

一种制备 3-羟甲基噻吩的简便方法

宋华付¹ 丁绍民²

(1. 北京理工大学机电工程学院, 北京 100081; 2. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要:提出了一种制备高纯度 3-羟甲基噻吩的简便方法。3-甲基噻吩经侧链溴化后直接水解得到粗品 3-羟甲基噻吩。用 Zn/Cu 粉在碱性条件下处理粗品 3-羟甲基噻吩, 再经过简单蒸馏即得纯度达 97.8% 的 3-羟甲基噻吩, 收率 51.6%。

关键词:3-甲基噻吩; 3-羟甲基噻吩; 制备

中图分类号: TQ251.2; O626.12

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)10-0038-01

A convenient procedure to prepare 3-thiophenemethanol

SONG Hua-fu¹, DING Shao-min²

(1. College of Electro-mechanical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. School of Chemical Engineering and Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

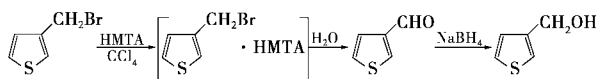
Abstract: A novel process to prepare highly pure 3-thiophenemethanol was provided. Thus, 3-methylthiophene was chain-brominated and then directly hydrolyzed to produce crude 3-thiophenemethanol. After direct treatment with Zn/Cu powder under the alkaline condition and through simple distillation, 3-thiophenemethanol was obtained to be 51.6% in over-all yield and 97.8% purity, both exceed the traditional process.

Key words: 3-thiophenemethanol; 3-methylthiophene; preparation

3-羟甲基噻吩是一种重要的医药、功能材料的合成中间体, 其合成方法一般是以 3-甲基噻吩为原料经侧链溴化得到 3-溴甲基噻吩, 然后再通过不同的方法得到。芳香化合物的侧链溴化中很容易产生环取代产物, 在反应体系中即使混入很少量的 FeCl₃ 之类的无机盐也会使环溴化产物大量增加, 对 3-甲基噻吩而言, 侧链溴化时还生成大量的 2-溴-3-甲基噻吩、2-溴-3-溴甲基噻吩、2,5-二溴-3-溴甲基噻吩等环溴化物, 用一般的方法很难把这些副产物从反应物中分离^[1]。一个典型的制备高纯度 3-羟甲基噻吩工艺是把侧链溴化产物在 CCl₄ 或苯等溶剂中用六次甲基四胺(HMTA)处理得到一种复合盐沉淀, 同时溴化产物中的环取代溴化物仍溶解在溶剂中, 从而把侧链溴化产物与部分环溴代产物分离开来。复合盐进一步水解得高纯度的 3-醛基噻吩, 还原该醛基化合物可得无色 3-羟甲基噻吩^[2]。

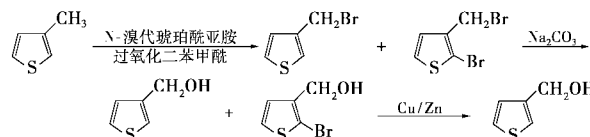
1 合成路线设计原理

合成的主反应方程式如下:



噻吩的 2,5 位很易被溴化, 但同时也容易脱溴

化, 根据这一原理, 笔者设计了一条简单的制备高纯度 3-羟甲基噻吩的工艺: 直接水解侧链溴化产物得粗品 3-羟甲基噻吩, 然后用 Zn/Cu 粉在碱性条件下还原该反应混合物, 进行脱溴化反应, 再进行简单蒸馏即可得较高纯度的 3-羟甲基噻吩, 反应方程式如下:



用 Zn/Cu 粉在碱性条件下处理水解产物, 反应中的环溴化物可以变成相应的脱溴产物, 如 2-溴-3-甲基噻吩和 2-溴-3-羟甲基噻吩可以脱溴分别成为 3-甲基噻吩原料和 3-羟甲基噻吩产品。而 3-甲基噻吩原料和 3-羟甲基噻吩产品的沸点分别为 114~117℃ 和 86~88℃/1 333.3 Pa, 沸点相差很大, 很容易分离。这一工艺既不需要分离中间产物, 反应容易, 步骤短, 同时产品容易纯化, 排放副产物少, 是比较理想的合成路线。

2 实验部分

3-溴甲基噻吩的制备按参考文献[3]制备, 收率 54%~72%。

(下转第 40 页)

酚、三乙胺,均为分析纯;甲苯,分析纯,使用前加入适量 Na,过夜,减压蒸馏,截取中间馏分备用;磷酸二苯酯(DPP),99%,德国 ABCR 产品。

1.2 合成

刚柔嵌段共聚物 PPQ-*b*-PS 的合成分 3 步进行,其合成路线如图 1 所示。

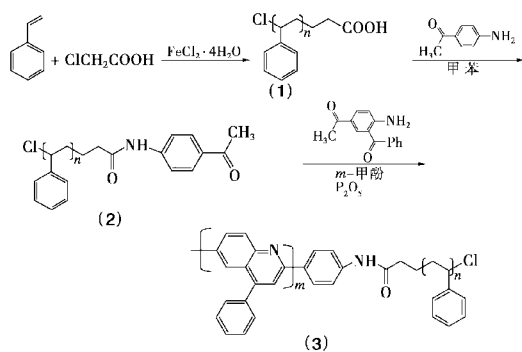


图 1 刚柔嵌段共聚物 PPQ-*b*-PS 合成路线

1.2.1 端羧基聚苯乙烯(1)的合成

在聚合管中加入一定配比的苯乙烯、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、一氯乙酸,抽真空,充氮气重复操作 3 次,除氧排气,开动磁力搅拌,将聚合管置于油浴中在室温下反应 1 h,然后升温至 110°C ,7 h 后取出,快速冷却终止反应。以甲苯为溶剂,甲醇为沉淀剂,纯化聚合物 3 次, 50°C 下真空干燥至恒重,以重量法计算单体转化率。

1.2.2 端乙酰基聚苯乙烯(2)的合成

2.0 g 端羧基的 PS ($M_n = 2000 \text{ g/mol}$)、0.54 g 的 4-氨基苯乙酮和 100 mL 的无水甲苯置于装有分水器的三口瓶中,氩气保护, 130°C 下回流搅拌 24 h。反应后加入 50 mL 甲苯和 50 mL 5% (质量分数) 的盐酸。有机相用 50 mL 5% 的盐酸溶液萃取 2 次,经水洗、无水硫酸镁干燥,减压蒸馏去掉甲苯,所得

产品恒温 60°C 下真空干燥 12 h。粗产品再用氯仿重结晶 2 次,甲醇作为沉淀剂。

或在反应体系中引入 1 g 氯化锂和 25 mL 亚磷酸三苯酯作为催化剂,其他条件不变。

1.2.3 PPQ-*b*-PS(3)的合成

在 *m*-甲酚/DPP 中聚合:1.79 g 5-乙酰基-2-氨基二苯甲酮和 1.2 g 的(2),倒入含有 5 g DPP 和 20 g 新蒸的 *m*-甲酚。在反应之前先通入氩气 10 min,然后缓慢加热到 140°C ,随着反应混合物的黏度增大,加入少量的 DPP,直到加入的总量为 20 g。恒温 140°C ,氩气保护,搅拌 48 h。反应后的深红色黏稠溶液在室温下冷却,倒入 500 mL、 φ (三乙胺) = 10% 的三乙胺/乙醇混合溶剂进行沉淀。所得产品在索氏提取器中用上述三乙胺/乙醇混合溶剂纯化 48 h,最后产品在 80°C 下真空干燥 24 h,得到刚柔嵌段共聚物 $\text{PPQ}_{3000}\text{PS}_{2000}$ (3000 和 2000 分别表示链段的相对分子质量,下同)。

或者在 *m*-甲酚/ P_2O_5 中聚合:8.5 g P_2O_5 和 20 mL *m*-甲酚在 140°C 下搅拌 3 h,同时氩气保护。溶液冷却至室温后,加入 1.79 g 5-乙酰基-2-氨基二苯甲酮和 1.2 g 的端乙酰基聚苯乙烯,和另外 10 mL *m*-甲酚的溶液。恒温 120°C ,氩气保护,搅拌 120 h,产物处理与在 *m*-甲酚/DPP 中聚合相同。

1.3 表征

转化率用称重法测定。红外光谱(IR)在日本 HITACHI 270-30 型光谱仪上绘制,KBr 压片法。氢核磁共振谱图(^1H NMR)使用日本 FX-90Q 型核磁共振仪,溶剂 CDCl_3 (共聚物所用的溶剂是 CF_3COOD 和 CDCl_3 混合溶剂),内标 TMS,温度 25°C 。热重分析(TGA)使用 ULVAC TGD 9600 热重分析仪, N_2 流速为 100 mL/min ,加热速度为 10°C/min 。偏光显微(PM)照片在 Olympus BHS-5719 偏光显微镜下拍摄。

(上接第 38 页)

把 18.2 g 粗品 3-溴甲基噻吩、18 g Na_2CO_3 、80 mL 水混合,在 95°C 下强烈搅拌 3 h。冷却后分出有机相,水层用少量二氯甲烷提取。合并有机相,蒸除溶剂后即得 3-羟甲基噻吩粗品。

将上述粗品加 2.4 g NaOH 和 50 mL 水混合加热至缓慢回流。把 3.0 g Zn/Cu 粉在 1 h 内分次加至反应混合物中,继续回流 3 h,反应物冷却至常温,过滤。滤液用少量二氯甲烷提取,无水 MgSO_4 干燥。

减压蒸除溶剂后,减压蒸馏,收集 $75 \sim 120^\circ\text{C}/1333.3 \text{ Pa}$ 的馏分得 3-羟甲基噻吩 6.5 g,气相色谱分析纯度为 97.8%。总收率以 3-甲基噻吩计为 51.6%。

参考文献

- [1] Raich W J, Hamilton C S. [J]. J Am Chem Soc, 1957, 79:3800 - 3804.
- [2] Archer W J, Taylor R. [J]. J C S Perkin 2, 1982, (3):295 - 296.
- [3] Campigne E, Bourgeois R C, Mearthy W C. [J]. Org Synth Coll, 1963, 4:919 - 921. ■