

对氯苯甲酰芳肼化合物的合成及其氧化脱氢研究

李晓波¹ 姜小莹 李艳霞

(河南科技学院化学化工学院 河南省新乡市华兰大道 453003)

摘 要 以取代苯肼、自制的对氯苯甲酰氯为原料, 用冰浴法合成了 2 种对氯苯甲酰芳肼化合物; 并用 N-溴代丁二酰亚胺(NBS)/吡啶氧化体系脱氢得 2 种对氯苯甲酰芳基偶氮化合物, 产品的结构经元素分析、IR、¹HNMR 确证, 产率在 80%—89% 之间; 所合成的化合物尚未见文献报道。

关键词 对氯苯甲酰氯, 取代苯肼, 对氯苯甲酰芳肼, 合成, 氧化脱氢。

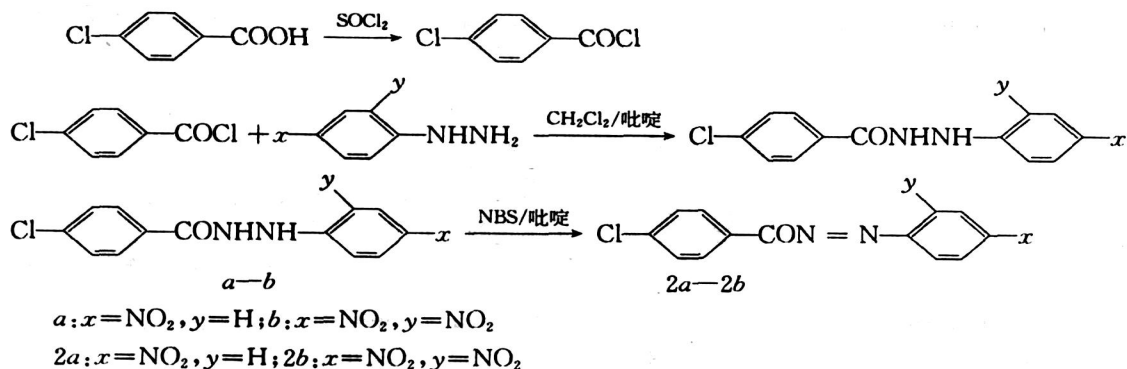
中图分类号: O657.33; O657.2

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2008)04-0618-03

1 前言

取代酰肼化合物是制备偶氮化合物的原料, 是一类非常重要的有机化合物, 具有广泛的应用价值。它可以和金属形成稳定配合物, 对聚烯烃等高分子材料的“铜害”有良好的防护作用, 被称为金属减活剂^[1]; 在照相技术方面, 苯酰肼类化合物加入氯化银乳胶层中, 可提高其光敏感性, 使对比度增大, 显像效果更为明显^[2]; 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, 可作为杀虫剂和农药等。传统的合成取代酰肼的方法是将取代肼化合物与酯或酰氯进行室温缩合反应。本论文在前期合成酰肼及酰基偶氮化合物的基础上^[3-5], 以取代苯肼、自制的对氯苯甲酰氯为原料, 以二氯甲烷作溶剂, 用冰浴法合成了 2 种对氯苯甲酰芳肼化合物; 并用 N-溴代丁二酰亚胺(NBS)/吡啶氧化体系脱氢得 2 种对氯苯甲酰芳基偶氮化合物, 产品的结构经元素分析、IR、¹HNMR 确证, 产率在 80%—89% 之间; 所合成的化合物尚未见文献报道。合成及其氧化脱氢路线如下:



¹ 联系人, 电话: (0373) 3040994; E-mail: lxb0620@163.com

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

收稿日期: 2007-12-04; 接受日期: 2008-05-27

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

PE-2400 CHN 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;Bruker DPX-400M 核磁共振仪(德国 Bruker 公司),TMS 为内标;X-4 型数字显微熔点测定仪,温度未经校正(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 对氯苯甲酰氯的制备

取 0.02mol 对氯苯甲酸于 50mL 圆底烧瓶中,加入 30mL 氯化亚砷,水浴 90℃,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,得淡黄色固体对氯苯甲酰氯。

2.2.2 对氯苯甲酰芳肼的制备

取 3.33mmol 取代苯肼于 100mL 圆底烧瓶中,加入 30mL 二氯甲烷、0.27mL 吡啶(3.33mmol),在冰浴中搅拌下使混合均匀。取 3.33mmol 对氯苯甲酰氯与 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,用无水乙醇进行重结晶得 2 种对氯苯甲酰芳肼。

2.2.3 对氯苯甲酰芳肼的氧化脱氢

取 1mmol 对氯苯甲酰芳肼和 20mL 二氯甲烷于 50mL 圆底烧瓶中,加入 1mmol 吡啶,磁力搅拌下,混合均匀。在 5—6min 内加入 1.02mmol NBS,搅拌 0.5—1h,溶液由浅黄色变为红色或深红色。依次用水(5×20mL)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 2 种对氯苯甲酰芳基偶氮化合物。

2.3 化合物 a-b 及 2a-2b 的物理数据与光谱数据

2.3.1 化合物 a-b 及 2a-2b 的颜色 晶型 收率和熔点

见表 1。

表 1 化合物 a-b 及 2a-2b 的颜色、晶型、收率和熔点

产品	颜色	晶形	收率(%)	m. p. (℃)
a	乳白色	针晶	85	261—262
b	浅黄色	片晶	82	269—270
2a	红褐色	片晶	89	126—128
2b	粉红色	片晶	80	136—138

2.3.2 化合物 a-b 2a-2b 的 IR ¹HNMR 及元素分析

a: p-ClC₆H₄CONHNHC₆H₄NO₂-p

IR (KBr), D_{max}/cm⁻¹: 3328, 3231(N—H); 1632(C=O); 1594, 1513, 1484(Ar); 845(苯环对二取代)cm⁻¹。¹HNMR(DMSO-d₆): D₁: 10.73(1H, NH), 9.25(1H, NH), 6.82—8.09(8H, ArH)。元素分析,实测值(计算值)/(%) : C53.42(53.52), H3.28(3.43), N14.33(14.41)。

b: p-ClC₆H₄CONHNHC₆H₃(NO₂)₂-o, p

IR (KBr) D_{max}/cm⁻¹: 3334, 3217(N—H); 1650(C=O); 1622, 1594, 1521, 1484(Ar) cm⁻¹。¹HNMR(DMSO-d₆): D₁: 11.14(1H, NH), 10.27(1H, NH), 7.32—8.90(7H, ArH)。元素分析,实测值(计算值)/(%) : C46.34(46.36), H2.56(2.67), N16.78(16.64)。

2a: $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CON}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}p$

IR (KBr) $V_{\max}$: 3098 (Ar—H); 1720 (C=O); 1608, 1585, 1485 (Ar); 1537, 1349 (NO₂); 1402 (N=O) cm^{-1} . ¹HNMR (CDCl₃) δ : 7.58—8.96 (8H, ArH) ppm. 元素分析, 计算值(%): C 53.89, H 2.76, N 14.51. 实测值(%): C 53.74, H 2.84, N 14.36.

2b: $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CON}=\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-}o, p$

IR (KBr) $V_{\max}$: 3104 (Ar—H); 1710 (C=O); 1606, 1591, 1504 (Ar); 1525, 1346 (NO₂); 1401 (N=O) cm^{-1} . ¹HNMR (CDCl₃) δ : 7.54—8.48 (7H, ArH) ppm. 元素分析, 计算值(%): C 46.64, H 2.09, N 16.74. 实测值(%): C 46.74, H 1.87, N 16.62.

3 结果与讨论

(1) IR 图谱中, 原料对氯苯甲酰芳肼在 3200—3400 cm^{-1} 处有 2 个 N—H 吸收峰, 氧化产物中这两个吸收峰消失, 但在 1410 cm^{-1} 附近有—N=N—吸收峰的出现; ¹HNMR 图谱中, 原料对氯苯甲酰芳肼的两个 N—H 的化学位移在 9.25—11.14 之间, 而氧化产物中这两处的化学位移消失; 产品的元素分析结果与理论值基本相符; 说明合成产物是目标化合物对氯苯甲酰芳基偶氮化合物。

(2) 氧化脱氢反应的可能机理^[6]为丁二酰亚胺自由基和溴自由基作为夺氢试剂。首先溴自由基夺取对氯苯甲酰芳肼氮原子上的一个氢原子与吡啶成盐, 丁二酰亚胺自由基夺取另一个氮原子上的氢生成丁二酰亚胺, 对氯苯甲酰芳肼则失去两个氢原子生成对氯苯甲酰芳基偶氮化合物。

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的合成及其金属减活作用[J]. 精细化工, 2001, 18(6): 335—336.
- [2] 孙仁德, 陈萍. 酰基苯肼的感染显影及反差促进剂的作用[J]. 感光科学与光化学, 1992, 10(4): 310—318.
- [3] 姜小莹, 李晓波, 李建平. N, N'-二芳基己二酰二肼类化合物的合成及其结构表征[J]. 应用化学, 2007, 24(4): 465—467.
- [4] 刘萍, 李建平, 王玉炉. 酰基偶氮化合物的固态合成[J]. 化学研究与应用, 2003, 15(5): 710—711.
- [5] 李晓波, 姜小莹. 以 NaBrO₃/H₂SO₄ 氧化体系合成己二酰-1', 6'-双(4-卤偶氮苯)[J]. 化学研究与应用, 2007, 19(3): 300—303.
- [6] 姜小莹, 李晓波, 李建平. 己二酰-1', 6'-双(4-卤苯肼)的合成及其氧化脱氢研究[J]. 化学试剂, 2006, 28(12): 711—713.

Synthesis and Dehydrogenation of Parachlorobenzoyl Acylhydrazines

LI Xiao-Bo JIANG Xiao-Ying LI Yan-Xia

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang, Henan 453003, P. R. China)

Abstract Parachlorobenzoyl acylhydrazines were synthesized in ice bath with substituted hydrazine and parachlorobenzoyl chloride as raw materials. Parachlorobenzoic acyl azo compounds were synthesized firstly with the oxidation system NBS/Pyridine. The products were characterized by elementary analysis, IR and ¹HNMR. The yields of products were about from 80% to 89%.

Key words Parachlorobenzoyl Chloride, Substituted Hydrazine, Parachlorobenzoyl Acylhydrazine, Synthesis, Dehydrogenation.