

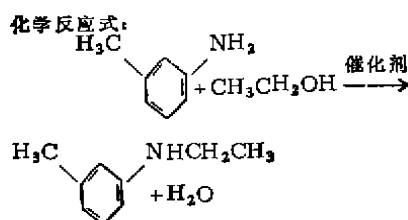
醇与芳胺的常压N-烷基化

章哲彦 郭利平 (宁波师范学院)

染料合成中芳胺类化合物是重要的中间体,在染料的合成中往往按不同要求在氮原子上接不同的烷基,通称芳胺N-烷基化。在芳香族伯胺上氮有二个氢原子可以被进行烷基化。实践中往往需要单烷基化物,因而选择合成路线是极重要的。

通常芳胺N-烷基化采用溴代烷作烷基化剂,或在硫酸催化下用醇作烷基化剂,它们反应的转化率低,选择性差,且前者原料昂贵,要损失作为反应媒介的溴素,后者反应需要加压,条件苛刻。这里报导以乙醇作烷基化剂N-乙基间甲苯胺的常压催化合成结果,有关这种方法尚未见有专门的报导。

实验部分



试剂: 间甲苯胺 (工业品); 乙醇 (试剂级);
NS-C02 催化剂 (自制)

仪器: 自装PID温度控制系统($\pm 1^\circ\text{C}$); 管式炉, $\phi 30 \times 300\text{mm}$ 硬质玻璃反应管, 103型气相层析仪, 苹果-II型微机。

步骤: 反应管中装入40毫升8~14目NS-C02催化剂,在反应管一端将乙醇与间甲苯胺摩尔比为3:1的混合液加入(通常每分钟0.5 ml)。升温到反应温度,反应管出口经空气与水冷却后收集产物。当运行稳定后取样,进行气相色谱分析,色谱柱采用2 m SE-30柱,用“色谱分析专家”程序*进行鉴定与计算。

结果与讨论

1. 反应产物: 以乙醇与间甲苯胺摩尔配比为3:1、空速为 0.75时^{-1} 、反应温度为 260°C

稳定条件下反应,收集的产物为浅黄色分层的液体,下层为水层(当乙醇与间甲苯胺配比提高时,产物为均相,由于过量的乙醇使水、油层成单一相)。油层的典型色谱如图1。峰1为未转化的间甲苯胺,峰2为N-乙基间甲苯胺,峰3为N,N-二乙基间甲苯胺,峰1以前的峰为乙醇和水的峰。由图可见,N-乙基间甲苯胺为主产物,副产物(峰3)量很少,尚余部分是未转化的原料间甲苯胺,表明反应选择性较好,转化率也颇高。

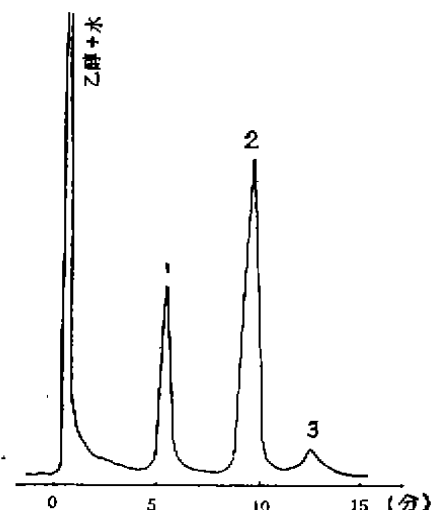


图1 反应产物色谱图

载气: H_2 ; 柱温: 150°C ; 检测器: TCD

1—间甲苯胺; 2—N-乙基间甲苯胺;

3—N,N-二乙基间甲苯胺。

2. 反应温度的影响: 芳胺的N-烷基化,用乙醇作烷基化试剂只有在适当温度下才能起反应。控制乙醇与间甲苯胺配比为3:1,空速为 0.75时^{-1} 情况下,不同温度考察结果如表

*该程序用BASIC语言自编。

不同反应温度的影响 表1

反应温度(°C)	210	230	250	270	290	310
间甲苯胺转化率(%)	34	53.2	77.0	87.5	92.3	91.3
N-乙基间甲苯胺选择性(%)	100	100	97.5	96.2	95.7	96.0
其它(%)	—	—	2.5	3.8	4.3	1.0

(反应条件: 醇/胺为3:1, 空速0.75时⁻¹)

1. 由表1可见, 反应在210°C就能发生, 但转化率较低; 当温度在250°C以上, 反应达到了有意义的转化, 选择性都高于95%。在试验的温度范围内转化率随温度升高而提高。

3. 乙醇与间甲苯胺配比的影响: 按反应式间甲苯胺与乙醇摩尔配比以1:1为最佳。实际它的配比对转化有明显影响。在相同反应温度、同样空速下对几种配比考察结果如表2, 可见转化率随它们的摩尔配比而变化。在摩尔配比为3:1时有最高的转化。在低于该比率下转化较低。推测为: 由于部分乙醇在反应条件下分解, 而使要求进行反应的醇量不足, 从而使间甲苯胺转化偏低。在高的醇/胺摩尔比率下转化较低, 推测由于间甲苯胺在催化剂上相对短的停留时间来不及反应, 被醇所带走而使转化率降低。

乙醇与间甲苯胺配比的影响 表2

乙醇/间甲苯胺(摩尔比)	1:1	2:1	3:1	4:1
间甲苯胺转化率(%)	37.6	59.2	79.1	65.3
N-乙基间甲苯胺选择性(%)	100	97.3	97.4	95.6
其它(%)	—	2.7	2.6	4.4

(反应条件: 温度260°C, 空速0.75时⁻¹)

4. 空速的影响: 空速反映反应物与催化剂的接触时间, 对连串反应接触时间过长, 导致副产物增加, 太短使之转化过低。本反应在相同的乙醇与间甲苯胺摩尔配比、相同反应温度下对不同空速, 也就是说在反应温度、乙醇量足够条件下, 反应物与催化剂接触时间考察结果如表3。由表3可见, 接触时间增长转化增加, 延长接触时间, 可以达到高的转化目的。在试验条件下选择性基本不随转化而变化, 或者说变化很少。由此表明, 该反应选择性好, 反应易于控制。

不同空速下反应的情况 表3

空速(时 ⁻¹)	0.38	0.75	1.13	1.51	1.88
转化率(%)	96.4	79.1	65.1	5.1	39.8
选择性(%)	96.9	97.4	97.0	97.1	100
其它(%)	4.0	2.6	3.0	2.9	—

(反应条件: 温度260°C, 醇/胺为3:1)

5. 不同醇和不同芳胺的N-烷基化反应: 上述都是间甲苯胺以乙醇作烷基化试剂的讨论, 能否推广到其它醇作N-烷基化剂? 回答是肯定的。在醇与间甲苯胺摩尔配比为3:1、空速0.75时⁻¹、反应温度250°C下, 对甲醇和丙醇考察表明都能起N-烷基化反应, 转化率分别达到60.8%和63.9%。

同样的醇对不同芳胺的N-烷基化反应究竟如何? 以乙醇与不同芳胺摩尔配比为3:1、空速为0.75时⁻¹、反应温度250°C下考察结果: 甲苯胺转化率44.3%, 苯胺转化率74.6%。

不同醇和不同胺的N-烷基化 表4

原 料	醇/胺	空速(时 ⁻¹)	反应温度(°C)	转化率(%)	产物分布(%)	
					N-乙基	N-丙基
间甲苯胺	甲醇	3:1	0.75	250	60.8	100*
间甲苯胺	丙醇	3:1	0.75	250	63.9	100
苯胺	乙醇	3:1	0.75	250	74.6	85.6 14.4
邻甲苯胺	乙醇	3:1	0.75	250	44.3	94.8 5.2

* 色谱峰重叠

结论

由上述结果可见:

1. 作为染料、医药及助剂重要中间体, N-乙基间甲苯胺合成找到了一个简便方法。
2. 乙醇与间甲苯胺摩尔比为3:1, 在常压、催化剂参与下反应温度250~300°C, 单程转化率和选择性分别达到90%和95%以上。
3. 本法可推广到其它醇和芳胺实现N-烷基化, 为染料、医药、农药、橡胶(促进稳定剂)工业中该类中间体的合成提供便捷方法。

参 考 文 献

日本特许 昭62-195335(1987)。

(收稿日期: 1991年5月)