

N, N'-二己基对苯二胺的合成

Study on the Synthesis of N, N'-dihexyl p-phenylenediamine

师 华, 陆 峰, 熊家锦, 徐永祥, 王 菁

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

SHI Hua, LU Feng, XIONG Jia-jin, XU Yong-xiang, WANG Jing

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 以对苯二胺为起始反应物, 利用取代 N-烷基化方法, 与 1-溴己烷进行直接烷基化反应, 通过元素分析和光谱分析, 证实了合成产物为 N, N'-二己基对苯二胺, 反应产物收率大于 60%, 单 N-己基化选择性达到 100%。

关键词: 对苯二胺; 1-溴己烷; N-烷基化; 合成; 分析

中图分类号: T Q032.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)03-0093-03

Abstract: With the method of straight N-alkylation process, N, N'-dihexyl p-phenylenediamine is prepared by the reaction between p-phenylenediamine and 1-hexyl bromide, which structure is proved by element analysis and NMR spectrum analysis. Although without nitrogen protection and catalysts, a high rate of production and high selectivity are also achieved.

Key words: p-phenylenediamine; 1-hexyl bromide; N-alkylation; synthesis; analysis

芳胺 N-烷基化产物在染料、精细化工、医药、石油化工、添加剂等许多方面有广泛的应用价值^[1,2], 例如 N-异丙基苯胺是合成医药、农药及除草剂等的重要中间体^[3]; N, N-二甲基苯胺用于制造香兰素、染料、医药、炸药以及聚酯树脂常温固化促进剂等^[4]。N, N'-二烷基对苯二胺是一类有特殊用途的有机化工产品, 可以用于染料、显影剂、橡胶防老化剂、军工防弹剂、毛发染色, 例如, N, N'-二仲丁基对苯二胺用于橡胶抗氧化剂及发动机燃油添加剂, 是汽油的优良抗氧化剂, 加入 0.001%~0.01% 就能起到很好的抗氧化和防止生成胶质物的作用^[5,6]; 因此芳胺的 N-烷基化研究相比于其他基团合成的研究要活跃得多。合成方法也非常多, 一般多采用芳胺与卤代烃、醇等进行取代烷基化^[7-9], 或与醛、酮等进行还原烷基化路线^[10,11]。

通常芳胺进行取代 N-烷基化得到的产物是一些

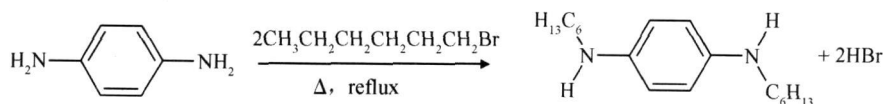
含有单取代和双取代甚至多取代的混合物, 为了合成目的产物的产率和纯度, 单 N-烷基化的研究非常活跃, 合成路线和方法也非常多。为了提高芳胺单 N-烷基化的选择性, 通常用相转移催化剂来提高产物中单 N-烷基化产物的比例。

本工作以对苯二胺为反应起始物, 通过 N-烷基化方法, 在没有惰性气体保护下, 在不使用催化剂的条件下, 与 1-溴己烷进行直接烷基化反应, 合成出了 N, N'-二己基对苯二胺。并通过元素分析和光谱分析证实了产物。该合成步骤简单、收率较高、单烷基化选择性高。

1 实验过程

1.1 合成路线

合成路线如下:



1.2 实验材料

对苯二胺(试剂级), 1-溴己烷(试剂级), 正丁醇(试剂级), NaOH(试剂级)

1.3 合成过程

1.3.1 合成反应

将对苯二胺(4g, 0.03699mol) 加入到装有去离子

水(56g) 的三颈烧瓶中, 加热到 60℃, 搅拌, 直到对苯二胺全部溶解。然后滴加入 1-溴己烷(12.23g, 0.07409mol)。滴加完毕后, 烧瓶中混合物呈明显水油两相。继续升温, 打开冷凝回流, 保持温度在 90~96℃, 反应 12h。

1.3.2 萃取和蒸馏提纯

在反应产物混合液中加入正丁醇(20mL), 成均一液体后, 分批移入分液漏斗, 然后加入 10mL 0.5% (质量分数, 下同) NaOH 溶液, 振荡摇匀后, 静止, 分层, 放掉下层水相; 然后再用 0.5% NaOH 溶液洗涤 2~3 次, 重复以上步骤。将油层收集在一起。

通过减压蒸馏, 将残余水和萃取用溶剂蒸馏除去。最后剩余物为深紫色油状液体。

2 结果与分析

2.1 产率及选择性

蒸馏后得到油状液体产物为 6.82g, 产物收率为 66.80%。从合成得到的产物(核磁共振波谱和元素分析)结构和元素分析结果可见, 没有其他副产物生成, 因此, 该合成方法的单 N-己基化选择性为 100%。

2.2 产物的结构及元素分析

2.2.1 元素分析

合成产物元素分析组成质量分数为: C(78.20%), N(10.32%), H(11.42%)。N,N'-二己基对苯二胺的理论元素摩尔分数为: C 78.26%, N 10.14%, H 11.59%。可见产物与目标产物元素组成非常接近。

2.2.2 核磁共振波谱分析

从合成产物的¹H NMR 谱(图 1)和¹³C NMR 谱(图 2)可见, 谱线单纯, 响应明晰。可以判断出各个碳的化学位移。

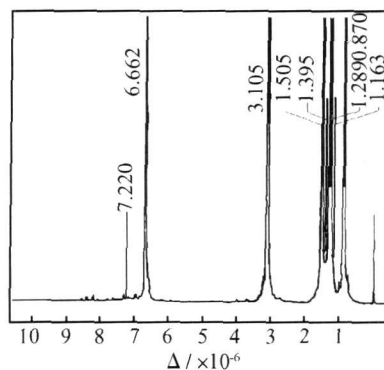


图 1 合成产物的¹H NMR(CDCl₃)谱

Fig. 1 The ¹H NMR(CDCl₃) spectra of product

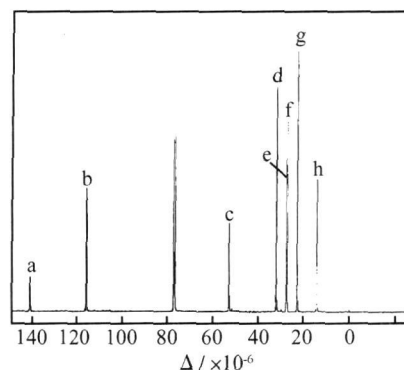
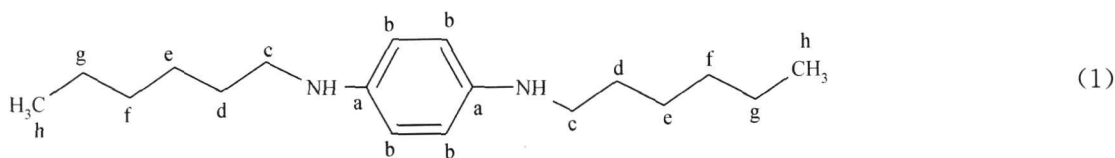


图 2 合成产物的¹³C NMR(CDCl₃)谱

Fig. 2 The ¹³C NMR(CDCl₃) spectra of product

为了便于表述, 对合成产物各个碳位进行位置标记, 如式(1):

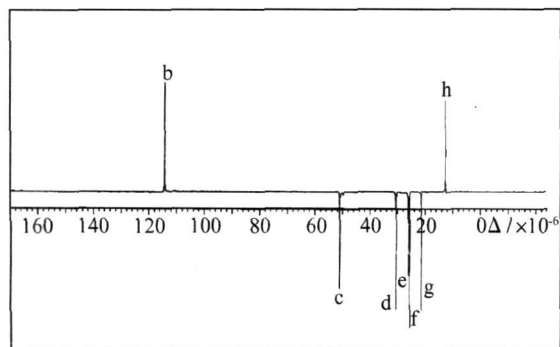
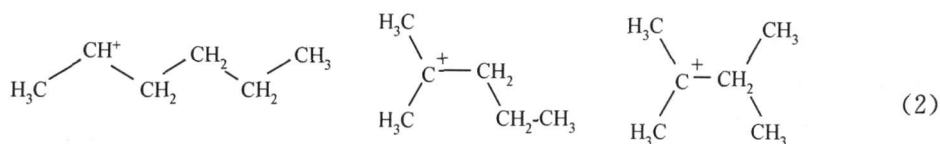


参考文献[12], 可以判断出各个碳连接的氢的化学位移。图 1 中, 按式(1)的位置标记, 各个氢的归属为: a 位没有氢原子, 无响应; b(6.662, 4H); -NH 基上氢位移不确定, 可能掩盖在其他的吸收峰中了; c(3.099~3.112, 4H); d(1.498~1.511, 4H); e(1.384~1.416, 4H); f(1.289, 4H); g(1.156~1.160, 4H); h(0.870~0.894, 6H)。其中, 0~0.002 的吸收峰和 7.220 吸收峰为光谱溶剂中杂质氢的吸收。

按式(1)的位置标记, 图 2 中各个位置的碳谱归属为: a(140.800, 2C), b(115.586, 4C), c(52.414, 2C), d(31.830, 2C), e(27.429, 2C), f(27.032, 2C), g(22.753, 2C), h(14.104, 2C)。其中, 77.307, 77.047 和 76.803 三个临近的吸收是溶剂

CDCl₃ 的响应^[12]。

为了进一步确认所得液体产物结构, 又测定了其 DEPT-135° ¹³C NMR 谱(图 4), 该谱图主要是针对不同连接有氢原子的碳结构, 如果是亚甲基碳则吸收为负值, 如果是不带氢原子的碳则吸收无响应。可得到各吸收峰的归属: 按式(1)的位置标记, a 位碳不带有氢原子无吸收峰, b 位碳对应于 114.224 吸收峰, c 位碳对应于 51.052 吸收峰, d 位碳对应于 30.484 吸收峰, e 位碳对应于 26.083 吸收峰, f 位碳对应于 25.686 吸收峰, g 位碳对应于 21.407 吸收峰, h 位碳对应于 12.743 吸收峰。作为测试溶剂 CDCl₃, 由于氢原子被氘取代, 所以也没有吸收峰出现。通过这两种¹³C NMR 谱可以确认所得液体产物应该是 N,N'-二己基对苯二胺。

图3 合成产物的 DEPT-135^o ¹³C NMR(CDCl₃) 谱Fig. 3 The DEPT-135^o ¹³C
NMR(CDCl₃) spectra of product

但从合成产物的波谱分析结果来看,并没有得到与这些重排结构相符的产物生成,因此,可以认为本合成过程的反应机理为 SN_2 的取代反应历程。

3 结论

(1) 以对苯二胺为起始反应物,水为介质,与 1-溴己烷,在 90~96 °C 反应 12h,可以得到 N, N'-二己基对苯二胺,产率大于 60%,单 N-己基化选择性达到 100%。

(2) 对苯二胺与 1-溴己烷的反应,通过合成产物分析,没有异构体产生,说明反应没有经历 SN_1 历程,而是通过 SN_2 反应历程来实现的。

参考文献

- [1] GIBSON M S. In the Chemistry of the Amino Group[M]. New York: Wiley-Interscience, 1968.
- [2] EPSTEIN A J, MACDIARMID A G. Polyanilines: from solitons to polymer metal, from chemical curiosity to technology[J]. Synth Met, 1995, 69(1-3), 179-182.
- [3] 张国华, 郑纯智, 王雅珍, 等. N-异丙基苯胺的合成[J]. 化学工程师, 2006, 134(11): 62-64.
- [4] 李国民, 常瑞东. N, N-二甲基苯胺生产工艺进展[J]. 河北化工, 2006, 29(7): 34-35.
- [5] 张晓云, 刘亚丽, 夏道宏. 汽油用液体抗氧化剂[J]. 石油炼制与化工, 2004, 35(5): 32-34.

从以上的分析结果可以判断出液体产物即为合成的目标产物: N, N'-二己基对苯二胺。

2.3 反应机理

即使在强极性介质-水存在下,对苯二胺的单 N-己基化也可能是遵从 SN_2 的取代反应历程。因为,要进行 SN_1 反应历程的前提是碳正离子容易形成,1-溴己烷要形成碳正离子:

(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃, 其正电荷在该结构下不利于分散,要稳定存在也十分困难,除非发生重排形成以下几种结构,如式(2)。

- [6] 付春. N, N'-二仲丁基对苯二胺[J]. 精细与专用化学品, 2004, 12(1): 10.
- [7] WOLFE J P, WAGAW S, BUCHWALD S L. An improved catalyst system for aromatic carbon-nitrogen bond formation: The possible involvement of bis(phosphine) palladium complexes as key intermediates[J]. J Am Chem Soc, 1996, 118: 7215-7216.
- [8] RALPH N, SALVATOREB, CHEOL HWAN YOON, et al. Synthesis of secondary amines[J]. Tetrahedron, 2001, 57: 7785-7811.
- [9] PAPPAS P G, MELVILLE J B. Catalyzed gas-phase mono N-alkylation of aromatic primary amines[P]. US: 5159115, 1992-10-27.
- [10] MALZ R E, GREENFIELD H. Tertiary amine preparation by reductive alkylation of aliphatic secondary amines with ketones[J]. Stud Surf Sci Catal, 1991, 59: 351-358.
- [11] PILLAI R B C, PILLAI C N. Synthesis of secondary amines by reductive alkylation using copper chromite catalyst: steric effect of carbonyl compounds[J]. J Mol Catal, 1993, 84: 125-129.
- [12] PRETSCH E, BÜHLMANN P, AFFOLTER C. Structure Determination of Organic Compounds[M]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2000.

收稿日期: 2008-11-05; 修订日期: 2009-04-20

作者简介: 师华(1968—), 男, 高级工程师, 硕士, 主要从事特种涂料、腐蚀与防护研究, 联系地址: 北京市 81 信箱 5 分箱(100095), E-mail: shihua@biam.net.cn