

1,2-亚甲二氧基苯的合成工艺研究

李 鑫, 赵士举, 吴 娟, 苏 惠, 陈 见

河南农业大学理学院, 郑州 450002

[摘要] 以邻苯二酚和二氯甲烷为原料, 二甲亚砜为溶剂, 在碱性条件下合成 1,2-亚甲二氧基苯, 产品收率达到 73.4%; 探讨了原料配比、浓度、温度、催化剂用量等因素对产品收率的影响, 得到最优工艺条件; 红外光谱和气相色谱分析表明, 产品为 1,2-亚甲二氧基苯, 纯度达到 98.6%。

[关键词] 1,2-亚甲二氧基苯; 邻苯二酚; 工艺

[中图分类号] O621.256.9

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-7857(2007)15-0040-04

Studies on Synthesis of 1,2-(methylenedioxy)benzene

LI Xin, ZHAO Shiju, WU Juan, SU Hui, CHEN Jian

College of Sciences, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China

Abstract: 1,2-(methylenedioxy)benzene is synthesized by using catechol, dichloromethane and dimethylsulfoxide with the condition of alkali and normal pressure. Overall yield of the process is 73.4%. Influence of material ratio, concentration, temperature and dosage of catalyst on the reaction is investigated and the optimum condition is obtained. Product is analyzed by infrared spectrum and gas chromatogram. Results show that the product is 1,2-(methylenedioxy)benzene and the content by gravity is 98.6%.

Key Words: 1,2-(methylenedioxy)benzene; catechol; techniques

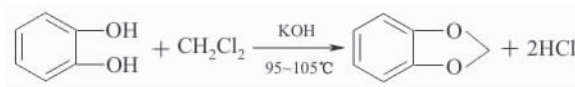
CLC Number: O621.256.9

Document Code: A

Article ID: 1000-7857(2007)15-0040-04

0 引言

1,2-亚甲二氧基苯又名胡椒环, 是一种重要的有机合成中间体, 广泛应用于低毒杀虫剂、黄连素、洋茉莉醛和芝麻酚以及抗氧化剂等制备^[1-2]。理论上 1,2-亚甲二氧基苯的合成, 可以用邻苯二酚与二卤甲烷反应^[1-5]或者是甲醛与邻苯二酚缩合^[6]。以往文献报道采用的方法多为前者, 由于反应物二氯甲烷沸点较低, 为了提高收率, 反应中需要加压。另外, 还有利用相转移催化剂方法合成 1,2-亚甲二氧基苯的研究报道^[5,7], 这种方法速度快、反应条件温和, 但催化剂用量大、回收困难, 还会造成新的环境污染。本文采用邻苯二酚和二氯甲烷为原料, 研究常压下合成 1,2-亚甲二氧基苯的工艺, 通过控制二氯甲烷和溶剂二甲亚砜的比例来提高反应温度, 从而提高收率。采用水蒸气蒸馏的方法进行产物的分离, 从而提高纯度。产品合成路线为



1 材料与方法

1.1 试剂及主要仪器

邻苯二酚、二氯甲烷、氢氧化钾、二甲亚砜均为分析纯, 使用前未作处理。1,2-亚甲二氧基苯标准品, 含量 99.4%, 襄樊飞碟化工研发公司出品。

WQF-200 傅里叶变换红外光谱仪 (北京第二光学仪器厂), GC122 气相色谱仪 (上海天呈科技有限公司)。

1.2 实验方法

在 250 mL 的圆底三口烧瓶中依次加入 11.0 g 邻苯二酚, 一定体积的二氯甲烷和二甲亚砜。磁力搅拌, 加热回流, 待温度升到实验温度, 慢慢滴入 15 mL 一定

收稿日期: 2007-06-08

基金项目: 河南农业大学博士科研基金项目 (30200212)

作者简介: 李 鑫, 郑州市文化路 95 号河南农业大学理学院, 讲师, 研究方向为材料合成与应用; E-mail: bluerex@163.com

浓度的氢氧化钾溶液。稳定反应温度,反应 4 h,然后水蒸气蒸馏得到粗产物,除去水相后再蒸馏回收二氯甲烷,得到无色油状液体,称量并计算收率。

1.3 收率的计算

$$x = \frac{m_1}{m_2} \times 100\%$$

式中, m_1 为 1,2-亚甲二氧基苯的实际质量, m_2 为 1,2-亚甲二氧基苯的理论质量。

2 结果与讨论

2.1 正交实验

参照董新荣等^[1]的研究结果和我们的预实验结果,影响反应的主要因素为反应温度、反应时间、氢氧化钾用量和氢氧化钾浓度,因此选用 4 因素 3 位级正交表 $L_9(3^4)$ 进行正交实验,表 1 列出了实验因素和位级。

表 1 正交实验因素和位级表
Table 1 Factors and levels of orthogonal experiment

因素	反应温度/℃	氢氧化钾用量/mL	反应时间/h	氢氧化钾浓度/%
位级 1	80	15	3	40
位级 2	90	20	4	50
位级 3	100	25	5	饱和

按表 1 设计的实验内容,用 11.0 g 邻苯二酚、20 mL 二氯甲烷、80 mL 二甲亚砜,进行正交实验。表 2 给出了实验结果。

由表 2 中的极差 R 值的大小可知,在实验条件下,氢氧化钾的浓度对实验的影响最显著,而且随着氢氧化钾浓度的增大,产品收率也增大,所以实验中选择饱

和氢氧化钾溶液参与反应。温度的影响也较为显著,而氢氧化钾用量与反应时间的影响较小。所以由正交实验可以得到优化反应条件为:反应时间 4 h,反应温度 100℃,饱和氢氧化钾溶液 25 mL。按照此条件进行重复实验,得到产品收率平均为 70.1%,比表 2 中的数据 73.4% 略低。考虑到氢氧化钾用量对实验的影响较小,并且用量多会增大它与二氯甲烷反应生成甲醛的副反应,因此可将氢氧化钾的使用量调低为 15 mL。

2.2 温度对收率的影响

由正交实验可知,反应温度对实验的影响比较大。图 1 给出了在不同温度下反应所得产品的收率。实验采用 11.0 g 邻苯二酚、20 mL 二氯甲烷、15 mL 饱和氢氧化钾溶液和不同体积的二甲亚砜一起加热回流,反应 4 h。

由图 1 可以看出,随着反应温度增加,产物收率先增后降,在 100℃ 附近收率最高。说明温度太低时达不到反应最佳条件,温度过高则会引起二氯甲烷回流加剧,参与反应的二氯甲烷有效浓度降低,导致收率下降。

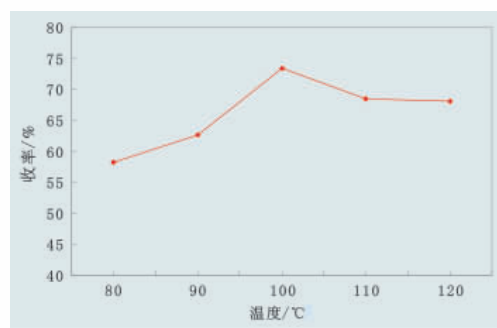


图 1 温度对产物收率的影响

Fig. 1 Influence of temperature on yield of the product

表 2 合成 1,2-亚甲二氧基苯的正交实验结果
Table 2 Results of orthogonal experiment of preparing 1,2-(methylenedioxy)benzene

实验号	反应温度/℃	氢氧化钾用量/mL	反应时间/h	氢氧化钾浓度/%	收率/%
1	80	15	5	50	57.7
2	90	15	3	40	42.0
3	100	15	4	饱和	73.4
4	80	20	4	40	40.2
5	90	20	5	饱和	59.5
6	100	20	3	50	66.4
7	80	25	3	饱和	66.4
8	90	25	4	50	62.9
9	100	25	5	40	50.7
K_1	54.8	57.7	58.3	44.3	
K_2	54.8	55.4	58.8	62.3	
K_3	63.5	60.0	56.0	66.4	
R	8.7	4.6	2.8	22.1	

2.3 反应温度的控制

反应温度控制在 100℃ 可以获得较高的收率,但是温度的调节还受到二氯甲烷和溶剂用量的影响。因为二氯甲烷的沸点较低,单纯用它作为反应物兼溶剂,反应温度只有 40℃ 左右,反应很难进行。采用二氯甲烷和二甲亚砜混合溶液做溶剂,能提高反应温度,而且二甲亚砜还有利于亲核反应的进行。通过调节二氯甲烷与二甲亚砜的体积比例来控制反应温度,不同比例下反应能够达到不同的温度。表 3 给出了二氯甲烷和二甲亚砜的体积比与反应体系能达到的最高温度之间的关系。

由表 3 可以看出,二氯甲烷和二甲亚砜体积比大于 1:3 时,反应温度能超过 100℃。考虑到原料成本问题,实验中采用 1:4 的比例最为合适。

表 3 二氯甲烷与二甲亚砜的体积比与温度的关系
Table 3 Influence on temperature of the ratio by volume of dichloromethane and dimethylsulfoxide

体积比	1:1	1:2	1:3	1:4	1:5	1:6	1:7
温度/℃	75	86	99	108	116	120	125

注:以 20 mL 二氯甲烷为基准,体积比为二氯甲烷:二甲亚砜。

2.4 二氯甲烷用量对收率的影响

固定其他反应条件,只改变二氯甲烷用量进行实验。图 2 是二氯甲烷用量对产物收率的影响关系图。实验采用 11.0 g 邻苯二酚、15 mL 饱和氢氧化钾溶液,反应温度 100℃,二氯甲烷与二甲亚砜的体积比例为 1:4,回流反应 4 h。

从图 2 可以看出,加大二氯甲烷的用量能够提高 1,2-亚甲二氧基苯的收率,二氯甲烷用量超过 30 mL 后,收率略有下降。主要是因为二氯甲烷的沸点太低,只有 40℃,用量多了之后会降低反应温度,所以收率又下降。由收率的变化趋势可以看出,二氯甲烷用量超过 20 mL 后,收率的变化幅度已非常小,而且由于溶剂二

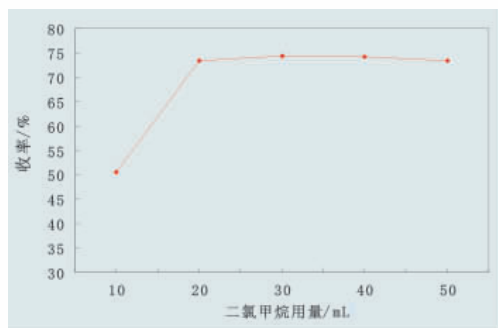


图 2 二氯甲烷用量对产物收率的影响

Fig. 2 Influence of dosage of dichloromethane on yield of the product

甲亚砜的用量是二氯甲烷体积的 4 倍,所以在保证收率的同时尽量减少原料的消耗,将二氯甲烷的最佳用量定为 20 mL。二氯甲烷的相对密度为 1.327,理论上与 11.0 g 邻苯二酚完全反应需消耗 6.4 mL 二氯甲烷,但实际反应中相当一部分二氯甲烷参与回流,所以用量要增大。

2.5 溶剂对反应的影响

二甲亚砜作为溶剂能提高温度,增大收率。但更主要的原因是因为二甲亚砜是一种强极性非质子偶极型溶剂,对亲核取代反应非常有效,能大大加快反应的速度。若改用 N,N-二甲基甲酰胺代替二甲亚砜,则得不到目标产物。因为实验是在碱性条件下进行的,N,N-二甲基甲酰胺很容易被分解,同时消耗掉催化剂氢氧化钾,所以它不适合作这个反应的溶剂。

二甲亚砜在高于 90℃ 的温度下部分会发生歧化反应生成二甲砷和二甲硫醚^[8]。采用溶剂萃取法很难将其与产物分离,采用水蒸气蒸馏的方法则能较好地将其与产物分离出来。因为二甲砷能够溶于水,二甲硫醚的沸点较低,在水蒸气蒸馏的过程中二甲砷留在溶液中,而二甲硫醚在较低温度下就能被蒸馏出来,很容易与产物 1,2-亚甲二氧基苯分离。

2.6 产品表征

采用红外光谱对产品进行了结构表征,并与 1,2-亚甲二氧基苯标准品进行了对比。图 3 给出了自制产品与标准品的红外图谱对比。

由图 3 可以看出,产品的红外图谱与标准品的图谱一致。产品图谱中,3 069 cm^{-1} 附近是苯环的碳-氢伸缩振动区,1 631 cm^{-1} ,1 524 cm^{-1} 是苯环上碳碳双键的伸缩振动吸收带,776 cm^{-1} 为苯环的碳-氢面外弯曲振动,2 935 cm^{-1} 是亚甲基的碳氢伸缩振动,1 257 cm^{-1} 是醚键(C-O-C)的特征吸收带,1 043 cm^{-1} ,937 cm^{-1} 是与苯环相连的缩醛结构(C-O-C-O-C)的振动耦合区。

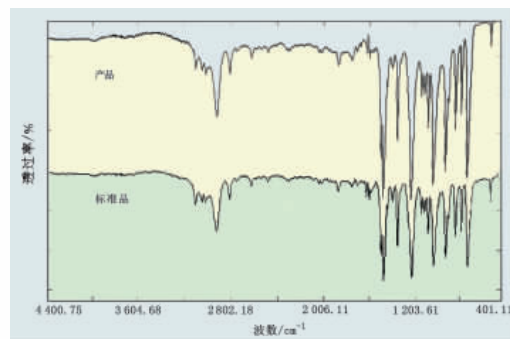


图 3 胡椒环产品和标准品的红外图谱

Fig. 3 Infrared spectrum analysis of the product and standard sample

采用气相色谱对产品进行了定性和定量分析。色谱条件为柱温 215℃,气化室温度 260℃,检测器温度

230℃, 载气 N_2 , 60 mL/min; 衰减 4, 灵敏度 10^9 , 无水乙醇(分析纯)作为内标物。图 4 给出了自制产品与标准品的气相色谱图。由图 4 可以看出, 在实验条件下, 自制 1,2-亚甲二氧基苯产品的保留时间为 8.26 min, 与标准品一致, 并且杂质峰很少。产品的纯度为 98.6%。

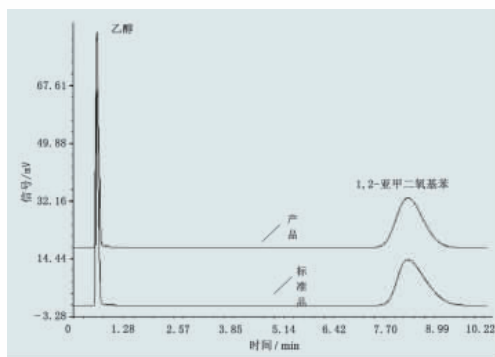


图 4 1,2-亚甲二氧基苯产品和标准品的气相色谱图

Fig. 4 Gas chromatography analysis of the product and standard sample

3 结论

以邻苯二酚、二氯甲烷为原料, 二甲亚砜为溶剂, 在常压下合成得到目标产品 1,2-亚甲二氧基苯, 产品经红外光谱和气相色谱分析, 纯度达到 98.6%, 收率达到 73.4%。

参考文献 (References)

- [1] 董新荣, 李 辉, 杨建奎, 等. 胡椒环的合成 [J]. 化工技术与开发, 2006, 35(1): 7-9.
DONG Xinrong, LI Hui, YANG Jiankui, *et al.* Synthesis of 1,3-Benzodioxole [J]. Technology and Development of

Chemical Industry, 2006, 35(1): 7-9.

- [2] 董新荣, 李 辉, 杨建奎, 等. 3,4-亚甲二氧基苯酚的合成[J]. 精细化工中间体, 2006, 36(1): 60-62.
DONG Xinrong, LI Hui, YANG Jiankui, *et al.* Synthesis of 3,4-methylenedioxyphenol [J]. Fine Chemical Intermediates, 2006, 36(1): 60-62.
- [3] 朱兆富, 沈喜海, 胡永利, 等. 3,4-亚甲二氧基苯酚合成工艺研究[J]. 应用化工, 2002, 31(5): 39-41.
ZHU Zhaofu, SHEN Xihai, HU Yongli, *et al.* Study on synthetic process of 3,4-methylene-dioxyphenol[J]. Applied Chemical Industry, 2002, 31(5): 39-41.
- [4] 周灵君, 贺全国, 刘正春, 等. 胡椒乙酸的合成 [J]. 林产化学与工业, 2002, 22(4): 80-82.
ZHOU Lingjun, HE Quanguo, LIU Zhengchun, *et al.* Synthesis of 1,3-benzodioxole-5-acetic acid [J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2002, 22(4): 80-82.
- [5] 赵英英, 贾洪斌, 李新富, 等. 相转移催化法合成胡椒环反应的研究[J]. 吉林大学学报(理学版), 1983(2): 92-96.
ZHAO Yingying, JIA Hongbin, LI Xinfu, *et al.* Synthesis of 1,3-benzodioxole by phase transfer catalysis [J]. Journal of Jilin University (Science Edition), 1983(2): 92-96.
- [6] 王芹珠, 杨增家. 有机化学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1997: 283.
WANG Qinzhu, YANG Zengjia. Organic chemistry [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1997: 283.
- [7] BASHALL A P, COLLINS J F. A convenient high-yielding method for the methylenation of catechols[J]. Tetrahedron Letters, 1975, 40: 3489-3490.
- [8] 王清廉, 沈凤嘉. 有机化学实验 [M]. 第 2 版, 北京: 高等教育出版社, 1994: 319.
WANG Qinglian, SHEN Fengjia. Organic chemical experiment [M]. 2nd ed. Beijing: Higher Education Press, 1994: 319.

(责任编辑 赵 佳)

《科技导报》10 余个栏目欢迎投稿

《科技导报》自 2007 年第 13 期改版, 改版后的刊物在原设有的卷首语、研究论文、综述文章、学术争鸣、科技工作者建议等栏目的基础上, 又增加了半月科技要闻、科技界声音、科学共同体要闻、图书推介等特别栏目。

“卷首语”栏目, 专门接受院士等著名科学家就某一科技问题、现象、事件等发表的个人见解、意见、评论、希望等寄语性文章; “研究论文”栏目主要发表自然科学、工程技术领域实验方案设计周密、实验数据完整、学术价值显著且具有原始性和创造性的研究成果; “综述文章”栏目发表就当前自然科学、工程技术领域研究热点、发展趋势的前沿性综合评述; “学术争鸣”栏目

是不同学术观点讨论、交流的园地, 通过争鸣, 擦出科学新理论、新思想、新方法、新观点的火花; “科技工作者建议”刊载专家学者对我国科技事业发展的建议。以上栏目欢迎广大科技工作者投稿。

本刊新开辟的特别栏目有: “半月科技要闻”: 摘要介绍当期半月内国内外发生的主要科技新闻; “科技界声音”: 从时政、科技、经济、文化等报刊上摘录专家学者有关科技问题的精彩言论; “科学共同体要闻”: 报道当期半月内科协系统以及中国科协所属学会的重大科技、学术活动; “图书推介”: 由读者用简洁、精彩的语言, 点评、推荐新近出版的与科学精神、科学方法、科技哲学、科学人文、

科学家传记、经典科学著作、科学通俗读物、科学道德等有关的图书。欢迎读者个人、研究组、以及相关单位推荐或自荐稿件。

本刊的其他栏目, 如“学术不端行为举报”对读者举报的学术不端行为经本刊编辑部查实后, 予以实名曝光; “娱乐之页”包括“好玩的数学”、“九宫填数”、“填空补白”等小游戏; “读者来信”摘要刊登读者对本刊提出的意见建议等, 以及其他有关的来信; “科技人才招聘”发布自然科学和工程技术领域硕士生以上的人才招聘及其他有关信息; “宣传画廊”刊登与科技相关的科普图片及广告。以上内容均欢迎读者或相关单位投稿。(本刊编辑部)