

Synthesis and Analysis of 1,1-Bis(6-Methoxy-4'-(Naphthalen-1-Yl)-[1,1'-Biphenyl]-3-Yl)Prop-2-Yn-1-Ol

Yangjun Song, Qian Zhao, Yaliang Zhu, Lijun Wang, Yingzhong Shen*

Applied Chemistry Department, School of Material Science and Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing Jiangsu
Email: yz_shen@nuaa.edu.cn

Received: Mar. 15th, 2017; accepted: Mar. 27th, 2017; published: Mar. 30th, 2017

Abstract

Propynol is an important intermediate and organic chemical raw material. It has a very wide range of applications in the field of medicine and materials. 1,1-bis(6-methoxy-4'-(naphthalen-1-yl)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)prop-2-yn-1-ol was efficiently synthesized by bis(4-methoxyphenyl)methanone. The product was well characterized by ¹H NMR and ¹³C NMR.

Keywords

Propynol, Intermediate, Application

1,1-双(6-甲氧基-4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)丙-2-炔-1-醇的合成与分析

宋阳君, 赵倩, 朱雅亮, 王立君, 沈应中*

南京航空航天大学材料科学与技术学院应用化学系, 江苏 南京
Email: yz_shen@nuaa.edu.cn

收稿日期: 2017年3月15日; 录用日期: 2017年3月27日; 发布日期: 2017年3月30日

摘要

丙炔醇是一类重要的中间产物, 其在医药和材料领域都有很广泛的应用。本文以4,4'-二甲氧基二苯甲酮
*通讯作者。

文章引用: 宋阳君, 赵倩, 朱雅亮, 王立君, 沈应中. 1,1-双(6-甲氧基-4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)丙-2-炔-1-醇的合成与分析[J]. 有机化学研究, 2017, 5(1): 39-44. <https://doi.org/10.12677/jocr.2017.51006>

为原料通过Suzuki等反应合成1,1-双(6-甲氧基-4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)丙-2-炔-1-醇, 并通过核磁共振氢谱和核磁共振碳谱手段对中间产物和最终产物进行表征。

关键词

丙炔醇, 中间体, 应用

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 引言

在化工生产中, 丙炔醇是重要的原料, 它被广泛的使用在医药学、电镀以及石油勘探等行业。丙炔醇通常由甲醛和乙炔制备, 并在反应过程中产生关联产物丁炔二醇。丙炔醇是 1872 年由 Henuy 用 2-溴丙烯醇经氢氧化钾脱溴化氢首次制得(丙炔醇合成工艺的研究及今后展望) [1]。但长久以来一直都没有具有工业大规模生产价值的方法产生。直到 20 世纪 30 年代, 丙炔醇才开始被投入工业生产。目前丙炔醇在工艺生产中的安全问题一直是阻碍其发展的主要原因之一, 现在, 丙炔醇生产工艺在工业上一般是采用德国研究人员 Reppe 与其所在的德国公司所研发的 Reppe 法[2], 使用这种方法工业生产的主要产物为丁炔二醇, 而丙炔醇是作为副产物产生, 且所占比例较小。

链炔的生成通常是通过端炔醇的烷基化反应或者是端炔烃与格式试剂的反应[3]。而在第二种方法中, 丁基锂则是人们所常用的格氏试剂, 因为其具有优良的反应性能, 所以丁基锂被大量的投入到聚合物类的工业反应中, 具有良好的性能[4]。需要注意的是, 丁基锂作格氏试剂合成链炔的反应中需要低温进行。

丙炔醇类化合物在金属缓蚀、医药、石油勘探等方面发挥重要的作用, 同时也是许多化工产品的重要中间体。我国目前可以大量生产的炔醇种类还不多, 所以合成并研究出具有更多功能及更多种类的炔醇也成为了我们需要努力的课题。

2. 实验部分

2.1. 中间体双(6-甲氧基-4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)甲酮的核磁检测以及元素分析

采用氘代氯仿(CDCl_3)作溶剂, TMS 为内标, 溶解双(6-甲氧基-4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)甲酮, 分析样品的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 图谱, 选用 Bruker Avance 400 MHz 核磁共振波谱仪和采用 Perkin-Elmer 240C 元素分析仪进行元素测试。

2.2. 目标产物 1,1-双(6-甲氧基-4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)丙-2-炔-1-醇的核磁检测

采用氘代氯仿(CDCl_3)作溶剂, TMS 为内标, 溶解 1,1-双(6-甲氧基-4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)丙-2-炔-1-醇, 分析样品的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 图谱, 选用 Bruker Avance 400 MHz 核磁共振波谱仪和采用 Perkin-Elmer 240C 元素分析仪进行元素测试。

2.3. 中间体双(6-甲氧基-4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)甲酮的合成

N_2 保护下, 在 50 mL 三口瓶中加入 4,4'-二甲氧基-3,3'-二溴-二苯甲酮(1.2 g, 3.0 mmol)、4-(α -萘基)苯基硼酸(1.86 g, 7.5 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.069 g, 60 μmol)、 K_2CO_3 (1.65 g, 12 mmol), 然后用量筒分别量取甲

苯 15 mL, 水 5 mL, 升温至 100°C 加热回流 6 h, 点板跟踪, 待反应结束后, 过滤掉不溶物, 分液得到有机层, 用无水 Na_2SO_4 对有机层进行干燥过夜。蒸掉溶剂得到黄白色固体粗产物, 用乙酸乙酯和正己烷进行重结晶, 过滤, 烘干后得到白色固体 1.397 g, 产率 72%。

2.4. 目标产物 1,1-双(6-甲氧基-4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)丙-2-炔-1-醇的合成

在 N_2 保护下, 向连接双排管的 Schlenk 瓶中加入约 10 mL 无水四氢呋喃和已经烘干的双(6-甲氧基-4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)甲酮(1.35 g, 2.1 mmol), 在搅拌状态下加入过量已经制备好的乙炔锂, 保持温度在 -20°C 进行反应。TLC 监测直至反应完全。向体系中加水进行淬灭, 乙酸乙酯萃取分液, 之后用无水硫酸钠过夜干燥, 旋蒸有机溶剂得到淡黄色的油状粗产品。加入大量正己烷, 放入冰箱析出白色纯净固体 1.102 g。产率: 78%。反应方程式如路线 1 所示。

3. 结果与讨论

3.1. 中间体双(6-甲氧基-4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)甲酮的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 图谱以及元素分析

图 1 所示, ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 8.09 (s, 2H, ArH), 7.96 (s, 2H, ArH), 7.91 (d, $J = 8.3$ Hz, 4H, ArH), 7.87 (d, $J = 7.9$ Hz, 4H, ArH), 7.80 (d, $J = 8.3$ Hz, 6H, ArH), 7.69 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H, ArH), 7.50 (t, $J = 6.0$ Hz, 4H, ArH), 7.09 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, ArH), 3.95 (s, 6H, OCH_3)。

图 2 所示, ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ (ppm): 194.5, 159.9, 140.1, 138.2, 136.7, 133.7, 133.1, 133.0, 132.7, 131.6, 130.9, 130.1, 128.5, 128.3, 127.7, 127.2, 126.3, 126.0, 125.8, 125.6, 110.6, 55.9。

Anal. calcd. For $\text{C}_{47}\text{H}_{34}\text{O}_3$: C, 87.28; H, 5.30. Found: C, 87.26; H, 5.30.

3.2. 目标产物 1,1-双(6-甲氧基-4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)丙-2-炔-1-醇的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 图谱以及元素分析

图 3 所示, ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 7.99 (s, 2H), 7.86 (s, 2H), 7.81 (d, $J = 8.3$ Hz, 4H), 7.77 (d, $J = 7.9$ Hz, 4H), 7.70 (d, $J = 8.3$ Hz, 6H), 7.59 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H), 7.40 (t, $J = 6.0$ Hz, 4H), 6.99 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 3.85 (s, 6H), 2.89 (s, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 2.82 (s, 1H, OH)。

图 4 所示, ^{13}C NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ (ppm): 158.4, 141.07, 137.2, 135.7, 132.8, 132.1, 131.7, 130.6, 130.0, 129.1, 127.5, 127.3, 126.7, 126.2, 125.4, 125.0, 124.8, 124.6, 86.6, 74.5, 73.2, 55.0。

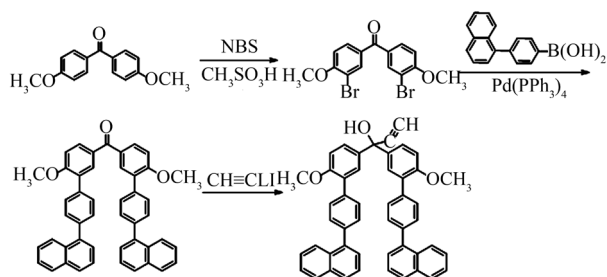
Anal. calcd. For $\text{C}_{49}\text{H}_{36}\text{O}_3$: C, 87.47; H, 5.39. Found: C, 87.46; H, 5.38.

3.3. 结果与讨论

双(3-溴-4-甲氧基苯基)甲酮的合成方法根据文献合成[5], 化合物的反应过程中, 加入甲磺酸后, 溶液呈现红色, 待加入 NBS 之后, 溶液变为黄色, 反应温和, 产率高。

4,4'-二甲氧基-3,3'-二溴-二苯甲酮与芳基硼酸得到相应的芳基取代的二苯甲酮类化合物, 选用小位阻的芳基硼酸进行 Suzuki 反应时, 产率较高, 同时在反应过程中, 控制严格的无氧, 以保证催化剂三叔丁基膦钯的利用率, 在中间产物双(6-甲氧基-4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)甲酮 ^1H NMR 谱中, 苯环上的质子峰出现在 8.09~7.08 ppm 处, 甲氧基的特征峰在 3.95 ppm 处; 而在 ^{13}C NMR 谱中, 碳峰出现在 194.5~55.9 ppm 处, 其中羰基的特征吸收在 194.5 ppm 处, 甲氧基的特征吸收在 55.9 ppm。

用新合成的芳基酮与现制的乙炔锂进行反应, 生产的丙炔醇, 反应过程中控制严格的无水无氧, 并保持在低温下进行, 产率高, 副产物少。产物 1,1-双(6-甲氧基-4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)丙-2-炔-1-醇



Scheme 1. Synthesis of 1,1-bis(6-methoxy-4'-(naphthalen-1-yl)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)prop-2-yn-1-ol

路线 1. 1,1-双(6-甲氧基-4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)丙-2-炔-1-醇的合成

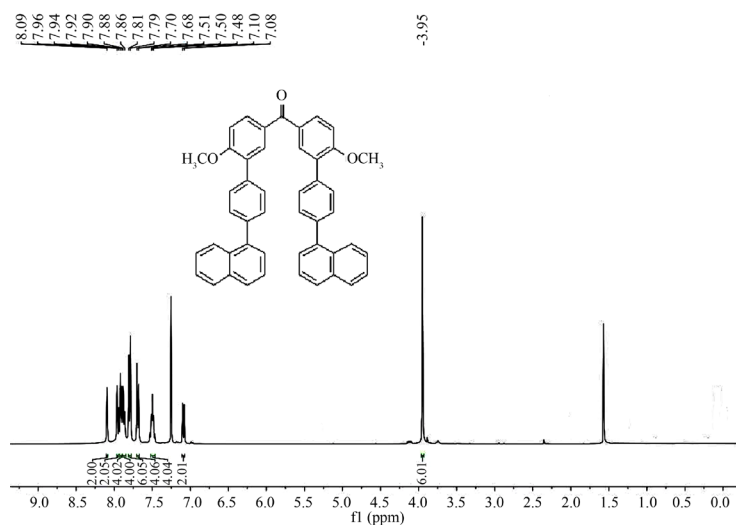


Figure 1. ^1H NMR of bis(6-methoxy-4'-(naphthalen-1-yl)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)methanone

图 1. 双(6-甲氧基-4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)甲酮的核磁共振氢谱

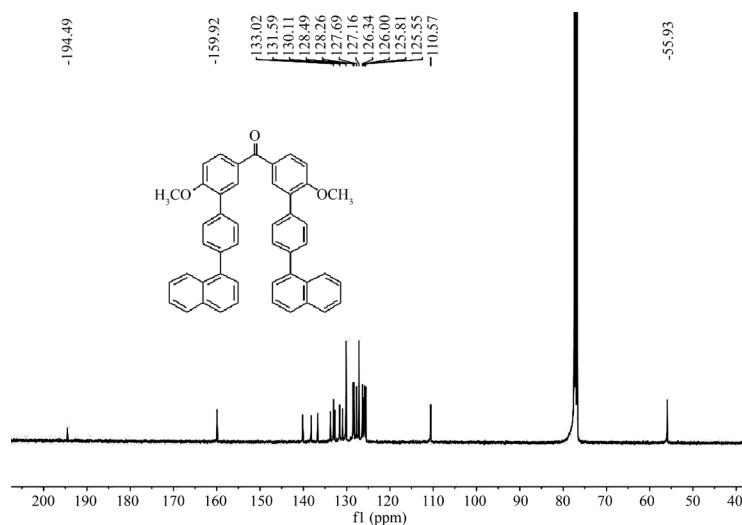


Figure 2. ^{13}C NMR of bis(6-methoxy-4'-(naphthalen-1-yl)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)methanone

图 2. 双(6-甲氧基-4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)甲酮的核磁共振碳谱

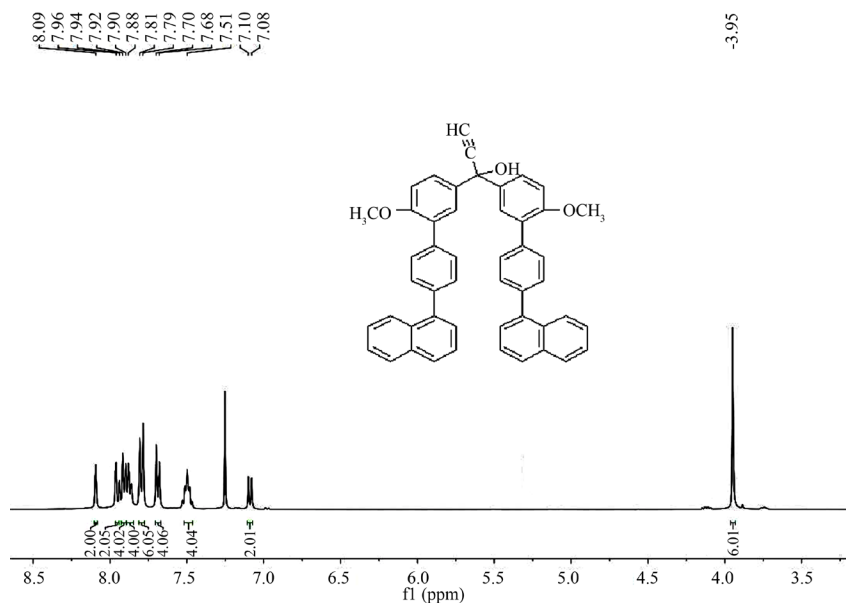


Figure 3. ^1H NMR of 1,1-bis(6-methoxy-4'-(naphthalen-1-yl)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)prop-2-yn-1-ol

图 3. 1,1-双(6-甲氧基-4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)丙-2-炔-1-醇的核磁共振氢谱

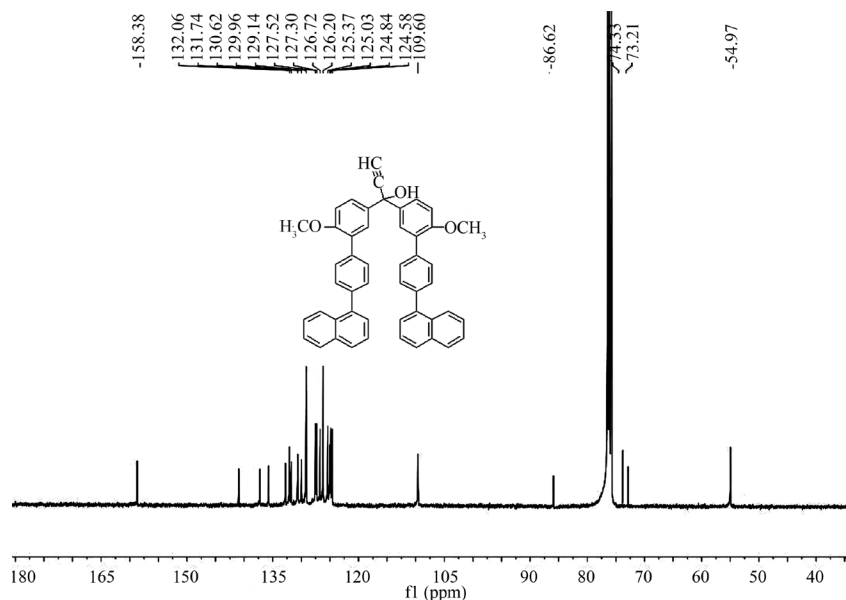


Figure 4. ^{13}C NMR of 1,1-bis(6-methoxy-4'-(naphthalen-1-yl)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)prop-2-yn-1-ol

图 4. 1,1-双(6-甲氧基-4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)丙-2-炔-1-醇的核磁共振碳谱

^1H NMR 谱中, 8.09~7.08 ppm 为苯环上的质子峰, 3.95 ppm 为甲氧基的特征吸收; 而在 ^{13}C NMR 中, 碳峰出现在 158.4~55.0 ppm, 74.5 和 73.2 ppm 为乙炔碳的特征吸收, 甲氧基的特征峰在 55.0 ppm 处。

4. 总结

本文通过 Suzuki 偶联反应成功合成出 1,1-双(6-甲氧基-4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)丙-2-炔-1-醇。该方法合成步骤简单, 产率较高, 后处理容易, 可以推广至其他丙炔醇的合成。

致 谢

江苏省高校优势学科建设工程项目。

参考文献 (References)

- [1] 东北制药总厂中心实验室. 丙炔醇合成工艺的研究及今后展望[J]. 辽宁化工, 1978, 6.
- [2] 吕栋英, 孙莹. 丙炔醇安全生产工艺创新[J]. 企业技术开发, 2012, 31(5): 19.
- [3] 李红, 卢奎. 2-链炔-1-醇的合成及炔键位移制备端炔醇的研究[J]. 河南化工, 1997.
- [4] 钟传蓉, 卢艾. 炔醇的应用与生产[J]. 油田化学, 2000, 17(3): 286-288.
- [5] Song, L.W., Yang, Y.H., Zhang, Q., Tian, H. and Zhu, W.H. (2011) Synthesis and Photochromism of Naphthopyrans Bearing Naphthalimide Chromophore: Predominant Thermal Reversibility in Color-Fading and Fluorescence Switch. *The Journal of Physical Chemistry B*, **115**, 14648-14658. <https://doi.org/10.1021/jp208082w>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: jocr@hanspub.org