

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 90104354.0

[51]Int.Cl⁵

C07C 22 / 04

[45]授权公告日 1994 年 6 月 1 日

[24]颁证日 94.1.2

[21]申请号 90104354.0

[22]申请日 90.6.13

[30]优先权

[32]89.6.13 [33]FR[31]8907800

[73]专利权人 阿托化学公司

地址 法国普托

[72]发明人 雷蒙·科曼迪尔 吉利·德里芳

埃利·根纳西亚

C07C 17 / 38

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 卢新华

说明书页数:

附图页数:

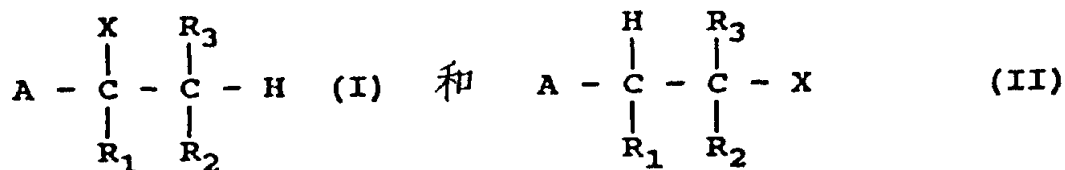
[54]发明名称 分离两种异构体的方法及其纯化1-苯基
-2 溴乙烷的应用

[57]摘要

本发明涉及分离两种异构体的方法,其特征在于
(i) 在弗瑞德-克来福特催化剂的存在下使其中一种
异构体与具有至少一个芳氢的物质选择性地缩合,
(ii) 然后将所得的缩合产物与另一种异构体分离。在
1-苯基-2-溴乙烷和 1-苯基-1-溴乙烷的混合物中,
在氯化铁的存在下只有后者可与二甲苯缩合生成苯基
二甲苯基乙烷。

权 利 要 求 书

1. 分离下列二式的两种异构体的方法：



其中A代表可被取代的芳基；X代表卤素；R₁代表 氢或具有至多4 个碳原子的烷基；R₂代表X₂、H 或具有至多4个碳原子的烷基；X₂ 代表卤素；R₃代表氢或具有至多4个碳原子的烷基，其特征不在于：

a) 在弗瑞德—克来福特催化剂的存在下使异构体 (I) 与具有至少一个芳氢的物质缩合，

b) 然后将所得的缩合产物与异构体(II)分离。

2. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于 A是可被取代的苯基，R₁和R₂是具有至多4个碳原子的烷基，R₃是氢而卤素X和X₂是氯或溴。

3. 根据权利要求1的方法，其特征在于具有芳氢的物质选自芳烃、具有芳族部分的醚以及酚。

4. 根据权利要求1的方法，其特征在于弗瑞德—克来福特催化剂是氯化铁。

5. 根据权利要求2至4中任一项的方法，其特征在于用于纯化苯乙基溴。

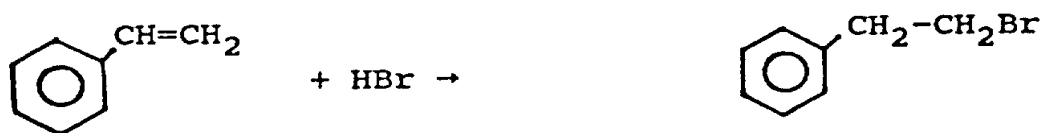
说明书

分离两种异构体的方法及其纯化

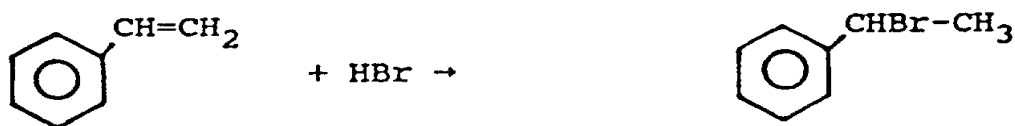
1—苯基—2—溴乙烷的应用

本发明涉及一种分离两种异构体的方法及其纯化1—苯基—2—溴乙烷的应用。

1—苯基—2—溴乙烷($C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$)或苯乙基溴是有机合成的中间体,它是通过苯乙烯与气态溴化氢的自由基氢溴化反应制备的。



通过向苯乙烯在极性很低的惰性溶剂如四氯化碳中的溶液中同时引入空气和HBr气体,来促进反马科尼科夫(anti-MARKOVNIKOV)型加成反应。但该反应决不是完全选择性的,有马科尼科夫型加成与其竞争:



随着苯乙烯在 CCl_4 中的浓度的增加,该竞争反应的程度增加。另一

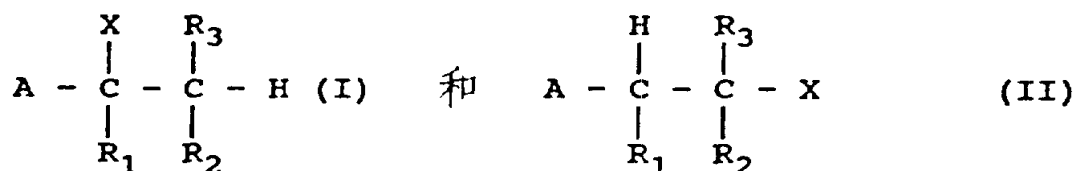
方面，有金属杂质如铁存在有利于该反应。

由于苯乙基溴和其异构体1—溴—1—苯基乙烷的沸点相差很小，苯乙基溴为217℃，1—溴—1—苯基乙烷为203℃，所以很难通过蒸馏将它们分离开。

先有技术美国专利 3 058 892建议在100—150℃下用氧化锌处理苯乙基溴和其异构体的混合物以促使该异构体的选择性分解。建议将反应温度和时间降低到最低程度以避免苯乙基溴的分解。现在已发现另一种与前者完全相反的方法，因为该方法是使1—溴—1—苯基乙烷与另一种物质选择性地缩合以将其变成易于通过蒸馏而分离的重产物。

本发明的另一个优点是在比先有技术低的温度下操作。在研究过程中，本申请人发现了一种选择性地分离许多异构体系的方法。

因此本发明是一种分离下式的两种异构体的方法：

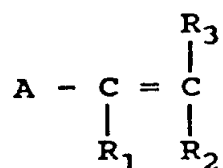


式中A代表可被取代的芳基；X代表卤素；R₁代表X₁、氢或烷基；R₂代表X₂、H或烷基；X₁和X₂代表卤素；R₃代表氢或烷基；所述方法的特征在于：

a)在弗瑞德—克来福特催化剂存在下使异构体 (I)与带有至少一个芳氢的物质缩合，

b)然后将所得的缩合产物与异构体(II)分离。

这两种异构体是由例如下式化合物与卤化氢加成而得到的：



A、R₁、R₂和R₃具有上述定义。

比较有利的是A代表由苯、联苯、萘或蒽衍生得到的基团。A可以被卤素、NO₂、CN、烷基或烷氧基取代。

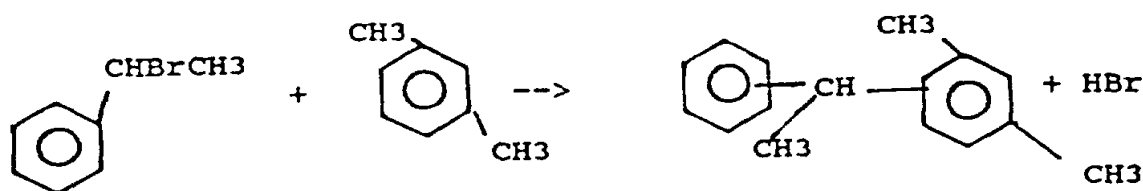
比较有利的是X、X₁和X₂代表氯或溴。

R₁、R₂和R₃也代表可具有至多4个碳原子的烷基。异构体(I)和(II)比较理想的是例如其中的A为可被取代的苯基，R₁和R₂为具有至多4个碳原子的烷基，而R₃为氢。

将异构体(I)与一种具有至少一个芳氢的物质缩合。该物质可以是任何物质，只要它带有足够流动的氢并与异构体(I)偶联可消除HX即可。有利地是使用芳烃、具有芳族部分的醚以及酚。在芳烃中，可以提及苯、甲苯、乙苯、异丙苯以及二甲苯混合物。可以提及的醚是苯基甲基醚(C₆H₅·O·CH₃)。使用芳烃、醚的混合物或这些物质的各种组合物将不会超出本发明的范围。

异构体(I)和(II)可以单独存在或存在于溶剂混合物中。弗瑞德-克来福特催化剂本身是已知的。它指路易斯酸(金属卤化物等)、质子酸和沸石。可以提及的金属卤化物有氯化铁和氯化铝。可以提及的质子酸有含氧酸如硫酸和对甲苯磺酸；可以提及的沸石有除去阳离子的X或Y八面沸石。

作为例子，在苯乙基溴 ($C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$) 和 1-苯基-1-溴乙烷 ($C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_3$) 的混合物中，只有后者可按照下述反应与间二甲苯缩合形成苯基二甲苯基乙烷：



如此形成的苯基二甲苯基乙烷具有很高的沸点（高于 $300^\circ C$ ），因此不会给蒸馏分离苯乙基溴（沸点 $217^\circ C$ ）带来任何麻烦。催化剂的用量可以在很宽的范围内变化，例如每千克苯乙基溴可以使用 $0.5 - 2$ 克 $FeCl_3$ 。反应温度可在很宽的范围内变化，比较有利的是在异构体和用来进行缩合反应的物质为液态的温度范围内，最好是在 $50 - 100^\circ C$ 下进行反应。也选择压力以使该缩合反应能在大气压或不超过几巴的压力下进行。

反应时间为几分钟 ~ 2 或 3 小时；该反应时间随反应温度升高而缩短。

如果异构体已在溶剂如芳烃、具有芳族部分的醚或酚中，在该混合物中加入催化剂就足以实现本发明。

在该方法的步骤 a 即缩合反应后，可以用盐酸水溶液洗涤该反应混合物。然后进行步骤 b 即分离回收异构体 II。可以使用任何方式，但最好是蒸馏。

下列实例说明本发明。

实 例 1

在下列装置中进行反应：

- 带有放液口的1升锥形烧瓶，
- 带有热电偶的测温套管，
- 氮气保护层，
- 水回流冷凝器，
- 水扩散器(Water bubbler)。

在锥形烧瓶中装入370克粗苯乙基溴（其组成如表I所示）以及212克二甲苯异构体的混合物（富有间位异构体的商业产品）。然后加入0.5克无水氯化铁，在氮气吹扫下将反应体系加热至60℃。将气流通入水扩散器中，所形成的氢溴酸在酚酞的存在下用氢氧化钠溶液测定。释出的HBr的量（0.165摩尔）基本上与1-苯基-1-溴乙烷的量（0.153摩尔）一致。

此外，对在反应5小时10分末的取样所进行的色谱分析（见表I）表明1-苯基-1-溴乙烷全部消失。

在6小时40分末所进行的同样分析表明实际上反应混合物没有变化。苯乙基溴的含量没有降低，即在这些条件下该产品是稳定的（样品在进行分析以前立即用水+10% HCl洗涤）。

实验结束后，全部反应混合物用10%盐水洗涤然后用水洗涤。将有机相装入顶上装有五塔板的柱的蒸馏烧瓶中，接着使烧瓶中的温度保持在80℃左右在真空下进行共沸干燥操作。干燥结束后，在蒸馏柱上安一个回流头，在逐渐减压下用轻微回流蒸馏烧瓶的内容物。在15毫米汞柱和101—103℃下流出的馏分（见表I上的分析）为起始原料中所存在的苯乙基溴含量的90%。蒸馏结束时的底部温度为170℃，没有发现分解。

如此得到的苯乙基溴（无色）的纯度高于98.5%。通过精馏会

得到更高的纯度。事实上，鉴于1，2--二溴乙基苯的沸点明显很高，因此很容易将其分离出来。

另一方面，研究表中的结果，发现除1—苯基—1—溴乙烷外还有某些其它物质消失或减少（峰 7、12 和 14）。这些未鉴定的物质可能都有活泼的溴原子，在没有进行所述的处理而蒸馏苯乙基溴时，它可能是不稳定性的因素。1—苯基—1—溴乙烷已与二甲苯缩合形成苯基二甲苯基乙烷。

表 I (实例 I 的结果)

	粗苯乙基溴	二甲苯	反应前苯乙基 溴和二甲苯的 混合物	反应5小时10分 后取样	反应6小时40分 后取样	蒸馏的苯乙 基溴	蒸馏残留物
1	0,45	0,49	0,62	0,52	0,57	0,57	-
2	0,45	-	0,25	0,09	0,09	-	-
3	-	0,98	0,77	0,65	0,66	0,14	-
4	-	21,61	8,57	10,69	10,66	-	-
5	0,39	69,49	36,77	30,10	29,64	-	-
6	-	7,16	3,73	4,47	4,38	-	-
7	0,30	-	0,22	-	-	x	-
8	7,63	-	3,29	-	-	-	-
9	80,29	-	41,06	41,86	41,99	98,76	0,98
10	7,51	-	3,13	3,46	3,40	0,53	22,44
11	-	-	0,26	4,77	4,79	-	37,64
12	0,81	-	0,40	x	x	-	x
13	0,75	-	0,33	0,56	0,57	-	4,49
14	0,83	-	0,28	x	-	-	0,48
15	0,58	-	0,32	0,32	0,32	-	Σ 4,41
16	-	-	-	1,24	1,45	-	12,57
17	-	-	-	1,27	1,48	-	12,51
18	-	-	-	x	x	-	3,69

“X”表示痕量

第一栏的数字表示由色谱排出的顺序
产物1至3是轻级分，产物12至18是重级分
组成以用色谱洗脱的产物的面积百分比给出
“10”也称为1,2-二溴-1-苯基乙烷

实 例 2

在与实例1相同的装置中，处理具有下列组成的混合物：

—72.6 % 乙苯

—25.8 % 1—氯—1—苯基乙烷，

—1.6 % 2—氯—1—苯基乙烷。

用1小时30分钟将该混合物加入含有1.64克无水 FeCl_3 的12.6摩尔 70°C 的乙苯中。

然后将该反应混合物在 70°C 下保持3小时。在加料完毕直至实验停止对不同试样所进行的色谱分析表明：

—1—氯—1—苯基乙烷消失得很快，

—2—氯—1—苯基乙烷没有发生反应。

实 例 3

在与实例1相同的装置中，加入370克粗苯乙基溴（其组成如表II所示）以及85克甲苯。然后加入0.12克无水氯化铁，在用氮气吹扫下将反应体系加热至 $85-125^\circ\text{C}$ 。气流通入水扩散器，连续测定所形成的氢溴酸。反应结束时所释出的 HBr 量为0.451摩尔。

此外，色谱分析（见表II）表明1—溴—1—苯基乙烷消失得很快，而1,2—二溴乙基苯（或1,2—二溴—1—苯基乙烷）逐渐消失。相反，在整个处理过程中苯乙基溴的含量没有变化。用与实例1相同的方法处理的反应混合物在蒸馏后苯乙基溴的纯度高于99.5%，与初始用量相比收率为90%。

表 II

		组成的变化			
	粗苯乙基溴	反应1小时后	反应2小时后	反应4小时 45分后	反应5小时 45分后
1)	0,42	0,39	0,38	0,34	0,49
2)	-	0,14	0,14	-	-
3) 甲苯		22	22	20,55	21,04
4) 1-溴-1-苯基乙烷	7,59	-	-	-	-
5) 苯乙基溴					
6) 1, 2-二溴乙基苯	80,66	60,36	61,58	64,68	67,38
7) 苯基甲苯基乙烷	7,77	4,76	3,41	1,54	X
8)	0,36	4,33	4,33	4,45	4,40
9)	0,38	0,65	0,59	0,58	0,65
10)	0,83	0,74	0,62	0,57	0,56
11)		-	-	-	-
12)		X	0,31	0,41	-
13)		0,54	0,91	0,94	-
14)	0,72	1	0,88	1,03	1,07
15)		0,34	0,40	0,70	1,11
16)		0,23	0,18	X	X
		2,84	2,73	2,76	2,53

组成以用色谱洗脱的产物的面积百分比给出
 —表示“未检测到”
 X表示“痕量”