

对溴苯甲醚合成条件的改进*

Improvement on Preparation of *p*-Bromophenylmethylether

尹海川 高诚伟** 涂学炎** 刘玫** 聂大耀***
Yin Haichuan Gao Chengwei Tu Xueyan Liu Mei Nie Dayao

(云南省教育科学院 昆明 650223)

(Education Department of Yunnan, Kunming, Yunnan, 650223, China)

摘要 探讨反应条件、试剂用量以及改进的两条合成路线对合成对溴苯甲醚产率的影响。经改进的合成方法反应条件从 140°C~150°C 降至 70°C~80°C, 操作简便, 产率从 60% 提高到 82%~87.4%。

关键词 对溴苯酚 对溴苯甲醚 合成 改进

中图分类号 TQ 222.215

Abstract The effects of the reaction temperatures, the quantities of the reagents and two methods of synthesizing *p*-bromoanisole on the reaction yields were discussed. Compared with the methods of the literatures reported, both of the improved methods are better than those to the experiment conditions and the reaction yields. The reaction temperature declined to 70°C to 80°C from 140°C to 150°C. The reaction yields increased to 82% to 87.4% from 60%.

Key words *p*-bromophenol, *p*-bromoanisole, synthesis, improvement

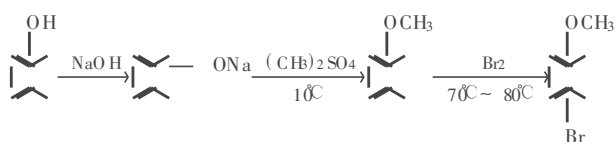
对溴苯甲醚是有机合成的重要中间体之一,常用溴与苯甲醚在 140°C~150°C 反应来制备,产率约为 60%^[1-4] (见方法一)。由于该反应的温度较高,收率低,且反应重现性差,使得其应用受到限制。我们经过反复试验,证明合成对溴苯甲醚采用 140°C~150°C 高温加溴反应合成是不可取的。首先,溴代产生的溴化氢在高温回流下易使苯甲醚分解为苯酚,而酚易被溴氧化成醌;其次,高温下邻位的溴代产物也占相当比例。表 1 列出了苯甲醚在不同温度下合成对位溴代产物的收率。结果表明该反应在 70°C 进行可得到较高收率。为了克服上述合成方法的不足,我们由对溴苯酚合成产物对溴苯甲醚 (见方法二),收率达到 87.5%, 获得了令人满意的结果。另外,由酚羟基变为甲氧基时需使用过量二倍的硫酸二甲酯,甚至更多 (张成敏. 高效 PAF 拮抗剂的全盛研究. 云南大学研究生毕业论文, 1994: 17), 实验表明这是不必要的 (表 2)。实验结果表明经改进的合成对溴苯甲醚的第二种方法,反应条件更温和,操作较简单,收率较高,

可用于大规模制备,具有较好的推广价值

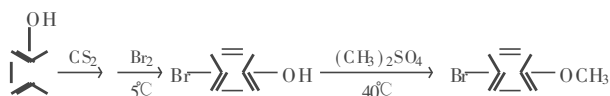
1 实验部分

1.1 合成路线

方法一



方法二



1.2 对溴苯甲醚合成 (方法一)

将苯甲醚 97.2 g (0.8 mol) 置于配有滴液漏斗,回流冷凝管和温度计的三颈瓶中。加热苯甲醚至 70°C~80°C, 按计算量滴加入 144 g (0.8 mol) 溴素, 逸出的溴化氢用水吸收, 加溴完毕, 继续反应 1 h 待冷却后分出油层, 依次用 5% 氢氧化钠 100 ml 水洗涤至中性, 最后用无水氯化钙干燥, 减压蒸馏收集 115°C~118°C / 3333.06 Pa~3599.70 Pa, 得对溴苯甲醚 142 g, 产率为 84%。其反应温度对产物收率的影响如下表 1 可见制备对溴苯甲醚的反应温度选择 70°C~80°C 为好, 可获较高收率。

(下转第 22 页 Continue on page 221)

1999-10-27 收稿, 2000-01-12 修回。

* 云南省自然科学基金资助

** 云南大学化学系, 昆明, 650091 (Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming, Yunnan, 650091, China)

*** 昆明陆军学院军事科技教研室, 昆明, 650207 (Staff Room of Military Technology, Kunming Military Academy, Kunming, Yunnan, 650207, China)

乐业县大石围岩溶漏斗为具有世界规模的大型岩溶漏斗, 位居世界级同类型大漏斗的前 5 位, 在其成因上和规模上, 可与长江三峡两岸所形成的大型岩溶漏斗具有共同点, 说明长江水系、红水河水系的发育及其深切作用, 对于大型岩溶漏斗的形成起着极其重要的作用。

由此可见, 广西岩溶斜坡地带、长江三峡两岸、云贵高原周边的边缘地带, 如南盘江、北盘江两岸, 应是大型岩溶漏斗分布的重要地域。所以, 加强对乐业县大石围岩溶漏斗的调查和探测研究, 对于提高区

内岩溶的研究程度, 提高岩溶科学与探测技术水平均具有重要意义。

参考文献

- 1 朱学稳, 张元海. 四川南部大型喀斯特漏斗和地缝式峡谷. 中国岩溶, 1995, 14 (增刊): 1~ 11.
- 2 张美良. 岩滩板文地下水及其岩溶浸没内涝分析. 广西地质, 1996, 9 (4): 53~ 60.
- 3 俞锦标, 章海生. 贵州普定岩溶地貌. 中国岩溶, 1988, 7 (2): 163~ 171.

(责任编辑: 蒋汉明)

(上接第 200 页 Continue from page 200)

表 1 反应温度对产物收率的影响

Table 1 The effects of the reaction temperature on the reactive yields

温度 Temperature (°C)	对溴苯甲醚收率 Productive of <i>p</i> -bromoanisole (%)
140~ 150	30~ 35
120~ 110	60~ 62
70~ 80	82~ 84
40~ 50	60~ 65

表 2 硫酸二甲酯用量对收率的关系

Table 2 The effects of quantities of using dimethyl sulphate on the yields of *p*-bromophenyl methylether

硫酸二甲酯 Dimethyl sulphate (g)	对溴苯甲醚收率 Productive of <i>p</i> -bromoanisole (%)
90	82
101	87.5
120	86.7
202	87

1.3 对溴苯甲醚合成(方法二)

150 g 对溴苯酚置于带回流冷凝管, 滴液漏斗的双颈烧瓶中并加入 173 g 20% 的氢氧化钠溶液, 冷却至 10°C 以下, 滴加入 101 g (0.81 mol) 硫酸二甲酯, 加毕升温至 40°C, 继续反应至上层溶液变为清

亮透明为止, 分出油层, 用 80 ml 5% 氢氧化钠洗涤后, 用水洗至中性, 用无水氯化钙干燥得对溴苯甲醚 142 g, 收率 87.5%。硫酸二甲酯用量对收率的影响见表 2, 实验表明, 硫酸二甲酯用量以计算量较好。由表 2 可知, 增加硫酸二甲酯的用量, 并没有提高对溴苯甲醚的产率。

2 讨论

实验结果表明: 按改进的方法一由苯甲醚制备对溴苯甲醚, 与文献 [1] 报道的方法相比, 其反应温度可从 140°C~ 150°C 降低至 70°C~ 80°C, 并可获得较高收率 (84%)。按我们设计的另一条合成途径, 即方法二先由苯酚制备对溴苯酚再合成对溴苯甲醚, 不仅反应条件更温和, 操作更简便, 而且产率更高 (87.4%)。

参考文献

- 1 朝广甸, 范如霜, 李述方. 有机制备手册. 上卷. 北京: 化学工业出版社, 1985. 138.
- 2 攀延能. 有机合成事典. 北京: 北京理工大学出版社, 1992. 222.
- 3 盖尔曼 H. 有机合成. 南京大学有机化学教研组译. 第 1 集. 北京: 科学出版社, 1957. 101.
- 4 徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册. 北京: 化学工业出版社, 1998. 3~ 134.

(责任编辑: 蒋汉明)