

Synthesis and Characterization of (4-([1,1'-Binaphthalen]-4-yl)Phenyl) (3,5-Diaminophenyl)Methanone

Yaliang Zhu, Yingxiang Duan, Yingzhong Shen*

College of Material Science & Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing Jiangsu
Email: *yz_shen@nuaa.edu.cn

Received: Mar. 11th, 2017; accepted: Mar. 27th, 2017; published: Mar. 30th, 2017

Abstract

This paper mainly described the synthesis of (4-([1,1'-binaphthalen]-4-yl)phenyl)(3,5-diaminophenyl)methanone. All the compounds and related intermediates were confirmed by ¹H NMR, ¹³C NMR, IR spectrography and element analysis. This method is simple, with a high yield and environmental-friendly.

Keywords

3,5-Dinitrobenzoyl Chloride, Suzuki Coupling, Diamine

3,5-二氨基-4'-(α -萘基)萘基二苯甲酮的合成与表征

朱雅亮, 段英香, 沈应中*

南京航空航天大学材料科学与技术学院, 江苏 南京
Email: *yz_shen@nuaa.edu.cn

收稿日期: 2017年3月11日; 录用日期: 2017年3月27日; 发布日期: 2017年3月30日

摘要

本文主要讲述了3,5-二氨基-4'-(α -萘基)萘基二苯甲酮的合成。产物及相关的中间体都通过¹H NMR, ¹³C

*通讯作者。

NMR、红外光谱和元素分析进行了表征。该方法简单、产率较高，而且不会对环境造成污染。

关键词

3,5-二硝基苯甲酰氯, Suzuki偶联, 芳香二胺

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

芳香胺类化合物作为有机胺学科中最为重要的分支之一，在现代有机领域地位举足轻重。芳香胺是重要的染料和有机合成中间体，可以用来合成聚酰亚胺、聚酰胺、聚脲、聚氨酯等高分子化合物，在医药、合成树脂、橡胶助剂、农药合成、表面活性剂、螯合剂、纺织助剂、阻燃剂以及微电子等领域都有着非常广泛的应用。

芳香胺的合成方法很多，常用的方法包括硝基化合物的还原、卤代烃的氨解等。硝基还原法是制备伯胺最主要的方法，根据还原剂的不同，主要分成硫化碱还原法、CO 还原法[1] [2] [3]、金属还原法[4]、催化加氢还原法、水合肼还原法等。卤代烃的氨解主要采用过渡金属催化，主要包括钯催化的布赫瓦尔德-哈特维希交叉偶联反应(Buchwald-Hartwing cross coupling reaction) [5] [6]和铜催化的乌尔曼反应(Ullmann reaction) [7] [8]。尽管这些方法广泛应用于化工领域，但或多或少存在生产成本低、原子经济性差、污染环境等缺点。

本文中以 3,5-二硝基苯甲酰氯为原料，依次通过 F-C 酰基化、还原等反应合成中间体 3,5-二氨基-4'-溴二苯甲酮，再通过 Suzuki 偶联反应成功合成目标产物。该方法不仅操作简单，产率较高，而且可以利用不同的芳基硼酸或硼酸酯与中间体通过 Suzuki 偶联反应一系列新的芳香二胺，可以推广到其他芳香二胺的制备中去。

2. 实验部分

2.1. 药品与仪器

实验中所使用的溴苯、甲苯在使用前经过无水无氧操作进一步纯化，其他药品未做处理。核磁分析采用 Bruker Avance 400 核磁共振仪测定(CDCl₃, DMSO-*d*₆ 为溶剂；TMS 为内标)；红外分析采用 Nicolet NEXUS-470 红外光谱仪测定(KBr 压片)；元素分析采用 Perkin-Elmer 240C 元素分析仪测定。

2.2. Pd(PPh₃)₄ 的合成

参照文献[9]：在 N₂ 保护下，向 100 mL 三口烧瓶中加入 PdCl₂ (0.22g, 1.25 mmol)，PPh₃(1.63 g, 6.25 mmol)与 DMSO (20 mL)，加热搅拌升温至 145°C，待固体全部溶解，反应液呈淡黄色，撤去加热装置，在搅拌情况下用注射器快速加入 N₂H₄·H₂O (80 wt%, 0.33 g, 5 mmol)，停止搅拌并冷却至室温，有亮黄色针状晶体析出，快速抽滤，滤饼分别用无水乙醇和无水乙醚洗涤 2 - 3 次，减压蒸干溶剂得到亮黄色晶体 1.30 g，产率：90%。Mp: 106°C~109°C。

2.3. 3,5-二硝基-4'-溴二苯甲酮的合成

参照文献[10]: 在 N₂ 保护下, 向 250 mL 三口烧瓶中加入 3,5-二硝基苯甲酰氯(8.07 g, 35.00 mmol)和溴苯 (160 mL) 常温搅拌 15 min, 然后分批次 (3:2:1) 加入无水 AlCl₃ (5.92 g, 44.40 mmol), 30 min 内加完。升温至 65°C 反应 12 h, TLC 跟踪, 直至 3,5-二硝基苯甲酰氯反应完全, 停止加热冷却至室温。剧烈搅拌下, 将反应液倒入盛有 200 mL HCl + 200 mL 冰水溶液的烧杯中, 有大量黄色固体析出, 过滤, 滤饼用大量蒸馏水洗涤。将滤液分液, 保留有机层。向有机层加入约 300 mL 正己烷, 有大量黄色固体析出。过滤, 滤饼用正己烷洗涤。将两次的滤饼合并烘干, 得粗产品 10.31 g。粗产品用乙醇在 80°C 回流 1 h, 过滤烘干, 得黄色固体 9.27 g, 产率 75%。

Mp.: 179°C. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 1785(C=O), 1547, 1346(-NO₂), 1069(C-Br); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm): 9.05 (t, *J* = 2.1 Hz, 1H, Ar H), 8.79 (d, *J* = 2.1 Hz, 2H, Ar H), 7.82 (q, *J* = 8.6 Hz, 4H, Ar H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm): 191.7, 148.6, 139.9, 134.8, 132.5, 132.5, 129.8, 128.7, 121.9.

2.4. 3,5-二氨基-4'-溴二苯甲酮的合成

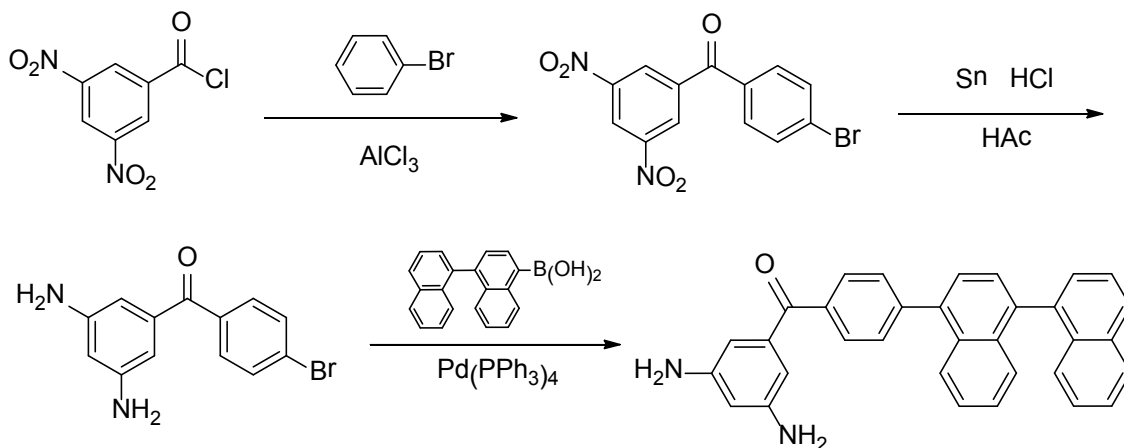
在 N₂ 保护下, 向 500 mL 三口烧瓶中加入 3,5-二硝基-4'-溴二苯甲酮(9.27 g, 26.40 mmol)、Sn (18.81 g, 158.45 mmol)、冰乙酸 (160 mL) 和 HCl (40 mL), 90°C 搅拌至固体完全溶清, 补加 HCl (40 mL), 继续反应 12 h, 停止加热冷却至室温。向 2 L 的大烧杯中加入 160 g NaOH 和 600 mL 蒸馏水配成碱液, 将烧杯置于冰水浴中, 缓慢将反应液倒入烧杯中, 边倒边搅拌, 避免碱液体系中温度过高。加入完毕后, 在冰水浴中冷却 15 min, 再用饱和 NaOH 溶液调节 PH = 13, 有大量黄色固体析出, 抽滤, 蒸馏水洗涤若干次。滤饼放入真空干燥箱中 60°C 干燥 24 h, 干燥完后将滤饼倒入 200 mL 乙酸乙酯中搅拌 30 min, 过滤, 滤饼用乙酸乙酯润洗 2~3 次, 保留滤液, 蒸掉溶剂得到黄色固体 4.87 g。柱层分离 (正己烷:乙酸乙酯 = 1:1), 得黄色固体 4.23 g。产率 55%。

Mp.: 136°C - 138°C. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3466, 3346(-NH₂), 1609(C=O), 1069(C-Br); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 7.68 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, Ar H), 7.60 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, Ar H), 6.45 (d, *J* = 2.1 Hz, 2H, Ar H), 6.22 (t, *J* = 2.0 Hz, 1H, Ar H), 3.71 (s, 4H, NH₂). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 196.1, 147.5, 139.4, 136.6, 131.6, 131.5, 127.3, 107.4, 105.3. Anal. calcd. For C₁₃H₁₁BrN₂O: C, 53.63; H, 3.81; N, 9.62. Found: C, 53.87; H, 3.56; N, 9.49.

2.5. 3,5-二氨基-4'-(α-萘基)萘基二苯甲酮的合成

在 N₂ 保护下, 50 mL 的三口烧瓶中加入 3,5-二氨基-4'-溴二苯甲酮 (0.50 g, 1.72 mmol)、4-(α-萘基)萘基硼酸 (0.51 g, 2.06 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (0.0198 g, 0.017 mmol)、Na₂CO₃ (0.73 g, 6.87 mmol)、甲苯 (15 mL) 和蒸馏水 (7.5 mL)。110°C 下反应 6 h, 反应过程中有大量气泡产生。TLC 点板跟踪, 待反应完全冷却至室温。减压抽滤除去不溶物, 滤液用分液漏斗分液, 水层用甲苯萃取 1~2 次, 合并有机层, 用无水 MgSO₄ 干燥过夜。减压抽滤, 滤饼用甲苯润洗 2~3 次, 蒸掉甲苯得到黄绿色固体粗产品 0.73 g。粗产品柱层分离 (正己烷:乙酸乙酯 = 2:1), 得黄色固体 0.68 g。产率: 85%。

Mp.: 144°C - 146°C. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3446, 3371(-NH₂), 1603(C=O); ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm): 8.09 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H, Ar H), 7.93 (dd, *J* = 21.0, 8.4 Hz, 3H, Ar H), 7.77 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, Ar H), 7.73 - 7.50 (m, 6H, Ar H), 7.44 - 7.37 (m, 2H, Ar H), 7.31 (t, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar H), 6.28 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H, Ar H), 6.10 (t, *J* = 1.9 Hz, 1H, Ar H), 5.10 (s, 4H, NH₂). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm): 197.0, 149.8, 144.1, 139.1, 138.8, 138.4, 138.0, 137.7, 133.6, 133.0, 132.6, 131.2, 130.2, 128.8, 128.6, 128.2, 127.8, 127.0, 126.5, 126.1, 104.9, 103.8. Anal. calcd. For C₃₃H₂₄N₂O: C, 85.32; H, 5.21; N, 6.03. Found: C, 85.19; H, 5.34; N, 6.11.



Scheme 1. Synthesis of (4-([1,1'-binaphthalen]-4-yl)phenyl)(3,5-diaminophenyl)methanone
线路 1. 3,5-二氨基-4'-(α -萘基)萘基二苯甲酮的合成

3. 结果与讨论

3,5-二硝基-4'-溴二苯甲酮是参照了文献方法合成的，实验现象与文献描述基本一致。但后处理的过程中，将反应液倒入浓 HCl 和冰水的混合溶液时，析出的固体不是很多。取母液点板发现，母液中还有大量的目标产物没有析出。分析原因，可能因为目标产物在溴苯中溶解性较好，于是尝试加入惰性溶剂的方法，降低产物在溴苯中的溶解度，取得了很好的效果。

化合物 3,5-二氨基-4'-溴二苯甲酮的 FT-IR 数据中，3466 和 3346 cm^{-1} 是 N-H 的不对称和对称伸缩振动，1609 cm^{-1} 是 C=O 的伸缩振动。此外，1547 cm^{-1} 处峰的消失从侧面反应了 NO_2 已经被还原为 NH_2 。在 $^1\text{H NMR}$ 中，苯环的质子峰出现在 7.69~6.22 ppm，相比于化合物 3,5-二硝基-4'-溴二苯甲酮的 $^1\text{H NMR}$ 图，可以看到苯环上的质子峰明显向高场方向移动，说明苯环上电子云密度增加，而且在 3.71 ppm 处出现一个宽的单峰，根据积分可以判定为氨基质子峰；在 $^{13}\text{C NMR}$ 谱中，碳峰出现在 193.2~59.6 ppm，其中，193.2 ppm 处为羰基 C 的特征吸收峰，59.6 ppm 处为甲氧基 C 的特征吸收峰，数据分析与结构完全一致，说明得到目标产物。

在化合物 3,5-二氨基-4'-(α -萘基)萘基二苯甲酮的 FT-IR 数据中，出现在 3300~3500 cm^{-1} 范围的双峰是 N-H 的对称和不对称伸缩振动的特征峰，1603 cm^{-1} 附近是 C=O 的伸缩振动峰。从图中可以看出 1100~1000 cm^{-1} 范围的峰均消失了，从侧面也可以说明 C-Br 发生了 Suzuki 偶联反应。在 $^1\text{H NMR}$ 谱中，苯环的质子峰出现在 8.09~6.10 ppm，氨基质子峰在 5.10 ppm；而 $^{13}\text{C NMR}$ 谱中，碳峰出现在 197.0~103.8 ppm 范围内，其中，羰基 C 的特征吸收峰在 197.0 ppm 处。

元素分析得到的实验值与理论数值相符，综合红外、核磁以及元素分析的结果，可以确定所得化合物均为目标产物。

4. 总结

本文通过 Suzuki 偶联反应成功合成出 3,5-二氨基-4'-(α -萘基)萘基二苯甲酮。该方法合成步骤简单，产率较高，后处理容易，可以推广至其他芳香二胺单体的合成。

致 谢

江苏省高校优势学科建设工程项目。

参考文献 (References)

- [1] Cann, K., Cole, T., Slegeir, W., *et al.* (1978) Catalytic Reductions Using Carbon Monoxide and Water in Place of Hydrogen. 2. Reduction of Nitroarenes to Amines. *Journal of the American Chemical Society*, **100**, 3969-3971. <https://doi.org/10.1021/ja00480a075>
- [2] Tafesh, A.M. and Weiguny, J. (1996) A Review of the Selective Catalytic Reduction of Nitroarenes into Aromatic Amines, Isocyanates, Carbamates, and Ureas Using CO. *Chemical Reviews*, **96**, 2035-2052. <https://doi.org/10.1021/cr950083f>
- [3] Tafesh, A.M. and Beller, M. (1995) First Selective Reduction of Nitroarenes Using Water Soluble Catalysts. *Tetrahedron Letters*, **36**, 9305-9308. [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(95\)02003-8](https://doi.org/10.1016/0040-4039(95)02003-8)
- [4] Choe, S., Chang, Y.Y., Hwang, K.Y., *et al.* (2000) Kinetics of Reductive Denitrification by Nanoscale Zero-Valent Iron. *Chemosphere*, **41**, 1307-1311. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00506-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00506-8)
- [5] Surry, D.S. and Buchwald, S.L. (2008) Biaryl Phosphane Ligands in Palladium-Catalyzed Amination. *Angewandte Chemie International Edition*, **47**, 6338-6361. <https://doi.org/10.1002/anie.200800497>
- [6] Hartwig, J.F. (2008) Evolution of a Fourth Generation Catalyst for the Amination and Thioetherification of Ary Halides. *Accounts of Chemical Research*, **41**, 1534-1544. <https://doi.org/10.1021/ar800098p>
- [7] Monnier, F. and Taillefer, M. (2008) Catalytic C-C, C-N and C-O Ullmann-Type Coupling Reactions: Copper Makes a Difference. *Angewandte Chemie International Edition*, **47**, 3096-3099. <https://doi.org/10.1002/anie.200703209>
- [8] Mousseau, J.J. and Charette, A.B. (2013) Direct Functionalization Processes: A Journey from Palladium to Copper to Iron to Nickel to Metal-Free Coupling Reactions. *Accounts of Chemical Research*, **46**, 412-424. <https://doi.org/10.1021/ar300185z>
- [9] Malpass, J.R., Hemmings, D.A., Wallis, A.L., *et al.* (2001) Synthesis and Nicotinic Acetylcholine-Binding Properties of Epibatidine Homologues: Homoepibatidine and Dihomoepibatidine. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 1044-1050. <https://doi.org/10.1039/b010178h>
- [10] 魏建峰. 耐高温高韧性聚酰亚胺树脂及其复合材料的制备[D]: [硕士学位论文]. 吉林: 长春工业大学, 2011.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: jocr@hanspub.org