

超声波辐照下 N,N,N',N'- 四甲基二氨基二苯 甲烷的合成研究

方小牛 黄俭根 刘丽君 李化茂

(吉安师范专科学校 吉安 343009)

1999 年 2 月 11 日收到

摘要 本文报道了 N,N,N',N'- 四甲基二氨基二苯甲烷的催化合成反应研究, 讨论了超声空化场对氨基苯磺酸和阴离子表面活性剂等条件对该反应的催化作用。

关键词 MBDA, 合成, 超声空化场, 阴离子表面活性剂

Ultrasound irradiation for the synthesis of bis(4-dimethylaminophenyl)methane

Fang Xiaoni Huang Jiagen Liu Lijun Li Huamao

(Ji'an Normal college, Ji'an 343009)

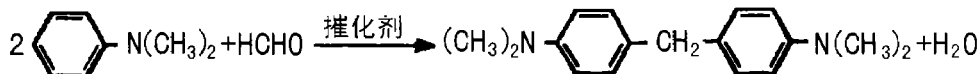
Abstract Use of ultrasound irradiation with anionic surfactants and sulfanilate increases the reaction rate and lowers the temperature requirement (room temperature) and reaction time (3h) for the synthesis reaction of bis(4-dimethylaminophenyl)methane(MBDA).

Key words MBDA, Synthesis, Ultrasonic cavitation, Anionic surfactant

1 引言

近年来, 由于超声波在有机合成中应用的不断发展, 逐渐形成了一个新的研究热点——有机声化学, 被国际化学学术界认为是当前最有希望的化学研究领域之一^[1-3]。有机声化学的

研究范围涉及氧化、还原、成环、开环、加成、金属有机及烷基化反应等, 但应用于缩合反应的报道很少。MBDA(N,N,N',N'- 四甲基二氨基二苯甲烷) 是合成重要精细化工产品米蚰酮的前体化合物, 也用于配位化学和制备高纯金属有机化合物工艺中, 其合成反应为^[4,5]:



文献[4]在加热条件下, 用无机酸和有机碱作复合催化剂, 取得了较好的收率。文献[5]改用对氨基苯磺酸作为酸碱双功能催化剂, 也得

到了高收率, 但所需反应温度较高(120℃), 反应时间较长(8h), 在此条件下原料和产物均易被氧化, 反应中需避光和通氮气保护, 且所

得产物有一定的颜色(一般为黄色),必须进行重结晶才能得到较纯的产品。我们用超声波辐照、配合对氨基苯磺酸和阴离子表面活性剂等催化条件,对该反应进行了研究,结果如下。

2 实验部分

2.1 仪器

WH-1 超声空化仪(自己改装), X-4 型显微熔点测定仪, GBC CINTRA 10/20 型紫外/可见分光光度计, IR-435 红外光谱仪。

2.2 药品

N,N'-二甲基苯胺(AR,用前重新蒸馏),无水乙醇(AR),对氨基苯磺酸(AR),36%甲醛水溶液(AR),十二烷基硫酸钠(AR),十二烷基苯磺酸钠(AR)。

2.3 实验步骤

在反应容器中加入新蒸 N,N'-二甲基苯胺 20ml,36% 的甲醛水溶液 11ml,0.4g 对氨基苯磺酸和 0.1g 十二烷基硫酸钠或十二烷基苯磺酸钠,然后将反应瓶置于超声频率为 1.45MHz、电功率为 25W 的超声空化场内,在常温下用超声波辐照反应 3 小时,拆除超声辐照。静置,待其慢慢结晶完全后,抽滤得白色结晶,再用蒸馏水洗涤三次,无水乙醇洗涤三次,真空干燥,便得白色片状结晶,产率一般为 90% 左右,最高可达 95%。熔点 89.5-90.0℃。(文献[4]值:85.5℃;文献[5]值:88.5℃;商品样值为 86.5-88.0℃)。产物结构经紫外光谱和红外光谱确证无误。

3 结果与讨论

3.1 单一超声辐照对该反应基本无催化效果

实验结果表明,如果不用对氨基苯磺酸等其它催化剂,只用超声波对该反应进行辐照,难以诱发反应,经过数小时的空化处理,仍无法分离到反应产物。说明单一超声辐照对该反应基本无催化效果,即该反应必须有酸、碱催化剂的催化才能进行。

3.2 超声辐照和对氨基苯磺酸对该反应有协同催化作用,能使反应在很温和的条件下进行

实验结果表明,当有对氨基苯磺酸和超声条件同时存在时,对反应有很好的催化作用,能使反应在很温和的条件下进行。常温常压条件下反应 3 小时,产率一般为 75-80% 左右。说明对氨基苯磺酸和超声空化场对该反应具有协同催化作用。同时该法还具有副反应少、产品后处理简单等特点。

3.3 超声波作用下,阴离子表面活性剂对该反应有促进作用

近年来,阴离子表面活性剂在有机合成中的应用受到重视^[6]。我们在反应体系中,加入少量的十二烷基硫酸钠或十二烷基苯磺酸钠,结果发现,两者对反应都有良好的促进作用,提高了反应产率。当有对氨基苯磺酸、十二烷基硫酸钠和超声空化场三者共存时,反应 3 小时,产率可达 90% 左右,最高可达 95%。我们认为,这是超声促进乳化及阴离子表面活性剂的微乳催化作用协同作用的结果。反应混合物中,对氨基苯磺酸为固体, N,N'-二甲基苯胺为不溶于水的有机液体,而甲醛水溶液为不溶于 N,N'-二甲基苯胺的水相,反应体系为三相体系。当有适当表面活性剂存在时,超声空化作用使其成为微乳体系,增强了反应物分子间的相互碰撞机会,从而加速了反应的进行。

3.4 高、低频超声波对反应均有催化作用

实验中我们考察了高频超声波(1.45MHz,外浴式)和低频超声波(28KHz,探入式)两种超声源对反应的影响。结果表明,两者都能有效地诱发反应,而且用探入式超声波辐照时,催化效果更好,能使反应在 1.5 小时内完成。这或许是因为探入式超声源直接浸入反应液中,声能衰减小和低频超声波空化场比高频超声波空化场更为强烈的缘故。

3.5 反应容器对空化效果有重要影响

在实验过程中,我们用多种反应容器进行了对比实验,发现不同的反应容器对空化效果

(下转第 21 页)

影响在其中传播导波。

据本文的有关分析和计算结果,可对文献[1]中的声传感器进行优化设计。在晶体取向确定的情况下,可选择出最佳 kd 值和导波模式(如本文的图4),使IDT激发导波的机电耦合系数最大,这可大大提高声传感器工作时的信噪比,据最佳 kd 值和导波模式,求得导波的相速度 V (如本文的图3),当液体层厚度 d 确定后,据 $\omega d=(kd)V$ (此式右端为已知)得到IDT的工作角频率 ω ,IDT的空间周期由 $\lambda=2\pi V/\omega$ 给出,这样就将声波导的结构参数、IDT的工作频率和空间周期全部确定。同样,当液体归一化厚度确定后,可选择出机电耦合系数最大的晶体取向和导波模式(如本文的图6),按前述类似步骤,同样可求得声波导的结构参数、换能器的工作频率和空间周期等。

本文在考虑压电晶体的各向异性和压电性

后,对压电晶体-液体-各向同性固体声波导中叉指换能器激发的导波进行了研究。数值结果定量地对导波的有关性质进行了描述,同时所得结果对有关液体声传感器的设计,在理论上也具有指导作用。

参 考 文 献

- 1 Lec R, Vetelino J F, Clarke P, et al. *Journal of wave-material interaction*. 1989, 4(1-3): 31-42.
- 2 Wang W C, Staecker P, Li R C M. *Appl. Phys. Lett.* 1970, 16: 291-294.
- 3 Lardat C, Menot J P, Tournois P. *IEEE Trans. Son. Ultrason.* 1975, 22: 16-27.
- 4 Milsom R F, Relly N H C, Redwood M. *IEEE Trans. SU.* 1977, 24(3): 147-166.
- 5 邓明晰. 应用声学, 1997, 16(1): 21-27.
- 6 Auld B A. *Acoustic fields and waves in solids*. Vol. 2, Wiley, New York, 1973.

~~~~~  
(上接第 27 页)

有重要影响。如果用刚性的硬质玻璃烧瓶作反应器,反应产率较低(3小时,50%左右)。而用具有柔韧性的惰性塑料瓶作反应器时,空化效果明显比用刚性玻璃烧瓶要好得多,相同反应时间后,反应产率明显提高(3小时,90%左右)。

综上所述,在对氨基苯磺酸、十二烷基苯磺酸钠(或十二烷基硫酸钠)和超声空化场三者共存时, $N,N'$ -二甲基苯胺与甲醛水溶液缩合反应能在常温常压条件下顺利地进行,且具有反应条件温和、产率高、后处理简单(依次用蒸馏水和无水乙醇洗涤即可)及产品纯度高等

特点,是一种合成 $N,N,N',N'$ -四甲基二氨基二苯甲烷的好方法。

## 参 考 文 献

- 1 Mason T T. *Ultrasound in synthetic organic chemistry*, *Chemical Society Reviews*, 1997, 26: 443-451.
- 2 冯若,李化茂. 声化学及其应用. 安徽科学技术出版社, 1992.1.
- 3 黄昆,嵇学林. 刘华. 化学通报, 1993, (5): 7.
- 4 洗美明,马卫民,倪家宝. 精细石油化工, 1992, (1): 33.
- 5 阎圣刚,赵育明,周科衍. 现代化工, 1994, (3): 34.
- 6 方小牛. 阴离子表面活性剂在有机合成中的催化作用, 化学研究, 1999 (已定稿).