

硝基甲苯的二聚反应

王贵林, 杨鹏辉

(西北大学 化学系, 陕西 西安 710069)

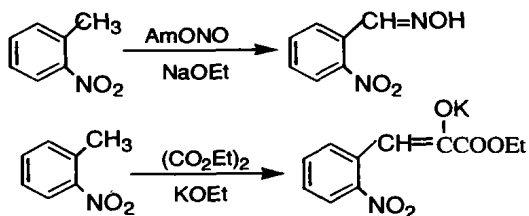
摘要:为了开发硝基甲苯的新反应,研究了邻硝基甲苯或对硝基甲苯在叔丁醇钾与亚硝酸戊酯存在下发生的作用,结果获得二聚产物1,2-二(硝基苯基)乙烷。用熔点测定、元素分析、红外和核磁共振谱鉴定了二聚产物的结构,并讨论了二聚反应机理。

关键词:硝基甲苯;1,2-二(硝基苯基)乙烷;二聚反应

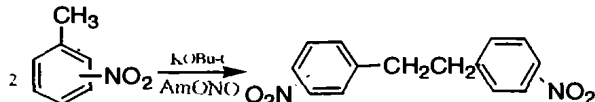
中图分类号:O621.25⁺² **文献标识码:**A **文章编号:**1000-274 X (2003)01-0053-02

硝基甲苯是一类重要的化工原料,根据反应条件的不同可将硝基甲苯转化成一系列重要的芳族衍生物。因此,改进有关硝基甲苯反应的老工艺或开发新的合成方法仍是研究的重要课题。

文献[1,2]报道过邻硝基甲苯在乙醇钠或乙醇钾的作用下,可与亚硝酸戊酯或草酸二乙酯发生缩合反应,生成邻硝基苯甲醛肟或邻硝基苯丙酮酸酯。



笔者对邻硝基甲苯在烷氧基金属碱与亚硝酸戊酯存在下的反应进行了研究,发现邻或对硝基甲苯在叔丁醇钾与亚硝酸戊酯存在下可发生二聚反应,生成1,2-二(硝基苯基)乙烷。这是一个未见文献报道的反应



可以预期,其他邻或对硝基烷基苯也可以发生类似反应,产生各种1,2-二芳基乙烷衍生物。

1 实验

1.1 仪器及试剂

EQUINOX-55型红外光谱仪(KBr压片);

Bruker Am-300核磁共振仪(TMS内标,CDCl₃溶剂);PE-2400元素分析仪;X-4显微熔点测定仪(温度计未校正)。

邻,对硝基甲苯(C.P);亚硝酸戊酯(自制);其他试剂均为A.R.

1.2 实验步骤

在装有搅拌器、冷凝管和温度计的三颈烧瓶中,加入甲苯40 mL,叔丁醇8 mL(0.085 mol)及切成小片的金属钾1.6 g(0.04 mol),搅拌下加热到60℃,待金属钾完全溶解后停止加热,冷却到室温。换冰盐浴使混合物温度降至-10℃,滴加硝基甲苯2.3 g(0.017 mol)和亚硝酸戊酯2.3 g(0.02 mol)溶于10 mL甲苯的混合物。加完后于-10℃搅拌10 min,去掉冰盐浴,使反应混合物自然升温到室温,于室温下搅拌0.5 h。将反应混合物倾入饱和氯化铵溶液中,分出有机层、水层用乙醚萃取3次。合并有机层与萃取液,饱和食盐水洗涤,无水硫酸镁干燥,蒸去溶剂后即有固体析出。粗产品以无水乙醇重结晶两次,可得纯1,2-二(硝基苯基)乙烷。

1,2-二(4-硝基苯基)乙烷,产率58.8%,熔点182℃(Lit. 180.5^[3]);1,2-二(2-硝基苯基)乙烷,产率43.5%,熔点118~119℃(Lit. 121^[4])。

2 结果和讨论

2.1 测试结果

1,2-二(2-硝基苯基)乙烷,元素分析(%):

收稿日期:2001-01-03

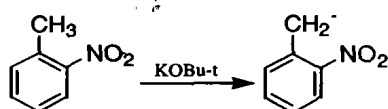
作者简介:王贵林(1941-)男,河北南和人,西北大学副教授,从事有机合成教学与研究。

$C_{14}H_{12}N_2O_4$, C 61.79, H 4.37, N 10.33; (Cal. d, C 61.76, H 4.44, N 10.29); IR(cm^{-1}), 1512($-C_6H_4-$), 1345($-NO_2$); 1H NMR, 3.24 (s, 4H, $-CH_2CH_2-$), 7.45, 7.90(m, 8H, 苯环氢)。

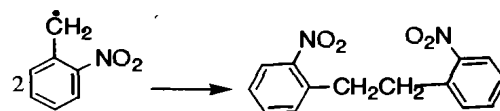
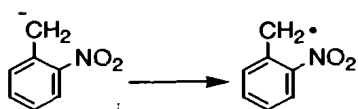
1,2-二(4-硝基苯基)乙烷,元素分析(%): $C_{14}H_{12}N_2O_4$; C 61.89, H 4.43, N 10.04; (Cal. d, C 61.76, H 4.44, N 10.29); IR(cm^{-1}), 1512($-C_6H_4-$), 1340($-NO_2$); 1H NMR, 3.08 (s, 4H, $-CH_2CH_2-$), 7.25, 8.10(m, 8H, 苯环氢)

2.2 讨论

本文的最初意图是制备邻硝基苯甲醛肟。用戊醇钠作缩合试剂,在戊醇中加热邻硝基甲苯与亚硝酸戊酯后对混合物加以处理,原料回收,没有发现预期产物生成。当以干燥甲苯为溶剂,加入叔丁醇与金属钾制得叔丁醇钾后,在 $-10^\circ C$ 将邻硝基甲苯与亚硝酸戊酯的甲苯溶液缓缓滴入自然升温到环境温度,薄层色谱检测确定有产物生成。经分离纯化鉴定为1,2-二(2-硝基苯基)乙烷。在类似条件下,由对硝基甲苯获得1,2-二(4-硝基苯基)乙烷。为何得到此种意料之外的产物?由邻和对硝基甲苯的结构看其甲基氢显微弱的酸性可以推测,在强碱性条件下,例如邻硝基甲苯容易因叔丁醇钾作用转变成硝基苄基负离子



后者在反应条件下可能转变为游离基并发生二聚作用给出产物。



至于硝基苄基负离子如何转变为硝基苄基游离基还不肯定,很可能与亚硝酸酯有关。文献[5]中曾报道对硝基甲苯在30%的氢氧化钾醇溶液中通以氧气给出1,2-二(4-硝基苯基)乙烷。亚硝酸酯的作用可能与氧气的作用相似,其机理细节有待进一步研究。

文献[3]通过硝化1,2-二苯乙烷得到1,2-二(4-硝基苯基)乙烷,但此法不可避免产生其他各种异构体,难于分离等缺点。文献[5]报道的方法涉及氧气参与反应,操作不便。相比之下,作者发现的方法具有原料易得,操作简便,产品纯度高等诸多优点。

本文方法可用于制备1,2-二(硝基苯基)乙烷,也可能适于制备其他结构相似的有机物。

参考文献:

- [1] 日本化学会. 实验化学讲座 19[M]. 东京:丸善株式会社,1957. 220-221.
- [2] NOLLAND W E, BANDE F J. Ethyl Indole-2-Carboxylate [A]. NORMAN R. Org Synth Coll Vol. V [C]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1973. 567-571.
- [3] KINKENBOCH W H, AARONSON H A. The Nitration of Sym-Diphenylethane [J]. J Am Chem Soc, 1930, 52(6): 5 040-5 045.
- [4] BUCKINGHAM J. Dic of Org Compound. Vol one [Z]. New York: Champman-Hall, 1982. 722.
- [5] HERBERT O HOUSE. P-P'-Dinitrobenzyl [A]. NORMAN R. Org Synth Coll Vol IV [C]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1963. 367-368.

(编辑 张银玲)

The dimerization reaction of nitrotoluene

WANG Gui-lin, YANG Peng-hui

(Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: For exploiting the new reaction of nitrotoluene, the process which happened with nitrotoluene in the presence of tert-butoxide potassium and amyl nitrite was investigated, and 1,2-bis (nitrophenyl) ethane was obtained as dimerization product. Their structures were identified by melting point, IR, element analysis and 1H NMR. Also the reaction mechanism was discussed.

Key words: nitrotoluene; 1,2-bis(nitrophenyl)ethane; dimerization