

N-十二烷基苯胺的合成

周传慧^{1,2}, 韩继龙^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008
2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要:以苯胺和 1-溴十二烷为原料, 经苯胺的 N 位一取代长碳链烷基化, 合成了 N-十二烷基苯胺, 确定了最佳的合成工艺条件: 苯胺与 1-溴十二烷摩尔比为 2.5:1, 60℃下反应 4 h 用 GC/MS QP2010, FT-IR 表征, 产率达到 70.5%。
关键词:苯胺; 烷基化; 1-溴十二烷; N-十二烷基苯胺; N-烷基化反应
中图分类号: O625 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(2009)03-0056-04

一级苯胺经烷基化转变为二级苯胺的反应是非常重要的有机合成反应。常用胺的 N 烷基化试剂较多, 但有各自的局限性。醇类是弱烷基化剂, Coffey^[1] 在反应中需加入盐酸苯胺, 200℃下反应制得了长碳链的 N-十二烷基苯胺。氮原子上引入多碳烷基时, 产率低。用甲醇和乙醇 N-烷基化, 要想获得高的产率需采用强酸催化法^[2-3], 如 N,N-二甲基苯胺合成、临氢烷化法^[4-5]、固体酸催化法^[6]、气-固相接触催化烷化法^[7-11], 造成设备投资大, 生产成本高等。酯类如硫酸二烷基酯、芳磺酸烷基酯和磷酸三烷基酯等强酸的烷基酯都是活泼的 N-烷基化试剂。这类烷基化试剂的沸点很高, N-烷化可以在常压和低温下进行, 主要用于制备价格贵、产量小的 N-烷基化产物^[12], 烯烃^[13], 如丙烯腈、丙烯酸等^[3]。而醛或酮的 N-烷基化^[14], 易造成苯胺的 C-烷基化。以上方法在苯胺的短碳链 N-烷基化反应中应用较多, 在苯胺的长碳链 N-烷基化报道较少^[15-16], 其中的合成反应需加入催化剂 Cu 或 CuBr, 反应中还需使用 DMF 作为溶剂, 但研究者主要考察了催化剂的活性, 并未对合成工艺条件进行优化。卤烷作为一种 N-烷基化试剂, 其反应活性较醇为强, 尤其在引入长碳链的烷基和进行较难烷

化的胺类烷基化反应时, 具有较大的优势。本实验采用长碳链卤烷、1-溴十二烷作烷基化试剂, 进行 N 的烷基化反应。
N-十二烷基苯胺作为一种 N 位上直碳链取代的苯胺不仅具有亲水性 (分子中含有一个亲水基), 而且具有疏水性 (含一个长碳链亲油基)。因此, 可作为表面活性剂, 用于浮选氯化钠。N-十二烷基苯胺的合成国内尚未见报道, 因此, 依靠国内的原料和技术开展此方面的研究, 对实现 N-十二烷基苯胺产品的国产化, 反浮选法精制低钠光卤石有着重要的意义。本文用 1-溴十二烷作 N-烷基化试剂直接和苯胺加热反应, 未加任何溶剂和催化剂, 反应时间短、温度低, 控制反应条件合成了苯胺的长碳链 N-烷基化产物—N-十二烷基苯胺, 并且研究了多种反应因素对目的产物产率的影响, 优化了反应条件, 找到了合成 N-十二烷基苯胺最佳工艺条件。

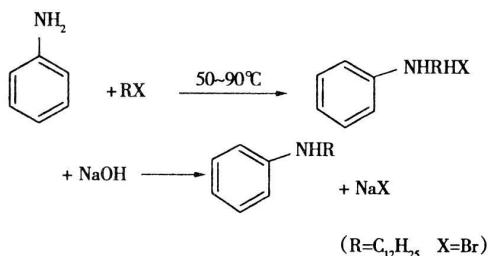
1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

苯胺, 分析纯, 天津市化学试剂研究所;

1-溴十二烷, 化学纯, 国药集团试剂有限公司; NaOH 分析纯, 天津市红岩化学试剂厂; GC-MS QP 2010(日本岛津公司); FT-IR(NEXUS, 美国热电公司)

1.2 反应式



1.3 实验方法

在三口烧瓶中加入一定量摩尔配比的 1-溴十二烷和苯胺, 保持在一定温度下回流一段时间, 至有大量白色固体出现, 停止加热, 冷却至室温后滴加一定体积的 30% 的 NaOH 溶液, 至白色固体消失, 静置分层, 用水洗有机层, 再用无水 CaCl₂ 干燥, 过滤, 取剩余有机物进行减压蒸馏, 收集 26.6648 Pa/140 °C 时的馏分, 即得产品。

1.4 产品的分析

用 GC-MS QP 2010 气质联用分析仪分析, 采用气相色谱面积归一法。GC 气化室温度 230 °C; 弹性毛细管柱, DB-5MS 程序升温 40 ~ 250 °C (13 min); 载气, 高纯氦气 (99.999%), 流量, 柱前压, 80 kPa; 柱流量 1.44 mL/min; MS 离子源 EI 离子源温度 200 °C; 四级杆温度 200 °C; 离子源电离能 70 eV; 接口温度 250 °C; 谱库, NIST 用溴化钾压片做 FT-IR 分析。

2 结果与讨论

2.1 反应物的配比对 N-十二烷基苯胺产率的影响

苯胺与 1-溴十二烷的反应是 N-烷基化反应, 烷基化反应生成的大多是仲胺和叔胺的混合物, 为制备仲胺, 则必须使用过量的伯胺, 以抑制叔胺的生成。为此, 对实验条件进行了优

化。选择 NaOH 的浓度为 30%, 一定温度下反应一段时间, 改变苯胺与 1-溴十二烷的配比 (摩尔比), 观察其对 N-十二烷基苯胺产率的影响, 结果见图 1。

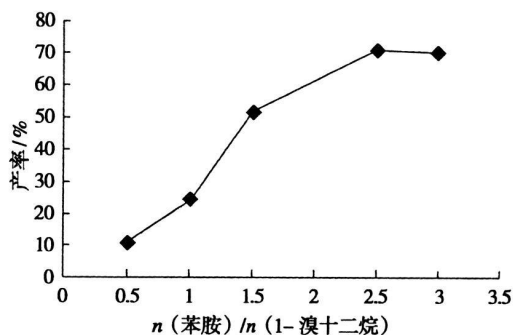


图 1 苯胺与 1-溴十二烷的摩尔比对 N-十二烷基苯胺产率的影响

Fig 1 Effect of molar ratio of aniline to 1-bromododecane on the yield of N-dodecylaniline

从图 1 可以看出, 随着苯胺与 1-溴十二烷摩尔比的增加, N-十二烷基苯胺的产率增加, 当苯胺与 1-溴十二烷的摩尔比为 2.5:1 时, 可得最高产率 (69.8%), 但当反应物的配比达到 3:1 时, N-十二烷基苯胺的产率 (69.2%) 变化不大。考虑到纯化产品要除掉苯胺, 给分离带来困难, 且增加成本, 故综合考虑苯胺和 1-溴十二烷摩尔比为 2.5:1。

2.2 反应温度对 N-十二烷基苯胺产率的影响

取 0.025 mol 苯胺和 0.01 mol 1-溴十二烷, 反应一段时间, 用 30% 的 NaOH 溶液中和, 在其它反应条件不变的情况下考察反应温度对 N-十二烷基苯胺产率的影响, 结果见图 2。

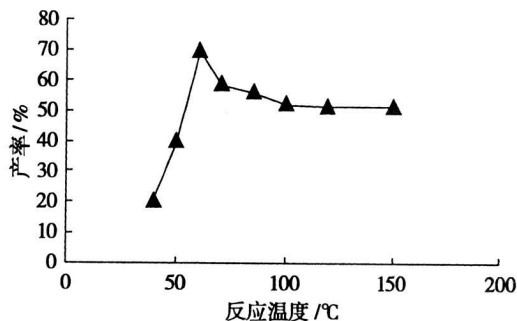


图 2 反应温度对 N-十二烷基苯胺产率的影响

Fig 2 Effect of reaction temperature on the yield of N-dodecylaniline

由图 2 可以看出, 随着温度的升高, 产率先增大后减小。温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, N-十二烷基苯胺的产率高 (69.6%)。温度低时产率低, 是由于反应所获得的能量未达到反应所需的活化能, 导致反应物分子有效碰撞数量减小, 反应速率减小, 一定时间内产物的产率低; 温度较高时产率降低, 是由于温度高时副产物 N-十二烷基苯胺的产率增加, 因此, 最佳反应温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.3 反应时间对 N-十二烷基苯胺产率的影响

本实验反应分 3 个阶段, 苯胺和 1-溴十二烷反应成仲胺, 生成的溴化氢和苯胺、仲胺反应成盐, 最后滴加 NaOH 溶液中和得到产物。这里所指的反应时间是反应成盐的阶段。取 0.025 mol 苯胺和 0.01 mol 1-溴十二烷, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应, 用 30% 的 NaOH 溶液中和, 在其它条件不变的情况下考察反应时间对 N-十二烷基苯胺产率的影响, 结果见图 3。

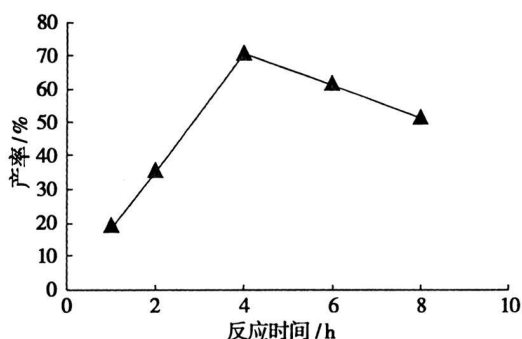


图 3 反应时间对 N-十二烷基苯胺产率的影响

Fig 3 Effect of reaction time on the yield of N-dodecylaniline

由图 3 可以看出, 随着反应时间的增加, 产品的产率先增大后减小。反应时间为 4 h 时, N-十二烷基苯胺的产率 (70.5%) 最高。经 GC-MS 检测知, 反应过程中副产物 N-十二烷基苯胺逐渐增加, 影响了反应的产率, 故最佳反应时间为 4 h 。

综合以上实验得到最佳 N-十二烷基苯胺的合成条件, 即在三口烧瓶中加入 0.01 mol 的 1-溴十二烷和 0.025 mol 的苯胺, 保持在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下回流 4 h 有大量白色固体出现, 停止加热; 冷却至室温后, 滴加 5 mL 30% 的 NaOH 溶液, 静

置分层, 水洗有机层, 再用无水 CaCl_2 干燥有机层, 过滤, 取剩余有机物进行减压蒸馏, 收集 $26.664\text{--}48\text{ }^{\circ}\text{C}$ 汞柱下 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的馏分, 即得产品, 做 GC-MS/FT-IR 分析。GC-MS 分析结果为 M^+ , 261, 与标准谱库中的 N-十二烷基苯胺符合, 其 FT-IR 谱图如图 4。

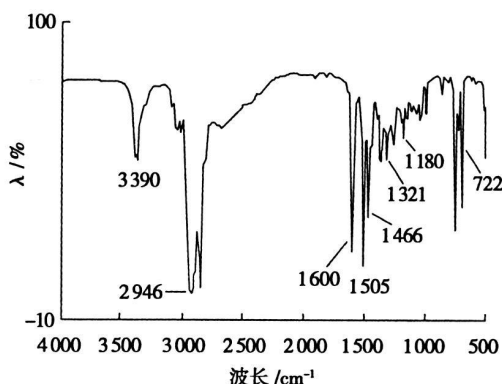


图 4 N-十二烷基苯胺红外光谱图

Fig 4 Infrared spectra of N-dodecylaniline

红外分析。 R_2NH , 3390 cm^{-1} ; CH_2 , 2946 cm^{-1} ; $(\text{CH}_2)_n$, 722 cm^{-1} ; 苯环, 1600 cm^{-1} , 1505 cm^{-1} , 1466 cm^{-1} ; 有烷基取代时, ArNH-R 结构中 C-N 吸收峰, 1321 cm^{-1} , 1180 cm^{-1} 。

3 结 论

1) 本文以苯胺和 1-溴十二烷为原料, 合成了长碳链的 N-烷基化苯胺, 即 N-十二烷基苯胺;

2) 最佳合成工艺条件: 苯胺和 1-溴十二烷的摩尔比为 $2.5:1$, 反应温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时间为 4 h 以 30% 的 NaOH 溶液处理反应后物料, 得到 N-十二烷基苯胺的产率为 70.5% 。

参考文献:

- [1] Coffey S. Manufacture of aniline derivatives. USP, 2118493 [P]. 1935.
- [2] 徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 415—419.
- [3] 姚蒙正, 程侣柏, 王家儒. 精细化工产品合成原理 [M]. 第 2 版. 北京: 中国石化出版社, 2000. 333—344.
- [4] 周小建, 吴祖望. 芳胺 N-单烷基化定向控制工艺进展

- [] . 化工进展, 1996(1): 5—9
- [5] 吴祖望, 周小建, 林莉. 硝基物还原—烷基化制 N-单烷基芳; 中国, 1127748[] . 1996—07—31
- [6] NaraYanan S, Deshpande K. Aniline alkylation over solid acid catalysts[]. APPLIED Catalysis A: General, 2000, 199(1): 1—31
- [7] 章哲彦. 高转化高选择合成 N-甲基苯胺和 N-乙基苯胺[]. 精细石油化工, 1995(4): 56—59.
- [8] 章哲彦. 乙醇和间甲苯胺气相常压合成 N-乙基间甲苯胺工业模试[]. 染料工业, 1994, 31(1): 20—21, 24.
- [9] 李国龙, 莫剑涛, 黄良, 等. 常压气固催化间甲苯胺 N-乙基化研究[]. 精细化工中间体, 2002, 32(2): 15—16.
- [10] 杨林涛, 许鸿生, 黄刚, 等. 常压气固多相催化下苯胺 N-烷基化研究[]. 湘潭大学自然科学学报, 1999, 21(1): 86—88, 92.
- [11] 唐靖, 陈骏如, 李瑞祥, 等. 常压气相 N-烷基化反应研究[]. 化学研究与应用. 1996, 8(3): 402—407.
- [12] 张铸勇. 精细有机合成单元反应[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2001: 293—294.
- [13] Amore K M, Leadbeater N E, Miller T A, et al. Fast, easy, solvent free, microwave promoted Michael addition of anilines to α , β -unsaturated alkenes: synthesis of N-aryl functionalized β -amino esters and acids[]. Tetrahedron Letters, 2006, 47(48): 8583—8586.
- [14] 陈芬儿主编. 有机药物合成法[M]. 第 1 卷. 北京: 中国医药科技出版社, 1999.
- [15] Rao H H, Fu H, Jiang Y Y, et al. Copper catalyzed arylation of anilines using diphenyl pyromidine-2-phosphonate as the new ligand[]. J Org Chem., 2005, 70(20): 8107—8109.
- [16] Jiang D S, Fu H, Jiang Y Y, et al. CuBr/rac-BINOL-catalyzed N-arylations of Aromatic Amines at room temperature[]. J Org Chem., 2007, 72(2): 672—674.

Synthesis of N-dodecylaniline

ZHOU Chuan-hui^{1,2}, HAN Jie-ping²

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China)

Abstract N-dodecylaniline was prepared by long carbon chain alkylation of N-aniline with the starting materials aniline and 1-bromododecane. The optimum conditions for synthesis were as follows: molar ratio of aniline and 1-bromododecane was 2.5 : 1; and reaction time was 4 h at 60 °C. It was characterized by GC-MS QP2010 and FT-IR. Its yield reached 70.5%.

Key words Aniline; Alkylation; 1-bromododecane; N-dodecylaniline; Alkylation of N-aniline