

文章编号: 2095—0411 (2014) 02 - 0004 - 03

对溴甲苯的合成工艺^{*}

朱国彪, 奚 旺

(常州大学 江苏省精细石油化工重点实验室, 江苏 常州 213164)

摘要: 以甲苯、液溴为原料, 在催化剂存在下直接溴化可制得溴代甲苯。考察了不同温度、反应时间、催化剂组成和溶剂比对反应的影响, 得到最佳反应条件: 以 5A 分子筛和 I_2 作为催化剂, 甲苯和二氯甲烷溶剂体积比为 2 : 1, 10℃ 下反应 6h, 甲苯转化率为 77.8%, 对溴甲苯收率达到 75.2%, 对位异构体选择性可达 96.6%。本实验确定的对溴甲苯合成的工艺路线原料来源广泛, 价格低廉, 反应工艺条件温和, 3 废少, 工业化前景广阔。

关键词: 对溴甲苯; 溴化; 催化剂; 对位选择性

中图分类号: TQ 612.2

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095—0411.2014.02.002

A Study on the Synthesis of 4-Bromotoluene

ZHU Guo-biao, XI Wang

(Jiangsu Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The bromotoluene was prepared by toluene and liquid bromine as raw materials over catalysts. The effects of different temperature, time, catalysts and solvent ratio were investigated. The best reaction conditions were selected: using 5A molecular sieve and I_2 as the catalyst, the volume ratio of toluene and methylene chloride was 2 : 1, reacted for 6h at 10℃, the conversion of toluene reached 77.8%, the yield of 4-bromotoluene reached 75.2%, the para-isomer selectivity reached 96.6%. The raw materials of this reaction are cheap and widely used, the conditions of this reaction is mild and it has less three wastes, it has broad prospects for industrialization.

Key words: 4-bromotoluene; bromination; catalyst; para-selectivity

溴甲苯包括邻、间、对 3 种异构体, 是重要的精细化工中间体, 广泛应用于医药、农药及染料等合成工业中^[1]。对溴甲苯主要通过甲苯的直接溴代和对甲苯胺重氮盐的桑德迈尔反应两种方法合成^[2-3], 可用于制造对溴溴苄、对溴二溴苄和对溴苯甲醛等中间体, 同时对溴甲苯也是抗高血压药物 Losanta 的原料^[4]。以对甲苯胺为原料先进行重氮化再采用桑德迈尔反应反应来合成对溴甲苯, 该工

艺产品收率较低, 原料价格较贵。甲苯直接溴化报道较多的为催化溴化^[5-6], 催化剂采用沸石体系, 也有甲苯经溴化钠溴化制备对溴甲苯的文献 [7] 报道。本文考察了以 5A 分子筛和 I_2 为催化剂在不同条件下对甲苯定向溴化的影响。

1 实验部分

^{*} 收稿日期: 2013 - 10 - 10。

作者简介: 朱国彪 (1964—), 男, 江苏海门人, 副教授, 主要从事精细有机合成研究。

1.1 试剂与仪器

甲苯、液溴、氢氧化钠、亚硫酸氢钠、碘粒、铁粉、二氯甲烷均为分析纯, 5A 分子筛(颗粒度为 3~5mm, 堆积密度 $\geq 0.65\text{g/mL}$, 有效物质含量 $\geq 98\%$)。

SP - 6890 型气相色谱仪(山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司)、SHZ - DⅢ循环水式真空泵(巩义市予华仪器有限责任公司)、DHG - 9140A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精密实验设备有限公司)。

1.2 实验操作

在 250mL 四口烧瓶中加入一定量的甲苯、5A 分子筛、 I_2 和溶剂, 搅拌并在一定温度下滴加液溴, 滴加完继续搅拌反应约 2h 以上, 直至无尾气产生, 反应产生的溴化氢尾气用氢氧化钠水溶液吸收, 实验样品用气相色谱进行分析。

2 结果与讨论

2.1 甲苯定向溴化工艺条件

溴化温度和时间是影响溴化反应的最重要的因素。溴化温度对甲苯溴化反应影响结果见图 1, 确定最佳温度后, 研究了溴化时间对溴化反应的影响, 结果见图 2。实验条件: 甲苯 100mL, 液溴 49mL, I_2 和 5A 分子筛适量, 液溴滴加时间约 3h, 滴加完反应 3~4h, 取样分析。

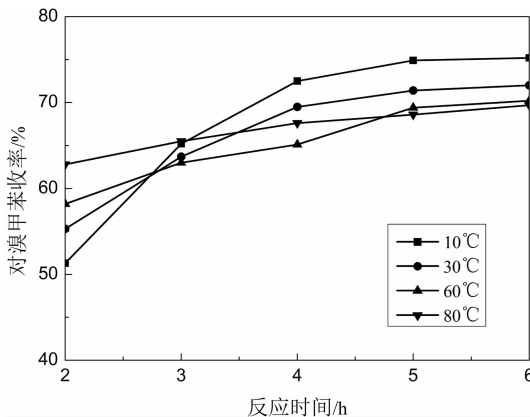


图 1 不同温度对溴化反应的影响

Fig. 1 The influence of different temperature on the bromination reaction

由图 1 可见, 在 10℃ 左右, 对溴甲苯的收率在前 3h 并不高, 但随着反应时间的增加, 对溴甲苯的收率可达到 75.2%。在高温下, 反应剧烈且

产物中多溴甲苯含量也会升高, 对甲苯溴化不利。实验确定的最佳反应温度为 10℃。

由图 2 可知, 由于在低温下反应, 反应较缓和, 副反应不多且溴素挥发少, 随着反应时间的增加, 对溴甲苯收率不断提高, 在 4h 之后, 反应趋于平缓, 没有明显提高, 实验确定最佳反应时间为 4h, 对溴甲苯收率为 74.6%。

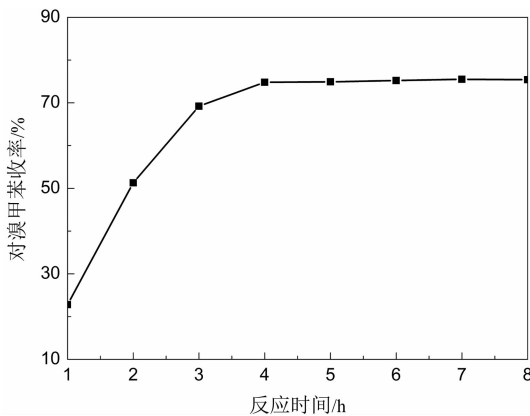


图 2 反应时间对溴化反应的影响

Fig. 2 The influence of different time on the bromination reaction

2.2 甲苯定向溴化催化剂

溴甲苯异构体中, 对溴甲苯的用途用量及市场价格较大, 实验主要以 5A 分子筛、 I_2 和铁粉为催化剂, 对甲苯直接溴化反应生成对位异构体的选择性进行了研究, 结果见图 3, 不同催化体系下甲苯转化率、对溴甲苯选择性及收率见表 1 (实验条件同上)。

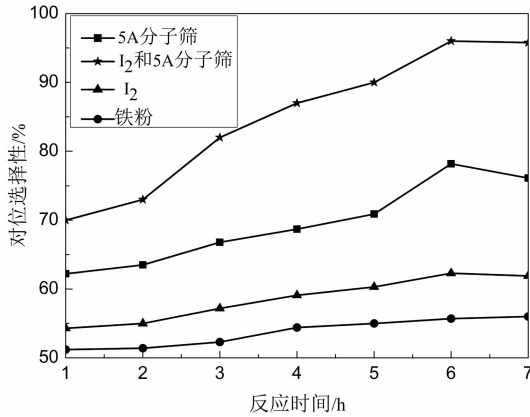


图 3 不同催化体系下对位选择性比例

Fig. 3 The influence of different catalysts on the para-selectivity

由图 3 可知, 在 I_2 和 5A 分子筛的存在下, 溴化反应中对位选择性随着反应时间增加而增大, 最终可达到 96.6%, 这是由于分子筛的引入, 其择形性对反应的高对位选择性有重要贡献, 且对极性

分子的吸附比非极性分子的强,生成的对溴甲苯更容易从吸附位上脱附,而以 5A 分子筛和 I₂ 单独作为催化剂时,反应 6h 条件下,对位选择性为 78.3%和 62.2%。以铁粉为催化剂时,选择性低,对位选择性为 56.4%,延长反应时间对增加对位选择性无明显变化。

表 1 不同催化体系下对溴化反应的影响 %
Table 1 The influence of different catalysts on the bromination reaction %

催化体系	甲苯转化率	对位选择性	对溴甲苯收率
5A 分子筛	70.2	78.3	54.9
5A 分子筛和 I ₂	77.8	96.6	75.2
I ₂	83.3	62.2	51.8
铁粉	98.1	56.4	55.3

由表 1 可见,以铁粉为催化剂时,甲苯的转化率最高,可达到 98.1%,铁粉在反应中形成中间态产物 FeBr₃,属于酸催化剂,有利于反应进行,但是选择性低,邻溴甲苯的含量较高。在溶液中碘与电子给体易于形成电荷转移配合物,促进反应顺利进行,提高甲苯转化率,考虑到要提高对溴甲苯的选择性,因此选用 5A 分子筛和 I₂ 作为催化剂,对位选择性可达到 96.6%,收率为 75.2%。

2.3 甲苯定向溴化溶剂比

卤化反应的溶剂也是影响反应结果的重要因素。反应温度、时间、催化剂和溶剂的用量,直接影响甲苯溴化反应的原料甲苯转化率和反应产物的对位选择性。实验以 5A 分子筛和 I₂ 为催化剂,甲苯溴化反应溶剂确定为二氯甲烷,不同溶剂比下甲苯溴化反应对位选择性研究结果见图 4。

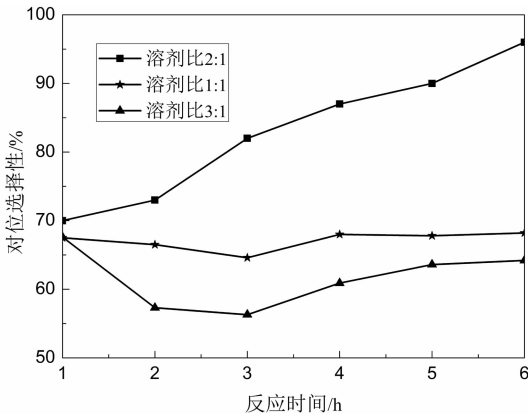


图 4 不同溶剂比对对位选择性的影响

Fig. 4 The influence of different solvent ratio on the para - selectivity

由图 4 可见,甲苯与溶剂的体积比为 2 : 1 时,

对位选择性的比例最高,反应 6h 可达 96.6%,若溶剂量太少,不能保证甲苯和溶剂充分接触,而量太大,使溴化剂和甲苯的浓度太低,对甲苯溴化带来不利影响,造成浪费并增加能耗。实验还研究了正己烷、邻二氯苯等溶剂条件下,对位选择性均低于二氯甲烷的结果。实验确定的溶剂为二氯甲烷,溶剂体积比为 2 : 1。

3 结 论

(1) 实验研究确定的甲苯溴化对位选择性最佳工艺条件为: 5A 分子筛和 I₂ 适量,甲苯和液溴以物质的量比为 1 : 1 进行投料,甲苯和二氯甲烷以体积比为 2 : 1 投料,10℃下,滴加液溴约 3h,滴加结束继续反应 3~4h。

(2) 5A 分子筛和 I₂ 作为催化剂,可以提高对溴甲苯的选择性,优于铁粉催化剂,甲苯转化率达到 77.8%,溴甲苯收率可达 75.2%,对位选择性可达 96.6%左右。

(3) 本实验确定的溴甲苯合成的工艺路线原料来源广泛,价格低廉,NaBr 可以通过后续处理进行回收,因此该反应工艺条件温和,3 废少,产品成本低,工业化前景广阔。

参考文献:

[1] 李斌栋, 吕春绪. 溶剂法合成对溴甲苯 [J]. 淮海工学院学报, 2000, 9 (4): 25 - 26.

[2] 高春香, 杨希越, 张静, 等. 对溴甲苯的合成工艺研究 [J]. 辽宁化工, 2007, 36 (2): 73 - 74.

[3] 张书文, 侯林艳, 潘雪静, 等. 合成 4 (2) - 溴代甲苯的新工艺研究 [J]. 化学工程师, 2010 (11): 15 - 17.

[4] 李纪国, 胡卫华. 高纯度对溴甲苯 [J]. 精细与专用化学品, 2002 (11): 19 - 20.

[5] Esakkidurai T, Kumarraja M, Pitchumani K. Selectivity in bromination of aromatic substrates by molecular bromine in the presence of reusable zeolites [J]. Catalysis Letters, 2004, 92 (3 - 4): 169 - 174.

[6] Smith K, El - Hiti G A, Hammond M E W, et al. Highly efficient and selective electrophilic and free radical catalytic bromination reactions of simple aromatic compounds in the presence of reusable zeolites [J]. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1, 2000 (16): 2745 - 2752.

[7] Sadygov O A, Alimardanov K M, Chalabiev C A. Induced bromination of aromatic hydrocarbons with alkali metal bromides in the presence of oxidants [J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2006, 79 (6): 949 - 956.