

文章编号: 1672-6987(2004)04-0290-03

液晶中间体对溴正戊苯的合成

冯柏成¹, 潘鹏勇², 唐林生¹

(1. 青岛科技大学 化工学院, 山东 青岛 266042; 2. 山东单县化工有限公司, 山东 单县 274300)

摘 要: 以溴苯、正戊酰氯和水合肼为原料, 经 Friedel-Crafts 酰基化反应和 Wolff-Kishner-黄鸣龙还原反应合成对溴正戊苯。研究表明, 酰基化反应较佳的条件是, $n(\text{正戊酰氯}) : n(\text{溴苯}) : n(\text{三氯化铝}) = 1 : 2 : 1.4$, 反应温度 $30 \sim 35 \text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间 5 h; 还原反应较佳的条件是: $n(\text{对溴苯戊酮}) : n(\text{水合肼}) : n(\text{氢氧化钾}) = 1 : 1.1 : 0.2$, 反应温度 $180 \sim 190 \text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间 3 h。产品总产率约为 40%, 纯度为 99.3%。

关键词: 对溴正戊苯; 合成; Friedel-Crafts 反应; Wolff-Kishner-黄鸣龙还原

中图分类号: O 621.3 **文献标识码:** A

Synthesis of Liquid Crystal Intermediate -1-Bromo-4-*n*-Pentyl Benzene

FENG Bo-cheng¹, PAN Peng-yong², TANG Lin-sheng¹

(1. College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;

2. Shandong Shanxian Chemical Co. Ltd, Shanxian 274300, China)

Abstract: The synthesis of 1-bromo-4-*n*-pentyl benzene was studied using bromobenzene, *n*-pentoyl chloride and hydrazine hydrate as starting materials through Friedel-Crafts reaction and Wolff-Kishner-Huang reduction. The optimum conditions of Friedel-Crafts reaction are as follows: $n(n\text{-pentoyl chloride}) : n(\text{bromobenzene}) : n(\text{aluminum chloride}) = 1 : 2 : 1.4$, reaction time 5 h, reaction temperature $30 \sim 35 \text{ }^\circ\text{C}$. The optimum conditions of Wolff-Kishner-Huang reduction are as follows: $n(1\text{-bromo-4-}n\text{-pentanone benzene}) : n(\text{hydrazine hydrate}) : n(\text{potassium hydroxide}) = 1 : 1.1 : 0.2$, reaction temperature $180 \sim 190 \text{ }^\circ\text{C}$, reaction time 3~4 h. Under above conditions, the final yield of 1-bromo-4-*n*-pentyl benzene was about 40%, the purity was 99.3%.

Key words: 1-bromo-4-*n*-pentyl benzene; synthesis; Friedel-Crafts reaction; Wolff-Kishner-Huang reduction

对溴正戊苯是一种新型的液晶中间体。有关该化合物合成方法的报道很少。文献[1]报道了由正戊苯溴代合成该化合物的方法, 但获得的是对溴和邻溴正戊苯的混合物。邻对位产物沸点极为接近, 且在常温下均为液体, 分离很困难。因此, 采用该方法合成纯的对溴正戊苯是困难的。根据有机合成原理, 该化合物还可采用以下三种路线合成: ①由溴苯和 1-氯戊烷经烷基化反应而

得。该方法存在的问题是碳正离子容易异构化, 形成溴代异戊苯等异构体, 同样难以分离; ②由对正戊基苯胺经重氮盐化而制得。采用该方法产品提纯容易, 但原料对正戊基苯胺和溴化亚铜价格较高; ③溴苯与正戊酰氯经 Friedel-Crafts 酰基化反应得对溴苯戊酮, 再经 Wolff-Kishner-黄鸣龙还原反应得产品。和烷基正碳离子不一样, 酰基正碳离子不易产生异构化, 主要生成对溴苯戊酮,

收稿日期: 2003-12-15

作者简介: 冯柏成(1965~), 男, 副教授。

邻溴苯戊酮产率较低且前者在常温下是固体,而后者是液体,因此,选择合适的溶剂进行重结晶可实现邻对产物的分离,获得纯的对溴苯戊酮。该产物经还原得对溴正戊苯。基于以上分析,本工作对最后一种合成路线进行了研究。

1 实验

1.1 试剂与仪器

溴苯和正戊酰氯为工业品,分别由宜兴东方芳桥化工厂和淄博溶剂厂提供,其它试剂均为分析纯试剂。所用仪器主要有 X₄ 型显微熔点测定仪、JADCO FI/IR-430 傅立叶变换红外光谱仪、Varian INOVA400NB 核磁共振仪和 GC-122 气相色谱仪(色谱柱 PEG20M 30 m×0.25 mm,载气 N₂,检测器 FID250C,柱温和进样温度均为 250 ℃)。

1.2 对溴苯戊酮的合成

将 1.0 mol 溴苯、0.70 mol 无水三氯化铝加入干燥过的 250 mL 三口烧瓶中,于 25~30 ℃ 滴加 0.50 mol 正戊酰氯,约 1 h 滴完,之后于 30~35 ℃ 反应 5 h。反应结束后将反应物料倒入盛有冰水的烧杯中水解,水解完后静置分出油相,水相用 50 mL×3 环己烷萃取。环己烷萃取相与油相合并,于常压下先蒸出环己烷和溴苯,然后在约 2 kPa 压力下减压蒸馏,收集 167~170 ℃ 馏分得粗产品。用 100 mL 95% (质量分数) 的乙醇重结晶粗产品,经两次重结晶,所得滤饼先于常压下蒸出乙醇和少量的水,再于 2 kPa 压力下蒸出对溴苯戊酮(167~170 ℃)。该产品熔点为 36.5~37.2 ℃ (文献值^[2] 36 ℃),产率约 60%。

1.3 对溴正戊苯的合成

将 50 mL 乙二醇和 0.08 mol KOH 于 250 mL 三口烧瓶中,待加热溶解后加入 0.40 mol 对溴苯戊酮和 0.44 mol 水合肼,于 140~150 ℃ 反应 1.5 h,然后分水,使温度升至 180~190 ℃,维持该温度 3 h。待物料温度降至 40 ℃ 以下后加 100 mL×3 水洗涤,分相。油相在约 2 kPa 压力下减压精馏,收集 123~125 ℃ 馏分得对溴正戊苯,产率约 70%。产品纯度为 99.3%。

2 结果与讨论

2.1 Friedel-Crafts 反应

2.1.1 催化剂三氯化铝用量对反应的影响

在溴苯和正戊酰氯的摩尔比为 2:1,反应温

度为 30~35 ℃ 和反应时间为 5 h 的条件下,考察了催化剂用量对 Friedel-Crafts 反应的影响(见表 1)。表 1 中的结果表明,催化剂用量增加,粗产品(对溴正戊苯和邻溴正戊苯的混合物,其中前者的质量分数为 90%)产率明显增加,合适的用量是三氯化铝和正戊酰氯的摩尔比为 1:1.4。Friedel-Crafts 反应的催化剂用量较大,这主要是三氯化铝和产物中的羰基形成配合物所致。

表 1 催化剂用量对粗产品产率的影响

Table 1 Effect of dosage of catalyst on yield of the crude product

$n(\text{AlCl}_3) : n(\text{正戊酰氯})$	产率/%
1.2	82.0
1.3	86.1
1.4	96.2
1.5	95.0

2.1.2 温度对反应的影响

在 $n(\text{溴苯}) : n(\text{正戊酰氯}) : n(\text{三氯化铝}) = 2 : 1 : 1.4$, 反应时间为 5 h 的条件下,考察了反应温度对 Friedel-Crafts 反应的影响(表 2)。表 2 中的结果表明,合适的反应温度是 30~35 ℃。

表 2 反应温度对粗产品产率的影响

Table 2 Effect of reaction temperature on the yield of crude product

反应温度/℃	产率/%
5~10	69.6
20~25	88.8
30~35	96.2
40~45	95.8

2.1.3 反应时间的影响

在 $n(\text{溴苯}) : n(\text{正戊酰氯}) : n(\text{三氯化铝}) = 2 : 1 : 1.4$, 反应温度为 30~35 ℃ 的条件下,考察了反应时间对 Friedel-Crafts 反应的影响。结果表明合适的反应时间是 5 h(表 3)。

2.2 Wolff-Kishner-黄鸣龙还原反应

2.2.1 反应温度的影响

在 $n(\text{对溴苯戊酮}) : n(\text{水合肼}) : n(\text{氢氧化钾}) = 1 : 1.1 : 0.2$, 还原反应时间为 6 h 的条件下,考察了还原反应温度对还原反应的影响。结果表明,温度过高,产品产率下降(表 4)。

表 3 反应时间对粗产品产率的影响

Table 3 Effect of reaction time on the yield of crude product

反应时间/h	产率/%
3	80.4
4	87.6
5	96.2
6	95.5

表 4 反应温度对产率的影响

Table 4 Effect of reaction temperature on yield of the product

反应温度/℃	产率/%
190~195	47.8
200~205	47.5
210~215	43.2
220~225	40.0

2.2.1 反应时间的影响

在 $n(\text{对溴苯戊酮}) : n(\text{水合肼}) : n(\text{氢氧化钾}) = 1 : 1.1 : 0.2$, 还原反应温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, 考察了还原反应时间对还原反应的影响。结果表明, 反应时间过长, 产品产率下降(表 5)。

表 5 反应时间对粗产品产率的影响

Table 5 Effect of reaction time on the yield of product

反应时间/h	产率/%
4	44.4
6	47.5
8	41.2
10	27.7

表 4 和表 5 中的结果还表明, 还原反应的产率较低。这可能与对溴苯戊酮分子中苯环上的溴活性较高, 在强碱和高温条件下容易被 $-\text{OH}$ 取代, 甚至取代产物进一步和对溴苯戊酮反应, 形成缩合产物有关。为了避免以上付反应, 本研究将还原反应温度降至 $180\sim 190\text{ }^\circ\text{C}$, 并采取适当的措

施在反应的同时迅速分离出产品, 结果还原反应的产率提高到了 70% 以上, 且反应时间缩短至 3 h 。两步反应的总产率约 40% , 产品的纯度大于 99% 。

2.3 结构鉴定

对合成的产品进行了红外和核磁共振分析。红外光谱中, 1199.51 cm^{-1} , 1112.73 cm^{-1} , 1072.23 cm^{-1} , 1010.52 cm^{-1} 为 1,4-二元取代苯环上的 C—H 面内变形振动峰, 827.31 cm^{-1} 为 1,4-二元取代苯环上的 C—H 面外变形振动峰, 728.96 cm^{-1} 为 $-(\text{CH}_2)_4-$ 骨架振动峰, 630.61 cm^{-1} 为 C—Br 伸缩振动峰。氢核磁共振谱中, $7.378\sim 7.358(\text{m})$ 和 $7.039\sim 7.018(\text{m})$ 为 1,4-二元取代苯环上的 Ar—H 峰, $2.554\sim 2.515(\text{m})$ 为 Ar— CH_2 —峰, $1.592\sim 1.556(\text{m})$ 和 $1.330\sim 1.261(\text{m})$ 为 $-(\text{CH}_2)_3-$ —峰, $0.897\sim 0.863(\text{m})$ 为 $-\text{CH}_3$ 峰。以上分析确证了产品的结构。

3 结 论

以溴苯、正戊酰氯和水合肼为原料, 经 Friedel-Crafts 酰基化反应和 Wolff-Kishner-黄鸣龙还原反应合成对溴正戊苯是一种有效的方法。当酰基化反应的条件为 $n(\text{正戊酰氯}) : n(\text{溴苯}) : n(\text{三氯化铝}) = 1 : 2 : 1.4$, 反应温度 $30\sim 35\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间 5 h ; 还原反应的条件为: $n(\text{对溴苯戊酮}) : n(\text{水合肼}) : n(\text{氢氧化钾}) = 1 : 1.1 : 0.2$, 反应温度 $180\sim 190\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间 3 h 时, 产品总产率约为 40% , 产品纯度为 99.3% 。

参 考 文 献

- [1] Ludo K Frevel, John W Hedelund, Bromination of Aromatic Hydrocarbons[P]. US:2 659 760, 1953-11-17.
- [2] Peter J Wagner, James H Sedon, Anna Gudmundstir. Photo-induced Radical Cleavage of Bromophenyl Ketones[J]. J Am Chem Soc, 1996, 118(4): 746~754.