

文章编号: 1005-8893(2000)01-0015-04

多环芳烃与 N-溴代丁二酰亚胺的光化学反应^{*}

张卫红¹, 宗志敏², 魏贤勇²

(1. 江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016; 2. 中国矿业大学 能源利用与化学工程系, 江苏 徐州 221008)

摘要: 在可见光照射, 苯为溶剂, 氮气气氛中考察了数种多环芳烃与 N-溴代丁二酰亚胺的反应。采用气相色谱跟踪了反应过程, 解释了产物因结构而异的原因。结果表明: 甲基芳烃仅得到单溴代产物, 氢化芳烃主要生成脱氢产物, 蒽全部转化为 9, 10-二溴代蒽。

关键词: N-溴代丁二酰亚胺; 多环芳烃; 光溴化反应

中图分类号: TQ 24

文献标识码: A

N-溴代丁二酰亚胺(NBS)常用于在有机化合物的烯丙位或苄位上导入溴原子, 有关反应已经得到了广泛的研究^[1,2]。反应通常是以 CCl₄ 为溶剂, 在加热或光照, 甚至加入过氧化苯甲酰等引发剂的条件下进行, 但苄基溴化物的收率不高, 产物的后处理较麻烦。本研究除甲基芳烃外, 尚选择了萘、蒽和菲等不含苄位的芳烃, 以及四氢萘、9, 10-二氢菲等含两个苄位的脂环芳烃。在以苯为溶剂, 常温常压、光照等温和条件下使这些芳烃与 NBS 反应, 有关内容未见国内外文献报道。研究结果为温和条件下某些芳烃的选择性溴化反应或脱氢反应提供了有效的方法, 而且产物后处理十分简便。

1 实验

1.1 试剂与仪器

所用试剂为分析纯或特级试剂, 使用前除作为溶剂用的苯和 CCl₄ 用硅胶柱层析精制外, 其它试剂均直接使用。

分析仪器有气相色谱仪(山东鲁南化工仪器厂, SP-6800 型, 担体 OV-101, 0.32 mm × 50 m 石英毛细管柱, 程序升温), 色质联用仪(岛

津 GCMSQP-1000 和 QP-5000), 核磁共振波谱仪(JNM GX 400 FT NMR, 400 MHz)和熔点测定仪(Yazawa hot plate)。

1.2 实验方法

1.2.1 甲基萘的光溴化反应

在 500 mL 两口圆底烧瓶中依次加入 1-甲基萘 30 mmol, 苯 300 mL, NBS 33 mmol 后, 充氮, 搅拌, 在高压汞灯光照下反应, 色谱跟踪取样分析。

1.2.2 其它反应基质的光反应

在 100 mL 装有搅拌子的圆底烧瓶中依次加入 1 mmol 反应基质, 0.5 mmol 联苯(用作内标), 20 mL 苯和 2.2 mmol NBS。反应基质有萘、蒽、菲、二苯甲烷、四氢萘和 9, 10-二氢菲等。用氮气置换瓶内空气后, 用橡皮塞封口, 置于磁力搅拌器上。在室温下搅拌, 高压汞灯(200 W)照射下, 间隔一定时间用注射器通过橡皮塞取样分析。

2 结果与讨论

2.1 1-甲基萘侧链的光溴化

1-甲基萘在 CCl₄ 或苯中, 可见光($\lambda >$

* 收稿日期: 1999-07-05

作者简介: 张卫红(1972-), 女, 重庆江津人, 硕士, 现主要从事有机合成方面的研究。

390 nm) 照射下, 反应 1 h 后全部转化为 1-溴甲基萘 (质谱数据: m/z 222, 6.5%; 220, M^+ , 6.5%; 141, 100%; 1H NMR/ (δ : ArCH₂Br 4.80 (2H, s); ArH 7.33–8.29 (7H, m); mp. 54.5 °C)。在 CCl₄ 溶液中, 在紫外光 ($\lambda > 313$ nm) 下照射 1 h, 1-甲基萘将部分转化为 1-氯甲基萘 (收率 10.2%; 质谱数据: m/z 178, 17.0%; 176, M^+ , 50.0%; 141, 100%) 和 1-(2, 2, 2-三氯乙基)萘 (收率 4.7%; 质谱数据 m/z 260, 7.0%; 258, M^+ , 7.0%; 141, 100%)。两种氯代副产物的生成, 是因为 CCl₄ 参与了反应。但在苯溶液中, 用紫外光照射 1 h, 1-甲基萘将定量转化为 1-溴甲基萘。由于 1-甲基萘易溶于苯, 而 NBS 的反应产物丁二酰亚胺在苯中难溶, 因而产物仅经减压过滤去除丁二酰亚胺, 再经浓缩的方法即可得到纯度接近 100% 的 1-溴甲基萘。相比之下, 苯不失为一种合适的反应溶剂。

本反应是典型的自由基反应, 在反应过程中应避免氧气、水及金属杂质的混入。

2.2 二苯甲烷与 NBS 的光溴化

二苯甲烷从结构上讲属甲基芳烃。在与 NBS 的反应中, 以苯为溶剂, 可见光照射下, 随着光照时间的增加, 二苯甲烷的转化率逐渐提高 (图 1), 与之相对应的是反应溶液的颜色由无色逐渐加深至橙红, 反应 55 min 后定量转化为二苯基溴代甲烷。质谱数据见表 1。二苯基溴代甲烷是医药中间体, 可以合成长效多功能的血管收缩拮抗剂桂益嗪。

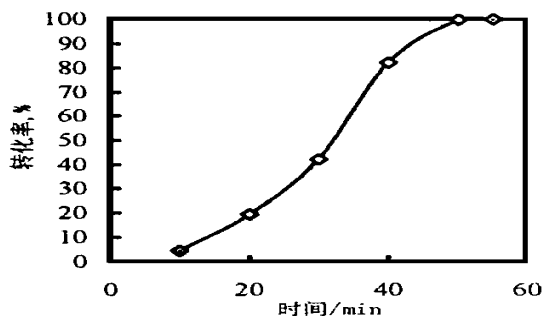

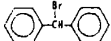

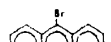









图 1 二苯甲烷的光化学反应

表 1 光化学反应产物的质谱数据表

反应物	产物	收率, %	质谱数据, %
		100	248(7.8), 246(M^+ , 8.1), 167(100), 152(55.1), 139(79.3), 76(33.6), 69(56.7)
		—	258(76.9), 256(M^+ , 76.9), 177(51.2), 151(19.6), 88(100), 75(34.6)
		100	338(23.8), 336(45.8), 334(M^+ , 23.8), 257(4.2), 255(4.2), 176(84.6), 150(15.0), 88(100), 75(29.2)
		97.1	128(M^+ , 100), 102(8.8), 76(5.3), 64(27.3), 51(31.3)
		2.9	208(27.4), 206(M^+ , 29.5), 127(100), 101(10.9), 87(10.3), 74(29.3), 63(39.8)
		94.5	178(M^+ , 100), 152(14.0), 89(21.5), 76(29.8)
		5.5	258(75.3), 256(M^+ , 67.8), 177(55.1), 151(20.2), 88(100), 75(37.6)

说明: 表中收率为色谱法计算而得

2.3 蒽与 NBS 的光溴化

蒽结构中不含苄位碳原子,但在与前述相同的实验条件下,用色谱跟踪反应却表明蒽可以与 NBS 反应,只是反应速度慢了许多(图 2)。反应 3 h 后转化率才超过 50%,产物主要是 9-溴代蒽(熔点 $98\text{ }^{\circ}\text{C}$ — $101\text{ }^{\circ}\text{C}$)。反应 10 h 后蒽全部转化,在烧瓶中析出大量黄色针状晶体,反应液在整个过程中仅由无色变为淡黄色。产物先经减压过滤除去溶剂苯,然后用丙酮溶解混杂于晶体中的丁二酰亚胺,再经减压过滤,乙醇重结晶,干燥等一系列步骤得到精制的黄色针状晶体。根据熔点测定($\text{mp. } 223\text{ }^{\circ}\text{C}$ — $224\text{ }^{\circ}\text{C}$)和质谱分析,所得晶体确定为 9,10-二溴代蒽。9-溴代蒽和 9,10-二溴代蒽的质谱数据见表 1。

在相同实验条件下,萘和菲不反应,表明它们接受自由基的能力不如蒽的大。

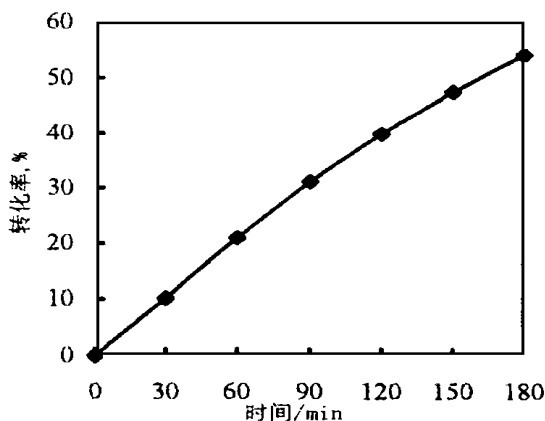


图 2 蒽与 NBS 的光化学反应

2.4 四氢萘与 NBS 的光化学反应

四氢萘是常用的供氢溶剂。从分子结构看,脂环结构中有两个苄位碳原子,其与 NBS 光化学反应用色谱跟踪的结果见图 3,产物的质谱数据见表 1。由图 3 可以看出,随着四氢萘浓度的降低,萘逐渐增加。中间产物 1,2-二氢萘先增加出现一个峰值后又缓慢降低,1-溴萘始终是缓慢地增加。70 min 后,反应液的组成为:萘 $97.1\text{ mol}\%$,1-溴萘 $2.9\text{ mol}\%$ 。

根据 Russel 机理推测^[3],在反应过程中生成的 1-溴代四氢萘和 3-溴-1,2-二氢萘没有检测到,可能是这两种产物不稳定,易脱除 HBr 的缘故。根据大量的事实和理论^[4]可以推知,四氢

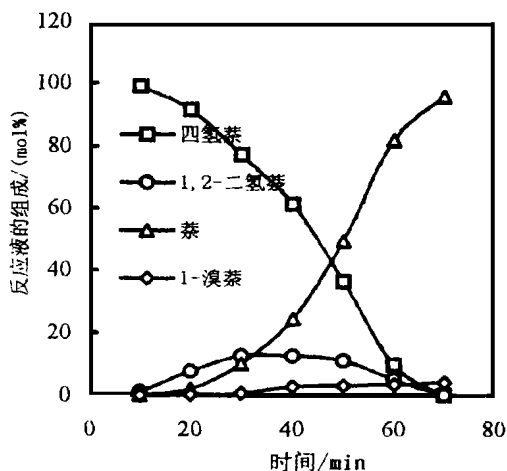


图 3 四氢萘与 NBS 的光化学反应进程

萘及 1,2-二氢萘失去苄位氢或烯丙位的氢后,相邻的 β -一位氢更易失去,所以四氢萘首先失去苄位氢生成相应自由基的反应依旧是整个反应过程的控制步骤,由此也说明了 1,2-二氢萘始终维持低浓度的原因。

改用 9,10-二氢菲作为反应基质时,也出现了类似的脱氢现象,光照 30 min 的产物组成为:菲 $94.5\text{ mol}\%$,9-溴菲 $5.5\text{ mol}\%$ 。

脱氢也是有机合成中的重要反应之一。但迄今报道的脱氢反应基本是在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 甚至更高的温度和分子筛催化剂存在等条件下进行,能耗大且目的产物收率低,分离困难,还存在催化剂易积碳失活等问题^[5,6]。因此虽然 NBS 的价格较为昂贵,但却提供了在温和条件下某些芳烃选择性脱氢的有效方法,比如用于甾类化合物的制备。

3 结 论

在常温常压,可见光照射,苯溶液及氮气气氛下,1-甲基萘、二苯甲烷分别与一定量的 NBS 反应后可全部转化,相应一溴代产物的收率高达 100% ;蒽则全部生成 9,10-二溴代蒽;萘、菲、苯在此条件下不发生反应;四氢萘等氢化芳烃最终产物主要为萘,为在温和条件下选择性脱氢提供了一种新的思路。

参 考 文 献

- [1] Bhalla Gulzari Lai, Sood Rakesh Chandra, Kumar Ajay Shama, et al. A Process for the Preparation of p-xylene Dibromide [P].

- Indian, 168345, 1991.
- [2] Futamura Shin. Manufacture of Bis (bromomethyl) — containing Aromatic Hydrocarbons [P]. JP: 04282327, 1992.
- [3] Russel G A, Desmond K M. Directive Effects in Aliphatic Substitutions [J]. J Am Chem Soc, 1963, 85 (20): 3 139—3 141.
- [4] Zong Z M, Wei X Y. Effects of Molecular Hydrogen and Hydrogen Donor Additives on 1, 2—Di (1— naphthyl) ethane Thermolysis [J]. Fuel Processing Technology, 1994 41 (1): 79—85.
- [5] 程谟杰, 杨亚书. ZnHZSM—5 上脱氢环化芳构化过程的探讨 [J]. 分子催化, 1996, 10 (6): 418—422.
- [6] 张春雷, 吴志芸, 阚秋斌. FeZSM—5 沸石上乙苯的吸附态及氧化脱氢 [J]. 催化学报, 1996, 17 (1): 34—39.

Photochemical Reaction of Aromatic Hydrocarbon with N—Bromosuccinimide

ZHANG Wei—hong¹, ZONG Zhi—min², WEI Xian—yong²

(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China; 2. Department of Energy Utilization and Chemical Engineering, CUMT, Xuzhou 221008, China)

Abstract: Using benzene as solvent, the reactions of several aromatic hydrocarbons with N—bromosuccinimide at visible light and nitrogen atmosphere were examined. The reaction processes were traced by GC and the causes of different resultants were explored. The results show that methyl aromatic hydrocarbons merely produced mono—bromide and that hydrogenated aromatic hydrocarbons predominantly afforded dehydrogenated products, whereas all of anthracene turned into 9, 10—dibromoanthracene.

Key words: N—bromosuccinimide; aromatic hydrocarbon; photochemical reaction