

1,5-双(邻甲氧基苯胺基)蒽醌多相合成研究

何亮, 张淑芬*, 杨锦宗, 于立秋

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012)

摘要: 以 Ullman 反应为依据, 采用工业上广泛使用的低毒二甲苯做溶剂, 以铜粉做催化剂, 乙酸钾做缚酸剂, 通过 1,5-二氯蒽醌与邻甲氧基苯胺的多相反应合成了 1,5-双(邻甲氧基苯胺基)蒽醌, 并详细考查了溶剂用量、催化剂用量、物料配比及反应时间等对反应的影响. 发现在 $n(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2) : n(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}) : n(\text{CH}_3\text{COOK}) = 1 : 10 : 2.5$, $V(\text{C}_8\text{H}_{10}, \text{mL}) / m(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2, \text{g}) = 18$, $w(\text{Cu}) = 5.3\%$, 回流 10 h 的条件下, 1,5-二氯蒽醌的转化率为 97.8%, 产物 1,5-双(邻甲氧基苯胺基)蒽醌的产率为 80.6%, 溶剂回收率为 86%. 产物经 MS $^1\text{H NMR}$ IR 及 DSC 分析证明结构正确.

关键词: 1,5-二氯蒽醌; 1,5-双(邻甲氧基苯胺基)蒽醌; 多相反应; 高效液相色谱

中图分类号: TQ61 **文献标识码:** A

1,5-双(邻甲氧基苯胺基)蒽醌是一种用途广泛的有机化合物,既可以作为染料用于墨水^[1]和自动传动液体^[2],又可用氯磺酸氯磺化后与高分子共聚得到着色性能优良的聚合物^[3].此外,它还可以用于液晶^[4].

在氯代蒽醌分子中,1位氯原子在取代反应中有很高的反应活性,所以 1-氯蒽醌、1,5-二氯蒽醌、1,8-二氯蒽醌成为制备许多蒽醌化合物的易得原料^[5-7].通过单晶 X 射线分析发现 1 位的氯原子明显受到邻近羰基氧原子的排斥作用,这种排斥力增强了氯原子在反应中的离去能力^[8],易于生成单取代的邻甲氧基苯胺基蒽醌.但是由于 1 位的邻甲氧基苯胺基的供电子性降低了 5 位氯原子的反应活性,抑制了 1,5-双(邻甲氧基苯胺基)蒽醌的生成,从而增加了生成高含量 1,5-双(邻甲氧基苯胺基)蒽醌的难度.目前,1,5-双(邻甲氧基苯胺基)蒽醌的合成方法主要有两种:邻甲氧基苯胺兼做反应试剂和溶剂与 1,5-二氯蒽醌反应^[2];邻甲氧基苯胺与 1,5-二氯蒽醌在溶剂硝基苯中回流反应^[9].这两种方法的特点是反应条件要求高,需要长时间的高温,溶剂昂贵,并

且毒性大,不易回收.目前人们正在寻求能够在温和条件下获得高含量 1,5-双(邻甲氧基苯胺基)蒽醌,并使原料有高转化率的方法.

为了获得低原料成本、高收率、条件温和的 1,5-双(邻甲氧基苯胺基)蒽醌生产工艺,本文以高效液相色谱为监测手段,以铜粉为催化剂,用工业上广泛使用的低毒二甲苯代替高毒性的邻甲氧基苯胺或硝基苯做溶剂,通过邻甲氧基苯胺与 1,5-二氯蒽醌反应来合成 1,5-双(邻甲氧基苯胺基)蒽醌,同时解决溶剂回收问题.

1 实验部分

1.1 主要药品和仪器

邻甲氧基苯胺、二甲苯、铜粉、乙酸钾均为分析纯,1,5-二氯蒽醌、盐酸为工业品.

测试仪器为 HPLC(Agilent1100); MS(HP1100 MSD); $^1\text{H NMR}$ (Varian INOVA 400 M); IR(FT/IR-430); DSC(910S).

1.2 1,5-双(邻甲氧基苯胺基)蒽醌的合成

将 25 mL 二甲苯、5.75 mL 邻甲氧基苯胺、1.41 g 1,5-二氯蒽醌(98%)、0.075 g 铜粉和

收稿日期: 2005-11-23; 修回日期: 2007-01-19.

基金项目: 教育部跨世纪优秀人才培养基金资助项目(教技函[2002]48号); 辽宁省高等学校学科拔尖人才培养基金资助项目.

作者简介: 何亮(1979-),男,博士生;张淑芬*(1960-),女,教育部长江学者奖励计划特聘教授,博士生导师;杨锦宗(1932-),男,教授,博士生导师,中国工程院院士.

1. 225 g 乙酸钾依次加入 100 mL 三口烧瓶中, 回流反应 10 h; 完毕后减压蒸馏, 回收溶剂 21.5 mL. 然后转移到 200 mL 含有盐酸的水中, 搅拌并调节 pH 至弱酸性. 过滤, 干燥, 得到粗品 2.45 g (含量 74%), 计算产率为 80.6%.

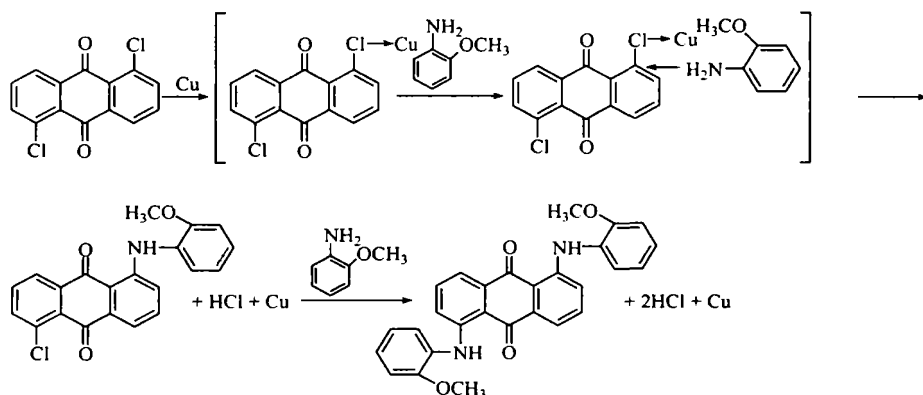
1.3 1, 5-二氯蒽醌转化率和 1, 5-双(邻甲氧基苯胺基)蒽醌产率的测定

采用 Agilent 1100 高效液相色谱仪利用外标

法分别测定了 1, 5-二氯蒽醌的转化率和 1, 5-双(邻甲氧基苯胺基)蒽醌的产率. 分析条件: Hypersil ODS2 柱, 4.6 mm × 250 mm; 洗脱剂为甲醇-水, 流速为 1 mL/min; 检测波长为 335 nm.

2 结果与讨论

1, 5-二氯蒽醌与邻甲氧基苯胺的反应类似 Ullman 反应^[10], 反应历程如下:



此反应具有离子特性, 在氯原子与催化剂铜之间形成一个部分配价键的铜络合物, 然后游离胺进攻与氯基相连的碳原子, 生成反应物. 该类反应常在质子性的醇类溶剂中进行, 也可以用过量的胺或极性的硝基苯做溶剂. 但是, 在质子性环境中常会发生脱卤副反应; 而采用过量的胺做溶剂时, 由于胺易于被氧化生成树脂状物, 容易使催化剂失活, 使反应产物呈蓝或黑色, 难于后处理. 另外, 采用硝基苯做溶剂虽然能够缓和反应, 但硝基苯有时也会和作为反应物的卤代物作用而引起一系列的副反应. 由此, 本文采用非质子非极性、惰性的二甲苯作为溶剂合成 1, 5-双(邻甲氧基苯胺基)蒽醌, 不仅效果好, 毒性低, 而且解决了溶剂回收的问题.

从上述反应历程可以看出, 催化剂的用量、物料配比、溶剂用量等因素对反应的影响很大. 本文详细考查了各因素对反应的影响.

2.1 溶剂用量对反应的影响

邻甲氧基苯胺易溶于二甲苯, 而 1, 5-二氯蒽醌在二甲苯中的溶解度较低, 未溶解的 1, 5-二氯蒽醌均匀地分散在二甲苯中. 同时二甲苯的用量直接决定着邻甲氧基苯胺的浓度, 必然对反应有影响. 为此在 $n(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2) : n(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}) : n(\text{CH}_3\text{COOK}) = 1 : 6 : 2.5$, $w(\text{Cu}) = 3.5\%$ (铜

粉对 1, 5-二氯蒽醌的质量分数), 回流 10 h 的条件下考查了二甲苯用量对产物产率 (Y) 的影响, 结果见图 1.

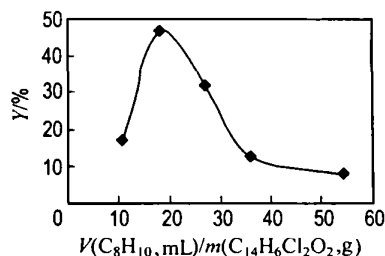


图 1 二甲苯用量对产物产率的影响

Fig. 1 Effect of xylene on the yield of the target compound

从图 1 中可以看出, 当二甲苯的体积 (mL) 与蒽醌的质量 (g) 之比逐渐增加时, 产物的产率先增加后减少的趋势, 当比值为 18 时, 产率处于较高点. 当比值由 18 逐渐增加至 54 时, 产物的产率也随着降低. 这是由于二甲苯用量的增加, 降低了邻甲氧基苯胺在反应体系中的浓度, 减少了邻甲氧基苯胺与其他反应组分的接触几率, 使得反应速度降低, 产率下降. 但是, 当比值由 18 降低时, 产物的产率反而下降, 这是由于溶剂用量过少, 影响了各反应组分的充分接触, 从而影响了反

应的进行. 故选择两者之比 18为最佳反应条件.

2.2 缚酸剂对反应的影响

缚酸剂的存在对于反应平衡向生成目标产物的方向移动具有重要的意义,从而影响到反应原料的转化率和目标产物的产率. 在 $n(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2):n(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}):n(\text{缚酸剂})=1:6:2.5$, $V(\text{C}_6\text{H}_6, \text{ mL})/m(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2, \text{ g})=18$, $w(\text{Cu})=3.5\%$, 回流 10 h 的条件下考查了缚酸剂对蒽醌转化率 (C) 的影响, 结果见表 1.

表 1 缚酸剂对蒽醌转化率的影响
Tab.1 Effect of the alkali on the conversion of anthraquinone

缚酸剂	C %
CH ₃ COOK	83.2
K ₂ CO ₃	65.2
Na ₂ CO ₃	36.2

从上表中可以看出,当乙酸钾做缚酸剂时,蒽醌的转化率最高,碳酸钾次之,碳酸钠最低. 这主要是由于钾盐在有机溶剂中的溶解度高于钠盐,而乙酸钾在有机溶剂中的溶解度又高于碳酸钾. 此外,当碳酸钾和碳酸钠做缚酸剂时,与反应中生成的酸反应生成当量的水,容易导致蒽醌在反应条件下发生水解副反应. 蒽醌的转化率低必然导致目标产物的产率也低,因此选用乙酸钾做缚酸剂.

2.3 催化剂用量的影响

从反应历程中看出,催化剂铜粉是反应中必不可少的,其用量必然影响到反应的进行. 在 $n(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2):n(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}):n(\text{CH}_3\text{COOK})=1:6:2.5$, $V(\text{C}_6\text{H}_6, \text{ mL})/m(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2, \text{ g})=18$, 回流 10 h 的条件下考查了铜粉用量对反应的影响, 结果见表 2

表 2 催化剂用量对蒽醌转化率和产物产率的影响
Tab.2 Effect of catalyst on the conversion of anthraquinone and the yield of the product

No.	w(Cu) %	Y %	C %
1	0	—	22.0
2	1.8	32.7	—
3	3.5	46.5	83.2
4	5.3	60.3	93.8
5	7.1	60.4	91.4

从表 2 中可以看出,无催化剂或催化剂用量较少时,反应速度慢,原料的转化率低,产率低;随

着催化剂用量的增加,反应速度加快,在反应时间内反应较完全,从而转化率高,产率高. 当催化剂用量增加到一定量时,不再明显影响反应的转化率和产率,故选择催化剂的用量为 5.3%.

2.4 反应物料配比对反应的影响

从反应动力学的角度考虑,反应物料配比对原料转化率有较大的影响,同时必将影响到产物产率,因此在 $n(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2):n(\text{CH}_3\text{COOK})=1:2.5$, $V(\text{C}_6\text{H}_6, \text{ mL})/m(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2, \text{ g})=18$, $w(\text{Cu})=5.3\%$, 回流 10 h 的条件下考查了反应物料配比对反应的影响, 结果见图 2.

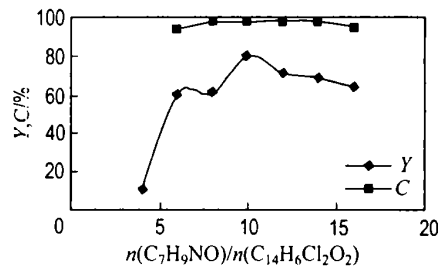


图 2 邻甲氧基苯胺与蒽醌的物质的量比对蒽醌转化率和产物产率的影响
Fig. 2 Effect of molar ration of the raw materials on the conversion of anthraquinone and the yield of the product

由图 2 可看出,当 $n(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO})/n(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2)$ 由 4:1 逐渐增加至 10:1 时,产物的产率增加较快,这是由于随着邻甲氧基苯胺物质的量的增加,其在反应体系中的浓度增加,反应速度加快,提高了产物的产率;而当两者的物质的量比由 10:1 继续增加至 16:1 时,产物的产率反而下降,这可能是由于当反应位点达到饱和后,随着胺用量的增加,胺被氧化生成的黑色树脂状物大量增加,这些树脂状物被催化剂和缚酸剂吸附后发生包裹,降低了催化剂和缚酸剂的作用,而从反应历程可以看出,这两种物质对于反应的顺利进行具有重要的作用. 由于反应中邻甲氧基苯胺是过量的,反应物物质的量比对 1,5-二氯蒽醌的转化率没有明显的影响,总是处于一个很高的水平.

2.5 反应时间对反应的影响

反应时间 (t_r) 对于反应平衡的建立具有重要的影响,这必然会影响到反应原料的转化和产物的产率,因此在 $n(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2):n(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}):n(\text{CH}_3\text{COOK})=1:10:2.5$, $w(\text{Cu})=5.3\%$,

$V(\text{C}_8\text{H}_{10}, \text{ mL})/m(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2, \text{ g}) = 18$, 回流温度的条件下考查了反应时间对反应的影响, 结果见表 3.

表 3 反应时间对蒽醌转化率和产物产率的影响
Tab. 3 Effect of reaction time on the conversion of anthraquinone and the yield of the product

No.	t_r/h	$Y/\%$	$C/\%$
1	8	18.3	87.0
2	10	80.6	97.8
3	12	76.0	99.0
4	14	69.1	98.3

从上表可以看出, 随着反应时间的增加, 产物的产率逐渐增加, 这是由于随时间增加, 反应逐渐接近平衡, 从而提高了产物的产率; 而反应时间由 10 h 增加至 12 h 或 14 h 后, 产物的产率反而下降, 这是由于产物在长时间的高温下, 发生了脱烷基化反应, 得到单取代的副产. 此外, 邻甲氧基苯胺受热容易分解放出有毒气体^[11], 也可能生成其他的副产. 而反应时间增加至 10 h 后就对 1, 5-二氯蒽醌的转化率没有明显影响.

2.6 反应产物分析

从以上的条件考查可以看出, 虽然在较多条件下原料 1, 5-二氯蒽醌的转化率较高, 但是目标产物 1, 5-双(邻甲氧基苯胺基)蒽醌的产率却不高, 显然是生成了许多副产物. 对产生的副产物进行研究, 对于有效抑制副产物生成、提高目标产物的产率和品质具有重要的作用. 在 $n(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2):n(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}):n(\text{CH}_3\text{COOK}) = 1:8:2.5$, $V(\text{C}_8\text{H}_{10}, \text{ mL}):m(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2, \text{ g}) = 18$, $w(\text{Cu}) = 5.3\%$, 回流 10 h 条件下采用 HPLC-MS 和 MS 对反应产物进行了分析, 结果见表 4.

表 4 反应产物分析
Tab. 4 Analysis of the reaction compounds

检测方法	产物	保留时间 /min	$A/\%$	MS(m/z) ($[M+H]^+$)	取代基	
					1-位	5-位
HPLC-MS	目标产物	29.18	85.8	451.0	$o\text{-N H}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{OCH}_3$	$o\text{-N H}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{OCH}_3$
HPLC-MS	副产 1	20.65	9.0	330.1	$o\text{-N H}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{OCH}_3$	— H
MS	副产 2	—	—	364.1	— Cl	$o\text{-N H}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{OCH}_3$

从上表可以看出, 除了检测到目标产物外, 还检测到了两个主要副产物. 显然, 副产 1 的生成是由于产物在高温条件下发生了脱烷基化, 这在 2.4 中已得到证实. 副产 2 是由于 1, 5-二氯蒽醌发生不完全取代所生成的单取代产物.

3 结构分析

本实验对得到的目标产物进行了 MS、 $^1\text{H NMR}$ 、IR 以及 DSC 分析. 在 MS(APCI Positive)(图 3)中, $[M+H]^+ = 451.0$ 是目标产物 1, 5-双(邻甲氧基苯胺基)蒽醌的准分子离子峰.

目标产物的 $^1\text{H NMR}$ (400M, $\text{DMSO}-d_6$) 数据为 $\text{W}11.22(\text{s}, 2\text{H}, -\text{NH}-)$, $\text{W}7.01\sim 7.67(\text{m}, 14\text{H}, \text{Ar}-\text{H})$, $\text{W}3.88(\text{s}, 6\text{H}, -\text{CH}_3)$. 受分子内氢键的影响, 亚胺基质子出现在很低场.

目标产物的主要 IR 数据: 3430 cm^{-1} 为 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动峰, 3023 cm^{-1} 为芳环 H 的伸缩振动峰, 2954 cm^{-1} 为 CH_3 的不对称伸缩振动

峰, 1617 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 1259 cm^{-1} 为 $\text{C}(\text{芳环})-\text{N}$ 的伸缩振动峰, 1166 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰, 750 cm^{-1} 为苯环邻位取代的特征峰.

DSC 测定目标产物的熔点为 $206.3\sim 209.6^\circ\text{C}$.

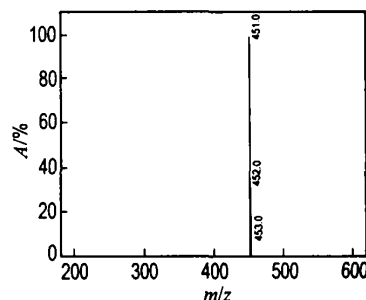


图 3 目标产物的 MS
Fig. 3 The MS of the target compound

4 结 语

本文以非质子非极性、低毒的二甲苯替代高

毒性的硝基苯或邻甲氧基苯胺做溶剂,采用 Ullman 方法合成了 1,5-双(邻甲氧基苯胺基)蒽醌,并分析了产物结构.通过对合成条件的详细考查,确定了合成 1,5-双(邻甲氧基苯胺基)蒽醌的合适工艺,该工艺原料成本低廉,条件温和.

参考文献:

- [1] PAVAMONOV A L N, BELKINA S D, YAKOBIV A, *et al.* Dyes for ink paste [J]. *Izv Vyssh Uchebn Zaved, Khim Khim Tekhnol*, 1995, **38**(4-5): 107-110
- [2] SMITH M J, DESAI B. Colored transmission fluid US, 5558808 [P]. 1996-09-24
- [3] WEAVER M A, PRUETT W P, SHACKELFORD K H, *et al.* Thermoplastic compositions containing anthraquinone polysulfonamide colorants US, 6121351 [P]. 2000-09-19
- [4] PELLATT M G, ROE I H C. Photostable anthraquinone pleochroic dyes [J]. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1980, **59**(3-4): 299-316
- [5] RAO B V, CHOUDHARY V, VARMA I K. Synthesis and properties of some anthraquinone dyes [J]. *J Soc Dyes Colour*, 1990, **106**(12): 388-394
- [6] FANG J P, LU T, KIM H. Alkynes and poly (ethylene glycol) derivatives as nucleophiles and catalysis in substitution reactions of 1-chloroanthraquinone [J]. *J Org Chem*, 1991, **56**(25): 7059-7065
- [7] RUEDIGER E H, KALDAS M L, GANDHI S S. Reactions of 1,5-dichloroanthraquinone with nucleophiles [J]. *J Org Chem*, 1980, **45**(10): 1974-1978
- [8] MENG Q, LIU Z, HUANG D, *et al.* Crystal structure of 1-chloroanthraquinone [J]. *J Chem Cryst*, 1999, **29**(11): 1197-1199
- [9] COOK A H, WADDINGTON W. Experiments in the coeroxene and coeramidine series [J]. *J Chem Soc*, 1945(1): 402-405
- [10] 穆振义. 乌尔曼反应在染料合成中的应用 [J]. *染料工业*, 1984(3): 1-7
- [11] 段长强, 孟庆芳, 张泰, 等. 现代化学试剂手册: 第一分册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1986

Research on multiphase synthesis of 1,5-di(o-anisidino) anthraquinone

HE Liang, ZHANG Shu fen*, YANG Jin-zong, YU Li-qiu

(State Key Lab. of Fine Chem., Dalian Univ. of Technol., Dalian 116012, China)

Abstract Based on the Ullman reaction mechanism, the synthesis of 1,5-di(o-anisidino) anthraquinone was achieved by the multiphase reaction of 1,5-dichloroanthraquinone in xylene and o-anisidine in the presence of Cu and potassium acetate. The effects of various factors on the reaction, such as the xylene dosage, catalyst dosage, molar ratio of raw materials, reaction time were determined. The conversion of 1,5-dichloroanthraquinone is 97.8% and the yield of 1,5-di(o-anisidino) anthraquinone is 80.6%, while the molar ratio of 1,5-dichloroanthraquinone to o-anisidine and potassium acetate is 1:10:2.5, $V(C_8H_{10}, mL) / m(C_{14}H_6Cl_2O_2, g) = 18$, the catalyst dosage based on 1,5-dichloroanthraquinone is 5.3%, and the mixture is refluxed for 10 h. Under these conditions, the recovery of the solvent is 86%. The target compound was identified by MS, 1H NMR, IR and DSC.

Key words 1,5-dichloroanthraquinone; 1,5-di(o-anisidino) anthraquinone; multiphase reaction; HPLC