

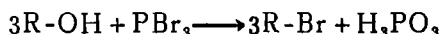
高级溴代烷的合成研究

黄起鹏 唐仕昆 王植材
(化学系)

高级溴代烷是有机合成的重要中间体，它是合成坛糖剂〔如 $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_3Br^-$ 〕、表面活性剂（如各种季铵盐）、相转移催化剂〔如 $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$ 〕等的重要原料之一。本文对用三溴化磷法和相转移催化法合成高级溴代烷作了一些探讨。

三溴化磷法

文献^(1,2)只报导过用三溴化磷法⁽³⁾制备低级溴代烷。一些作者⁽⁴⁾认为，制备七个碳以上的溴代烷，用三溴化磷法产率不如氢溴酸-硫酸法⁽⁵⁾或气体溴化氢法⁽⁶⁾。我们研究用 $C_{10}\sim C_{16}$ 饱和一元醇与三溴化磷反应：



来合成高级溴代烷，用正交设计，找出最佳反应条件，所得的实验结果如表1：

表1

原 料		产 物		最 佳 反 应 条 件		
R-OH	PBr ₃	R-Br	产率 (%)	反应温度 (C°)	反应时间 (小时)	投 料 比 R-OH:PBr ₃ (摩尔比)
C ₁₀ H ₂₁ OH	PBr ₃	C ₁₀ H ₂₁ Br	78.3	120	2	1:1.15
C ₁₂ H ₂₅ OH	PBr ₃	C ₁₂ H ₂₅ Br	87.7	130	3	1:1.15
C ₁₄ H ₂₉ OH	PBr ₃	C ₁₄ H ₂₉ Br	82	150	4	1:1.15
C ₁₆ H ₃₃ OH	PBr ₃	C ₁₆ H ₃₃ Br	94	160	2	1:1.15

实验结果表明，实验室用三溴化磷法合成高级溴代烷产率较高，达78~94%，可与气体溴化氢法相比，且操作简便、产品纯度也高。

1-溴十二烷的合成 将十二醇-1 37.2克(0.2摩尔)加热至115℃，在搅拌下滴加PBr₃62.1克(0.23摩尔)，控制滴加速度使其在130℃以下进行。加完后，在130℃下继续反应3小时，再放置2小时。将反应物倒入三角锥瓶中，用无水碳酸钾干燥。过滤后减压蒸馏，收集132~136℃/6mmHg馏份，得无色液体48.1克， $n_D^{27} = 1.4572$ 。

1-溴十四烷的合成 方法如1-溴十二烷的合成。原料十四醇-1 42.8克(0.2摩尔)、PBr₃62.1克(0.23摩尔)。反应后，收集180~181℃/21mmHg馏份，得无色液体45.4克，

$$n_D^{32} = 1.4560.$$

1-溴十六烷的合成 方法如1-溴十二烷的合成。原料十六醇-1 48.4克(0.2摩尔)、 PBr_3 62.1克(0.23摩尔)。反应后收集202~204°C/22mmHg馏份,得无色液体57.3克,

$$n_D^{32} = 1.4589.$$

1-溴癸烷的合成 方法如1-溴十二烷的合成。原料癸醇-1 31.7克(0.2摩尔)、 PBr_3 62.1克(0.23摩尔)。反应后收集116~117°C/15mmHg馏份,得无色液体34.7克,

$$n_D^{32} = 1.4542.$$

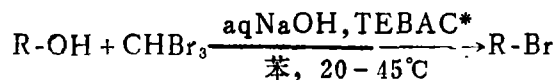
上述各种高级溴代烷都作了元素分析、红外光谱、质谱和核磁共振谱,其结果见表

表 2

溴代烷	元素分析		IR (液膜) cm^{-1}	MS m/e(相对半度)	NMR δ ppm(CCl_4)
	计算值%	测定值%			
$C_{10}H_{21}Br$			2940, 2865 1470, 1376 716, 650		
$C_{12}H_{25}Br$	C: 57.83 H: 10.11 Br: 32.06	58.19 10.14 (缺)	2917, 2865 1469, 1378 721, 650	248(2.2), 135(56), 137(54.7), 71(46), 57(100), 55(56), 43(100), 41(56),	0.84 1.24 1.82 3.30
$C_{14}H_{29}Br$	C: 60.64 H: 10.54 Br: 28.82	61.32 11.11 (缺)	2920, 1472 1382, 1260 724, 650	276(25), 137(80) 135(85), 71(75) 57(100), 55(60) 43(80), 41(65)	0.84 1.25 1.82 3.54
$C_{16}H_{33}Br$	C: 62.95 H: 10.89 Br: 26.16	62.63 10.59 (缺)	2942, 2870 1385, 1263 732, 650	304(8), 125(18) 137(92), 135(94) 71(78), 69(65) 57(87), 55(80) 43(100), 41(82)	0.84 1.24 1.82 3.51

相转移催化法

相转移催化是有机合成一种新方法。用相转移二氯卡宾法由醇类制备氯代烷文献已有报导⁽⁷⁾,且收率较高。用相转移二溴卡宾法由醇类制备高级溴代烷,仅见有金刚烷羟基衍生物的特例,且收率较低(如2-羟基金刚烷甲酸甲酯制备2-溴金刚烷甲酸甲酯产率为10%⁽⁸⁾)。我们利用以下反应:



用相转移二溴卡宾法由癸醇-1、十二醇-1和十四醇-1分别合成了-1溴癸烷、-1溴十二烷和-1溴十四烷。实验结果如表3。

表3

R-OH (分子式)	CHBr ₃ 用量	NaOH w/w%	反 应 条 件				R-Br (分子式)	产率 %
			催 化 剂	溶 剂	反应时间 (小时)	反应温度 (°C)		
C ₁₀ H ₂₁ OH	5 倍	50	TEBAC*	苯	6	20—32°	C ₁₀ H ₂₁ Br	45.2
	23倍				4	40—50°		19.1
	5 倍				4	18—27°		44.1
C ₁₂ H ₂₅ OH	5 倍	50	TEBAC	苯	4	35—42°	C ₁₂ H ₂₅ Br	40.1
C ₁₄ H ₂₉ OH	5 倍	50	TEBAC	苯	4	30—36°	C ₁₄ H ₂₉ Br	41.5

*TEBAC是三乙基苄基氯化铵。

文献报导某些相转移二溴卡宾与烯反应中,只使用2~4倍CHBr₃量,延长反应时间,加入少量乙醇可以得到较好收率^[9,10]因此,我们在用相转移二溴卡宾法制备高级溴代烷时,将溴仿用量由金刚烷羟基衍生物制备溴化物的23倍^[7]降为5倍,结果产率不但没有下降,反而有所提高(见表3)。反应时间若由4小时增至6小时,对产率没有明显影响。

相转移二溴卡宾法合成高级溴代烷具有反应条件温和、操作方法简便、试剂价廉等特点,仅仅是产率稍低。

TEBAC的制备 相转移催化剂根据文献报导方法合成^[11],产品经少许乙醚洗涤后,得一白色结晶固体,产率58.2%,*m.p.*198~202°C。

1-溴癸烷的合成 搅拌6.33克癸醇-1(0.04摩尔)、25ml苯、100ml 50%(w/w)氢氧化钠水溶液、1克TEBAC和0.8ml乙醇的混合物,在室温下滴加50.6g(0.2摩尔)溴仿,约2小时加完,然后再搅拌2~4小时,反应温度为20~32°C。加水使NaOH层冲稀,分出有机层,水层*用乙醚抽提两次,合并提取液,然后用稀HCl洗涤、水洗、10%Na₂CO₃洗,最后水洗、干燥。蒸去乙醚、CHBr₃后,减压蒸馏收集100~102°C/8mmHg馏份,产率45.2%**。产物为无色液体。 $n_D^{25} = 1.4511$ 。IR_{液膜} cm^{-1} : 2920, 2860, 1460, 1376, 1180, 715, 650。

1-溴十四烷的合成 方法同1-溴癸烷的合成。原料十四醇-1用8.6g(0.04克摩尔)。反应后,收集156~158°C/7mmHg馏份,产物为无色液体, $n_D^{25} = 1.4581$ 。IR_{液膜} cm^{-1} : 2920, 1472, 1382, 1260, 724, 650。

* 在分出有机层后,水层本来可用苯抽提,然后用浓H₂SO₄洗涤除去夹杂的少量醇,但以后用水洗、10%Na₂CO₃洗时形成讨厌的乳浊液,难以分层,致使产率降低。

**减压蒸馏时,有前馏份(未反应的醇及可能烷基异构化的溴代烷),也有棕褐色残留物,致使产率较低,付产物及残留物未进一步分析鉴定。

1-溴十二烷的合成 方法同1-溴癸烷的合成。原料十二醇-1用7.3克(0.04摩尔)。反应后收集138~140°C/10mmHg馏份,产物为无色液体, $n_D^{25} = 1.4543$ 。IR_{液膜} cm^{-1} : 2917, 2865, 1469, 1378, 1255, 721, 650。

参 考 文 献

- [1] R. B. Wagner et al., *Synthetic Organic Chemistry*, (1954), 91.
- [2] Serullas, *Ann. Chim. Phys.*, 34 (1827), 2, 99; Wurtz, *Ann.*, 93 (1855), 114.
- [3] Rusika et al., *Helv. Chem. Acta*, 11 (1928), 685.
- [4] Vogel, *J. Chem. Soc.*, (1943), 641.
- [5] H. 盖尔曼、A. 勃拉特编, 有机合成, 第一集, 科学出版社, (1957), 23.
- [6] A. 勃拉特主编, 有机合成, 第二集, 科学出版社, (1961), 170.
- [7] Tabushi, I. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971), 1820.
- [8] Tabushi, I. et al., *J. Org. Chem.*, 38 (1973), 3447.
- [9] L. skattabol et al., *Tetrahedron Lett.*, (1973), 1367.
- [10] M. Makosza, et al., *Synth. Commun.*, (1973), 305.
- [11] *J. Chem. Eng. Data*, 13 (1968), 3, 453-5. (Eng.)

Study on the Synthesis of Higher Alkyl Bromides

Huang Qipeng Tang Shikun Wang Zhicai

Abstract

Good results were obtained in the synthesis of higher alkyl bromides by using the phosphorus tribromide method. The yield was in the range of 78—94%. The optimum conditions for the synthesis of each higher alkyl bromide was worked out by the orthogonal test.

A study on the synthesis of the higher alkyl bromides by using the phase transfer catalyst dibromocarbene was also performed and some results were obtained. The yield was 40—45%.