

烷基苯上 α -H 溴代反应的新方法

易 兵 陈红飘 林原斌* 赵鸿斌
(湘潭大学化学化工学院化学系 湘潭 411105)

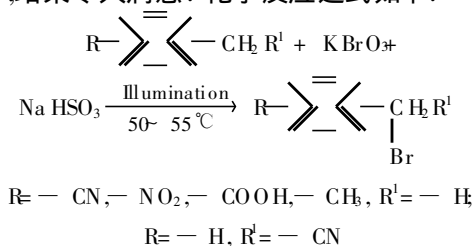
关键词 烷基苯, T-H 溴代

中图分类号: O621. 3; TQ612. 1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2001) 06-0501-03

T 溴代烷基苯是一类很重要的有机合成中间体,传统方法以溴^[1]、NBS^[2]、CBrCl₃^[3]、CuBr₂^[4]和 Br⁻/Br₂^[5]等为溴化剂在加热或光照条件下进行。为了得到满意的结果,通常须在比较激烈的条件下进行,如对硝基甲苯的溴化,反应温度为 145~150℃,收率仅 53%~59%^[6]。我们采用新的溴化剂应用于烷基苯上 T-H 的溴化,通过与传统方法比较发现,该法具有工艺操作条件简单,污染少,选择性好和产品收率较高等特点。应用于钝化烷基苯上 T-H 的溴化,如对甲苯腈、对硝基甲苯等,结果令人满意。化学反应通式如下:



WRS-1B 数字熔点仪 (上海精密科学仪器有限公司); FTS-40 付里叶变换红外光谱仪 (美国 BIO-RAD), KBr 压片; PE2400 CHN 元素分析仪 (美国珀金-埃尔默公司); AC-80 型核磁共振仪,以 TMS 为内标; LC-6A 高效液相色谱仪 (岛津公司); 所有原料均为化学纯试剂。

在装有搅拌器、回流冷凝管、滴液漏斗和温度

计的三口瓶中,依次加入烷基苯、50 mL 乙酸乙酯和溴酸钾的水溶液,搅拌下慢慢滴入新制的亚硫酸氢钠饱和溶液,约 15 min 内滴完,同时用白炽光照射。滴后于 50~55℃ 下继续反应 4 h。分出有机层,水层用无水乙醚萃取,合并有机相,用 Na₂S₂O₃ 洗涤,最后用无水 MgSO₄ 干燥。减压蒸除溶剂后,采用分离柱纯化产品 (柱内填充物为硅胶,洗脱液为环己烷和乙酸乙酯)。用高效液相色谱法测定纯度。

结果与讨论

用 3.51 g (0.03 mol) *p*-CH₃PhCN 为原料,改变溴化剂 KBrO₃/NaHSO₃ 用量,其它条件不变,按上述实验方法反应,结果见表 1。表中可见,随着溴化剂量的增加,产品收率先增加,后趋于平缓,实验确定 *n*(*p*-CH₃PhCN) : *n*(KBrO₃) : *n*(NaHSO₃) = 1 : 3 : 3 为最佳配比。化学反应式如下:

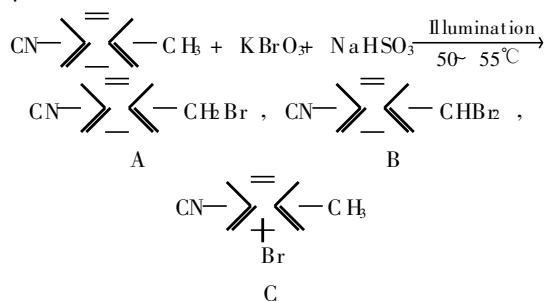


表 1 原料比对溴化反应的影响

Tab. 1 Effect of material ratio on the bromination

<i>n</i> (KBrO ₃)/mol	<i>n</i> (NaHSO ₃)/mol	mp/℃	Purity %	Conv. %	Yield %		
					A	B	C
0.03	0.03	115.8	96.2	53	40	10	trace
0.06	0.06	116.6	96.2	71	53	15	trace
0.09	0.09	116.2	96.0	98	72	23	trace
0.12	0.12	116.4	96.2	98	74	24	trace
0.15	0.15	116.2	96.1	99	73	25	trace

n(*p*-CH₃PhCN) : *n*(KBrO₃) : *n*(NaHSO₃) = 1 : 3 : 3.

采用最佳配比,按上述实验方法,分别在白炽光照射 (150 W)和黑暗条件下进行反应,实验结果见表 2. 结果发现,黑暗条件下,烷基苯不能发生 T-溴代;在白炽光照射下,可获得纯度较好收率较高的产品.

采用最佳配比,在不同温度下,按上述实验方法反应,实验结果见表 3. 结果发现,控制温度为 50~ 55℃,产品收率较高,升高温度,目的产物收率反而有所下降.

采用最佳配比,按上述实验方法,改变反应时

间进行溴化反应. 实验结果发现,随反应时间延长,产品收率增加. 当反应时间增加至 4 h 以上,收率趋于平稳. 因此我们选定反应时间为 4 h.

应用 KBrO₃/NaHSO₃试剂,按照实验方法对不同类型的烷基苯进行了溴化,实验结果见表 4. 结果表明,应用该溴化剂,反应选择性较好,产品收率较高.

各溴代产物的物理常数及波谱数据见表 5,表 6.

表 2 光照的影响
Tab. 2 Effect of lamp illumination

mp/℃	Purity/%	Conv. /%	Yield/%		
			A	B	C
116. 6	96. 5	98	73	23	trace
116. 4	96. 2	97	72	22	trace
116. 8	96. 1	98	72	23	trace

$n(p\text{-CH}_3\text{PhCN}):n(\text{KBrO}_3):n(\text{NaHSO}_3)=1:3:3$, illumination: 150 W.

表 3 温度的影响
Tab. 3 Effect of temperature

$t/^\circ\text{C}$	mp/℃	A Yield/%	$t/^\circ\text{C}$	mp/℃	A Yield/%
20	116. 3	47	50	117. 0	73
30	117. 3	51	55	116. 8	74
40	116. 9	60	60	116. 6	68
45	116. 7	67			

$n(p\text{-CH}_3\text{PhCN}):n(\text{KBrO}_3):n(\text{NaHSO}_3)=1:3:3$.

表 4 烷基苯的 $\alpha\text{-H}$ 溴化反应结果
Tab. 4 Result of $\alpha\text{-H}$ bromination for alkylbenzenes*

Alkylbenzene	$t/^\circ\text{C}$	Yield/%	Alkylbenzene	$t/^\circ\text{C}$	Yield/%
<i>p</i> -Methylbenzoic acid	50	87	2, 4-Dinitrotoluene	50	76
<i>o</i> -Nitrotoluene	55	76	<i>p</i> -Tolunitrile	55	72
<i>m</i> -Nitrotoluene	55	68	<i>o</i> -Xylene	50	80
<i>p</i> -Nitrotoluene	55	82	<i>p</i> -Xylene	50	59

* $n(\text{Alkylbenzene}):n(\text{KBrO}_3):n(\text{NaHSO}_3)=1:3:3$, reaction time 4 h.

表 5 产物的物理常数
Tab. 5 Mp, elemental analysis results for products

No.	Product	mp/℃	Elemental analysis (calcd.)/%		
			C	H	N
1	C ₈ H ₇ BrO ₂	223. 0~ 225. 6	44. 87(44. 65)	3. 18(3. 26)	0(0)
2	C ₇ H ₆ BrN O ₂	46. 5~ 47. 3	38. 94(38. 89)	2. 70(2. 78)	6. 42(6. 48)
3	C ₇ H ₆ BrN O ₂	57. 5~ 59. 2	38. 92(38. 89)	2. 61(2. 78)	6. 45(6. 48)
4	C ₇ H ₆ BrN O ₂	98. 6~ 99. 9	38. 96(38. 89)	2. 65(2. 78)	6. 45(6. 48)
5	C ₇ H ₅ BrN ₂ O ₄	70. 4~ 71. 2	32. 30(32. 18)	1. 90(1. 92)	10. 68(10. 73)
6	C ₈ H ₆ BrN	116. 4~ 116. 8	49. 10(48. 98)	2. 99(3. 06)	7. 10(7. 14)
7	C ₈ H ₉ Br	17. 8~ 19. 6	52. 01(51. 89)	4. 84(4. 86)	0(0)
8	C ₈ H ₉ Br	34. 3~ 37. 0	51. 96(51. 89)	4. 81(4. 86)	0(0)

表 6 波谱数据

Tab. 6 IR and ¹H NMR results for products

No.	IR, ν /cm ⁻¹	¹ H NMR, δ
1	790, 1 860(bicycle), 1 690(C=O), 2 600~ 3 200(broad, O H), 550, 632, 1 180(C H ₂ Br)	7. 54~ 8. 08(m, 4H, ph- H), 4. 41~ 4. 34(m, 2 H, C H ₂ Br), 10. 82(broad, 1H, COO H)
2	760, 1 820(bicycle), 1 520, 1 340(NO ₂), 555, 635, 1 200(C H ₂ Br)	7. 04~ 7. 88(m, 4H, ph- H), 4. 36~ 4. 40(m, 2 H, C H ₂ Br)
3	890, 805, 700, 1 880(bicycle), 1 540, 1 328(NO ₂), 568, 642, 1 208(C H ₂ Br)	7. 38~ 7. 90(m, 4H, ph- H), 4. 22~ 4. 36(m, 2 H, C H ₂ Br)
4	862, 1 810(bicycle), 1 545, 1 320(NO ₂), 560, 645, 1 210(C H ₂ Br)	7. 48~ 7. 96(m, 4H, ph- H), 4. 32~ 4. 38(m, 2 H, C H ₂ Br)
5	770, 700, 1 820(bicycle), 1 560, 1 330(NO ₂), 565, 655, 1 278(C H ₂ Br)	7. 56~ 7. 98(m, 3H, ph- H), 4. 40~ 4. 46(m, 2 H, C H ₂ Br)
6	860, 1 820(bicycle), 2 230(CN), 565, 647, 1 210(C H ₂ Br)	7. 12~ 7. 98(m, 4H, ph- H), 4. 40~ 4. 45(m, 2 H, C H ₂ Br)
7	740, 1 660(bicycle), 548, 640, 1 180(C H ₂ Br)	6. 88~ 7. 68(m, 4H, ph- H), 4. 44~ 4. 48(m, 2 H, C H ₂ Br), 3. 21~ 3. 32(m, 3H, C H ₃)
8	812, 1 680(bicycle), 545, 638, 1 200(C H ₂ Br)	7. 02~ 7. 78(m, 4H, ph- H), 4. 40~ 4. 46(m, 2 H, C H ₂ Br), 3. 36~ 3. 45(m, 3H, C H ₃)

一般而言,烷基苯上进行 T-H溴代自由基取代反应,侧链 T-C原子及其邻对位上有给电子基团,活性中间物碳自由基的稳定性增加,反应速度增快;反之,若有吸电子基团,反应减慢^[7]. 然而,我们用 KBrO₃ /NaHSO₃ 作为溴化剂,通过实验发现,钝化烷基苯上 T-H溴代能获得满意的结果. 而且与传统方法比较,使用该法不需含卤溶剂,反应条件温和,选择性较好,产品收率较高. 而且所用的溴酸钾是一种性质较为稳定,无毒性,价格便宜的溴化剂. 因此该法具有一定的实用价值.

参 考 文 献

1 Sket B, Zupen M. *J Org Chem*, 1986, **51** 929

2 Carreno M C, Ruano J L G. *J Org Chem*, 1995, **60** 5328

3 Hori Y, Nagano Y, Uchiyama H, *et al.* *Chem Lett*, 1978 73

4 Chaintreau A, Adrian G, Couturier D. *Synth Commun*, 1981: 669

5 Baciocchi E, Rol C, Sebastiani G, *et al.* *J Chem Res*, 1984 24

6 Coleman G H. *Org Syn Coll*, 1943, **2** 443

7 CHEN Jin-Long (陈金龙) Chief-Ed (主编). *Principle and Technology of Fine Organic Synthesis*(精细有机合成原理与工艺). Beijing (北京): Chinese Light Industry Press(中国轻工业出版社), 1992 127

A Novel Method for Bromination of α -H in Alkylbenzenes

YI Bing, CHEN Hong-Biao, LIN Yuan-Bin*, ZHAO Hong-Bin
(Department of Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical Engineering,
Xiangtan University, Xiangtan 411105)

Abstract A novel bromination method for T-H in alkylbenzenes using KBrO₃ /NaHSO₃ as bromination agent and under an incandescent light illumination is reported. The method has advantages of mild reaction condition, simple operation, high utilization of bromine and avoidance of the erosive HBr gas. For some alkylbenzenes, especially some alkylbenzenes with a second substituent in benzene ring, the method provides brominated products of high yield and purity only at temperature usually of 50~ 55℃ under light illumination.

Keywords alkylbenzene, T-H bromination