

# 4-取代苯乙炔的简便制备方法

李 建, 杜渭松, 安忠维

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:**采用 4-(4-丙基环己基)苯乙酮为原料, 与 Vilsmerier 试剂反应得到  $\beta$ -氯代丙烯醛衍生物, 在碱性条件下消除一氧化碳和氯化氢得到 4-(反式-4-丙基环己基)苯乙炔, 两步反应的总收率为 51.8%, 色谱纯度达到 97%。此法反应步骤少、反应条件温和、原料价廉易得、总成本低, 适合规模化生产。

**关键词:**取代苯乙炔; 合成; Vilsmerier 试剂

**中图分类号:** TQ241.22

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2008)02-0041-02

## A simple way to prepare 4-substituted phenylethylnyl

LI Jian, DU Wei-song, AN Zhong-wei

(Xi'an Research Institute of Modern Chemistry, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** 4-(4-Propylcyclohexyl)phenylethylnyl is prepared from 4-(4-propylcyclohexyl)hyponone with Vilsmerier reagent, after eliminating HCl and CO under the alkaline condition. The overall yield can be 51.8% with chromatogram purity of 97%. The method has the merit of less steps, milder conditions and lower cost, which is very suitable for the scale-up production.

**Key words:** 4-substituted phenylethylnyl; synthesis; Vilsmerier reagent

芳基取代乙炔是近年来备受瞩目的新型光电材料的关键原料, 例如具有导电特性的聚苯乙炔<sup>[1]</sup>, 液晶显示材料<sup>[2]</sup>等。4-取代苯乙炔作为一种重要的液晶中间体, 主要用于二苯乙炔类液晶化合物的合成<sup>[3]</sup>。文献报道的合成方法主要有 4 种: ①从 4-取代苯乙酮出发, 经还原、脱水、溴代反应及消除溴化氢 4 步反应制备<sup>[4-5]</sup>; ②卤苯衍生物, 主要是碘苯或溴苯衍生物, 在钯催化下与 1-三甲基硅基乙炔或 2-甲基丁炔醇进行 Sonogashira 偶联反应, 再消除三甲基硅烷或丙酮<sup>[6-9]</sup>; ③从苯甲酸衍生物出发, 还原成苯甲醛衍生物, 再与四溴化碳反应得到  $\alpha, \alpha$ -二溴乙烯, 在丁基锂作用下消除溴化氢, 再水解得到取代苯乙炔<sup>[10]</sup>; ④以肉桂酸衍生物为原料, 经溴代、脱羧反应及消除溴化氢来制备<sup>[11]</sup>。方法①反应步骤长, 总收率较低; 方法②反应步骤短, 总收率可达 70% 左右, 但是钯催化剂价格昂贵, 而且所用试剂 1-三甲基硅基乙炔不易获得; 方法③步骤长, 所用四溴化碳、丁基锂价格昂贵; 方法④原料较为昂贵, 不易得到。笔者报道了一种简便的合成方法, 采用 4-(反式-4-丙基环己基)苯乙酮为原料, 与 Vilsmerier 试剂反应得到  $\beta$ -氯代丙烯醛衍生物, 在碱作用下消除氯化氢和一氧化碳得到 4-(反式-4-丙基环己基)苯乙炔。

## 1 实验部分

合成步骤如图 1。4-(反式-4-丙基环己基)苯乙酮为自制, 其余试剂均为化学纯。使用美国 Nicolet 公司 60SXR-FTIR 型红外光谱仪 (IR)、瑞士 Bruker 核磁共振仪 ( $^1\text{H-NMR}$ , 500 MHz, 溶剂为  $\text{CDCl}_3$ , 内标 TMS)、上海海欣色谱仪器有限公司 GC-930 气相色谱仪 (DB-1 毛细管柱, 氢火焰检测器) 检测产物。

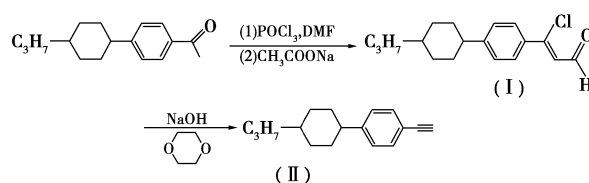


图 1 4-(反式-4-丙基环己基)苯乙炔合成步骤

### 1.1 3-氯-3-[4-(反式-4-丙基环己基)苯基]丙烯醛 (I) 的合成

将 500 mL 三口瓶置于冰盐浴中, 滴加 34 mL (0.36 mol) 三氯氧磷到 200 mL 二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 控制滴加速度使反应温度保持在  $0^\circ\text{C}$  以下, 约 30 min 滴完。将 4-(反式-4-丙基环己基)苯乙酮 46.8 g (0.2 mol) 加入到反应瓶中, 升温至室温反应 2 h。再缓慢升温到  $60^\circ\text{C}$  反应 3 h。冷却至室温, 搅

收稿日期: 2007-11-01

基金项目: 陕西省重大科技专项 (2006kz03-G3) 资助

作者简介: 李建 (1975-), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为液晶显示材料的合成及性能, 029-88294395, 204lijian@sohu.com。

拌下将反应液倒入溶有 100 g 乙酸钠的 1 L 水溶液中,静置过夜。过滤晾干得到黄色固体 59 g。石油醚重结晶得到黄色晶体 39 g,收率 70%。

### 1.2 4-(反式-4-丙基环己基)苯乙炔(II)的合成

在 250 mL 三口瓶中加入氢氧化钠 12 g、水 50 mL,加热至回流。将 3-氯-3-[4-(反式-4-丙基环己基)苯基]丙烯醛 8.5 g 溶于 70 mL 1,4-二氧六环中,滴加到反应液中。滴完后再搅拌 30 min。冷却至室温,用石油醚萃取,水洗至中性。蒸出溶剂,乙醇重结晶得到白色晶体 4.8 g,收率 74%,气相色谱纯度 97%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 中间体及产物的结构鉴定

(1)3-氯-3-[4-(反式-4-丙基环己基)苯基]丙烯醛

IR(KBr),  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3 050, 2 922, 1 664 ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ), 1 595, 1 130。

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 0.908 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.020 ~ 1.103 (m, 2H); 1.202 ~ 1.245 (m, 2H); 1.285 ~ 1.377 (m, 3H); 1.416 ~ 1.499 (m, 2H); 1.890 (d, 4H); 2.528 (m, 1H); 6.658 (d, 1H,  $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ );

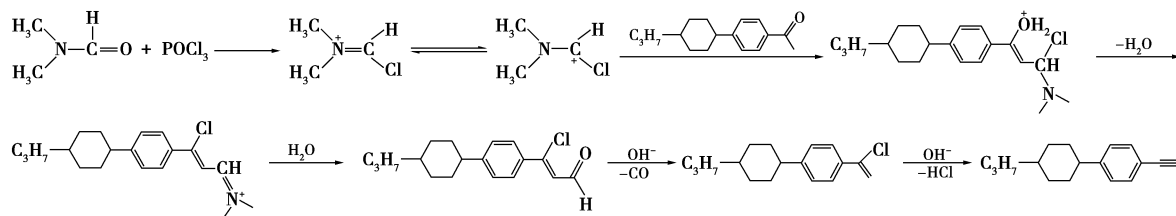


图 2 推测的反应机理

## 3 结语

采用本方法合成 4-(反式-4-丙基环己基)苯乙炔总收率 51.8%,产物纯度达到 97%,可以满足二苯乙炔类液晶化合物合成的需要。与钯催化偶联方法相比,反应总收率相对较低。这可能是由于中间体  $\beta$ -氯代丙烯醛衍生物非常活泼,易发生加成和取代等副反应。但该方法原料价廉易得,无需贵金属催化剂,所用原料 4-(反式-4-丙基环己基)苯乙酮的价格仅是偶联法原料 4-(反式-4-丙基环己基)溴苯的 30%左右,生产成本可大幅降低,而且反应条件温和、易于提纯,是一种具有较好工业价值的 4-取代苯乙炔制备方法。

7.293 (d, 2H, Ar-H); 7.684 (d, 2H, Ar-H); 10.213 (d,  $J = 3.5$  Hz, 1H,  $\text{H}-\text{C}=\text{O}$ )。

(2)4-(反式-4-丙基环己基)苯乙炔

IR(KBr),  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3 302 ( $\nu_{\text{C}=\text{C}-\text{H}}$ ), 2 956, 2 922, 2 850, 2 108 ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ), 1 508, 1 447, 833。

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 0.899 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H); 0.997 ~ 1.079 (m, 2H); 1.185 ~ 1.230 (m, 2H); 1.248 ~ 1.464 (m, 5H); 1.863 (d, 4H); 2.455 (m, 1H); 3.014 (s, 1H,  $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ ); 7.155 (d, 2H, Ar-H); 7.407 (d, 2H, Ar-H)。

IR、 $^1\text{H-NMR}$ 鉴定数据表明所合成的化合物结构正确。

### 2.2 反应机理分析

反应过程中所涉及的机理较为复杂,推测的反应机理如图 2 所示。首先三氯氧磷与 DMF 低温下反应形成 Vilsmeier 试剂,是一种高活性的亲电试剂,进攻苯乙酮衍生物的  $\alpha$  碳原子,形成烯醇中间体,再进行分子内的氯代反应,消除一分子  $\text{H}_2\text{O}$  得到亚胺,水解生成  $\beta$ -氯代丙烯醛衍生物。在碱性条件下, $\beta$ -氯代丙烯醛衍生物很容易脱去  $\text{CO}$ ,生成氯代苯乙烯衍生物,在高温下再消除一分子  $\text{HCl}$ ,得到取代苯乙炔。

## 参考文献

- [1] 曹建华,丁学文,庄元其,等.芳基乙炔聚合物的研究[J].材料导报,2001,15(8):64-66.
- [2] 陈新兵,贾林,安忠维.含氟二芳基取代乙炔的合成[J].应用化学,2005,22(2):210-212.
- [3] 李建,胡明刚,安忠维,等.侧向二氟取代二苯乙炔类液晶的合成及热性能[J].精细化工,2007,24(9):860-862.
- [4] 王小伟,刘寿峰,高仁孝,等.二苯乙炔类液晶的合成[J].合成化学,2002,10(4):362-365.
- [5] 李斌,苗蔚荣,程佰柏.苯乙炔的合成研究[J].精细化工,1998,15(3):57-58.
- [6] 李耀华,陈兵,徐寿颐.取代溴苯的钯催化偶联反应[J].应用化工,2001,30(6):25-28.

(下转第 44 页)

体的具体作用机理还不是很明确。笔者用 2 种中孔孔径  $\text{SiO}_2$  (9 nm 和 40 nm) 和微孔 HZSM-5 用载体材料制备出钴基催化剂, 通过调节载体控制催化剂空间结构, 并与催化性能关联, 说明  $\text{SiO}_2$  与 HZSM-5 及金属粒子间相互作用对费托合成汽油范围烃类的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

以  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  水溶液为原料, 采用初始浸渍法制备 20% (质量分数) 钴基催化剂。实验中采用 2 种孔径  $\text{SiO}_2$ , SG-1 (BET 比表面积  $101 \text{ m}^2/\text{g}$ , 比容积  $0.58 \text{ mL/g}$ , 粒径 40 nm) 和 SG-2 (BET 比表面积  $354 \text{ m}^2/\text{g}$ , 比容积  $0.93 \text{ mL/g}$ , 粒径 9 nm) 及 HZSM-5 (BET 比表面积  $416 \text{ m}^2/\text{g}$ , 比容积  $0.21 \text{ mL/g}$ , 粒径 0.5 nm) 为载体材料。当以  $\text{SiO}_2/\text{HZSM-5}$  为载体时,  $\text{SiO}_2$  和 HZSM-5 的质量比为 4:1。催化剂在 393 K 干燥 12 h 后, 以  $2 \text{ K/min}$  的升温速度升温到 673 K, 并在此温度下焙烧 1 h。所得催化剂经压片、过 20~40 目筛备用。

### 1.2 催化剂的反应性能评价

催化剂评价在  $\Phi = 8 \text{ mm}$  的固定床反应器上进行, 原料气中  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$  摩尔比为 2, 含有 5.0%  $\text{N}_2$  为内标气, 2.5%  $\text{CO}_2$  以抑制水煤气变换反应。实验中 1.0 g 催化剂在  $400^\circ\text{C}$  下用  $V(\text{H}_2) : V(\text{N}_2) = 5 : 95$  混合气还原 8 h, 冷却至 453 K 切换成合成气, 缓慢升温至反应温度。合成气流速采用 Brooks 5850E 质量流量计控制。操作条件为:  $T = 523 \text{ K}$ ,  $P = 2.0 \text{ MPa}$ ,  $W/F = 12 \text{ g}(\text{催化剂}) \cdot \text{h}/\text{mol}$ 。反应数据在达到稳定态后采集。 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2$  用碳分子筛柱和 TCD 检测, 气态烃用 Porapak Q 柱和 FID 检测, 油样和蜡样用 SE-30 毛细管柱和 FID 检测。

### 1.3 催化剂表征

催化剂比表面积及孔结构测试在 Micromeritics-ASAP 2010 型物理吸附仪上进行, 中孔孔径分布和孔容采用 BJH 模型, 微孔采用 HK 模型。X 射线衍射仪 (XRD) 采用 Rigaku D/max-rC 型,  $\text{CuK}\alpha$  光源 ( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ), Ni 滤波器, 管电流 50 mA, 管电压 40

kV, 扫描速率  $0.02^\circ/\text{s}$ 。 $\text{Co}_3\text{O}_4$  晶粒大小通过其  $2\theta = 44.7^\circ$  处晶面特征衍射峰线宽化法计算。

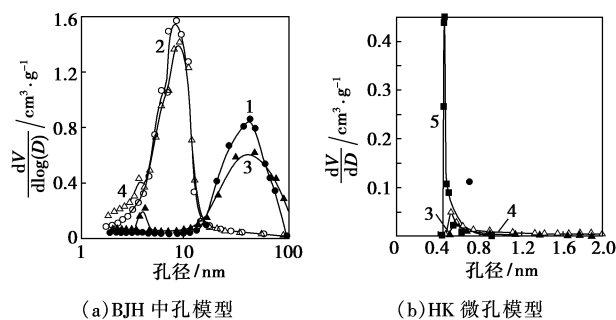
## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的孔结构性能

分别以  $\text{SiO}_2$  或 HZSM-5 为载体及  $\text{SiO}_2/\text{HZSM-5}$  为载体制备了 5 种催化剂, 其孔结构数据见表 1, 孔径分布见图 1。当钴负载在单一载体 SG-1、SG-2 和 HZSM-5 上时, 比表面积、孔体积和孔径均减小。由于 HZSM-5 具有微孔结构和大比表面积, 以  $\text{SiO}_2/\text{HZSM-5}$  制备的催化剂 Co/SG-1/HZSM-5 和 Co/SG-2/HZSM-5 与 Co/SG-1 和 Co/SG-2 相比, 比表面积、微孔比表面积和微孔体积均增加。从 Co/SG-1/HZSM-5 的 BJH 中孔分布图 (图 1a) 看出, 除了在 35 nm 左右与 Co/SG-1 具有类似孔结构外, 在 4 nm 处另有一种孔径分布。而在 Co/SG-2/HZSM-5 上, 4 nm 处仅有一个肩峰。

表 1  $\text{SiO}_2/\text{HZSM-5}$  对催化剂孔结构的影响

催化剂	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	微孔比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	中孔孔容/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	微孔体积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	中孔孔径/ nm
Co/SG-1	95	—	0.40	—	35.2
Co/SG-2	300	—	0.63	—	7.5
Co/HZSM-5	216	172.7	—	0.08	—
Co/SG-1/HZSM-5	113	63	0.30	0.03	4, 30.2
Co/SG-2/HZSM-5	356	76	0.60	0.03	6.8



1—Co/SG-1; 2—Co/SG-2; 3—Co/SG-1/HZSM-5;  
4—Co/SG-2/HZSM-5; 5—Co/HZSM-5

图 1 催化剂的孔径分布图

(上接第 42 页)

- [7] 唐金玉, 江焕峰, 邓国华. Sonogashina 偶联法合成芳基末端炔的工艺改进[J]. 精细化工, 2007, 24(3): 90-92.
- [8] Seiko Epson Corp.. Tolane derivatives, liquid crystal compositions containing the derivatives and liquid crystal display devices using the com-

positions: US, 5356558[P]. 1994-10-18.

- [9] Hoffmann La Roche. Fluorinated toluene: US, 5582767[P]. 1996-12-10.
- [10] Hoffmann La Roche. Acetylenes: US, 4528114[P]. 1985-07-09.
- [11] 刘林, 刘智勇, 余俊梅, 等. 取代苯乙炔的简便合成方法[J]. 化学试剂, 1996, 18(6): 370-371. ■