下, 它的诱导期为 190 分钟, 而常用的对苯二酚只 65 分钟, (IV) 的阻聚能力为后者

图1 多元酚类化合物在苯乙烯中的阻聚能力 ($66.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$)

● 无阻聚剂 × 对苯二酚 ⊙ 5-叔丁基顺苯三酚

的三倍。

表1 多元酚类阻聚剂的阻聚能力*

阻聚剂	阻聚剂(%)	BPO(%)	苯乙烯(毫升)	诱导期(分)
无	0	0.50	15.0	0
对苯二酚	2.40×10^{-2}	0.50	15.0	65
IV	2.40×10^{-2}	0.50	15.0	190

* 在 $66.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 测定。

实 验 部 份

1, 2, 3-三甲氧基苯 (I) 制备

参照 Brederick 等^[6]的方法制得, 产物的沸点 $97^\circ\text{C}/3$ 毫米, 熔点 47°C , 产率 83%。

2, 6-二甲氧基苯酚 (II) 制备

按 Hurd 等^[7]的方法制得, 产物的沸点 $110^\circ\text{C}/3$ 毫米, 熔点 $55-6^\circ\text{C}$, 产率 80%。

2, 6-二甲氧基-4-叔丁基苯酚 (III) 制备

在 100 毫升三口瓶中, 加 10.0 克 (II) (0.065 克分子), 6.4 克叔丁醇 (0.08 克分子), 35 毫升石油醚 (沸点 $60-90^\circ\text{C}$) 和 10 毫升浓磷酸 (100%)。搅拌下加热至内温在 $73-4^\circ\text{C}$ 时, 反应 8—10 小时。随后, 将反应混合物倒入 200 毫升蒸馏水中, 每次用 100 毫升的石油醚 (沸点 $40-60^\circ\text{C}$) 抽取两次。抽取液经蒸馏水洗数次, 直至中性。无水硫酸钠干燥, 先蒸去石油醚, 后用油泵减压蒸馏得沸点为 $116.0^\circ\text{C}/0.5$ 毫米的淡黄色液体, 重 12.3 克, 产率 90%。 n_D^{20} : 1.5187, D_4^{20} : 1.0662, M_R : 计算值 58.83; 实验值; 59.84。

分析: $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$,

计算值%: C, 68.52; H 8.63,

实测值%: C, 69.22, 69.23; H, 8.65, 8.67。

5-叔丁基顺苯三酚 (IV) 制备

将 10.5 克 (III) 及 90 克吡啶盐酸盐置于 500 毫升圆底烧瓶中, 上接冷凝管, 加热回流 45 分钟, 冷后, 加入 150 毫升蒸馏水。用每次为 100 毫升的乙醚抽取三次。抽取液经无水硫酸镁干燥。蒸走乙醚后, 用油泵减压蒸馏, 得沸点为 $151^{\circ}\text{C}/0.7$ 毫米的产物, 重 5.1 克, 产率 56%。用无水苯重结晶, 得无色针状结晶体, 熔点 $138.5-139.0^{\circ}\text{C}$ 。用 Zerewitinoff 测定活泼氢法^[8]测得产物的氢克原子数为 2.98, 理论值为 3.00。

分析: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$,

计算值%: C, 65.91; H, 7.74,

实测值%: C, 66.05, 65.91; H, 7.73, 7.71。

阻聚剂效力的测定:

首先配制含有阻聚剂浓度为 $2.40 \times 10^{-2}\%$ 的苯乙烯溶液。量取 15.0 毫升的上述溶液至已准确称有 74.0 毫克 BPO 的简易膨胀计的底瓶中, 加入无噻吩苯至瓶的顶端。随后将带磨口塞的毛细管与瓶相联, 并置入 $66.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 的恒温水槽中, 用测高仪, 按常规方法, 每间隔 10 分钟测其高度的变化, 将液面降低的高度 (Δh) 对反应时间 (t) 作图, 则得图 1 中的曲线 2 及 3。在不加阻聚剂时, 按类似条件, 则得曲线 1。

参 考 文 献

- [1] Stockelbach, F. E., *U. S. P.*, 2,137,815; *C. A.* 33, 1764 (1939).
- [2] Stevens, D. R., *U. S. P.*, 2,603,662; *C. A.* 47, 8093d (1953).
- [3] Rozveki, L., *Ber.*, 32, 2428 (1899).
- [4] Campbell, T. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 4190 (1951).
- [5] Schulze, H. and Flaig, W., *Ann.* 573, 231 (1952).
- [6] Brederick, H., Hennig, I. and Rau, W., *Chem. Ber.*, 86, 1085 (1953).
- [7] Hurd, C. D. and Winberg, H. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2085 (1942).
- [8] Linstead, R. P., Elvidge, J. A. and Whalley, M., "A Course in Modern Techniques of Organic Chemistry" Butterworths, 1955, p. 138.

SYNTHESIS OF 5-TERT-BUTYLPYROGALLOL AND ITS INHIBITING EFFECT

Voong Sing-tuh and Lu Cheng-xun

(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

5-Tert-butylpyrogallol as a inhibitor (IV) was synthesized. It was found, that (IV) is a powerful inhibitor and its inhibiting effect, compared under the same condition, is about 3 times that of hydroquinone.