

染料, 聚丙烯纤维, 邻甲基, 邻甲基, 邻甲基

丙纶用染料的研究 IV. 邻甲基对正十二烷基苯胺的合成

11-12

祁欣 杨锦宗
(大连理工大学, 大连 116012)

徐莉
(大连轻工业学院, 大连 116034)

TQ612-1

摘要 合成了邻甲基对正十二烷基苯胺, 并进行了结构鉴定, 讨论了影响反应的因素。

Study on the Dyes for Polypropylene Fibers, IV Study on Synthesis of o-Methyl-p-n-dodecyl aniline.

Qi Xin Yang Jinzong

(Dalian University of Technology, Dalian 116012)

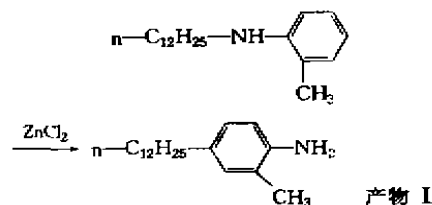
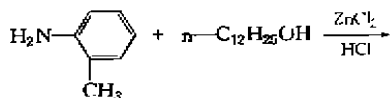
Xu Li

(Dalian Institute of Light Industry, Dalian 116034)

Abstract The o-Methyl-p-n-dodecylaniline has been prepared by the condensation reaction of toluidine and 1-dodecanol. The constitution has been confirmed and some influencing factors has been discussed.

分子内含有长碳链基团的芳香族化合物是一类重要的精细化工中间体, 在表面活性剂、功能性染料及液晶领域内均有广泛的应用。本文中合成的 2-甲基-4-正十二烷基苯胺在液晶合成及目前正在研究的丙纶用染料的合成中均有一定的应用, 目前未见文献报道。

在芳胺对位引入烷基, 通常采用相应的芳胺与烷基化试剂在高温及催化下先合成 N-烷基胺中间体再经转位的合成路线, 烷基化试剂一般为卤代烷基物^[1-3] 或醇类^[4], 催化剂则种类较多^[5-8]。本文中采用氯化锌催化脂肪醇与芳胺缩合的合成方法:



一、实验部分

1. 分析仪器

Nicolets F1-IR 红外光谱仪, Finnigan MAT 312/SS200 质谱仪, FX-90Q FT-NMR 核磁共振波谱仪 (CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标), TA 910DSL 差热扫描量热仪。

2. 原料和试剂

月桂醇为西德进口分装, 其余试剂均为市售化学纯, 邻甲基苯胺需蒸馏提纯。

3. 实验步骤

* 国家自然科学基金资助项目

在装有回流分水器的100ml三口瓶中,加入5.6ml 36%盐酸,冷却下慢慢滴加邻甲苯胺4.0g(0.037mol),加完后继续搅拌10分钟。继续加入月桂醇18.5g(0.1mol)、邻甲苯胺12.1g(0.112mol)及9.0g氯化锌,搅拌下逐渐升温至140℃,保持2小时后,在3小时内升温至220℃,待分水器内无油滴分出后升温至245~250℃,保持12小时,补加9.0g氯化锌后保持10小时。

降温至100℃下,加入20ml 40%氢氧化钠水溶液。加热回流,搅拌至反应物中无块状物后,静置分层,上层油状物经水洗至中性,干燥,减压蒸馏得到相应产物,重5.94g,收率21.6%。

二、结果与讨论

1. 表1中为所合成产物的性质及分析数据。

表1 产物I的性质及分析结果

熔点(℃)	沸程℃/mmHg	状态
35.5	214~16/8	浅黄色固体
质谱(m/e, 丰度)	275, 20%; 120, 100%	
红外光谱(cm ⁻¹)	D 3372, 3217; D 1273	
¹ H-NMR (ppm)	6.8(d)2H, 6.5(d)1H, 3.3(s)2H 2.1(s)3H, 2.4和0.7~1.4(m)25H	

2. 由于反应温度高,时间长,产物收率较低,一般不超过25%。因此,反应过程中应注意反应条件的控制。催化剂氯化锌应充分干燥,潮解的氯化锌会带入一定的水份,影响反应

的进行,尤其是转位时补加入的氯化锌,水份的存在将导致高温下中间产物的分解,从而降低反应的收率。而长时间高温下产生的较多焦状物质又给后处理带来麻烦。

3. 反应初期应控制升温速度,以保证反应充分进行,同时也可避免物料随水分带出,影响收率。

4. 反应混合物宜在降温至稍低于100℃时即加入碱液,如果温度降得较低,反应混合物中有机物与氯化锌则相互包裹形成块状物,再加入碱液需较长时间加热回流才能将氯化锌充分去除。而在这种条件下,生成的游离胺产物易被氧化。因此,采用在较高温度下加入碱液的方式既可以减少处理时间,又减少产物的损失。

5. 邻甲基对正十二烷基苯胺易氧化,接触空气颜色很快变深,并逐渐由固体转变为棕红色油状物。因此,产物须密闭、避免及在氮气保护下存放。

参 考 文 献

1. W. J. Hickinbottom, J. Chem. Soc., 1119(1973).
2. W. J. Hickinbottom, G. H. Preston, J. Chem. Soc., 1566(1930).
3. A. P. Rubel et al., Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., khim. khim. Tekhnol., 18(7), 1059(1975).
4. K. Arkadiusz, Pol, PL 124, 624(1983).
5. D. C. Hargis, US 4, 613, 705(1986).
6. A. C. Bayer et al., Ger. Offen., DE 4, 013, 613(1990).
7. E. I. Ivanov, A. A. Polishuk, Y. E. Shapiro, U. S. S. R. SU 1, 710, 547(1992).
8. R. Pierantozzi, EP 245, 797(1987).

(收稿日期:1996年2月)

(上接第21页)

苯胺为偶合组份的颜料消光系数较高,以2,4-二甲基乙酰乙酰苯胺2,5-二甲氧基-4-氯乙酰乙酰苯胺为偶合组份的颜料具有更好的热稳定性。

C. I. P. Y. 2 和 C. I. P. Y. 65 呈红光黄色, C. I. P. Y. 73 呈绿光黄色。

由混合偶合工艺制备的颜料2V、V、VI与联苯胺黄G具有相近的色光和流动性,透明度

较联苯胺黄G好,通过进一步调整分子结构可使着色力与热稳定性得以提高。

参 考 文 献

- (1) R. AZ., B. Dewald, D. Schnaitmann, Dyes & pigments, 15, 1~14(1991).
- (2) Zeidler, Georg, CA102 47336(1985); US, 4479906(1984).
- (3) A. Whitaker, JSDC, 104(7-8), 294~300, (1998).
- (4) Robert M. Christie, Dyes & pigments, 9, 37~56(1988).

(收稿日期:1996年7月)