

⑧
303-305

电化学法制备邻苯二胺

0625.6

高全昌 杨德玉[✓] 陈栓虎 宁芬英

(西北大学化学系, 710069, 西安; 第一作者 46 岁, 男, 讲师)

摘要 在乙醇-盐酸溶液中以 Pb 为阴极, 电解还原邻二硝基苯以制备邻苯二胺。阴极液为 80 mL 乙醇-盐酸溶液(乙醇与 10% 盐酸的体积比为 1:1)加 2.50 g 邻二硝基苯, 温度为 $90 \pm 1^\circ\text{C}$, 电流密度为 $4.5 \text{ A}/\text{dm}^2$, 电量为理论电量时, 邻苯二胺的最大产率达 97.8%。

关键词 邻二硝基苯; 电化学还原; 邻苯二胺

分类号 O621.261

电化学法, 制备

邻苯二胺是重要的有机化工原料, 它可用于合成多菌素等农药, 亦可用于合成还原染料和阴离子染料及表面活性剂等。目前国内主要采用邻硝基氯苯在高温高压下用氨水氨化生成邻硝基苯胺, 然后用硫化钠还原、结晶、分离来制备邻苯二胺^[1]。以电化学法合成邻苯二胺, 未见报道。本文在乙醇-盐酸溶液中以 Pb 为阴极, 电解还原邻二硝基苯以制备邻苯二胺。考虑到影响电解合成的主要因素之间的相互制约, 本文设计了正交实验。结果表明当阴极液为 80 mL 乙醇-10% 盐酸溶液加 2.50 g 邻二硝基苯, 温度为 $90 \pm 1^\circ\text{C}$, 电流密度为 $4.5 \text{ A}/\text{dm}^2$, 电量为理论电量时, 邻苯二胺的最大产率可达 97.8%。

1 实验

1.1 实验装置及试剂

实验装置及操作见文献 2, 主要试剂为邻二硝基苯 C、P 级(北京化工厂); 工业乙醇。

1.2 邻苯二胺的产率分析

电解后, 用标准亚硝酸钠溶液滴定分析邻苯二胺的产率^[2]。分离提纯部分电解液, 得一浅棕色结晶体, 用 CDR-1 差动热分析仪(上海天平仪器厂)测得熔点为 $104 \pm 2^\circ\text{C}$ 。

表 1 因素及水平

Tab. 1 Factors and Levels

	温度/ $^\circ\text{C}$	电流密度 / $(\text{A} \cdot \text{dm}^{-2})$	质量/g	乙醇: 10% 盐酸
I	40	2.0	0.50	1:1
II	60	4.0	1.00	3:5
III	70	6.0	1.50	1:3
IV	80	8.0	2.00	1:7

2 结果与讨论

阴极: Pb 板, 面积 = 80 cm^2 。阴极液: 乙醇-10% 盐酸溶液 80 mL。阳极: 石墨, 面积 = 35 cm^2 。阳极液: 10% 的盐酸 250 mL。电量: 理论电量。

2.1 根据实验, 我们选定温度、电流密度、邻二硝基苯的用量以及阴极液中乙醇与 10% 盐酸的体积比 4 个因素, 分 4 个水平进行实验, 以寻求最佳条件, 结果见表 1 和表 2。

表 2 正交实验结果

Tab. 2 Results of Orthogonal Experiments

编号	温度/℃	电流密度/(A · dm ⁻²)	质量/g	乙醇 : 10%盐酸	产率/%
1	40±1	6.0	1.00	3 : 5	63.5
2	60±1	2.0	1.00	1 : 7	70.9
3	70±1	6.0	1.50	1 : 7	67.5
4	80±1	2.0	1.50	3 : 5	95.3
5	40±1	2.0	2.0	1 : 3	41.0
6	60±1	6.0	2.0	1 : 1	91.3
7	70±1	2.0	0.50	1 : 1	91.3
8	80±1	6.0	0.50	1 : 3	81.9
9	40±1	8.0	1.50	1 : 1	52.6
10	60±1	4.0	1.50	1 : 3	74.1
11	70±1	8.0	1.00	1 : 3	70.6
12	80±1	4.0	1.00	1 : 1	96.1
13	40±1	4.0	0.50	1 : 7	50.1
14	60±1	8.0	0.50	3 : 5	74.8
15	70±1	4.0	2.00	3 : 5	96.5
16	80±1	8.0	2.00	1 : 7	76.9
水平 4 次产率之和					
I	207.2	301.5	301.1	334.3	
II	311.4	317.1	301.1	330.1	
III	328.5	304.2	289.8	267.5	
IV	350.2	275.9	305.7	265.1	
极差	143	41.2	15.9	68.9	

从表 2 可见:温度的影响最大,且产率随温度的升高有增大的趋势;其次是介质的配比,即乙醇与 10% 盐酸的体积比。可以看出邻苯二胺的产率随着乙醇比例的增大而提高。但考虑到乙醇用量的增大会增加成本,所以决定选用乙醇 : 10% 盐酸 = 1 : 1; 电流密度 4A/dm² 为宜;邻二硝基苯的用量影响最小。正因为如此,在对产率影响不大的前提下,有必要进一步加大投料量,以利于产品的分离和提高设备的利用率。

2.2 本着着重加密的原则,结合表 2 各种因素的影响趋势,我们又选定温度、电流密度以及邻二硝基苯的投料量 3 个因素,分 3 个水平进行实验,结果见表 3 和表 4。

表 3 因素及水平

Tab. 3 Factors and Levels

	温度/℃	电流密度/(A · dm ⁻²)	质量/g
I	85	3.0	2.00
II	90	4.5	2.50
III	95	5.0	3.00

表 4 正交实验结果

Tab. 4 Results of Orthogonal Experiments

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
温度/℃	85±1	85±1	85±1	90±1	90±1	90±1	95±1	95±1	95±1
电流密度/(A · dm ⁻²)	3.0	4.5	5.0	3.0	4.5	5.0	3.0	4.5	5.0
质量/g	2.0	2.5	3.00	2.50	3.00	2.00	3.00	2.00	2.50
产率/%	92.2	93.8	91.5	90.9	96.7	90.1	65.8	93.7	96.6
水平 3 次产率之和									
I		277.5			248.9			276.0	
II		277.7			284.2			281.3	
III		256.1			278.2			254.0	
极差		21.6			35.3			27.3	

由以上结果可见最佳条件为:温度:90±1℃;电流密度:4.5 A/dm²;阴极:Pb 板;阴极液:80 mL 乙

醇—盐酸溶液(乙醇与10%盐酸的体积比为1:1)加2.50g邻二硝基苯;电量:理论电量。
以上述最佳条件进行多次重复电解,邻苯二胺的产率可达97.8%。

参 考 文 献

- 1 化学工业部科学技术情报研究所. 化工产品手册(下册). 北京:化学工业出版社, 1982. 320~321
- 2 高全昌, 陈栓虎, 王爱戎. 电化学法还原对硝基氯代苯. 西北大学学报(自然科学版), 1995, 25(2): 107~111

责任编辑 叶亚丽

The Electrochemical Preparation of 1,2-Diaminobenzene

Gao Quanchang Yang Deyu Chen Shuanhu Ning Fenying

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

Abstract Electrolytic reduction of 1,2-dinitrobenzene (I) to 1,2-diaminobenzene (II) at a lead cathode was conducted in ethylalcohol-HCl solution. A maximum yield of 97.8% of (II) was obtained. Optimum conditions were cathode solution 80 mL ethylalcohol-HCl (ethylalcohol:10% HCl = 1:1 (V/V))+2.50 g (I), temperature $90 \pm 1^\circ\text{C}$, cathodic current density $4.5 \text{ A}/\text{dm}^2$ and the theoretical current was passed.

Key words 1,2-dinitrobenzene; electrochemical reduction; 1,2-diaminobenzene

(上接第302页)

- 2 Gielen M, Abdelaziz E K, Monique B, et al. (2-Methylthio-3-pyridinecarboxylato)-diethyltin and di-n-butyltin compounds: Synthesis, spectroscopic characterization and in vitro antitumour activity. *Polyhedron*, 1992, 11(15): 1861
- 3 孙丽娟, 刘华, 谢庆兰. 三烷基锡 β -2,8,9-三氧杂-5-氮杂-1-噻杂三环[3.3.3.0^{1,5}]十一碳烷基(β -取代)丙酸酯的研究. *化学学报*, 1994, 52(9): 921

责任编辑 叶亚丽

A Study on Infrared Spectra of Organotin Esters of Terebic Acid

Chen Jingyuan¹⁾ Yang Bingqin²⁾ Ma Huairang²⁾

(1)Department of Chemistry, Xianyang Teachers College, 712000, Xianyang; (2)Department of Chemistry, Northwest University, 710069, Xi'an)

Abstract Three organotin esters of terebic acid have been synthesized and characterized by ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{119}Sn NMR and Mössbauer spectra. The infrared spectra of the compounds are contributed here.

Key words organotin; terebic acid; infrared spectra