

己二酰-1',6'-双(4-硝基苯肼)的合成及其氧化脱氢研究

李晓波^① 姜小莹 吴静漪^a 游红伟

(河南科技学院化学化工学院 河南省新乡市华兰大道 453003)

^a(河南省新乡市科学技术学会 河南省新乡市 453000)

摘 要 以4-硝基苯肼、自制的己二酰二氯原料,用冰浴法合成了己二酰-1',6'-双(4-硝基苯肼)化合物,并用NBS/Pyridine氧化体系脱氢得新化合物己二酰-1',6'-双(4-硝基偶氮苯)化合物,产品的结构经元素分析、IR、¹HNMR 确证,收率80.2%。该合成方法反应时间短、产率高、操作简单、现象明显,是制备该类化合物的一种快速简便的方法。

关键词 己二酰-1',6'-双(4-硝基苯肼),合成,氧化脱氢,己二酰-1',6'-双(4-硝基偶氮苯)。

中图分类号:O621.3;O657.61

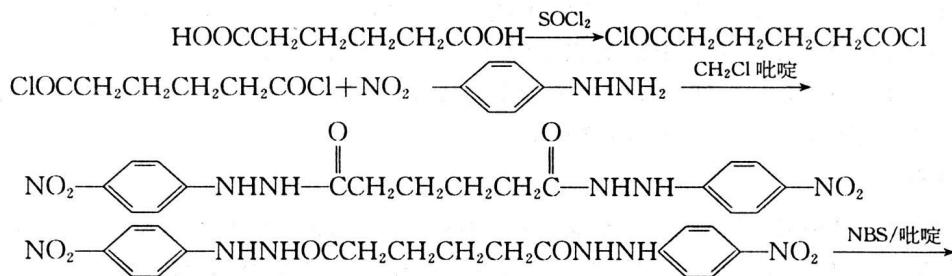
文献标识码:A

文章编号:1004-8138(2008)06-1067-03

1 前言

取代酰肼化合物是制备偶氮化合物的原料,具有广泛的应用价值。它可以和金属形成稳定络合物,对聚烯烃等材料的“铜害”有良好的防护作用,因而在电线电缆等与铜及其它重金属相接触的高分子工业制品中得到广泛应用,被称为金属减活剂^[1]。某些酰肼化合物具有抗菌的功效,能抑制多细胞寄生虫的生成^[2]。一些偶氮苯衍生物具有释电和压电效应,可用于制备各种滤色器、光电设备、光敏感元件、光电池等^[3,4]。合成偶氮化合物方法很多,如重氮盐偶合、取代肼氧化及硝基化合物的还原^[5,6]。但其偶氮基两端一般连接的是脂肪烃或芳环,偶氮基直接与羰基相连的偶氮化合物用通常的方法难以制备。

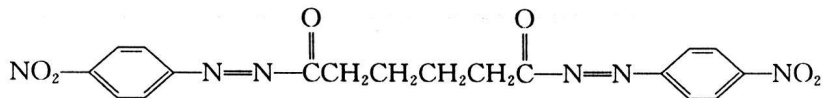
我们在合成芳酰基偶氮化合物的基础上^[7],设计合成了己二酰-1',6'-双(4-硝基苯肼),并用N-溴代丁二酰亚胺(NBS)/吡啶氧化体系对其进行氧化脱氢得己二酰-1',6'-双(4-硝基偶氮苯)。产品的结构经元素分析、IR、¹HNMR 确证。合成及氧化脱氢路线如下:



① 联系人, 电话: (0373) 3040994; E-mail: lxb620@163.com

作者简介: 李晓波(1978—), 男, 河南省辉县市人, 硕士, 主要从事有机合成工作。

收稿日期: 2008-05-04; 接受日期: 2008-05-19



2 实验部分

2.1 测试仪器及使用条件

PE-2400CHN 元素分析仪(美国 PE 公司); FTS-40 红外光谱仪(美国 BIO-RAD 公司), KBr 压片, 在 $4000-200\text{cm}^{-1}$ 范围内摄谱; DPX-400M 核磁共振仪(德国 Bruker 公司), TMS 为内标; Kofler 显微熔点测定仪, 温度计未经校正(北京泰克仪器有限公司); 所用试剂均为市售分析纯。

2.2 实验步骤

2.2.1 己二酰二氯的制备

取 0.02mol 己二酸于 50mL 圆底烧瓶中, 加入 30mL 氯化亚砷, 水浴 90°C , 回流(回流冷凝器冷凝管上连有一吸收装置的干燥管), 5h 后, 减压蒸出过量的氯化亚砷, 得黄色油状液体。

2.2.2 己二酰-1', 6'-双(4-硝基苯肼)的制备及结构表征

取 6.66mmol 4-硝基苯肼于 100mL 圆底烧瓶中, 加入 30mL 二氯甲烷, 冰浴, 加入 0.54mL 吡啶 (6.66mmol), 在搅拌下使混合均匀。取 3.33mmol 己二酰二氯与 20mL 二氯甲烷于恒压滴液漏斗中, 冰浴搅拌下慢慢加到烧瓶中。得一混浊液, 颜色逐渐变浅, 约 2h 滴加完后撤去冰浴, 继续搅拌约 2h , 抽滤得浅色固体, 干燥, 用无水乙醇重结晶得浅黄色粉晶。熔点 $318-320^\circ\text{C}$, 收率 91.2% 。

IR (KBr) $n_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: $3320, 3296(\text{N}-\text{H}); 3088(\text{Ar}-\text{H}); 2933, 2874(-\text{CH}_2-); 1646(\text{C}=\text{O}); 1594, 1506$ (苯环骨架振动); $1329(\text{NO}_2); 842$ (苯环对二取代) cm^{-1} 。 $^1\text{H NMR}(\text{DMSO}-d_6) \delta_{\text{H}}$: $9.96(2\text{H}, 2\text{NH}), 9.03(2\text{H}, 2\text{NH}), 6.74-8.06(8\text{H}, \text{ArH}), 2.26(4\text{H}, 2\text{CH}_2), 1.63(4\text{H}, 2\text{CH}_2)$ ppm。元素分析, 计算值(%): C, 51.92; H, 4.84; N, 20.18。实测值(%): C, 52.04; H, 4.79; N, 20.16。

2.2.3 己二酰-1', 6'-双(4-硝基苯肼)的氧化脱氢

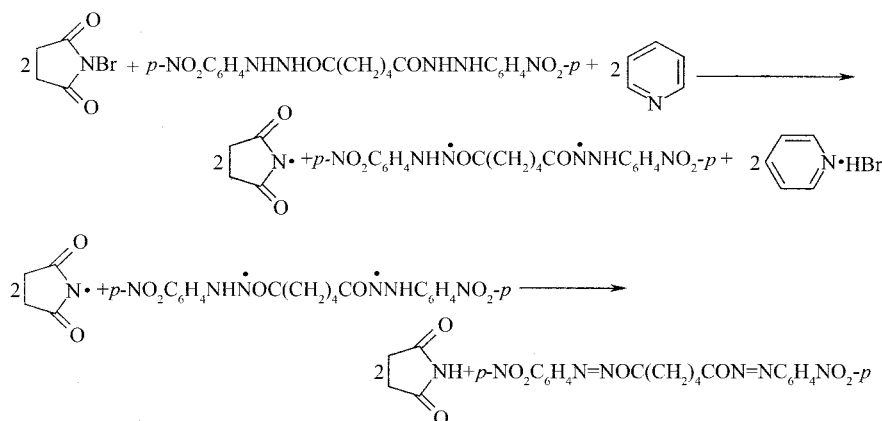
取 1mmol 己二酰-1', 6'-双(4-硝基苯肼)和 20mL 二氯甲烷于 50mL 圆底烧瓶中, 加入 2mmol 吡啶, 磁力搅拌下, 混合均匀。在 $5-6\text{min}$ 内加入 2.04mmol NBS, 搅拌 $0.5-1\text{h}$, 溶液由浅色变为红色。依次用水 ($5 \times 20\text{mL}$) 洗涤, 有机相用无水硫酸镁干燥 2h 。蒸去溶剂, 粗产品用环己烷或丙酮与环己烷的混合溶剂进行重结晶, 干燥, 得红色片晶。熔点 $142-144.5^\circ\text{C}$, 收率 80.2% , IR (KBr) $n_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: $3073(\text{Ar}-\text{H}); 2944, 2868(-\text{CH}_2-); 1744(\text{C}=\text{O}); 1594$ (苯环骨架振动); $1527, 1344(\text{NO}_2); 1458(\text{N}=\text{N}); 862$ (苯环对二取代) cm^{-1} 。 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3) \delta_{\text{H}}$: $8.02-8.44(8\text{H}, \text{ArH}), 2.85-2.89(4\text{H}, 2\text{CH}_2), 1.96-1.99(4\text{H}, 2\text{CH}_2)$ ppm。元素分析, 计算值(%): C, 52.43; H, 3.91; N, 20.38。实测值(%): C, 52.04; H, 3.79; N, 20.16。

3 结果与讨论

红外谱图中原料己二酰-1', 6'-双(4-硝基苯肼) $3331\text{cm}^{-1}, 3294\text{cm}^{-1}$ 处有 2 个 N-H 吸收峰, 产物中这两个吸收峰消失, 但在 1462cm^{-1} 附近有一 N=N 吸收峰的出现。 $^1\text{H NMR}$ 谱中, 己二酰-1', 6'-双(4-硝基苯肼)在 9.65ppm 和 7.94ppm 有 4 个 N-H 吸收峰, 而氧化脱氢产物中这两处的共轭吸收消失。产物的元素分析结果与理论值基本相符, 说明氧化产物是己二酰-1', 6'-双(4-硝基偶氮苯)。

可能机理为丁二酰亚胺自由基和溴自由基作为夺氢试剂。首先两个溴自由基夺取己二酰-1', 6'-双(4-硝基苯肼)中两个氮原子上的两个氢原子与吡啶成盐, 丁二酰亚胺自由基夺取另两个氮原

子上的氢生成丁二酰亚胺, 双酰肼则失去四个氢原子生成己二酰-1', 6'-双(4-硝基偶氮苯)。反应式如下:



4 结论

用NBS/吡啶作为氧化剂, 室温氧化己二酰-1', 6'-双(4-硝基苯肼), 高产率的合成了己二酰-1', 6'-双(4-硝基偶氮苯)化合物。该合成方法反应时间短、产率高、操作简单、现象明显, 是制备该类化合物的一种快速简便的方法。

参考文献

- [1] 范平, 吕通健, 葛春华等. 长链脂肪族双酰基己二酰二肼衍生物的合成及其金属减活作用[J]. 精细化工, 2001, **18**(6): 335—336.
- [2] 彭孝军, 杨锦宗. 油性偶氮染料的合成及其性能的研究[J]. 高等学校化学学报, 1992, **13**(6): 778—780.
- [3] Janossy I, Vajda A, Paksi T *et al.* Photoinduced Surface Alignment: the Role of Liquid-Crystalline Order[J]. *Mol. Cryst. Sec A*, 2001, **359**: 477—486.
- [4] Wang Y L, Ru C J, Li J P. Two-Phase Dehydrogenation of Aryl Substituted Carbazide Compounds[J]. *Synth. Commun*, 1994, **24**(12): 1737—1742.
- [5] Srinivasa G R, Abiraj K, Gowda D C. The Synthesis of Azo Compounds from Nitro Compounds Using Lead and Triethylammonium Formate[J]. *Tetrahedron Letter*, 2003, **44**: 5835—5837.
- [6] 姚海波, 王木立, 章于川等. 一类芳香族偶氮化合物的合成及表征[J]. 合成化学, 2003, **11**(2): 156—159.
- [7] Li J P, Liu P, Wang Y L. An Efficient Method for the Synthesis of Acyl-Diazenes using $\text{NaNO}_2/\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2003, **14**(7): 677—680.

Synthesis of Adipic-1', 6'-Bis(4-Nitrophenyl Hydrazine) and Its Dehydrogenation

LI Xiao-Bo JIANG Xiao-Ying WU Jing-Yi^a YOU Hong-Wei

(Henan Institute of Science and Technology, Henan, Xinxiang 453003, P. R. China)

^a(Xinxiang Association for Science and Technology, Henan, Xinxiang 453000, P. R. China)

Abstract Adipic-1', 6'-bis(4-nitrophenyl hydrazine) has been synthesized in ice bath with 4-nitrophenyl hydrazine and adipic chloride made by ourselves. At the same time, adipic-1', 6'-bis(4-nitroazobenzene) is synthesized firstly with oxidation system *N*-bromosuccinimide/pyridine. The products are confirmed by elemental analysis, IR and ¹HNMR. The yield of adipic-1', 6'-bis(4-nitroazobenzene) is 80.2%.

Key words Adipic-1', 6'-Bis(4-Nitrophenyl Hydrazine), Synthesis, Dehydrogenation.