科研与开发

文章编号:1002 - 1124(2005)12 - 0001 - 02

无水 $AlCl_3$ 催化合成 N - 甲基 - N - 氰乙基苯胺 *

李姣娟[1],龚建良[2],何芳玉[2],赵 莹[1]

(1. 中南林学院 应用化学研究所,湖南 株洲 412006;2. 中南林学院 工业学院,湖南 长沙 410004)

摘 要:本文报道了以 N - 甲基苯胺和丙烯腈为原料,用无水 $AlCl_3$ 作催化剂,低温常压合成 N - 甲基 - N - 氰乙基苯胺的新工艺,研究了催化剂用量、反应温度、回流时间、原料配比等因素对合成反应的影响。在 n(N - 甲基苯胺) ∶n(丙烯腈) ∶n($AlCl_3$) = 1 ∶1.2 ∶0.08、85 ℃左右反应 18h,用气相色谱检测,标题化合物的纯度高达 97 %,产率高于 96 %。

关键词:无水 $AlCl_3$;N - 甲基苯胺;丙烯腈;N - 甲基 - N - 氰乙基苯胺

中图分类号:TQ133.1 **文献标识码**:A

Synthesis of N - methyl - N - cyanoethylaniline catalyzed by non - water $AlCl_3$ *

LI Jiao - juan[1], GONG Jian - liang[2], HE Fang - yu[2], ZHAO Ying[1]

(1. Institute of Applied Chemistry, Central South Forestry University, Zhuzhou 412006, China;
2. College of Industry, Central South Forestry University, Changsha 410004, China)

Abstract: Using non - water $AlCl_3$ as catalyst, N - Methyl - N - cyanoethylaniline was synthesized from N - methylaniline and acrylonitrile at lower temperature and normal pressure. Each factor of the reaction was studied. The result of the experiments showed that the optimum prosess conditions were as follows: n(N - methylaniline) ∶n(acrylonitrile) ∶n($AlCl_3$) = 1 ∶1.2 ∶0.08, reaction temperature for 85 ℃ and reaction time for 18 hours. The yield of the target product is over 96 % with the purity is over 97 %.

Key words: non - water $AlCl_3$; N - methylaniline; acrylonitrile; N - methyl - N - cyanoethylaniline

芳胺与丙烯腈的氰乙基化反应是有机合成中最基本的反应之一,其产物是生产分散染料、医药、表面活性剂的重要中间体,常用的催化剂有 CH_3COOH、H_2SO_4、$ZnCl_2$、Cu_2Cl_2、$CuCl_2$、$Cu(CH_3COO)_2$、$FeCl_3$、三甲胺、三乙胺、膨润土等[1-4]。N - 甲基 - N - 氰乙基苯胺是一种重要的分散染料中间体,可用于合成酸性红 14、碱性橙 24 等染料,目前工业上通常采用 $Cu(Ac)_2$ - HAc 为催化剂,对苯二酚为阻聚剂,由 N - 甲基苯胺与过量的丙烯腈在 140～155 ℃、1.5 ×10^5 Pa 条件下进行反应来合成 N - 甲基 - N - 氰乙基苯胺,然后进行真空蒸馏(666Pa),收集 155～175 ℃的馏分,收率约 88 %[5]。显然该工艺存在反应温度较高,设备要求较高等不足。在赵莹等人对 $AlCl_3$ 的催化活性和应用进行了较系统研究的基础上[6-10],研究了以无水 $AlCl_3$ 做催化剂,在低温常压合成 N - 甲基 - N - 氰乙基苯胺的新工艺。该工艺不仅反应条件温和,操作过程相对比较简单,且目标产物纯度高达 97 %,产率高于 96 %。因此,以无水 $AlCl_3$ 作催化剂合成 N - 甲基 - N - 氰乙基苯胺有良好的工业应用前景。

收稿日期:2005 - 09 - 22

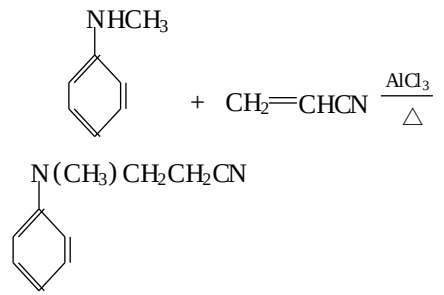
基金项目:湖南省教育厅基金资助项目(03C562)

作者简介:李姣娟(1965 -),女,湖南新化人,副教授,主要从事有机化学教学和有机合成研究工作。

1 实验部分

1.1 反应原理

在一定条件下,N - 甲基苯胺和丙烯腈发生亲电加成反应,生成 N - 甲基 - N - 氰乙基苯胺,反应方程式如下:



为防止丙烯腈发生自身聚合,常加入少量对苯

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

二酚作阻聚剂。

1.2 仪器与试剂

MMNK 数显温度控制仪;JB90 - D 型强力电动搅拌机;上海科创 GC9800 气相色谱分析仪。

N - 甲基苯胺,丙烯腈,无水 $AlCl_3$,盐酸均为国产化学纯,N - 甲基 - N - 氰乙基苯胺为工业品(99 %)。

1.3 实验方法

1.3.1 氰乙基化反应 在 100mL 四口烧瓶中加入 21.4g N - 甲基苯胺,2.1g 无水 $AlCl_3$ 和 0.2g 对苯二酚,装上温度计、电动搅拌机和球形冷凝管,搅拌使 $AlCl_3$ 溶解。在不超过 70 ℃的条件下滴加 12.7g 丙烯腈,1h 内滴加完毕。然后升温至 85 ℃左右,回流反应 18h。

1.3.2 丙烯腈的回收及产物纯化 减压蒸馏回收未反应的丙烯腈,冷却后,用 1mol·L^{-1} 的稀 HCl 洗涤产品,用分液漏斗分离,水洗至中性,得黄褐色油状液体。

1.3.3 产品分析 采用上海科创 GC9800 气相色谱仪、FID 检测器,用标准样品对照定性,用面积归一法进行定量分析,产品纯度达 97 %,产率达 96 %。

2 结果与讨论

2.1 催化剂用量对反应的影响

取 21.4g(0.2mol)N - 甲基苯胺、12.7g 丙烯腈、0.2g 对苯二酚,改变无水 $AlCl_3$ 的量,在 85 ℃左右回流反应 16h,用气相色谱进行检测,并计算原料的转化率和产品的产率,结果见表 1。

表 1 无水 $AlCl_3$ 用量对反应的影响

催化剂量/mol	0.010	0.012	0.014	0.016	0.018	0.020
N - 甲基苯胺转化率/ %	67.3	85.4	92.2	96.1	97.0	98.9
目标产物含量/ %	74.9	89.1	94.0	96.4	96.0	94.4
目标产物产率/ %	66.8	84.8	91.6	95.2	95.0	94.1

表 1 数据表明,随着催化剂用量的增加,开始时 N - 甲基苯胺的转化率与产品的纯度、产率都随着增大,但当催化剂的量增大到一定量后,N - 甲基苯胺的转化率仍然增大,而产品的纯度和产率反而下降。从实验情况来看,催化剂用量过多时,反应产物颜色加深,色谱图上在目标产物峰前出现了明显的杂质峰。这说明催化剂用量太少,反应不完全;催化剂用量过多,副反应增加。另外,随着催化剂用量的增加,产品的后处理难度也加大。因此,催化剂的用量以 N - 甲基苯胺与无水 $AlCl_3$ 的摩尔比为 1∶0.08 为宜。

2.2 反应温度对反应的影响

取一定量的反应物,按 n(N - 甲基苯胺)∶n($AlCl_3$) = 1∶0.08 的摩尔比,在不同反应温度下回流反应 16h,结果见表 2。

表 2 反应温度对反应的影响

反应温度/ ℃	60	70	80	85	90
N - 甲基苯胺转化率/ %	44.1	70.3	94.6	96.1	94.1
目标产物含量/ %	53.7	77.6	95.0	96.5	95.3
目标产物产率/ %	43.9	70.0	93.3	95.2	93.4

表 2 数据表明,N - 甲基苯胺的转化率及目标产物的产率都随着反应温度的升高而增大。低温时回流不明显,产率低;温度升高,回流增大,产率提高,但当反应温度超过 85 ℃后,产率反而降低。这可能是温度太高,一方面加快了丙烯腈的挥发和聚合;另一方面是在较高温度下催化剂的活性有所下降,甚至部分失去活性。由此可见,回流反应温度以 85 ℃为适宜。

2.3 回流反应时间对反应的影响

根据 2.1、2.2 所得的最佳条件,取一定量的 N - 甲基苯胺、丙烯腈和无水 $AlCl_3$,在 85 ℃左右回流反应 10h 后,每隔 2h 取样进行气相色谱分析,结果见表 3。

表 3 回流反应时间对反应的影响

回流时间/h	10	12	14	16	18	20
N - 甲基苯胺含量/ %	25.9	13.1	7.6	2.7	0.9	0.8
N - 甲基 - N - 氰乙基苯胺含量/ %	72.3	85.7	91.8	96.1	97.2	97.4

表 3 数据表明,回流反应时间对反应有很大影响,反应体系中 N - 甲基苯胺的量随着反应时间的增加而减少,目标产物的量随着反应时间的增加而增大,而且这种变化开始时比较明显。这是因为反应初期反应物浓度较大,反应速率较快,随着反应的进行,反应物浓度逐渐减小,反应速率随之下降。当回流时间达到 18h 后,反应时间的增加对转化率的提高影响较小。因此,合适的回流反应时间为 18h。

2.4 原料配比对反应的影响

取 21.4g(0.2mol)N - 甲基苯胺、0.2g 对苯二酚和 2.1g 无水 $AlCl_3$,改变丙烯腈的量,在 85 ℃下回流反应 18h,考察 N - 甲基苯胺与丙烯腈的投料摩尔比对反应的影响,结果见表 4。

(下转第 13 页)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 2　正交实验数据与结果分析

因素水平	A	B	C	定浓粘度值 / mPa·s
1	1	1	1	1387
2	1	2	2	1258
3	1	3	3	1500
4	2	1	2	1222
5	2	2	3	1436
6	2	3	1	1326
7	3	1	3	1400
8	3	2	1	1356
9	3	3	2	1306
$\overline{K_1}$	1381.7	1336.3	1356.3	
$\overline{K_2}$	1328	1350	1262	
$\overline{K_3}$	1354	1377.3	1445.3	
R	53.7	41	183.3	

注:微波功率 110W,微波辐射时间 3min,采用间歇式微波辐射

由表 1、2 可知,影响水煤浆定浓粘度值的因素由主到次依次为 C、A、B,并得出最佳组合 $A_2B_2C_2$,即单体体积与木质素磺酸钠重量之比为 5∶1,引发剂硝酸铈铵用量为 0.12 mL,中和度为 75 %,微波反应 3min,采用间歇式微波辐射,此时水煤浆性能最优。

3　结论

(1) 采用微波辐射合成工艺可明显缩短反应时间,提高生产工作效率。

(2) 通过工艺参数优化实验,获得微波辐射水煤浆添加剂制备工艺的最佳条件为:单体中和度为 75 %,单体与木钠比为 5∶1,引发剂用量为 0.12mL,微波辐射功率 110W,微波辐射时间 3min,采用间歇式微波辐射,在此条件下得出的接枝共聚物的接枝率和单体转化率都较优,用此添加剂配制的水煤浆性能最佳。

参　考　文　献

[1] 何德林,王锡臣. 微波技术在聚合反应中的应用研究进展[J]. 高分子材料与工程,2001,(1):20 - 24.
[2] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京:化学出版社,1997. 52 - 53.
[3] 沈钟,王果庭. 胶体与表面化学[M]. 北京:化学工业出版社,1997. 112 - 118.

(上接第 2 页)

表 4　原料配比对反应的影响

n(N - 甲基苯胺)∶n(丙烯腈)	1∶1.0	1∶1.1	1∶1.2	1∶1.3	1∶1.4
N - 甲基苯胺转化率/ %	65.4	89.2	98.0	98.8	98.9
目标产物含量/ %	73.3	91.7	97.2	97.4	97.3
目标产物产率/ %	65.9	88.4	96.6	97.1	97.0

从表 4 数据可知,目标产物的产率随着丙烯腈用量的增加而增大,当 N - 甲基苯胺与丙烯腈的投料摩尔比与理论量(1∶1)一致时,N - 甲基苯胺的转化率只有 65.4 %,反应很不完全。因为丙烯腈易挥发、易聚合,反应过程中将造成部分损失,从而导致反应不完全。为了保证 N - 甲基苯胺能完全反应,丙烯腈必须过量。当原料配比增大到 1∶1.2 时,N - 甲基苯胺的转化率增大到 98 %,目标产物的产率达 96.6 %。当再继续增大丙烯腈的量时,转化率和产率都增加不多。从经济角度考虑,原料配比控制在 1∶1.2 比较适宜。

3　结论

(1) 无水 $AlCl_3$ 是 N - 甲基苯胺与丙烯腈反应合成 N - 甲基 - N - 氰乙基苯胺的良好催化剂,具有工艺简单,副反应少,产率高等优点。

(2) 本实验确定的最佳工艺条件:n(N - 甲基苯胺)∶n(丙烯腈)∶n($AlCl_3$) = 1∶1.2∶0.08,反应温度为 85 ℃,反应时间为 18h。

参　考　文　献

[1] 姚蒙正,陈侣柏,王家儒. 精细化工产品合成原理[M]. 北京:中国石化出版社,1992.
[2] 张铸勇,祁国珍,庄莆. 精细有机合成单元反应[M]. 上海:华东理工大学出版社,1990.
[3] Breanan, Michael E, Yeakoy, *et al*. Cyanoethylation of aramatic amines [P]. U. S.:3,943,162,1976 - 03 - 09.
[4] Blazejak, Manfred, Kohler, *et al*. Process for the preparation of mon - iv - beat - cyanoethylanilines[P]. U. S.:5 391 804,1995 - 02 - 21.
[5] 徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
[6] 赵莹. 一种 N,N - 二氰乙基芳胺的制备方法[P]. CN:011285540,2001 - 08 - 21.
[7] 赵莹. 无水三氯化铝催化合成 N,N - 二氰乙基间甲苯胺的研究[J]. 化学工程师,2001,(1):13 - 15.
[8] 赵莹,杨志,汤林. $AlCl_3$ 催化的有机化学反应[J]. 有机化学,2003,23(11):1219 - 1229.
[9] 赵莹,谭晓燕,杨志. $AlCl_3$ 在催化有机化学反应中的应用方式及其原理[J]. 化学试剂,2004,26(2):81 - 86.
[10] 龚建良,李姣娟,赵莹,等. N - 氰乙基苯胺的合成研究[J]. 染料与染色,2004,41(6):371 - 372.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net