

对硝基苯甲酰芳基偶氮化合物的合成及其结构表征

姜小莹 杨凤霞 朱炜炜

(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)

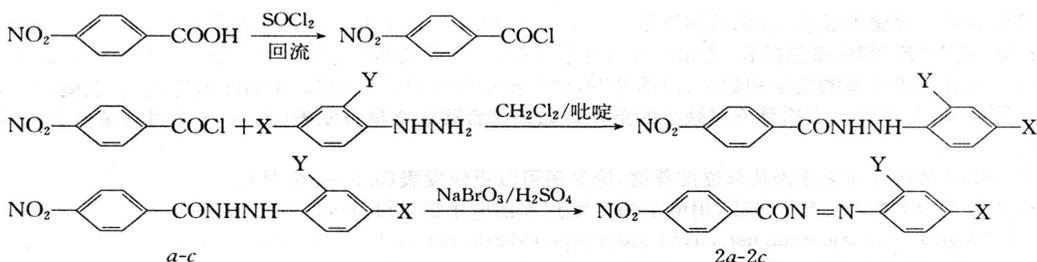
摘要 以取代苯肼、自制的对硝基苯甲酰氯为原料, 用冰浴法合成了 3 种对硝基苯甲酰芳肼化合物, 并用 $\text{NaBrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 氧化体系脱氢得 3 种对硝基苯甲酰芳基偶氮化合物, 产品的结构经元素分析、IR、 $^1\text{H NMR}$ 确证, 产率在 84%—93% 之间。

关键词 对硝基苯甲酰氯, 对硝基苯甲酰芳肼, $\text{NaBrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, 合成, 对硝基苯甲酰芳基偶氮化合物。

中图分类号: O 621. 3; O 657. 2 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2008)06-1088-04

1 前言

偶氮化合物是一类非常重要的有机化合物, 被广泛用作染料, 分析试剂, 非线性光学材料, 激光盘信息存储材料和现代彩色照相技术的油性染料^[1, 2]。传统的偶氮化合物的制备方法有重氮盐偶合, 胺的氧化, 取代肼氧化, 胺的氧化等^[3, 4]。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。本论文在前期合成酰肼及酰肼偶氮化合物的基础上^[5-7], 以取代苯肼、自制的对硝基苯甲酰氯为原料, 以二氯甲烷作溶剂, 用冰浴法合成了 3 种对硝基苯甲酰芳肼化合物; 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, 收率较高等优点。并用 $\text{NaBrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 氧化体系脱氢得 3 种对硝基苯甲酰芳基偶氮化合物, 产品的结构经元素分析、IR、 $^1\text{H NMR}$ 确证, 产率在 84%—93% 之间。合成及其氧化脱氢路线如下:



a : X=H, Y=H; b : X=NO₂, Y=H; c : X=NO₂, Y=NO₂;

$2a$: X=H, Y=H; $2b$: X=NO₂, Y=H; $2c$: X=NO₂, Y=NO₂;

2 实验部分

2.1 主要仪器和试剂

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

联系人, 电话: (0373) 3040987(宅); E-mail: jxykxf@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: 2008-04-15; 接受日期: 2008-04-28

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, 实验用水为蒸馏水。

2.2 实验步骤

2.2.1 对硝基苯甲酰氯的制备

取 0.02 mol 对硝基苯甲酸于 50 mL 圆底烧瓶中, 加入 30 mL 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), 5 h 后, 减压蒸出过量的氯化亚砷, 得淡黄色固体对硝基苯甲酰氯, 产率 92%。

2.2.2 对硝基苯甲酰芳肼的制备

取 3.33 mmol 取代苯肼于 100 mL 圆底烧瓶中, 加入 30 mL 二氯甲烷, 0.27 mL 吡啶(3.33 mmol), 在冰水浴中搅拌下使混合均匀。取 3.33 mmol 对硝基苯甲酰氯与 20 mL 二氯甲烷于恒压滴液漏斗中, 冰水浴搅拌下慢慢加到烧瓶中。得一混浊液, 颜色逐渐变浅, 约 2 h 滴加完后撤去冰水浴, 继续搅拌约 2 h, 抽滤得浅色固体, 干燥, 用无水乙醇进行重结晶得 3 种对硝基苯甲酰芳肼。

2.2.3 对硝基苯甲酰芳基偶氮化合物的合成

在 50 mL 烧瓶中, 加入 1.0 mmol 对硝基苯甲酰芳肼和 0.35 mmol NaBrO₃, 用适量的丙酮溶解(加入少量水有助于溶解 NaBrO₃), 加入几滴 2 mol/L H₂SO₄。室温下搅拌, 溶液由黄色变为红色或深红色, 反应约 30 min, 停止搅拌, 除去多余的丙酮, 加入约 10 mL 的水, 有黄色或红色絮状晶体析出。过滤, 水洗至中性。粗产物重结晶, 30 °C 下真空干燥, 得 3 种对硝基苯甲酰芳基偶氮化合物。

2.3 化合物 a-c 及 2a-2c 的物理数据与光谱数据

2.3.1 化合物 a-c 的颜色、晶型、收率和熔点

见表 1。

表 1 化合物 a-c 的颜色、晶型、收率和熔点

产品	颜色	晶形	收率(%)	m. p. (°C)
a	黄色	片晶	84	225—228
b	浅黄色	片晶	93	291—292
c	浅黄色	片晶	86	268—269

2.3.2 化合物 a-c 的 IR、¹H NMR 及元素分析



IR (KBr) $\delta_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3288, 3213, (N—H); 1639 (C=O); 1600, 1515 (Ar) cm^{-1} 。¹H NMR (DM SO-d₆), δ : 10.71 (1H, NH), 8.91 (1H, NH), 6.80—8.55 (9H, ArH)。元素分析, 实测值(计算值)/(%) : C 60.64(60.70), H 4.12(4.28), N 16.48(16.34)。



IR (KBr) $\delta_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3294, 3246 (N—H); 1641 (C=O); 1595, 1517 (Ar) cm^{-1} 。¹H NMR (DM SO-d₆), δ : 10.97 (1H, NH), 9.32 (1H, NH), 6.86—8.39 (8H, ArH)。元素分析, 实测值(计算值)/(%) : C 51.82(51.66), H 3.35(3.31), N 18.43(18.54)。



IR (KBr) $\delta_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3329, 3221 (N—H); 1654 (C=O); 1623, 1595, 1530 (Ar) cm^{-1} 。¹H NMR (DM SO-d₆), δ : 11.38 (1H, NH), 10.32 (1H, NH), 7.37—8.90 (7H, ArH)。元素分析, 实测值(计算值)/(%) : C 44.78(44.96), H 2.43(2.59), N 20.31(20.17)。

2.3.3 化合物 2a-2c 的颜色、晶形、收率和熔点

见表 2。

表 2 化合物 2a-2c 的颜色、晶形、收率和熔点

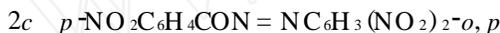
产品	颜色	晶形	收率(%)	m. p. ()
2a	褐色	片晶	90	132—134
2b	红色	片晶	86	176—178
2c	棕红色	片晶	88	185—187

2.3.4 化合物 2a-2c 的 IR、¹H NMR 及元素分析

IR (KBr) ν_{max} : 3089 (Ar-H); 1710 (C=O); 1604, 1499 (Ar); 1528, 1347 (NO₂); 1405 (N=N) cm^{-1} 。 ¹H NMR (CDCl₃) δ : 7.27—8.40 (9H, ArH) ppm。元素分析, 实测值(计算值)/(%) : C 61.32(61.18), H 3.57(3.53), N 16.67(16.47)。



IR (KBr) ν_{max} : 3105 (Ar-H); 1713 (C=O); 1605, 1509 (Ar); 1530, 1348 (NO₂); 1415 (N=N) cm^{-1} 。 ¹H NMR (CDCl₃) δ : 7.28—8.49 (8H, ArH) ppm。元素分析, 实测值(计算值)/(%) : C 52.23(52.00), H 2.82(2.67), N 18.45(18.67)。



IR (KBr) ν_{max} : 3104 (Ar-H); 1710 (C=O); 1606, 1504 (Ar); 1525, 1346 (NO₂); 1401 (N=N) cm^{-1} 。 ¹H NMR (CDCl₃) δ : 7.28—8.48 (7H, ArH) ppm。元素分析, 实测值(计算值)/(%) : C 45.43(45.22), H 2.22(2.03), N 20.11(20.29)。

3 结果与讨论

(1) IR 图谱中, 原料对硝基苯甲酰芳肼在 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; ¹H NMR 图谱中, 原料对硝基苯甲酰芳肼的两个 N—H 的化学位移在 8.91—11.38 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硝基苯甲酰芳基偶氮化合物。

(2) NaBiO₃/H₂SO₄ 是一种较好的氧化体系, 可以高效率的氧化对硝基苯甲酰芳肼化合物为对硝基苯甲酰芳基偶氮化合物, 具有反应条件温和(室温下进行), 反应时间短(0.5h 左右), 反应现象明显(颜色变化迅速)等优点。是合成该类化合物的好方法。

参考文献

- [1] 彭孝军, 杨锦宗. 油溶性偶氮染料的合成及其性能研究[J]. 高等学校化学学报, 1992, 13(6): 778—780
- [2] Khalil F, Mohessen H. New Polyamide Containing Azobenzene Units and Hydantoin Derivatives in Main Chain: Synthesis and Characterization[J]. *European Polymer Journal*, 2003, 39: 2307—2314
- [3] 姚海波, 王木立, 章于川. 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
- [4] 颜星中, 何宜, 杨佩青等. 新型偶氮苯的质谱特征与非线性光学性质[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1996, 35(4): 7—11
- [5] Li J P, Liu P, Wang Y L. An Efficient and Convenient Method for the Synthesis of Aryldiazenes using NaNO₂/NaHSO₄ · H₂O [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2003, 14(7): 677—680
- [6] 姜小莹, 李晓波, 李建平. N, N'-二芳基己二酰二胺类化合物的合成及其结构表征[J]. 应用化学, 2007, 24(4): 465—467
- [7] 姜小莹, 董彩霞, 李晓波, 闫慧娟. 对苯二甲酰芳肼化合物的合成及其结构表征[J]. 光谱实验室, 2008, 25(2): 152—154

Synthesis and Characterization of 4-Nitrobenzoic Acyl Azo Compounds

JANG Xiao-Ying YANG Feng-Xia ZHU Wei-Wei
(Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang, Henan 453003, P. R. China)

Abstract 4-nitro benzoyl acylhydrazines were synthesized in ice bath with substituted hydrazine and 4-nitrobenzoic chloride as raw materials at the same time, 4-nitrobenzoic acyl azo compounds were synthesized firstly with the oxidation system $\text{NaIO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$. The products were characterized by elementary analysis, IR and $^1\text{H NMR}$. The yields of products were about from 84% to 93%.

Key words 4-Nitrobenzoic Chloride, 4-Nitro Benzoyl Acylhydrazine, $\text{NaIO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, Synthesis, 4-Nitrobenzoic Acyl Azo Compounds

《卢嘉锡纪念馆》照片目录

- 1 卢嘉锡(1915—2001)。
- 2 1934年卢嘉锡毕业于厦门大学化学系。
- 3 1934年厦门大学算学会成立留影,二排右二为卢嘉锡,前排左三为张希陆(卢嘉锡的恩师)。
- 4 1939年卢嘉锡在英国伦敦大学人工放射性研究实验室完成他的博士论文。
- 5 1940年在美国加州理工学院与中国留学生一块合影,前排左起为钱学森、林木樵、卢嘉锡和袁家骝。
- 6 1945年底回国时的卢嘉锡。
- 7 1947年初卢嘉锡(前排右三)、杨士林(前排右二,浙江大学原校长)与浙江大学化学系部分师生在一起合影。
- 8 20世纪50年代初卢嘉锡(右二)任厦门大学副教授长时与王亚南校长(中)、章振乾教务长(右三)和张玉麟训导主任(左三)等合影。
- 9 1957年卢嘉锡与回国参加工作的林兰英(半导体专家)于厦门集美海堤前合影。
- 10 1957年卢嘉锡参加中国科学技术代表团访问前苏联时,与杨石先(左,南开大学校长)、吴学周(右,中国科学院长春应用化学研究所所长)合影。
- 11 1960年卢嘉锡被任命为中国科学院福建分院副院长。
- 12 1963年第一次全国物质结构学术报告会全体代表留影。前排右六为卢嘉锡,右九为唐敖庆,右八为唐有祺,右二为徐光宪。
- 13 1973年卢嘉锡与唐敖庆教授在厦门召开的全国第二次固氮学术会议上合影。
- 14 1977年底卢嘉锡率中国催化化学代表团访问日本。
- 15 1978年卢嘉锡率中国固氮代表团赴美国出席第三届国际固氮学术讨论会。
- 16 1978年12月卢嘉锡(前排右二)参加国家科委化学学科组成立大会。
- 17 1981年卢嘉锡率中国科学院福建物质结构研究所原子簇化学考察组赴联邦德国访问。
- 18 卢嘉锡与周培源教授(右)和华罗庚教授(后)亲切交谈。
- 19 卢嘉锡与邓颖超同志亲切握手。
- 20 1981年5月卢嘉锡在中国科学院第四次学部委员大会上当选为中国科学院院长。
- 21 1982年卢嘉锡率中国科学院代表团访问欧洲核子中心。
- 22 1982年卢嘉锡参观英国剑桥大学李约瑟研究所时,与李约瑟博士(右)及其助手鲁桂珍(右一)合影。
- 23 1983年卢嘉锡陪同邓小平同志会见诺贝尔奖得主杨振宁教授。
- 24 1983年卢嘉锡陪同邓小平同志会见诺贝尔奖得主李政道博士。
- 25 1984年卢嘉锡主持、有邓小平和万里等参加的北京正负电子对撞机工程奠基典礼。
- 26 1984年卢嘉锡陪同邓小平同志会见美籍物理学家吴健雄(左四)和袁家骝(右三)夫妇。
- 27 卢嘉锡与唐敖庆(右一)、吴征铠(右二)和徐光宪(左)等教授合影。
- 28 1985年卢嘉锡与霍夫曼教授(诺贝尔奖得主)相会在美国康奈尔大学。
- 29 1986年卢嘉锡率中国科学院代表团参加印度科学院成立50周年纪念活动,并与前后三任印度科学院院长合影。
- 30 1986年卢嘉锡与恩师、两次诺贝尔奖得主泡令在美国见面。
- 说明:本馆照片中有62张是取自中国科学院和中国科学院福建物质结构所编《卢嘉锡从事科研和教育六十年》一书,福州:福建科学技术出版社,1995年8月,以及中国科学院福建物质结构所和卢嘉锡科学教育基金会筹备组编《科学巨匠教育名家卢嘉锡逝世周年纪念文集》,2002年6月;1张取自于《人民日报》,2001年6月11日;以上照片的原说明,略有改动;还有两张为本馆收集,说明为本馆所写。顺序按年代先后排列(首末两张除外)。
- 31 1986年卢嘉锡率中国科学院代表团与民主德国科学院代表团会谈。
- 32 1987年卢嘉锡接受英国伦敦市立大学授予的名誉博士学位。
- 33 1988年卢嘉锡陪同李远哲(诺贝尔奖得主)教授访问中国科学院福建物质结构研究所。
- 34 1989年卢嘉锡访美时与美籍科学家任之恭在一起。
- 35 1989年卢嘉锡与陈国珍教授同登长城。
- 36 卢嘉锡指导博士后研究人员。
- 37 1989年为李约瑟九十大寿作词,并请赵朴初先生书写成条幅。
- 38 卢嘉锡与谢希德(左)、苏步青(右二)和严东生(右一)等教授在一起。
- 39 中国科学院福建物质结构研究所研制的“中国牌”非线性光学晶体。
- 40 1990年卢嘉锡为中国科学院福建物质结构研究所建所30周年题词。
- 41 1990年卢嘉锡与李先念主席等在全国政协七届三次主席会议上。
- 42 1990年卢嘉锡会见美国共和党少数民族委员会主席陈香梅女士。
- 43 1991年卢嘉锡与周培源同志在中国科学院技术协会第四次代表大会主席台上。
- 44 1991年卢嘉锡与蒋英(左一,钱学森夫人)、薄一波(左二)、钱学森(左三)和臧力(左一)等同志一块合影。
- 45 1992年卢嘉锡在西双版纳热带植物园植树。
- 46 1992年卢嘉锡会见台湾中央研究院原子与分子研究所所长林圣贤教授。
- 47 卢嘉锡访问延安,留影宝塔山下。
- 48 1992年卢嘉锡与台湾中央研究院前院长吴大猷促膝交谈。
- 49 1992年卢嘉锡为《光谱实验室》两次题写刊名。
- 50 1993年卢嘉锡参加福建长乐海峡奥林匹克城开工典礼时,与中华台北奥委会主席张丰绪先生亲切握手。
- 51 1993年卢嘉锡陪同江泽民总书记会见扫描隧道显微学93国际会议代表。
- 52 1994年卢嘉锡陪同李瑞环、荣毅仁会见陈嘉庚先生的亲属。
- 53 共商国是——卢嘉锡在中共中央与各民主党派座谈会上发言。
- 54 1995年卢嘉锡的七位(全部)子女为他庆祝八十大寿——“七星拱月”。
- 55 1995年卢嘉锡为《光谱实验室》创刊十周年题词。
- 56 1996年卢嘉锡与叶笃正教授合影。
- 57 1997年卢嘉锡与江泽民总书记亲切交谈。
- 58 1997年卢嘉锡与江泽民总书记在一起。
- 59 卢嘉锡观看中国科学院福建物质结构所自制的激光器。
- 60 1997年卢嘉锡参观孙中山纪念馆。
- 61 1999年卢嘉锡与中国科学院化学研究所前所长胡亚东合影。
- 62 1999年卢嘉锡与北京大学徐光宪教授合影。
- 63 2000年卢嘉锡与半个世纪的挚友、民盟福建省委员会名誉主委章振乾亲切交谈。
- 64 2001年2月中国科学院院长路甬祥到医院看望卢嘉锡。
- 65 卢嘉锡音容永驻。