

## 4-取代-2,6-二(羟甲基)苯酚的选择氧化

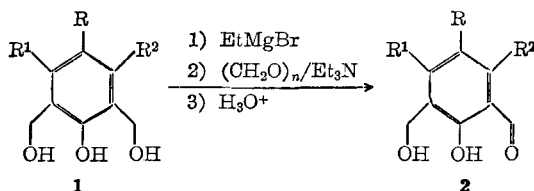
胡跃飞 胡宏纹\*

(南京大学化学系, 南京)

酚类由于本身容易氧化, 仅在非常温和的条件下才能直接使 4-取代-2, 6-二(羟甲基)苯酚中的羟甲基氧化成醛基. 文献[1]报道了用活性二氧化锰可以将 2, 6-二(羟甲基)-4-甲基苯酚氧化成 2-羟基-5-甲基-1, 3-苯二甲醛, 但要使两个羟甲基中只有一个被氧化却是困难的.

文献[2]报道了由芳氧基溴化镁与甲醛作用制备水杨醛类化合物的方法, 并认为中间产物是邻羟甲基苯酚的镁盐, 后者与甲醛之间通过负氢离子转移的分子间氧化还原反应生成相应的醛.

我们参考文献[2]的方法使 4-取代-2, 6-二(羟甲基)苯酚(**1a—1f**)与溴化乙基镁作用生成镁盐, 然后在苯(或甲苯)溶液中与多聚甲醛和三乙胺反应, 成功地在没有保护基的情况下一步合成了 5-取代-3-羟甲基-2-羟基苯甲醛(**2a—2f**), 产率 75—88%.



**a—e**  $R^1=R^2=H$ , **a**  $R=Cl$ , **b**  $R=Br$ , **c**  $R=CH_3$ , **d**  $R=OCH_3$ , **e**  $R=Ph$ , **f**  $R^1=R^2=CH_3$ ,  $R=Cl$

由于首先生成的醛基的吸电子作用, 因此第二个羟甲基中亚甲基上负氢离子的转移受到阻碍, 所以, 只有一个羟甲基氧化成醛基.

## 实 验

熔点均未校正. 用 Perkin-Elmer 240C 型仪进行元素分析. IR 用 FT-IR 170SX 型仪测定, KBr 压片.  $^1H$  NMR 用 FT-80 型仪测定, 以  $CDCl_3$  为溶剂, TMS 为外标. MS 用 ZAB-HS GC-MS 型仪测定. 实验中所用试剂均为化学纯.

**2-羟基-3-羟甲基-5-氯苯甲醛 (2a) 的合成** 将 1.9 g (10 mmol) 2, 6-二(羟甲基)-4-氯苯酚 (**1a**) 溶解在 15—20 mL 无水四氢呋喃中, 在搅拌下慢慢滴加到由 0.73 g (30 mmol) 镁、3.27 g (30 mmol) 溴乙烷和 20 mL 无水乙醚制备的格氏试剂中. 加入 80 mL 无水苯, 蒸馏, 直到馏出温度  $80^\circ C$  为止. 补加适量的无水苯, 使反应物体积约 80 mL. 搅拌, 加入 1.4 mL (约 10 mmol) 三乙胺和 0.6 g (20 mmol) 多聚甲醛. 搅拌回流 3h, 冷至室温, 倾入 300 mL 10% 的盐酸溶液中, 镁盐完全分解后加入 80 mL 苯, 过滤, 分出苯层. 水层用  $2 \times 50$  mL 苯提取. 合并苯层和提取液, 无水硫酸钠干燥, 蒸去溶剂, 残留固体从苯中重结晶, 得 1.4g 淡黄色针晶 **2a**, 产率 75%, m.p.  $88^\circ C$ ,  $C_8H_7ClO_3$  (计算值: C, 51.50; H, 3.78. 实测值: C, 51.41; H, 3.77).

1985 年 11 月 11 日收到.

$\nu_{\max}$ : 3219(OH), 3086, 1613, 1588(Ar), 2848, 2735, 1658(Ar-CHO) $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{H}}$ : 2.51(1H, s,  $\text{CH}_2\text{OH}$ )\*, 4.73(2H, s,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 7.45—7.59(2H, m, 2Ar-H), 9.84(1H, s, CHO), 11.23(1H, s, Ar-OH)\*ppm.  $m/z$ : 186( $\text{M}^+$ , 63.7%), 168( $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ , 87.7), 140( $\text{M}^+ - 46$ , 基峰).

用同样的方法合成 **2b—2f**.

**2-羟基-3-羟甲基-5-溴苯甲醛(2b)** 黄色针晶, 产率 86%, m.p. 100—102°C,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{BrO}_3$  (计算值: C, 41.59; H, 3.05. 实测值: C, 41.79; H, 2.97).  $\nu_{\max}$ : 3245(OH), 3080, 1610, 1580(Ar), 2844, 2731, 1657(Ar-CHO) $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{H}}$ : 2.39(1H, s,  $\text{CH}_2\text{OH}$ )\*, 4.74(2H, s,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 7.60—7.73(2H, m, 2Ar-H), 9.85(1H, s, CHO), 11.25(1H, s, Ar-OH)\*ppm.  $m/z$ : 230( $\text{M}^+$ , 48.4%), 212( $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ , 85.8), 148( $\text{M}^+ - 46$ , 76.7), 77(基峰).

**2-羟基-3-羟甲基-5-甲基苯甲醛(2c)** 无色针晶, 产率 78%, m.p. 74—76°C,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$  (计算值: C, 65.05; H, 6.07. 实测值: C, 65.34; H, 6.12).  $\nu_{\max}$ : 3263(OH), 3022, 1615, 1603(Ar), 2852, 2749, 1644(Ar-CHO) $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{H}}$ : 2.19(1H, s,  $\text{CH}_2\text{OH}$ )\*, 3.35(3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 4.75(2H, s,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 7.32—7.41(2H, m, 2Ar-H), 9.87(1H, s, CHO), 11.19(1H, s, Ar-OH)\*ppm.  $m/z$ : 166( $\text{M}^+$ , 60.7%), 148( $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ , 65.8), 120( $\text{M}^+ - 46$ , 基峰).

**2-羟基-3-羟甲基-5-甲氧基苯甲醛(2d)** 淡黄色针晶, 产率 82%, m.p. 90°C,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$  (计算值: C, 59.34; H, 5.53. 实测值: C, 59.28; H, 5.59).  $\nu_{\max}$ : 3222(OH), 3071, 1615, 1597(Ar), 2841, 1654(Ar-CHO) $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{H}}$ : 2.45(1H, s,  $\text{CH}_2\text{OH}$ )\*, 3.82(3H, s,  $\text{OCH}_3$ ), 4.73(2H, s,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 6.92—7.17(2H, m, 2Ar-H), 9.86(1H, s, CHO), 10.93(1H, s, Ar-OH)\*ppm.  $m/z$ : 182( $\text{M}^+$ , 61.6%), 164( $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ , 基峰), 136( $\text{M}^+ - 46$ , 46.8).

**2-羟基-3-羟甲基-5-苯基苯甲醛(2e)** 深黄色针晶, 产率 88%, m. p. 119—121°C,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (计算值: C, 73.67; H, 5.50. 实测值: C, 74.14; H, 5.50).  $\nu_{\max}$ : 3355(OH), 3063, 3034, 1615, 1597(Ar), 2829, 1650(Ar-CHO) $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{H}}$ : 2.47(1H, s,  $\text{CH}_2\text{OH}$ )\*, 4.83(2H, s,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 7.34—7.86(7H, m, 7Ar-H), 9.97(1H, s, CHO), 11.35(1H, s, Ar-OH)\*ppm.  $m/z$ : 228( $\text{M}^+$ , 基峰), 210( $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ , 93.5), 182( $\text{M}^+ - 46$ , 89.6).

**2-羟基-3-羟甲基-4, 6-二甲基-5-氯苯甲醛(2f)** 黄色针晶, 产率 84%, m. p. 147—149°C,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClO}_3$  (计算值: C, 55.96; H, 5.17. 实测值: C, 55.99; H, 5.23).  $\nu_{\max}$ : 3524(OH), 1602(Ar), 2835, 1639(Ar-CHO) $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{H}}$ : 2.12(1H, s,  $\text{CH}_2\text{OH}$ )\*, 2.35(3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 2.67(3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 4.81(2H, s,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 10.35(1H, s, CHO), 12.57(1H, s, Ar-OH)\*ppm.  $m/z$ : 214( $\text{M}^+$ , 51.7%), 196( $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ , 69.8), 168( $\text{M}^+ - 46$ , 基峰).

### 参 考 文 献

- [1] Taniguchi, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, 57, 2683.  
[2] Casiraghi, G.; Casnati, G.; Cornis, M.; Pochini, A.; Puglia, G.; Sartori, G.; Ungaro, R.; *J. Chem. Soc., Perkin I*, **1978**, 318.

\* 表示加重水进行交换后该峰消失。

## Selective Oxidation of 4-Substituted -2, 6-di(hydroxymethyl) phenols

Hu Yao-Fei Hu Hong-Weng\*

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing)

### Abstract

4-Substituted-2, 6-di(hydroxymethyl)phenols were converted to their magnesium salts with ethylmagnesium bromide and then treated with paraformaldehyde to give the corresponding 5-substituted-2-hydroxy-3-hydroxymethyl benzaldehydes. Further oxidation of the second hydroxymethyl group in these products was prevented by the prior formation of an electron-withdrawing formyl group.