

对氨基苯甲醛合成新方法研究

马鸿飞

(盐城工学院化学与食品工程系, 盐城, 224003)

摘 要 研究了由对硝基甲苯开始, 通过与 Na_2S_x 的氧化还原反应, 制得对氨基苯甲醛, 并探讨了影响反应的诸因素, 实验结果表明, 该合成路线具有收率高、产品质量好操作简便等优点, 具有良好的工业应用前景。

关键词 对氨基苯甲醛 对硝基甲苯 氧化还原反应

分类号 TQ21

前 言

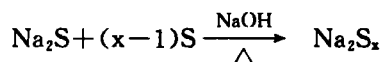
对氯苯甲醛作为重要的有机合成原料, 主要作为合成塑料、树脂、医药和染料工业的中间体, 在医药工业上可用于合成骨骼松驰芬那露苯氨酪酸等药物中间体。在染料工业上用作几种三苯甲烷型酸性染料的中间体, 如 C. I 酸性蓝 83、C. I 酸性蓝 100 等, 我国过去一直依靠进口, 其中主要原因就是中间体对氯苯甲醛的生产没有配套, 近几年来, 这些染料已经能国产化, 但是所用的中间体对氯苯甲醛还需进口, 价格已上涨到每吨八千元, 因此该中间体的开发也显得很有意义。

对氯苯甲醛的合成关键步骤是对氨基苯甲醛的合成。本研究的新合成路线中从对硝基甲苯开始通过与 Na_2S_x 的氧化还原反应, 直接制得对氨基苯甲醛。实验数据表明, 这一新合成路线收率高, 产品质量好, 操作简便, 国内外报道较少, 而且对硝基甲苯作为原料来源广, 纯度高, 超过 99%, 因而该合成路线具有良好的工业应用前景。

1 实验

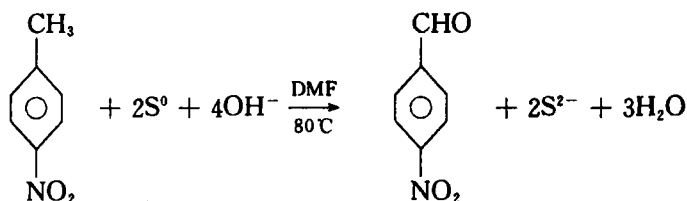
1.1 实验原理

1.1.1 Na_2S_x 溶液的制备

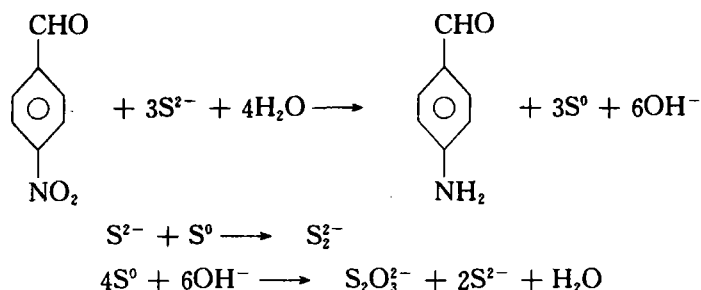


注: 根据 Hodgson 表示法 $x=3.24$

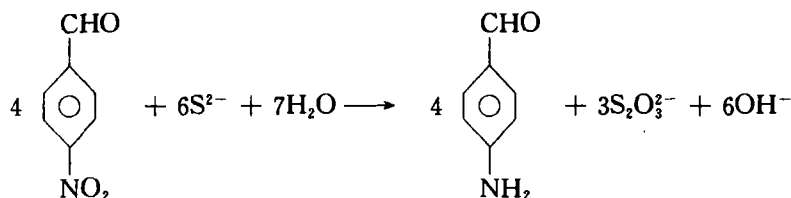
1.1.2 对氨基苯甲醛的制备



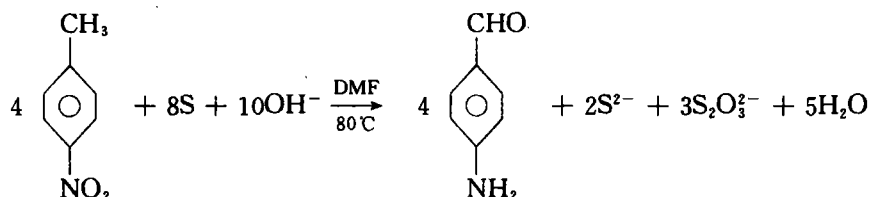
• 收稿日期: 1996-12-25



总式:



总反应式:



1.2 工艺过程

对硝基甲苯 $\xrightarrow[\text{工业乙醇}]{\text{DMF}}$ 氧化还原 $\rightarrow$ 水蒸汽蒸馏 $\rightarrow$ 萃取 $\rightarrow$ 简单蒸馏 $\rightarrow$ 干燥

1.3 实验部分

1.3.1 Na_2S_x 的制备

将 1.95g (0.025mol) 的 Na_2S 溶液及 6g (0.15mol) NaOH 溶解于 100mL 水中, 若有沉淀则过滤之, 将其溶液放入装有搅拌装置的 250mL 的三口瓶中, 搅拌加热至 65°C , 加 2.7g (0.084mol) 硫磺粉, 沸水煮沸 25 分钟, 得深红的 Na_2S_x 溶液, 根据 Hodgson 表示法, $x=3.24$ 。

1.3.2 对氨基苯甲醛的制备

在装有滴液漏斗以及回流冷凝管、搅拌装置的 250mL 的三口瓶中, 加对硝基甲苯 13.7g (0.1mol), 工业乙醇 50mL, DMF 18 滴 (0.81g), 搅拌加热, 使对硝基甲苯溶解, 温度升至 80°C , 滴加上述制备的 Na_2S_x 溶液, 在 1.5h 内滴完, 再在 80°C 保温反应 3.5h 后, 进行水蒸汽蒸馏, 除去对硝基甲苯和对硝基苯甲醛, 残液用无水乙醚提取四次, 回收乙醚。在低温下干燥得黄色对氨基苯甲醛 11g, 产率 90.91%, 纯度达 99%。

2 对氨基苯甲醛产率的影响因素

2.1 温度对产率的影响

在硝基甲苯和 Na_2S_x 摩尔比为 4:1 的恒定数值下, 80°C 是生成对氨基苯甲醛的最佳温度,

见表1。

表1 反应温度对产率的影响(反应时间为4h)

序号	温度/℃	DMF用量占PN的质量%	PN:Na ₂ S _x	PABD	产率/%
1	70	3.3	4:1	1.4	11.57
2	75	3.3	4:1	5.0	41.32
3	80	3.3	4:1	7.2	59.50
4	84	3.3	4:1	7.0	57.89
5	87	3.3	4:1	6.8	56.20

2.2 催化剂对产率的影响

在对硝基甲苯与Na₂S_x摩尔比为2.1:1.0,反应温度固定在80℃条件下,进行催化剂用量对产品产率的影响试验,发现DMF用量以占对硝基甲苯重量的6%(0.81g)为最佳。见表2。

表2 催化剂用量对产率的影响(反应时间为4h)

序号	DMF用量(滴)	占PN重量比/%	PN:Na ₂ S _x	PABD(g)	产率(%)
1	8	2.7	2.1:1.0	4.8	40.0
2	10	3.3	2.1:1.0	6.7	55.4
3	14	4.7	2.1:1.0	7.4	61.2
4	18	6.0	2.1:1.0	8.6	71.1
5	24	8.0	2.1:1.0	7.8	64.5

2.3 硫化深度对产率的影响

根据Hodgson表示法Na₂S_x的x=3.24,随着Na₂S_x用量的增加x值不断下降(在硫磺粉恒定下),在反应温度80℃恒定,催化剂用量占对硝基甲苯重量的6%,实验结果发现随Na₂S_x用量增加,硫化深度x值下降,对产率提高不利,见表3,其主要原因是硫化深度下降,x值逐渐趋向于2,即与S⁰+S²⁻方程式相近,这样还原性过强,使氧化硫浓度下降而影响产率。

表3 硫化深度对产率的影响(反应时间为4h)

序号	Na ₂ S用量(mL)	PN:Na ₂ S(摩尔比)	PABD(g)	产率(%)
1	1.6	4:1	9.0	74.4
2	3.0	2.1:1.0	8.6	71.1
3	5.0	1.3:1.0	8.3	68.6
4	6.0	1.0:1.0	7.2	59.5

2.4 反应物之间摩尔比对产率的影响

将反应温度固定在80℃,催化剂用量固定在对硝基甲苯重量的6%,将对硝基甲苯和Na₂S_x的摩尔比固定在2~5之间进行优选,结果发现对硝基甲苯与Na₂S_x摩尔比为4:1产率最佳,随着对硝基甲苯用量增加,反应物浓度升高,反应速度必然加快,产率也就

提高,达一定浓度时,反应物过量很多,虽然速度加快,但产率下降,见表4:

表4 反应物之间摩尔比对产率的影响

序号	PN:Na ₂ S _x	PN用量(g)	PABD(g)	产率(%)
1	2:1	6.9	4.0	66.1
2	3:1	10.3	6.2	68.2
3	4:1	13.7	9.0	74.4
4	5:1	17.2	10.0	65.8

2.5 反应时间对产率的影响

综合上述试验结果,把对硝基甲苯与Na₂S_x摩尔比固定在4:1,反应温度为80℃,催化剂

DMF 用量占对硝基甲苯重量的 6%，在不同的反应时间内对氨基苯甲醛产率如表 5 所示，随着反应时间的增加，反应趋向完

全，产率不断提高，但时间越过 5h 后，由于副产物增加，而使产率下降，实验表明最佳反应时间 5h，收率为 90.91%。

表 5 反应时间对产率的影响

反应时间(h)	4.0	4.5	5.0	5.5
产品产率(%)	74.4	83.4	90.9	74.3

2.6 产品鉴定

由本法合成的对氨基苯甲醛经由桑德尔迈尔反应合成对氯苯甲醛，经测产品对氯苯甲醛的熔程 45.5~48℃，同时对其作红外谱图分析，与标准谱图一致，分析结果如下：

在波数 3050cm^{-1} 处有芳环四个 C—H 较弱吸收；在波数 2730cm^{-1} 处，有醛 C—H 较弱吸收；在 2850cm^{-1} 、 1700cm^{-1} 处有 C=O 较强吸收；在波数 $1450\sim 1650\text{cm}^{-1}$ 处有中等强度的芳环吸收；在波数 $600\sim 800\text{cm}^{-1}$ 处有强的 C—Cl 吸收。

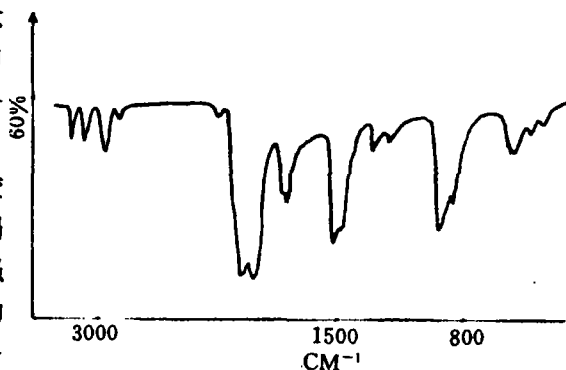


图 谱图

3 结论

综上所述，我们不难发现该法具有一定工业应用前景，尤其在医药工业上前景更为广阔，而国内外报道很少，很有研究价值。

参考文献

- 1 姚允斌等. 物理化学手册. 上海科学技术出版社
- 2 攀能延. 有机合成事典. 化学工业出版社
- 4 金世美. 有机分析教程. 高等教育出版社

(上接第 16 页)

2 结论

本文提出的算法，已用高级语言编成程序在微机上实现，能满足各种曲面零件的展开。

本算法能有效地克服以前算法的不足，即可计算任意复杂形状的零件展开，又能与曲面描述方法、力学分析及计算机绘图等有机地结合，有利于整个计算机辅助设计系统的建立。

本文给出的只是一种算法，实际上，确定板金零件的展开，制造工艺中，还要考虑成形中的压边需要及留出工艺余量等问题。

本算法具有很广泛的应用范围和很好的应用效果，便于开发机械 CAD 系统，在工程技术中具有较大的应用价值。

参考文献

- 1 马利庄, 王荣良著. 计算机辅助几何造型技术及应用. 科学出版社. 1996
- 2 谭建荣. 工程曲线曲面的计算机辅助设计. 河海大学出版社. 1993