

间溴苯甲醛生产工艺的研究

朱瑞瑞¹, 张浩文¹, 胡 晴¹, 杨俊逸¹, 方红新², 邵玉田^{1*}

¹滁州学院材料与化学工程学院, 安徽 滁州

²安徽国星生物化学有限公司, 安徽 马鞍山

收稿日期: 2024年2月26日; 录用日期: 2024年6月11日; 发布日期: 2024年6月19日

摘 要

采用无水氯化铝作为催化剂、1,2-二氯乙烷作为反应溶剂, 通过苯甲醛与干燥溴素经过芳环溴化反应, 建立了间溴苯甲醛的高效生产工艺。通过单因素实验考察了反应物配比、催化剂种类及用量、溶剂用量和反应温度等因素对苯甲醛转化率及间溴苯甲醛收率的影响, 结果表明, 最佳工艺条件为: n (苯甲醛):n (溴素):n (无水三氯化铝) = 1:1.1:1.3, 反应时间为6 h, 反应温度为45℃。原料苯甲醛转化率达99%, 产物间溴苯甲醛GC纯度99.5%、收率95%。本工艺步骤简洁、反应条件温和、反应时间短、副产物少和基本无污染, 适合工业化生产应用。

关键词

苯甲醛, 间溴苯甲醛, 最佳工艺条件, 工业化应用, 研究

Research on the Production Process of Meta Bromobenzaldehyde

Ruirui Zhu¹, Haowen Zhang¹, Qing Hu¹, Junyi Yang¹, Hongxin Fang², Yutian Shao^{1*}

¹School of Materials and Chemical Engineering, Chuzhou University, Chuzhou Anhui

²Anhui Guoxing Biochemical Co., Ltd., Ma'anshan Anhui

Received: Feb. 26th, 2024; accepted: Jun. 11th, 2024; published: Jun. 19th, 2024

Abstract

An efficient production process of meta bromobenzaldehyde was established by using anhydrous aluminum chloride as a catalyst and 1,2-dichloroethane as a reaction solvent, through an aromatic bromination reaction between benzaldehyde and dry bromine. The effects of reactant ratio, catalyst type and dosage, solvent dosage, and reaction temperature on the conversion rate of benzal-

*通讯作者。

文章引用: 朱瑞瑞, 张浩文, 胡晴, 杨俊逸, 方红新, 邵玉田. 间溴苯甲醛生产工艺的研究[J]. 有机化学研究, 2024, 12(2): 231-235. DOI: 10.12677/jocr.2024.122020

dehyde and the yield of meta bromobenzaldehyde were investigated through single factor experiments. The results showed that the optimal process conditions were: $n(\text{Benzaldehyde}):n(\text{Br}_2):n(\text{anhydrous AlCl}_3) = 1:1.1:1.3$, reaction time was 6 hours, and reaction temperature was 45°C . The conversion rate of raw material benzaldehyde reaches 99%, the purity of the product meta bromobenzaldehyde by GC is 99.5%, and the yield is 95%. This process features simple steps, mild reaction conditions, short reaction time, fewer by-products, and basically no pollution, making it suitable for industrial production applications.

Keywords

Benzaldehyde, Meta Bromobenzaldehyde, Optimal Process Condition, Industrial Production Applications, Research

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

间溴苯甲醛，又称 3-溴苯甲醛，是一种十分重要的精细化工中间体，可广泛用作医药、农药、香料、染料、液晶高分子材料等化合物的生产原料。齐岩以间溴苯甲醛为主要起始原料，经己二醇缩醛保护、碳链延长等过程，合成了具有优良抗哮喘作用的药物孟鲁斯特的中间体[1]。菊酯类杀虫剂如氰戊菊酯、氯氰菊酯、三氟氯氰菊酯在农用及家用杀虫剂领域的应用十分常见，这类药物的合成中间体间苯氧基苯甲醛的主要合成原料之一就是间溴苯甲醛[2]。南昌大学张小林等人以间溴苯甲醛作为主要起始原料，通过与乙二醇反应，合成具有广阔应用前景的缩醛类新型香料[3]。随着新型化合物产品应用市场的不断开发，对间溴苯甲醛的需求量也逐年上涨。目前，关于间溴苯甲醛合成方法的报道主要包括间溴甲苯路线和苯甲醛溴化路线两种[4] [5] [6] [7]。其中，间溴甲苯路线是以间溴甲苯为主要起始原料，经过对甲基二溴化、水解两步反应，合成间溴苯甲醛(图 1)。

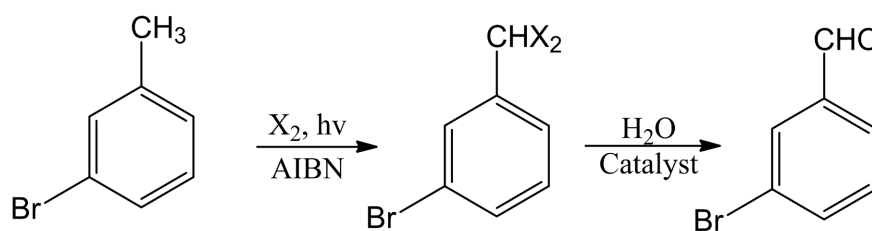


Figure 1. Process for preparation of meta bromobenzaldehyde

图 1. 间溴苯甲醛合成路线

然而，该路线所用主要原料间溴甲苯供给不足、价格昂贵，不适用于工业生产间溴苯甲醛。苯甲醛作为一种常见的化工基础原料，供给量十分充足、价格低廉，是合成高质量间溴苯甲醛的首选原料(图 2)。

本论文在前人工作的基础上，从工业化生产需求出发，采用无水氯化铝作为催化剂，通过苯甲醛与干燥溴素经过芳环溴化反应合成间溴苯甲醛。优化了反应工艺条件、缩短了工序环节、提高了工艺安全环保性和市场竞争力。适合工业化生产应用。

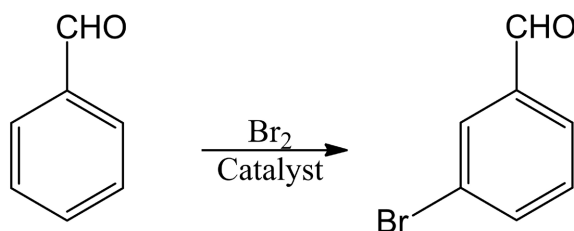


Figure 2. Synthesis of meta bromobenzaldehyde from benzaldehyde
图 2. 间溴苯甲醛的合成

2. 实验部分

2.1. 仪器和试剂

数字型加热磁力搅拌器(科尔); 旋转蒸发仪(东京理化); 气相色谱分析仪(莱恩德); 真空干燥箱(Yamato)。

1,2-二氯乙烷(99%)、无水三氯化铝(98%)、苯甲醛(99%)、浓硫酸(98%)、液溴、保险粉、氢氧化钠(片状、95%)。

2.2. 实验步骤

将 531 g 1,2-二氯乙烷和 173.3 g 三氯化铝投入 1 L 四口圆底烧瓶, 在 35℃ 左右, 边搅拌边缓慢滴加 106.1 g 苯甲醛, 用时 1 h 完, 滴加完毕后继续保温搅拌 30 min。然后缓慢滴加 175.8 g 经浓硫酸干燥的溴素(连接尾气吸收装置, 采用二级吸收), 用时 4 h 滴完, 全程保持内温 40℃ 以, 滴加完后内温升至 45℃ 继续恒温搅拌。反应 5 小时, 取样气相检测。

反应完毕后, 先将反应体系倒入冰水混合液中, 充分搅拌静置, 分出有机层, 将有机层倒入水溶液中, 搅拌静置分层, 分出有机层, 再将有机层倒入 7% 保险粉水溶液中, 搅拌静置分层, 分出的有机层倒入 0.1% 氢氧化钾水溶液中, 搅拌静置分层, 分出有机层, 最后倒入水溶液中, 搅拌静置分层, 分出有机层。通过旋转蒸发仪蒸馏回收 1,2-二氯乙烷。残留液通过油泵负压, 在 75℃、4 L/s、-0.1 MPa 条件下蒸出无色透明液态间溴苯甲醛。

3. 结果讨论

3.1. 催化剂种类对反应的影响

在催化剂: 溴素: 苯甲醛的摩尔比为 1.3:1.1:1, 1,2-二氯乙烷用量为苯甲醛质量 5 倍, 反应 6 h 的条件下, 考察反应温度对目标产物转化率和选择性的影响。[表 1](#) 数据结果表明, 在本论文研究的三种催化剂中, 无水三氯化铝具有最好的催化性能, 苯甲醛的转化率能够达到 98%、间溴苯甲醛收率为 95%。

Table 1. The influence of catalysts on the reaction

表 1. 催化剂种类对反应的影响

序号	催化剂	苯甲醛转化率	间溴苯甲醛收率
1	无水三氯化铝	98%	95%
2	铁粉	0	0
3	浓硫酸	50%	0%
4	醋酸	10%	0%

3.2. 三氯化铝用量对反应的影响

在溴素:苯甲醛的摩尔比为 1.1:1, 1,2-二氯乙烷用量为苯甲醛质量 5 倍, 反应温度 45℃, 反应 6 h 的条件下, 考察三氯化铝用量对目标产物转化率和选择性的影响。表 2 数据结果表明, 无水三氯化铝与苯甲醛之间的最佳摩尔比为 1.3:1。

Table 2. The effect of aluminum trichloride dosage on the reaction

表 2. 三氯化铝用量对反应的影响

序号	n (三氯化铝):n (苯甲醛)	苯甲醛转化率	间溴苯甲醛收率
1	0.954:1	5%	0%
2	1:1	10%	1%
3	1.2:1	92%	88%
4	1.25:1	94%	92%
5	1.3:1	99%	95%

3.3. 温度对反应的影响

在三氯化铝:溴素:苯甲醛的摩尔比为 1.3:1.1:1, 1,2-二氯乙烷用量为苯甲醛质量 5 倍, 反应 6 h 的条件下, 考察反应温度对目标产物转化率和选择性的影响。表 3 数据结果表明, 在其他条件不变的情况下, 当反应温度为 45℃时, 主要反应原料苯甲醛转化率为 98%、目标产物间溴苯甲醛收率最高为 95%, 与其他温度条件下的数值相比, 均具有较为明显的优势, 因此, 适宜于本反应的最佳反应温度为 45℃。

Table 3. The effect of temperature on the reaction

表 3. 温度对反应的影响

序号	温度	苯甲醛转化率	间溴苯甲醛收率
1	40	95%	90%
2	45	98%	95%
3	50	98%	93%

3.4. 反应物比对反应的影响

在三氯化铝:苯甲醛的摩尔比为 1.3:1, 1,2-二氯乙烷用量为苯甲醛质量 5 倍, 反应温度 45℃, 反应 6 h 的条件下, 考察液溴用量对目标产物转化率和选择性的影响。表 4 数据结果表明, 液溴与苯甲醛的最佳投料比为 1.1:1 即可, 继续增加液溴用量, 虽然苯甲醛的转化率略有提升, 但产物间溴苯甲醛的选择性并没有明显变化。

Table 4. The influence of reactant ratio on the reaction

表 4. 反应物比对反应的影响

序号	n (液溴):n (苯甲醛)	苯甲醛转化率	间溴苯甲醛收率
1	1.0:1	94%	95%
2	1.1:1	98%	95.6%
3	1.2:1	99%	95.7%

4. 结论

本文对间溴苯甲醛的最佳生产工艺条件进行了探索, 并得到最佳工艺条件为: n (苯甲醛): n (溴素): n (无水三氯化铝) = 1:1.1:1.3, 反应时间为 6 h, 反应温度为 45℃。原料苯甲醛转化率达 99%, 产物间溴苯甲醛 GC 纯度 99.5%、收率 95%。本工艺步骤简洁、反应条件温和、反应时间短、副产物少和基本无污染, 适合工业化生产应用。

基金项目

滁州学院校级科研启动基金(2020qd07); 滁州市指导计划项目(2021ZD026); 从滁州市科技成果转化奖补项目(2022KJ27)。

参考文献

- [1] 齐岩. 孟鲁司特中间体和天然产物 Pseudorubrenoic acid A 的合成研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2010.
- [2] 金士庆, 吴海滨. 一种氰戊菊酯的制备方法[P]. 中国专利, CN102675149, 2012.
- [3] 张小林, 胡明芳. 3-溴苯甲醛乙二醇缩醛的合成研究[J]. 南昌大学学报(理工科), 2002, 26(3): 303-304.
- [4] 赵昊昱, 吴朝华. 间溴苯甲醛的合成[J]. 化工时刊, 2004, 18(5): 54-55.
- [5] 韦淑梅. 间溴苯甲醛合成工艺优化研究[J]. 2008(10): 50-52.
- [6] Matsuura, S. and Miyano, O. (1990) Both of Shin-Nanyo. Method of Producing 3-bromobenzaldehyde. US Patent No. US4945186.
- [7] 朱胜祥. 一种基于催化氧化反应的间溴苯甲醛的制备方法[P]. 中国专利, CN1094996, 2018.