

〔19〕中华人民共和国专利局

〔51〕Int.Cl.<sup>4</sup>

C07C 45/46  
C07C 29/136



〔12〕发明专利申请公开说明书

〔11〕CN 85 1 01881 A

CN 85 1 01881 A

〔43〕公开日 1986年9月3日

〔21〕申请号 85 1 01881

〔22〕申请日 85. 4. 1

〔71〕申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 吉林省长春市斯大林街109号

〔72〕发明人 王震方 朴兆恒 姚美玲

〔74〕专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

代理人 曹桂珍 王之华

〔54〕发明名称 芳香酰基及羟基衍生物合成工艺

〔57〕摘要

本发明属于芳香酰基及羟基衍生物合成工艺的改进。

本发明提供了具有芳香性的化合物, (如二茂铁) 利用付瑞达尔-克拉夫慈反应以三氯化铝为催化剂制备酰基衍生物, 再以硼氢化钾为还原剂将酰基衍生物还原为羟基衍生物的两个新工艺。整个反应过程中所用溶剂无需特殊处理即可循环使用, 收率高, 操作简便, 安全。避免了以往工艺中的混合溶剂回收问题。

242/8602507/12

北京市期刊登记证第1405号

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种制备芳香酰基衍生物的合成工艺其特征在于，以无水三氯化铝为催化剂，酰化反应完成后，直接蒸馏回收无水试剂（如二氯甲烷）循环使用，留有加入量的20%左右，加水，利用水解反应放热驱除残留的二氯甲烷，以蒸发吸热降低反应瓶内温度防止碳化。当以蒸馏回收近全部所加的溶剂时，令其自然吸收空气中的水蒸气，缓慢水解防止碳化。

2. 一种制备芳香羟基衍生物的合成工艺其特征在于 以95%乙醇为溶剂，以硼氢化钾为还原剂，加入少量水使还原剂刚好溶于乙醇中，其量足够把产物从生成的醇金属络合物中水解出来，乙醇迴流温度下，反应2小时，直接蒸出乙醇，回收循环使用，残余物加乙烷（其他与水不互溶的溶剂也可），除去不溶残渣及水；蒸出溶剂得产品。

3. 上述例一例二所得产品：二<sup>α</sup>羟丙基二茂铁；二丙酰基二茂铁，直接作为丁羟（HTPB）固体推进剂的添加剂。

## 芳香酰基及羟基衍生物合成工艺

本发明属于芳香酰基及羟基衍生物合成工艺的改进。

利用付瑞达尔——克拉夫慈反应，合成芳香酰基衍生物，在有机合成中占有重要地位。从酰基衍生物出发，又可合成一系列重要的其他衍生物，其中最常用的之一是羟基衍生物。

当付瑞达尔——克拉夫慈反应是以无水三氯化铝为催化剂，以酰氯等为酰化剂，以二氯甲烷为溶剂时，反应完毕后，传统的处理工艺是将反应物倾于碎冰中，充分水解，再以氯仿提取水相，洗涤残渣，合并有机相，从而造成混合溶剂。酰基化合物，还原成羟基化合物，原有的大部分工艺，当以四氢铝锂为还原剂时，反应完毕后，加乙酸乙酯破坏过剩的四氢铝锂，然后再加水，乙醇、乙酸乙酯配制的溶液；而当以硼氢化钾为还原剂时，反应后用丙酮破坏过剩的硼氢化钾。均造成混合溶剂，难于回收再利用。上述两个反应，由于操作繁杂，转移损失很大，收率往往不高。

本发明的目的在于，提出两个新工艺，避免上述两个反应中的混合溶剂回收问题，简化操作，提高效率。

当酰化反应进行时，生成的酰基化合物以等分子与三氯化铝生成络合物，该络合物在无水环境下相当稳定。遇水水解析出酰基化合物，同时放出大量的热，应注意避免产物部分碳化现象的发生。本发明基于对酰化反应的分析提出在酰化反应结束后，不是把反应物倾于碎冰中，而是直接蒸馏回收溶剂（例如二氯甲烷），如此得到的无水试剂，无需特

殊处理，即可循环使用。留有加入量约20%的二氯甲烷，以缓慢速度滴加水，利用水解放热驱除残留的二氯甲烷，同时以蒸发吸热，降低反应瓶内温度，防止碳化现象的发生。此外，亦可利用蒸馏回收近全部加入量的二氯甲烷，然后任其自然吸收空气中的水蒸气以水解析出酰基产物，这种缓慢水解无碳化现象出现（只是反应周期较前者长）。

酰基化合物还原成羟基化合物。本发明不用丙酮等试剂破坏过量的还原剂，因之避免了混合溶剂的出现，具体做法是：以95%乙醇为溶剂，用量为全部溶解所用的酰基化合物；以硼氢化钾( $\text{KBH}_4$ )为还原剂，其用量为足够将反应物中的全部酰基还原为羟基，体系内加入少量水使硼氢化钾与乙醇溶混在一起，在乙醇迴流温度下，反应2小时。然后直接蒸馏回收乙醇循环使用。再将与水不溶混的试剂加入反应瓶，使产物溶于其中，过剩的硼氢化钾及硼氢化钾的反应生成物，不溶于所加入的试剂而分开，蒸出溶剂得芳香羟基衍生物。例如，从二茂铁出发利用本发明提出的新工艺，可以方便地制得二 $\alpha$ -羟基二茂铁，直接用于丁羟固体推进剂。

实践证明，本发明提供的合成工艺与以往基本合成工艺相比，操作简便、安全；所用溶剂无需特殊处理均可循环使用，收率高，成本低，适应范围较广。

本发明提供的实施例如下：

例一，二 $\alpha$ -丙酰基二茂铁的制备：

将一个配有氮气入口，密封搅拌，迴流冷凝管，滴液漏斗的2立升四口瓶，置于冰水浴上。加入500毫升无水二氯甲烷、140克无水三

氯化铝，搅拌使溶，快速加入丙酰氯100毫升，搅拌10分钟后，于氮气流下，边搅拌边滴入预先溶于无水二氯甲烷中的二茂铁溶液（93克二茂铁溶于400毫升无水二氯甲烷中），滴完后，取出冰水浴中的碎冰，浴温升至20—30℃，反应2小时，取下密封搅拌，在氮气流搅拌下，蒸出二氯甲烷，收集近700毫升（装入干燥过的瓶中循环使用），然后缓慢滴加水，继续收集二氯甲烷（干燥除水后仍可循环使用至无二氯甲烷溜出时，以氯仿提取二丙酰基二茂铁，当提取液呈较淡的颜色时，用水洗所得之氯仿液（至水近于呈中性时）再蒸出氯仿得棕红色二丙酰基二茂铁144克，收率为96%

元素分析：计算碳含量 64.43%      计算氢含量 6.04%

实测碳含量 68.09%      实测氢含量 6.01%

例二·二- $\alpha$ -羟丙基二茂铁的制备：

由例一，得到的二丙酰基二茂铁150克；95%的乙醇1200毫升，硼氢化钾（纯度不低于95%）21克，水75毫升，于配有搅拌器，迴流冷凝管的2立升三口瓶中，搅拌下，加热使乙醇迴流2小时，蒸出乙醇（循环使用）以己烷溶解产物，除去水及不溶固体残渣，蒸出己烷（循环使用）得二- $\alpha$ -羟丙基二茂铁146.5克，收率96.4%。

元素分析：计算碳含量 68.16%；计算氢含量 7.24%

实测碳含量 68.80%；实测氢含量 7.36%