

表面活性剂在对氨基苯甲醛合成中的应用

王建新 (无锡轻工大学化学工程系, 无锡, 214036)

孙小梅 (无锡中策制药有限公司, 无锡, 214000)

王林祥 (无锡轻工大学中央研究所, 无锡, 214036)

摘要 考察了表面活性剂的种类和用量、酒精用量、反应条件等因素对对氨基苯甲醛 (PAB) 产率的影响。在多硫化钠和对硝基甲苯的反应中用入非离子型表面活性剂, 可使对氨基苯甲醛的产率达到 92% 以上。

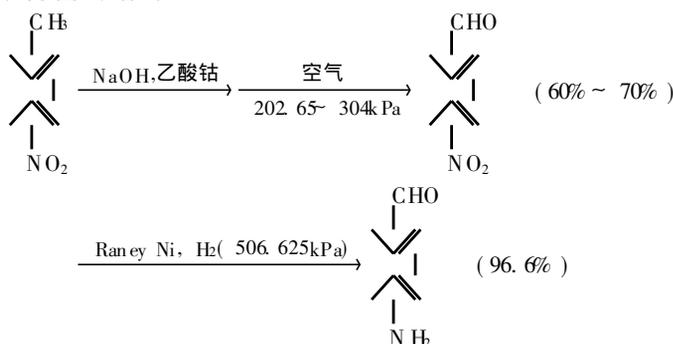
关键词 表面活性剂; 乳化; 对氨基苯甲醛

中图分类号 TQ245.36

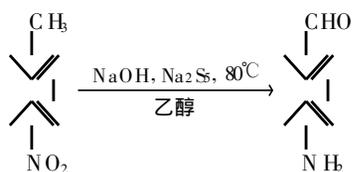
0 前 言

对氨基苯甲醛 (Para-Amino Benzenealdehyde, 简称 PAB), 是一个多功能团的中间体, 其氨基可以通过重氮化反应置换成氰基、羟基等特殊化学品, 其醛基则能进行 Perkin 反应、Knoevenagel 反应等以延伸碳链。PAB 在药品、染料、香料等合成中有着重要的地位。

PAB 现行合成路线



但在活性多硫化钠的碱性体系内, 利用硝基的弱氧化性, 同样可将对硝基甲苯中的甲基选择性地氧化为醛基, 自身还原为氨基, 这是近来研究较多的歧化法制取 PAB 的新路线。



歧化反应法操作步骤少,反应条件温和,原料便宜,后处理简单,收率较高,确是较理想的路线。但是,由于对硝基甲苯(简称 PNT)不溶于水,在乙醇中的溶解度也不大(38mg/ml 95%乙醇, 25°C),因此为使反应能在均相中以较快的速度顺利进行,必须以大量的乙醇作溶剂,一般报道的配比 PNT:乙醇=1:10(W/W),乙醇在回收过程中的损耗阻碍了此工艺的实际应用。既要减少乙醇用量,又要确保反应体系的均相,是该路线的研究重点。有报道用入偶极非质子溶剂 N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷等来取代部分乙醇^[3],也有报道可采用表面活性剂作相转移催化剂^[4]。作者就一些表面活性剂在 PAB合成中的应用作了探讨。

1 表面活性剂的选择

选择较常见的表面活性剂作为试剂,阳离子型表面活性剂有四丁基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵和氯化十六烷基吡啶,这些也是常用的相转移催化剂;非离子表面活性剂有十二烷基硫酸钠;非离子型表面活性剂有 TX-10,司本 60,吐温 80等,分别用入 1%,按反应步骤得出结果,见表 1。

表 1 各种表面活性剂乳化及 PAB产率一览表

表面活性剂名称	HLB值	PNT在水-乙醇-表剂体系中乳化情况	产率(%)
1 十二烷基硫酸钠		立即析出 PNT结晶	59.5
2 四丁基溴化铵		开始为混浊的乳状液,25min后溶液透明并析出 PNT结晶	86.1
3 十六烷基三甲基溴化铵		开始为混浊的乳状液,15min后即析出 PNT结晶	84.9
4 十六烷基氯化吡啶		乳状液可稳定维持 2h,之后有部分 PNT结晶析出	81.5
5 司本 60	4.7	乳状液可保持 2d,无明显结晶析出	90.6
6 司本 80	4.3	乳状液可保持一周,无 PNT结晶析出	92.2
7 吐温 20	16.7	透明乳状液,8h后 PNT析出	83.0
8 吐温 80	15.0	透明乳状液,1d后有 PNT析出	89.5
9 壬基酚聚氧乙烯醚(TX-10)	15.0	浑浊乳状液,无明显 PNT析出	78.1

从表 1可见:

1) 除阴离子型表面活性剂稍差外,另外两类表面活性剂都能将 PAB的得率提高到相应的程度。吐温系列、司本系列的表面活性剂并无相转移催化能力,但结果反而优于这些阳离子型表面活性剂,说明在此反应体系中以乳化增溶为特征。非离子型表面活性剂的乳化作用强,相应的得率较高。

2) HLB是衡量一非离子型表面活性剂亲水亲油平衡的数值。在此水-乙醇反应体系中,HLB值越小则对反应越有利,当 HLB在 4~6之间时,无论是采用单个表面活性剂或复合表面活性剂,都出现很高的产率。

3) 增加表面活性剂的用量并不能相应地提高得率,用量 0.8%~1.2%为最佳,见图 1。表面活性剂用量过多增加了后处理水蒸汽蒸馏时的难度,泡沫过多,造成溢料而使得率下降。

2 乙醇用量的选择

用等量的同一种表面活性剂(司本-80),以不同体积的工业级酒精(92%乙醇)作溶剂,结果见图 2.

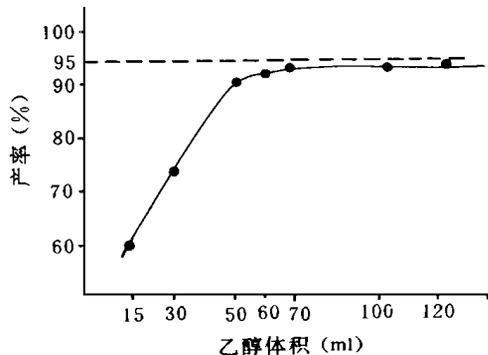
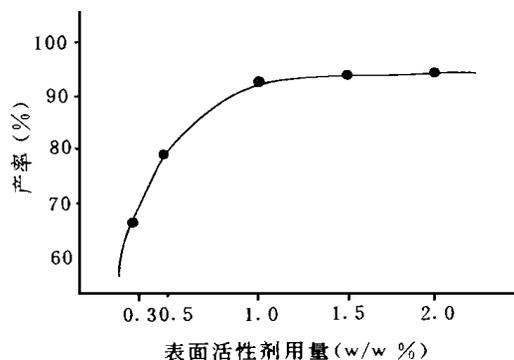


图 1 表面活性剂用量与 PAB产率的关系

图 2 乙醇用量与 PAB产率的关系

乙醇体积大于 50ml,产率增长曲线趋平坦。乙醇体积 50~60ml为最佳选择。

3 反应条件的选择

3.1 各种多硫化物在乙醇-乳状液体系内对 PAB产率的影响

多硫化物中硫原子的数目对反应影响极大,水溶性的多硫化钠可以为 Na_2S_2 到 Na_2S_{10} 等多种,它们对甲基的氧化性有很大的差别,见表 2.

表 2 多硫化钠在乙醇-乳状液体系中对 PAB产率的影响

实验号	多硫化钠分子式	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g)	硫粉 (g)	NaOH (g)	产率 (%)
1	Na_2S_2	6.0	0.8	5.6	29
2	Na_2S_4	6.0	2.4	5.6	70
3	Na_2S_5	6.0	3.2	5.6	91
4	Na_2S_6	6.0	4.0	5.6	55

由上表可知: $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: S 的质量比以 6g (0.025mol) : 2.4g (0.075mol) 及 6g (0.025mol) : 3.2g (0.1mol) 为好。

另外,多硫化钠是一个不稳定的溶液,受热受压和在氧气存在时均要分解,因此必须当场制备并立即使用。

3.2 Na_2S 水溶液的滴加方式

结果(表 3)表明,多硫化钠水溶液在瞬间一起加入则产率较低,而 2h 滴加则较好。时间过长又降低,这可能是多硫化钠分解所致。

3.3 反应时间的影响

反应时间长,对硝基甲苯的转化率提高,但在反应 3h 后,产率的提高甚小,几乎可以不予考虑。故 3h 的反应时间较为合适,见表 4.

表 3 滴加多硫化钠的时间对 PAB产率的影响

滴加多硫化钠的时间 (h)	0	2	4
产率 (%)	89.0	92.6	91.0

表 4 歧化反应时间对于对硝基甲苯转化率的影响

歧化反应时间 (h)	2	3	4
产率 (%)	86.1	92.6	92.8

4 实验部分

4.1 原料

对硝基甲苯(化学纯) 上海试剂一厂产品; 升华硫(化学纯) 上海化学试剂采购站;
 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 淮阴县化工厂产品

4.2 实验步骤

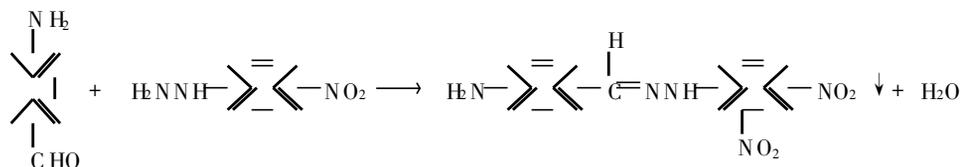
在容量 150ml 的平底烧瓶中加入 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.025mol) 6g, 氢氧化钠 (0.14mol) 5.6g, 升华硫 (0.1mol) 3.2g 和 60ml 去离子水, 在磁力搅拌器上搅拌至黄色的硫全部溶解, 此时为一暗红色的透明的 Na_2S 溶液^[5]。

在装有回流冷凝管、搅拌器和滴液漏斗的 250ml 容量的三颈瓶内, 加入对硝基甲苯 (0.073mol) 10g, 工业酒精 (92% 乙醇) 60ml 和占 1% 的表面活性剂, 搅拌, 在水浴中加热至微沸 (81℃) 并使其成为均一乳状液, 将上面制得的新鲜 Na_2S 水溶液在 1.5~2.0h 内滴入, 保持搅拌 1~1.5h, 取出反应液, 在另一套装置内回收乙醇, 可得 80% 的乙醇 50ml 左右, 然后进行水蒸汽蒸馏, 蒸出未反应的对硝基甲苯、副产物对氨基甲苯及剩余乙醇。待馏出液的 $\text{pH} \approx 7$ 时, 停止水蒸汽蒸馏。冷却后用乙酸乙酯萃取三次, 萃取液用无水硫酸镁干燥后, 蒸去乙酸乙酯, 得熔点为 69~72℃ 的金黄色产物对氨基苯甲醛, 其熔点和红外图谱与标准一致。

称重 W_1 , 以 $Z = \frac{W_1}{10 \times (121.14/137.14)} \times 100\%$ 公式计算产率, 式中 对氨基苯甲醛分子量 = 121.14, 对硝基甲苯分子量 = 137.14

4.3 对氨基苯甲醛的分析

采用 2,4-二硝基苯肼分析法



2,4-二硝基苯肼试剂的配制方法:

取 3g 2,4-二硝基苯肼溶于 15ml 浓硫酸中, 把所得溶液缓缓搅入 70ml 95% 乙醇和 20ml 水的混合液中, 过滤。

精确称量对氨基苯甲醛 a g 溶于适量的甲醇或其他能与水互溶的合适有机溶剂中, 在磁力搅拌器上搅拌溶解, 缓慢加入上述配制的 2,4-二硝基苯肼试剂若干 ml, 生成沉淀后抽滤, 得 b g。

经分析得对氨基苯甲醛的纯度为 99%。

对氨基苯甲醛的纯度计算公式为:

$$\frac{b}{a \times (301.15/121.14)} \times 100\% = 0.402 \frac{b}{a} \times 100\%$$

式中:苯胺分子量 = 301.15

对氨基苯甲醛的收率计算分式为:

$$\frac{W_2}{10 \times (121.14/137.14)} \frac{b}{a \times (301.15/121.14)} = 0.0455 \times \frac{W_2 b}{a} \times 100\%$$

式中: a 对氨基苯甲醛的称重; b 苯胺的称重; W_2 10g PNT反应所得对氨基苯甲醛的称重

参 考 文 献

- 1 日本公开特许公报, 87, 238, 250
- 2 中国药科大学学报, 1992, 23(4), 221~ 223
- 3 日本化学会志, 1980, (5), 729~ 732
- 4 医药工业, 1988, 19(4), 174~ 175
- 5 日本化学会志(英), 1979, 52(8), 2399~ 2401
- 6 陈耀祖. 有机分析. 349~ 350

Surfactants Application in *p*-aminobenzaldehyde Synthesis

Wang Jianxin (Dept. of Chem. Eng. Wuxi University of Light Industry, Wuxi, 214036)

Sun Xiaomei (Wuxi C. S. I. Pharmaceutical Co. Ltd, Wuxi 214000)

Wang Linxiang (Central Research and Design Institute, Wuxi University of Light Industry, Wuxi, 214036)

Abstract *p*-nitrotoluene can be converted to *p*-aminobenzaldehyde which is found to reach 92% if the non-ionic surfactants are used in the reaction of *p*-nitrotoluene with sodium polysulfide. The influence of reaction conditions such as the surfactant's variety, amount and so on was also discussed in this paper.

Key-words surfactant; emulsify; *p*-aminobenzaldehyde