

1,1,3,3-四溴-2-(4-氯苯基)-丙烯的合成研究

赵宙兴^{1,2}, 李 政²

(1. 青海大学化工学院, 青海 西宁 810016; 2. 西北师范大学化学化工学院, 甘肃 兰州 730070)

摘要:以氯苯、乙酰氯为原料,经傅-克酰基化、溴化反应得到 ω,ω -二溴-4-氯苯乙酮, ω,ω -二溴-4-氯苯乙酮再与三苯基膦、四溴化碳经 Wittig 反应、采用三组分一锅法合成了 1,1,3,3-四溴-2-(4-氯苯基)-丙烯。重点考察了三组分一锅法中反应介质、反应温度和反应时间对反应收率的影响。研究表明,采用该方法合成 1,1,3,3-四溴-2-(4-氯苯基)-丙烯的最佳反应条件为:反应介质为二氯甲烷,冰水浴下反应 20 min,收率达 94.2%。

关键词:1,1,3,3-四溴-2-(4-氯苯基)-丙烯;合成; ω,ω -二溴-4-氯苯乙酮;三苯基膦;四溴化碳;影响因素

中图分类号:O623.55

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)09-0062-03

Study on synthesis of 1,1,3,3-tetrabromo-2-(4-chlorophenyl)-propylene

ZHAO Zhou-xing^{1,2}, LI Zheng²

(1. School of Chemical Engineering, Qinghai University, Xining 810016, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: 1,1,3,3-tetrabromo-2-(4-chlorophenyl)-propylene is synthesized from ω,ω -dibromo-4-chloroacetophenone, triphenylphosphine and carbon tetrabromide. Firstly, the reaction of chlorobenzene and acetyl chloride gives 4-chloroacetophenone via Friedel-Crafts acylation. Secondly, the reaction of 4-chloroacetophenone and bromine gives the ω,ω -dibromo-4-chloroacetophenone via bromination reaction. Thirdly, one-pot three-component reaction of ω,ω -dibromo-4-chloroacetophenone, triphenylphosphine and carbon tetrabromide via Wittig reaction to synthesize 1,1,3,3-tetrabromo-2-(4-chlorophenyl)-propylene is described. The effects of reaction medium, reaction temperature and reaction time on one-pot three-component reaction are investigated. Under the following optimal reaction conditions: dichloromethane as reaction medium, 20 min of reaction time under icy water bathing, the yield of 1,1,3,3-tetrabromo-2-(4-chlorophenyl)-propylene is 94.2%.

Key words: 1,1,3,3-tetrabromo-2-(4-chlorophenyl)-propylene; synthesis; ω,ω -dibromo-4-chloroacetophenone; triphenylphosphine; carbon tetrabromide; influencing factors

1,1,3,3-四溴-2-(4-氯苯基)-丙烯是合成高不饱和铜锌试剂^[1]、丁三烯^[2]、环烯酮^[3]、酰胺^[4]、双烯二炔^[5]、立体不对称烯炔^[6]的重要中间体,同时也是制备高聚物的重要单体,其价格昂贵、附加值高、市场前景广阔。国内关于 1,1,3,3-四溴-2-(4-氯苯基)-丙烯的研究鲜见报道,国外关于其合成有五溴化合物在醇钠条件下脱溴化氢合成法^[7]和二溴代酮变腭,腭再与四溴化碳在二甲亚砜中用氯化亚铜催化合成法^[8]两种。前者原料昂贵且难以制备,后者工艺路线长且操作复杂。笔者重点研究了 ω,ω -二溴-4-氯苯乙酮、三苯基膦和四溴化碳三组分一锅反应合成 1,1,3,3-四溴-2-(4-氯苯基)-丙烯的工艺条件,此法反应条件温和、时间短、后处理简单、收率高。

1 实验部分

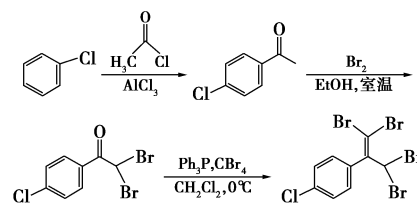
1.1 主要试剂与仪器

氯苯、乙酰氯、溴素、三苯基膦、四溴化碳、乙醇、

二氯甲烷,均为国产分析纯。北京泰克仪器厂 XT-4 显微熔点仪;美国 Mattson 仪器公司 Alpha Centauri FT-IR 型红外光谱仪;美国 Varian 公司 Mercury Plus 400 MHz 型核磁共振仪。

1.2 合成路线图

合成路线如下:



1.3 4-氯苯乙酮的合成^[8]

在装有回流冷凝管的三口烧瓶中,加入 22.5 g (0.20 mol) 氯苯和 32.0 g (0.24 mmol) 三氯化铝,充分搅拌。然后在温度 30 ~ 35°C 滴加 15.7 g (0.20 mmol) 乙酰氯,滴加完毕后,保温 1.0 h。最后浸入冰水中,油层用质量分数为 5% 的 Na₂CO₃ 水溶液中和,水洗至中性,收集有机层,在 0.667 kPa 下收集

收稿日期:2010-05-19

作者简介:赵宙兴(1976-),男,博士生,主要从事精细有机合成方面的研究,0971-3975571, zhao_zx05@163.com;李政(1964-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事精细有机合成方面的研究,通讯联系人,0931-7871183, lizheng@nwnu.edu.cn。

90 ~ 100℃ 馏分,此馏分用甲醇在 10℃ 以下重结晶即得纯品。

1.4 ω,ω -二溴-4-氯苯乙酮的合成^[9]

在装有磁力搅拌子、回流冷凝管、滴定漏斗的 100 mL 三口圆底烧瓶中,加入 1.54 g (10 mmol) 对氯苯乙酮和 10 mL 乙醇,在室温下充分搅拌。在搅拌下逐滴滴加溶于 10 mL 乙醇的 3.2 g (10 mmol) 溴素溶液,大约 1 h 完成。滴加完毕,继续搅拌会有 ω,ω -二溴对氯苯乙酮的晶体析出。然后冰浴骤冷,抽滤,固体用体积分数为 50% 的乙醇水溶液洗涤,真空干燥,再用无水乙醇重结晶,得白色针状晶体 2.81 g,收率 90.1%。熔点 106 ~ 108℃。

1.5 1,1,3,3-四溴-2-(4-氯苯基)-丙烯的合成

在装有磁力搅拌子的 50 mL 圆底烧杯中加入 10 mL CH_2Cl_2 、1.56 g (5 mmol) ω,ω -二溴对氯苯乙酮和 2.62 g (10 mmol) 三苯基膦,充分搅拌使三苯基膦溶解。然后放入冰水浴中,使体系温度在 0℃ 左右。在搅拌下缓慢分批加入 1.66 g (5 mmol) 四溴化碳,继续搅拌 20 min,此过程中有白色固体沉淀产生。在室温下进行过滤,固体沉淀用冷石油醚洗涤,收集滤液,减压浓缩,柱层析分离(乙酸乙酯:石油

醚的体积比 = 1:20),室温下得无色 1,1,3,3-四溴-2-(4-氯苯基)-丙烯液体 2.24 g,收率 94.2%。熔点 14 ~ 16℃。IR (KBr), ν_{\max} : 3 025、2 920、1 602、1 503、1 151、825、747、713、610、583、543 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.79 (d, 2H, J = 8.8 Hz, Ar—H), 7.26 (d, 2H, J = 8.8 Hz, Ar—H), 6.16 (s, 1H, CHBr_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz), δ : 144.3, 139.1, 136.8, 129.2, 128.2, 95.2, 42.5。

2 结果与讨论

2.1 四溴化碳加入速度的影响

反应体系中开始加入四溴化碳,反应立刻发生,并放出大量热,伴随有白色沉淀产生。如果加入四溴化碳的速度过快,反应体系温度迅速升高,从而导致副产物生成,溶液变橘黄色。因此,该反应必须严格控制四溴化碳的加入速度。

2.2 反应介质的影响

在加入四溴化碳的速度尽可能慢的条件下,以苯、甲苯和二氯甲烷分别作为反应介质,在四溴化碳加完后 10 min 考察不同溶剂对产品收率的影响,结果见表 1。从表 1 可以看出,以苯和二氯甲烷为溶剂,

(上接第 61 页)

特殊片层结构,且在加工过程中发生取向,它可以延缓外界的气体向内部迁移的速度,同时还可以降低材料分解时生成的可燃性小分子向外部迁移的能力,延缓了复合材料的热分解同时还阻隔了热量向复合材料的传递。此外,在橡胶基体中以纳米尺寸分散的蒙脱土片层对橡胶分子链活动性具有显著的限制作用,使橡胶分子链在受热分解时具有更高的分解温度,表现出良好的耐热性能。

3 结论

通过 XRD 和 TEM 分析复合材料的亚微观形态,确认制备出了分散均匀的剥离型 BIIR/OMMT 纳米复合材料。研究了 BIIR/OMMT 纳米复合材料的力学性能、硫化特性、耐溶剂性能、TGA 等随 OMMT 含量的变化情况,结果表明:OMMT 的加入使正硫化时间明显缩短,焦烧时间变化很小,有很好的安全操作性,蒙脱土起到的硫化促进作用,对提高生产效率和减少能量消耗具有现实意义。当 OMMT 含量为 3.0 phr 时综合性能最佳,拉伸强度和撕裂强度分别提高了 90.8% 和 81.4%,耐溶剂性能和耐热性能提高显著。

参考文献

- [1] 崔小明. 溴化丁基橡胶的配合加工及应用[J]. 橡胶科技市场, 2009, 6: 10-14.
- [2] Pluta M, Galeski A, Alexandre M, et al. Poly(lactide)/montmorillonite nanocomposites and microcomposites prepared by melt blending: structure and some physical properties[J]. J Appl Polym Sci, 2002, 86(6): 1497-1506.
- [3] Usuki A, Tugigase A, Kato M. Preparation and properties of EPDM-clay hybrids[J]. Polymer, 2002, 43(8): 2185-2189.
- [4] Morgan A B, Jeffrey W G. Characterization of polymer layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study[J]. J Appl Polym, 2002, 87(8): 1329-1338.
- [5] Kim M S, Kim D W, Chowdhury S R. Melt-compounded butadiene rubber nanocomposites with improved mechanical properties and abrasion resistance[J]. J of Appl Polym Sci, 2006, 102(7): 2062-2066.
- [6] Dsa A, Costa F R, Wagenknecht U, et al. Nanocomposites based on chloroprene rubber: Effect of chemical nature and organic medication of nanoclay on the vulcanizate properties[J]. Eur Polym J, 2008, 44(11): 3456-3465.
- [7] 李培耀, 宋国君, 孙良栋, 等. 机械共混法制备 NR/SBR/OMMT 纳米复合材料及其性能[J]. 化工进展, 2009, 28(7): 1222-1225. ■

收率都能达到 91%。但苯是极毒试剂,不适当当前绿色化工的要求。而以甲苯为溶剂时,获得与二氯甲烷同样的收率,需要较长反应时间,约 24 h。因此,在该实验中选择以二氯甲烷为反应溶剂。

表 1 反应介质对反应收率的影响

反应溶剂	苯	甲苯	二氯甲烷
收率/%	91.5	54.8	91.2

2.3 反应温度的影响

以二氯甲烷为反应介质,投料比 $n(\omega, \omega$ -二溴对氯苯乙酮): n (三苯基膦): n (四溴化碳) = 1:2:1, 将四溴化碳分别缓慢加入到温度为 -5、0、10、20、30℃ 的不同反应体系中,得到 1,1,3,3-四溴-2-(4-氯苯基)-丙烯的收率见表 2。由表 2 可以看出,低温有利于产物的生产。随着反应体系温度的升高,目标产物的收率降低,同时出现副产物。这可能是反应比较剧烈,释放出的大量热使得反应体系的温度升高,从而有副产物生成。为了保证反应体系的温度不至于过高,同时考虑到实验操作简单易行、节约的原则,不宜采用冰盐浴冷却,冰水浴冷却应该比较好的选择。

表 2 反应温度对反应收率的影响

反应温度/℃	-5	0	5	10	20	30
收率/%	95.2	94.8	90.7	87.6	74.2	65.3

2.4 反应时间的影响

用二氯甲烷为反应介质,原料投料比 $n(\omega, \omega$ -二溴对氯苯乙酮): n (三苯基膦): n (四溴化碳) = 1:2:1,冰水浴冷却反应体系下,以四溴化碳加完后,分别反应 5、10、15、20、30 min,反应时间对收率的影响见表 3。由表 3 可知,产物收率在加完四溴化碳后的 5 min 时已经达到 89.5%。之后,随着时间的延长,产物收率增加幅度不是很大,这与反应本身速度很快有关,因为四溴化碳加入的速度比较慢,在此期间大部分目标产物已经生成。因此,从加完四溴化碳后的时间算起,收率随时间延长增加不是很大,

表 3 反应时间对反应收率的影响

反应时间/min	5	10	15	20	25
收率/%	89.5	91.2	92.4	94.2	94.2

但为了追求最大的反应收率,将时间确定在 20 min 为宜。

3 结论

以氯苯为原料,经傅-克酰基化、溴化反应和 Wittig 反应得到了 1,1,3,3-四溴-2-(4-氯苯基)-丙烯。其中在 ω, ω -二溴-4-氯苯乙酮、三苯基膦、四溴化碳三组分一锅法合成 1,1,3,3-四溴-2-(4-氯苯基)-丙烯的 Wittig 反应中,四溴化碳的加入要尽可能慢,同时采用二氯甲烷作为反应介质,原料投料比 $n(\omega, \omega$ -二溴对氯苯乙酮): n (三苯基膦): n (四溴化碳) = 1:2:1,冰水浴冷却反应体系,反应时间为 20 min,产品收率可达 94.2%。此合成方法工艺简单,操作方便,条件温和,反应速度快,收率较高,是合成 1,1,3,3-四溴-2-(4-氯苯基)-丙烯的理想工艺路线。

参考文献

- [1] Morken P A, Bachand P C, Swenson D C, *et al.* Synthesis of fluorinated 1,2,3-butatrienes from α -halovinyl organometallic reagents [J]. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 5430 - 5439.
- [2] Uno H, Kasahara K, Nibu N, *et al.* Thermal and photochemical isomerization of tetraaryl tetrakis(trifluoromethyl) radiaenes [J]. *J Org Chem*, 2000, 65(6): 1615 - 1622.
- [3] Farnum D G, Chickos J, Thurston P E. The preparation and characterization of Phenylhydroxycyclopropenone [J]. *J Am Chem Soc*, 1966, 88: 3075 - 3081.
- [4] Ye W C, Mo J, Zhao T K, *et al.* Palladium-catalyzed amidation-hydrolysis reaction of gem-dihaloolens: Efficient synthesis of homologated carboxamides from ketones [J]. *Chem Commun*, 2009, 3248 - 3248.
- [5] Hwang G T, Son H S, Ku J K, *et al.* Synthesis and photophysical studies of bis-enediynes tunable fluorophores [J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 11241 - 11248.
- [6] Shimizu M, Nakamaki C, Shimono K, *et al.* Stereoselective cross-coupling reaction of 1,1-diboryl-1-alkenes with ctrophiles: A highly stereocontrolled approach to 1,1,2-triaryl-1-alkenes [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 12506 - 12507.
- [7] Korotchenko V N, Shastin A V, Nenajdenko V G, *et al.* Olefination of aromatic ketones: Synthesis of mono- and dihaloalkenes [J]. *J Chem Soc: Perkin Trans 1*, 2002, 883 - 887.
- [8] 季永新. 对氯苯乙酮合成工艺的研究 [J]. *林产品化工通讯*, 2000, 34(4): 17 - 19.
- [9] Klingenberg J J. p-Bromomandelic acid [J]. *Organic Syntheses*, 1963, 4: 110-112. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号 82—67。