

# 对苯二甲酰芳肼化合物的合成及其结构表征

姜小莹<sup>①</sup> 董彩霞 李晓波 闫慧娟

(河南科技学院化学化工学院 河南省新乡市华兰大道东段 453003)

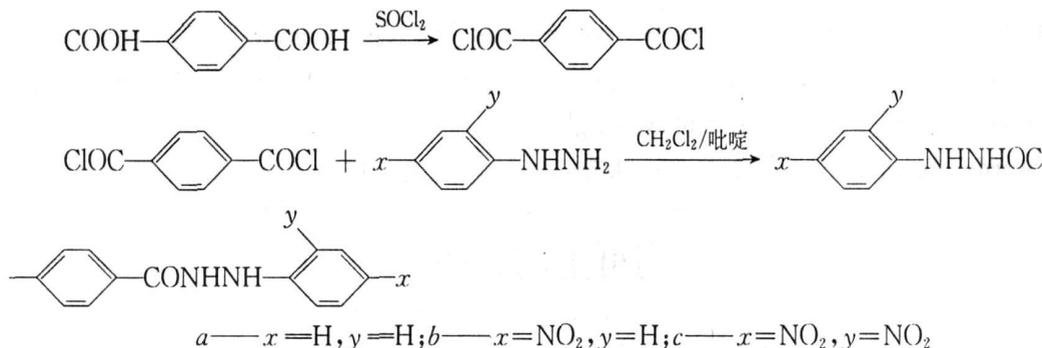
**摘要** 报道了对苯二甲酰芳肼类化合物的合成方法。以取代苯肼、自制的对苯二甲酰氯为原料,以二氯甲烷为溶剂,用冰浴法合成了 3 种新型的对苯二甲酰芳肼类化合物。产品的结构经元素分析、IR、<sup>1</sup>HNM R 确证,产物的 IR 谱中,在 3200—3400cm<sup>-1</sup> 出现 2 个 N—H 吸收峰,<sup>1</sup>HNM R 谱中,2 个 N—H 的化学位移在 δ 9.29—13.27 之间,产品的元素分析结果与理论值基本相符。回收率 85%—90%。所合成的化合物尚未见文献报道。

**关键词** 对苯二甲酰芳肼, 取代苯肼, 对苯二甲酰氯, 合成。

**中图分类号:** O657.2; O657.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-8138(2008)02-0152-03

## 1 前言

取代酰肼化合物是制备偶氮化合物的原料,是一类用途广泛的有机化合物,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<sup>[1]</sup>;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<sup>[2]</sup>;某些酰肼类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<sup>[3]</sup>等。传统的合成酰肼化合物的方法是取代肼化合物与酯、酰氯的室温缩合反应<sup>[3-4]</sup>。本文在前期合成取代酰肼化合物<sup>[5-7]</sup>的基础上以取代苯肼、自制的对苯二甲酰氯为原料用冰浴法合成了 3 种对苯二甲酰芳肼类化合物。和传统的合成取代酰肼化合物的方法相比具有反应条件温和,反应时间较短,收率较高等优点。产品的结构经元素分析、IR、<sup>1</sup>HNM R 确证。其合成路线如下:



<sup>①</sup> 联系人, 电话: (0373) 3040987(宅); E-mail: jxylxf@sohu.com

作者简介: 姜小莹 (1974—), 女, 河南省新乡市人, 硕士, 讲师, 主要从事有机合成及波谱分析方面的研究。

收稿日期: 2007-11-10; 接受日期: 2007-11-25

## 2 实验部分

### 2.1 主要仪器与试剂

所用仪器有 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; Bruker DPX-400M 核磁共振仪(德国 Bruker 公司)(TMS 为内标, DMSO- $d_6$  作溶剂); X-4 型数字显微熔点测定仪(温度计未经校正, 北京泰克仪器有限公司)。所用试剂均为市售化学纯或分析纯。

### 2.2 实验步骤

#### 2.2.1 对苯二甲酰氯的制备

取 0.02mol 对苯二甲酸于 50mL 圆底烧瓶, 加入 30mL 氯化亚砷, 在 90 $^{\circ}\text{C}$  水浴中回流 5h, 回流冷凝器上连有一吸收酸性气体的干燥管, 5h 后, 减压蒸出过量的氯化亚砷, 得对苯二甲酰氯。

#### 2.2.2 对苯二甲酰芳肼的制备

取 6.66mmol 取代苯肼于 100mL 圆底烧瓶中, 加入 30mL 二氯甲烷、0.54mL 吡啶(6.66mmol), 在冰浴中搅拌下使混合均匀。取 3.33mmol 对苯二甲酰氯与 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纯品对苯二甲酰芳肼。

## 3 结果与讨论

### 3.1 化合物 a—c 的物理数据与光谱数据

#### 3.1.1 化合物 a—c 的颜色、晶形、收率和熔点

见表 1。

表 1 化合物 a—c 的颜色、晶形、收率和熔点

产品	颜色	晶形	收率(%)	熔点( $^{\circ}\text{C}$ )
a	白色	片晶	90	335—338
b	浅黄色	片晶	88	320—322
c	黄色	片晶	85	206—209

#### 3.1.2 化合物 a—c IR、 $^1\text{H}$ NMR 及元素分析

a:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHOCC}_6\text{H}_4\text{CONHNHC}_6\text{H}_5$

IR(KBr)  $\delta_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3329, 3297(N—H); 1679(C=O); 1623, 1574, 1510(Ar)  $\text{cm}^{-1}$ 。 $^1\text{H}$ NMR(DMSO- $d_6$ ),  $\delta\text{H}$ : 13.27(2H, 2NH), 10.49(2H, 2NH), 6.73—8.25(14H, ArH)。元素分析, 实测值(计算值)/(%) : C 69.24(69.36), H 5.11(5.20), N 16.35(16.18)。

b:  $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHNHOCC}_6\text{H}_4\text{CONHNHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$

IR(KBr)  $\delta_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3314, 3236(N—H); 1679(C=O); 1636, 1596, 1546(Ar)  $\text{cm}^{-1}$ 。 $^1\text{H}$ NMR(DMSO- $d_6$ ),  $\delta\text{H}$ : 10.81(2H, 2NH), 9.29(2H, 2NH), 6.83—8.11(12H, ArH)。元素分析, 实测值(计算值)/(%) : C55.88(55.05), H3.86(3.67), N19.01(19.27)。

c:  $o, p\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHNHOCC}_6\text{H}_4\text{CONHNHC}_6\text{H}_3\text{(NO}_2)_2$

IR(KBr)  $\delta_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3327, 3287, (N—H); 1678(C=O); 1573, 1511, 1494(Ar)  $\text{cm}^{-1}$ 。 $^1\text{H}$ NMR(DMSO- $d_6$ ),  $\delta\text{H}$ : 10.71(2H, 2NH), 9.98(2H, 2NH), 7.66—8.81(10H, ArH)。元素分析, 实测值(计算值)/(%) : C45.55(45.63), H2.78(2.66), N21.45(21.29)。

## 4 结论

产物的IR谱中,在3200—3400 $\text{cm}^{-1}$ 出现2个N—H吸收峰, $^1\text{H}$ NMR谱中,2个N—H的化学位移在 $\delta$ 9.29—13.27之间。产品的元素分析结果与理论值基本相符,说明所合成的是目标产物对苯二甲酰芳肼化合物。

实验证明以二氯甲烷作溶剂,用冰浴法合成对苯二甲酰芳肼化合物操作简单,反应条件温和,反应时间较短,收率也比较高(可达80%以上),是制备该类化合物的好方法。我们已对目标化合物进行了氧化反应研究,取得了令人满意的结果。目标化合物的应用研究正在进行中。期望在现代科技中发挥其应有的用途。

## 参考文献

- [1] 范平,吕通健,李俊.己二酰二胍脂肪族双酰基衍生物的金属减活作用[J].应用化学,2000,17(3):328—330.
- [2] 孙仁德,陈萍.酰基苯胍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] 张荣,钱旭红.2,5-二取代-1,3,4-恶二唑和N,N'-二酰基胍化合物的合成与生物活性[J].应用化学,1996,13(5):5—9.
- [4] 王喜存,陈继畴,魏太保,张定军.相转移催化法合成N,N'-1,4-羰基苯氧乙酰基-N',N'-二芳氧基乙酰基二胍[J].西北师范大学学报自然科学版,1996,32(1):102—103.
- [5] 姜小莹,李晓波,李建平.己二酰-1',6'-双(4-卤苯胍)的合成及其氧化脱氢研究[J].化学试剂,2006,28(12):711—713.
- [6] 李晓波,姜小莹.以 $\text{NaBrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 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.
- [7] 姜小莹,李晓波,李建平.N,N'-二芳基己二酰二胍类化合物的合成及其结构表征[J].应用化学,2007,24(4):465—467.

## Synthesis and Characterization of Terephthaloyl Arylhydrazines

JIANG Xiao-Ying DONG Cai-Xia LI Xiao-Bo YAN Hui-Juan  
(Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang, Henan 453003, P. R. China)

**Abstract** Three kinds of terephthaloyl arylhydrazine compounds were synthesized from substituted phenylhydrazine and home made terephthaloyl chloride with ice bathing in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The products were confirmed by elemental analysis, IR and  $^1\text{H}$ NMR. In infrared spectrum, two N—H absorptions of products are approximately 3200—3400 $\text{cm}^{-1}$ . Two N—H chemical shifts of products in  $^1\text{H}$ NMR are about from 9.29 to 13.27. The results of elemental analysis consistent with theories value of them. The synthesized compounds have not been reported in prior works. The yields are about from 85% to 90%.

**Key words** Terephthaloyl Arylhydrazine, Substituted Phenylhydrazine, Terephthaloyl Chloride, Synthesis.

### 本刊可上网查阅

由于本刊在2001—2009年被《中国核心期刊(遴选)数据库》收录,全文上网,因此,读者、作者均可直接上网查阅。网址:

<http://www.periodicals.net.cn>

<http://www.wanfangdata.com.cn>

<http://gpsys.periodicals.net.cn>

<http://gpsys.chinajournal.net.cn>