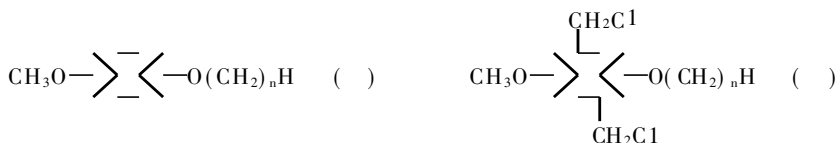


1, 4-双(氯甲基)-2-甲氧基-5-烷氧基苯的合成研究*

李银奎 孙巍 钟辉 黄杉 龙永福

(国防科技大学材料工程与应用化学系 长沙 410073)

摘 要 用 ($n=2, 4, 7, 8$) 的氯甲基化反应合成出相应的四种氯甲基化产物 ($n=2, 4, 7, 8$), 讨论了反应条件对产率的影响, 产物结构由 IR 和 $^1\text{H NMR}$ 确定, 并讨论了反应机理。



关键词 1, 4-双(氯甲基)-2-甲氧基-5-烷氧基苯, 氯甲基化, 亲核取代, 合成
分类号 TQ630

Study on Synthesis of

1, 4-Bis(chloromethyl)-2-Methoxy-5-Alkoxybenzene

Li Yikui, Sun Wei, Zhong Hui, Huang Shan, Long Yongfu

(Department of Materials Engineering and Applied Chemistry, NU DT, Changsha, 410073)

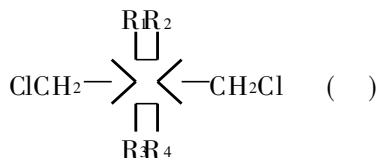
Abstract Four kinds of new compounds, 1, 4-bis(chloromethyl)-2-methoxy-5-ethoxy benzene, 1, 4-bis(chloromethyl)-2-methoxy-5-butoxybenzene, 1, 4-bis(chloromethyl)-2-methoxy-5-heptyloxybenzene and 1, 4-bis(chloromethyl)-2-methoxy-5-octyloxybenzene, are synthesized by using the chloromethylation of respective 1-methoxy-4-alkoxybenzene. The structure of these compounds is characterized by IR and $^1\text{H NMR}$.

Key words 1, 4-Bis(chloromethyl)-2-methoxy-5-alkoxybenzene, chloromethylation, nucleophilic substitution, synthesis.

* 1996 年 10 月 26 日收稿

1 前言

1, 4-双(氯甲基)-2-甲氧基-5-烷氧基苯(BCMMAOB)是合成电发光聚合物PPV(Polyphenylene Vinylene)衍生物的中间体, 现有的双氯甲基化产物有



$\text{R}_1 = \text{R}_4 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{CH}_3^{[1]}$; $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{OCH}_3^{[2]}$; $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{H}^{[3]}$; $\text{R}_1 = \text{R}_4 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{OCH}_3, \text{R}_3 = \text{NO}_2^{[4]}$; $\text{R}_1 = \text{R}_4 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{OCH}_3^{[5]}$; $\text{R}_1 = \text{R}_4 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{OCH}_2\text{CH}_3^{[5]}$; $\text{R}_1 = \text{R}_4 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3^{[5]}$; $\text{R}_1 = \text{R}_4 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{H}, \text{R}_3 = \text{OCH}_3^{[6]}$;
 CH_2CH_3

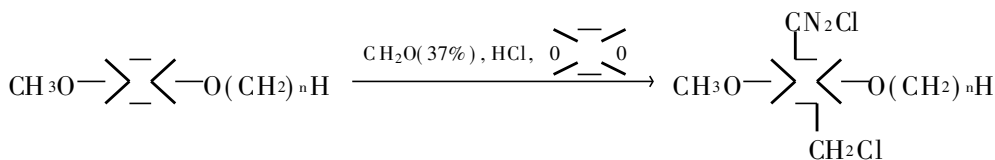
2 实验

2.1 药品

1-甲氧基-4-乙氧基苯(MOEOP), 1-甲氧基-4-丁氧基苯(MOBOP), 1-甲氧基-4-庚氧基苯(MOHOP), 1-甲氧基-4-辛氧基苯(MOOP)和1-甲氧基-4-癸氧基苯(MODOB)均系本文作者合成, 37% 甲醛和浓盐酸都为化学纯试剂。

2.2 产物合成

反应式:



$n = 2, 4, 7, 8$

在一个四口烧瓶中加入 100ml 二氧六环, 将 20.0mmol 1-甲氧基-4-烷氧基苯(MOAOB)溶于其中, 开动搅拌器并用冰冷却至 0℃, 加入 18ml 浓盐酸和 40ml 37% 甲醛溶液, 甲醛溶液可采用一次性加入或分步加入, 鼓入 HCl 气体(HCl 气体可一次性鼓入或分步鼓入)。恢复至室温后剧烈搅拌, 体系慢慢分为两层, 上层呈淡黄色浑浊, 下层基本透明, 最后回流 4h。冷却过滤后得蜡状固体, 用乙醇重结晶后得白色棒状固体, 烘干保存。

2.3 产物表征

熔点是在北京第三光学仪器厂生产的精密熔点测定仪上测定; IR 谱图是在日本产的 HITACH270-30 型红外分光光度计上用 KBr 压片法摄谱; ^1H NMR 谱图是在日本电器公司生产的 FX-90Q 型核磁共振仪上摄谱, 溶剂 COCl_2 , 温度: 298K。

3 结果讨论

3.1 加料方式对氯甲基化反应产率的影响

实验发现不同的加料方式产率不同, 本文采用两种加料方式: (a) 冷却加入过量甲醛、浓盐酸和鼓入足量 HCl 气体; (b) 冷却下分步加入甲醛和鼓入 HCl 气体, 浓盐酸一次性加完, 使甲醛溶液的总量与(a) 相同, 每次鼓 HCl 的时间为 30min。

用上面两种加料方式的实验结果列于表 1。

表 1 加料方式对氯甲基化产物产率的影响*

原料	产物	加料方式	产物外观	m. p. (°C)	产率 (%)
MOEOB	BCM MOEOB	a	白色棒状固体	116.7	30.2
MOEOB	BCM MOEOB	b	白色棒状固体	116.7	70.5
MOBOB	BCM MOBOB	a	白色棒状固体	77.2	27.1
MOBOB	BCM MOBOB	b	白色棒状固体	77.2	61.7

* 加料至反应完毕共计 32h

由表 1 看出, 分步加料得到的产率高得多, 说明在本反应中少量多次加料优于一次性加料, 依据氯甲基化的亲核取代反应历程, 这样分步加料更有利于生成有效的反应中间物种。

3.2 反应时间对氯甲基化产率的影响

用 MOEOB 为原料, 选用少量多次加料的方式研究反应时间对产率的影响。由表 1 看出, 在本实验条件下氯甲基化反应的最佳时间为 32h(从第一次加料到回流结束), 时间超过 32h, 产率反而有所下降, 这可能与过长的反应时间副反应增加有关。

表 2 不同反应时间对 MOEOB 氯甲基后产率的影响*

反应时间(h)	20	24	28	32	36	40
产率 (%)	30.2	47.5	58.2	70.5	69.2	60.1

* 产物为 BCM MOEOB

3.3 烷氧基碳链的长度对氯甲基化产率的影响

用不同碳链长度的双醚, 选用 3.1 和 3.2 中的最佳反应条件进行氯甲基化反应。由表 2 看出, 在本实验条件下: (1) 苯环上烷氧基碳链越长, 产率越低。这是由于碳链越长, 位阻越大, 反应越困难。烷氧基增加到十个碳时, 氯甲基化反应难于发生; (2) 随着苯环上烷氧基碳链的增长, 熔点呈下降趋势。这是由于苯环上不管碳链增长与否, 极性基团数目都没有变化, 相对碳链较短时, 分子极性较大, 相互作用力较强, 使得熔点较高。

表 3 碳链长度对氯甲基化产率的影响*

原料	产物	产物外观	熔点(°C)	产率(%)
MOEOB	BCM MOEOB	白色棒状固体	116.7	70.5
MOBOB	BCM MOBOB	白色棒状固体	77.2	61.7
MOHOB	BCM MOHOB	白色棒状固体	66.8	55.2
MOOOB	BCM MOOOB	白色棒状固体	52.8	54.3
MODOB	BCM MODOB	/	/	/

* 当原料用 MODOB 时, 重复实验三次均未分离到氯甲基化产物

3.4 BCM MOAOB 的 IR 表征

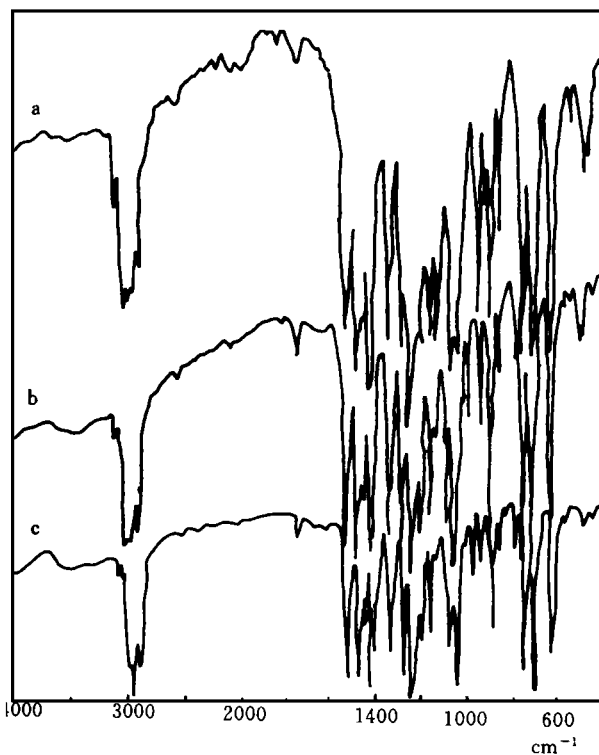


图1 产物的 IR 谱图

(a) BCMMOEOB; (b) BCMMOBOB; (c) BCMMOOOb.

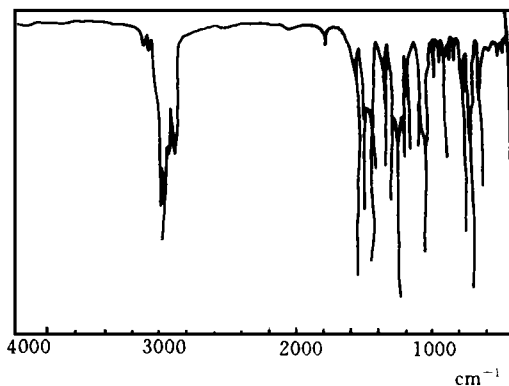


图2 BCM MOHOB的 IR 谱图

图1是产物 BCMMOEOB、BCM MOBOB 和 BCMMOOOb 的 IR 谱图,图2是 BCM MOHOB 的 IR 谱图。由图1和图2看出: $1400\text{--}1600\text{cm}^{-1}$ 大小不等的 3-4 个强峰(苯环的骨架振动吸收)说明分子中含有苯环; 850cm^{-1} 附近的吸收及 1740cm^{-1} 附近的吸收说明苯环是 1, 2, 4, 5 取代; 700cm^{-1} 和 740cm^{-1} 的吸收说明分子中含有 CH_2Cl 基团; 2900cm^{-1} 附近的多重峰(烷基的 C-H 伸缩振动)说明分子中含有烷基, 并且随着烷氧基碳链的增长,

相对吸收越来越强; 3050cm^{-1} 附近的吸收(苯环或烯键上 C-H 的伸缩)说明苯环上含有 H。这些特征都与产物结构完全相符。

3.5 BCMMOAOB 的¹HNMR 谱图

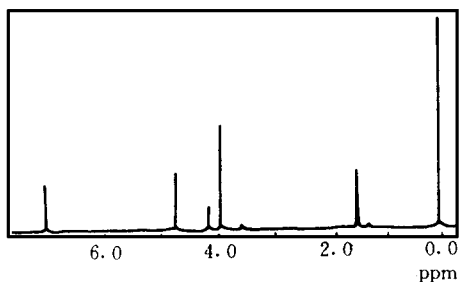


图 3 BCMMOEOB 的¹HNMR 谱图

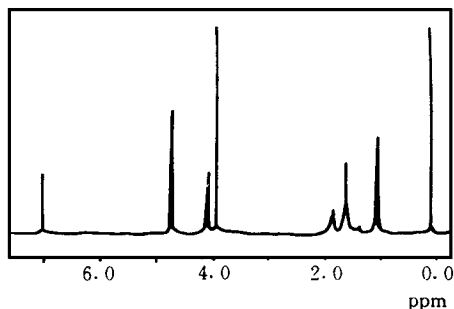
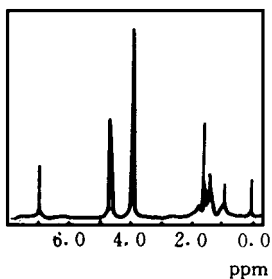
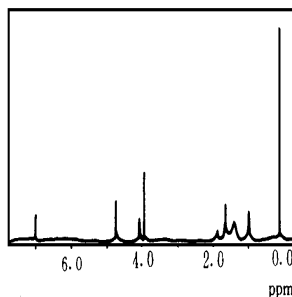


图 4 BCMMOBOB 的¹HNMR 谱图



5 BCMMOHOB 的¹HNMR 谱图



6 BCMMOOOB 的¹HNMR 谱图

图 3 是 BCMMOEOB 的¹HNMR 谱图。图中 7.05ppm (2H, s) 的吸收说明化合物中含有苯环, 并苯环上有 2 个 H 未被取代; 4.75ppm (4H, di) 说明有 2 个 CH_2Cl 上于苯环, 且 2 个 CH_2Cl 所处的化学环境稍有差异; 原因在 3.6 节讨论; 3.95ppm (3H, s) 说明了 OCH_3 的存在; 4.20ppm (2H, tetra) 和 1.55ppm (3H, tri) 分别说明 OCH_2CH_3 的存在(符合相互自旋偶合和自旋裂分的 $n + 1$ 规律)。图 4 是 BCMMOBOB 的¹HNMR 谱图。图中 7.00ppm (2H, s)、 4.75ppm (4H, di) 和 3.95ppm (3H, s) 的指认分别同于图 4; $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 中 4 种 H 的吸收分别位于 4.10ppm (2H, tri)、 1.85ppm (2H, m)、 1.70ppm (2H, m) 和 1.05ppm (3H, tri), 且都符合耦合规则。图 5 是 BCMMOHOB 的¹HNMR 谱图。图中 7.00ppm (2H, s)、 4.70ppm (4H, s) 和 3.90ppm (3H, s) 的指认分别同于图 4; 4.05ppm (2H, tri)、 $1.20 - 2.00\text{ppm}$ (10H, m) 和 0.95ppm (3H, tri) 的吸收分别对应于 $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 中的 OCH_2 、 $(\text{CH}_2)_5$ 和 CH_3 , 且都符合耦合规则。图 6 是 BCMMOOOB 的¹HNMR 谱图。图中 7.00ppm (2H, s)、 4.70ppm (4H, di) 和 3.95ppm (3H, s) 分别同于图 4; 4.05ppm (2H, tri)、 $1.30 - 1.90\text{ppm}$ (12H, m) 和 0.95ppm (3H, tri) 的吸收对应于 $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 中的 OCH_2 、 $(\text{CH}_2)_6$ 和 CH_3 , 亦符合自旋偶合与自旋裂分规则。

上述 4 图的共振信号分别与 BCM MOEOB、BCMM OBOB、BCMM OHOB 和 BCM-MOOOB 的结构完全附合。

4 结论

(1) 用 MOEOB、MOBOB、MOHOB 和 MOOOB 进行氯甲基化反应, 得到 4 种未见于报导的双(氯甲基)化产物: BCM MOEOB、BCMM OBOB、BCMM OHOB 和 BCM-MOOOB。

(2) MOAOB 进行双(氯甲基)化反应的最佳条件是: 用 CH_2O 和浓盐酸为试剂与相应的双醚在室温搅拌下反应, HCl 气体在 0 ℃ 时分次鼓入, 采用分步加料的方式, 最后回流 4h, 反应的最佳时间为 32h。

(3) IR 和 ^1H NMR 谱图分析表明最终产物为 1, 4-双(氯甲基)-2-甲氧基-5-烷氧基苯, 烷氧基分别为乙氧基、丁氧基、庚氧基和辛氧基。

(4) MOAOB 的双(氯甲基)化反应符合苯环的亲电取代反应和苯醇的亲核取代反应历程。

参考文献

- 1 Sasaki Takumi, Hasabe Yoshiaki, Okada Shinichi, et al. Manufacture of 2, 5-di(chloromethyl)-p-xylene with recycle of mother Liquor. Jpn. Kokai Tokkyo JP63 48
- 2 Jung-Il Jin, Chi-Kyun Park, Hong-Ku Shim. Macromolecules, 1993, 8(26) 1799
- 3 Burroughes J H, Bradley D D C, Broun A R, Marks R N, et al. Nature, 1990, 347 539
- 4 Jung-Il Jin, Young-Hun Lee, Hong-Ku Shim. Macromolecules, 1993, 8(26) 1805
- 5 Robert W L, Chien-Chung Han, Martin Lux. Polymer, 1989, 30 1041
- 6 Gustafsson G, Cao Y, Treacy G M, et al. Nature, 1992, 357 477

(责任编辑 石少平)