



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113831259 B

(45) 授权公告日 2023.07.25

(21) 申请号 202111308006.1
 (22) 申请日 2021.11.05
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 113831259 A
 (43) 申请公布日 2021.12.24
 (73) 专利权人 内蒙古工业大学
 地址 010051 内蒙古自治区呼和浩特市爱民街49号,内蒙古工业大学化工学院
 (72) 发明人 胡宇强 韩利民 苏鹏康
 (74) 专利代理机构 北京睿智保诚专利代理事务所(普通合伙) 11732
 专利代理师 周新楣
 (51) Int. Cl.
 C07C 245/08 (2006.01)
 C07F 17/02 (2006.01)
 B01J 31/22 (2006.01)
 (56) 对比文件
 JP 2009178612 A, 2009.08.13
 CN 101573033 A, 2009.11.04
 CN 101734648 A, 2010.06.16
 CN 102718680 A, 2012.10.10
 CN 104098611 A, 2014.10.15
 CN 105017065 A, 2015.11.04
 CN 105085329 A, 2015.11.25
 CN 105418691 A, 2016.03.23
 CN 107253920 A, 2017.10.17
 CN 107474077 A, 2017.12.15

CN 109603874 A, 2019.04.12
 CN 109928898 A, 2019.06.25
 CN 112812034 A, 2021.05.18
 CN 113019449 A, 2021.06.25
 CN 114262284 A, 2022.04.01
 GB 1449721 A, 1976.09.15
 JP 2003040850 A, 2003.02.13
 JP 2021134141 A, 2021.09.13
 US 2002123494 A1, 2002.09.05
 US 2015047760 A1, 2015.02.19
 秦伟静,等.铜催化合成2-巯基苯并噻唑类衍生物的方法研究.中国化学会第29届学术年会摘要集.2014,第第07分会:有机化学 20140804卷第1页.

陈国英.醋酸银的手性二茂铁膦胺配合物催化偶氮甲碱叶立德的不对称[3+2]环加成反应研究.中国优秀硕士学位论文全文数据库工程科技I辑 .2007,(第04期),第B014-37页.

张骁勇,等.炔桥联不对称苯基取代双二茂铁衍生物的设计合成和电化学性质 .无机化学学报.2018,第34卷(第05期),第864-873页.

Ligang Yan,等.Synthesis and catalytic performance of 2-ferrocenylpyridine palladacycle complexes.Journal of coordination chemistry.2019,第72卷(第16期),第2705-2721页. (续)

审查员 余琼

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称
 一种芳香族偶氮化合物的合成方法

(57) 摘要

本发明属于偶氮化合物技术领域,公开了一种芳香族偶氮化合物的合成方法。本发明将芳香胺和催化剂按摩尔比1:0.05~0.06混合,在95~110℃反应22~25h,反应结束后冷却至室温,将产物进行萃取、减压蒸发、硅胶柱层析分离,得到芳香族偶氮化合物。本发明在反应器中通过一步

法即可制得芳香族偶氮化合物,与目前偶氮苯类化合物合成的主要方法相比,本发明不需要贵金属化合物作为催化剂,也不需要有机溶剂体系,且无需氧化剂、还原剂等反应助剂,反应条件温和,反应产物收率较高,芳香胺原料可回收,不会对环境产生VOCs污染,符合绿色低碳的经济发展模式。

CN 113831259 B

[接上页]

(56) 对比文件

楚惠元;李晓杰;高子舒;张文博.过渡金属催化炔丙基胺的合成研究.化工管理.2020,(第

16期),第73-74,81页.

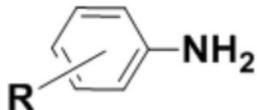
韩业晶.Sonogashira偶联合成二茂铁类炔烃化合物.广东化工.2014,(第02期),第10-11页.

1. 一种芳香族偶氮化合物的合成方法,其特征在于,包括以下步骤:

将芳香胺和催化剂混合,置于封管反应器中,在95~110℃反应22~25h,反应结束后冷却至室温,将产物进行萃取、减压蒸发、硅胶柱层析分离,得到芳香族偶氮化合物;

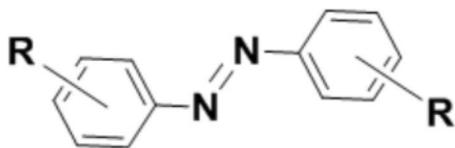
所述芳香胺和催化剂的摩尔比为1:0.05~0.06;

所述芳香胺的结构式为:



其中,R为氢、三氟甲基、三氯甲基、三溴甲基、三碘甲基或烷氧基;

所述芳香族偶氮化合物的结构式为:



其中,R独立的为氢、三氟甲基、三氯甲基、三溴甲基、三碘甲基或烷氧基;

所述催化剂为二茂铁炔基亚铜,其制备方法包括以下步骤:

将碘化亚铜溶于质量浓度为22~25%的氨水中,得到A溶液;将二茂铁乙炔溶于无水乙醇中,得到B溶液;将B溶液逐滴滴入A溶液中,搅拌20~40min,将产物抽滤后依次用水和无水乙醇分别洗涤3~5次,干燥,得到二茂铁炔基亚铜;

其中,所述碘化亚铜和氨水的质量体积比为28~32mg:1mL;所述二茂铁乙炔和无水乙醇的质量体积比为8~11mg:1mL;所述A溶液和B溶液的体积比为7~8:5~6。

2. 根据权利要求1所述的一种芳香族偶氮化合物的合成方法,其特征在于,所述萃取的萃取剂为二氯甲烷。

3. 根据权利要求1或2所述的一种芳香族偶氮化合物的合成方法,其特征在于,所述硅胶柱层析分离的洗脱液为二氯甲烷和石油醚按体积比为1~2:4~6的混合。

4. 根据权利要求1所述的一种芳香族偶氮化合物的合成方法,其特征在于,所述芳香胺为苯胺、4-甲氧基苯胺和3-三氟甲基苯胺中的一种或几种。

一种芳香族偶氮化合物的合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及偶氮化合物技术领域,尤其涉及一种芳香族偶氮化合物的合成方法。

背景技术

[0002] 偶氮化合物可用于纤维、纸张、墨水、皮革、塑料、彩色照相材料着色,某些偶氮化合物还可用作分析化学中的酸碱指示剂和金属指示剂,芳香族偶氮化合物作为一种重要的化合物中间体,被广泛地应用于有机染料、生物医药、食品添加剂、自由基诱发剂、液晶材料及非线性光学材料等许多领域。

[0003] 对于芳香族偶氮化合物的合成方法,主要有重氮偶合法、硝基还原法、芳基肼氧化法及芳胺氧化法等。然而,上述芳香族偶氮化合物的合成需要在有机溶剂中进行,对环境易产生VOCs污染,同时需要较为昂贵的贵金属化合物作为催化剂,且还需多种反应助剂,不符合绿色低碳的经济发展模式。例如,现有技术CN113019449A公开了反应原料为多金属氧酸盐催化剂、添加剂、有机溶剂、芳香胺类化合物和氧化剂,其产物收率高,但是其使用的有机溶剂为甲苯、醚溶剂等,易产生环境污染。又如,现有技术CN105218395A公开了在有机溶剂中,于催化剂、助剂、促进剂和碱存在下对原料进行反应,其反应体系中使用的添加剂较多,且催化剂还含有贵金属钯,提高了生产成本,不利于绿色发展。

[0004] 因此,如何提供一种制备方法简单且反应体系无需有机溶剂的一步法制备芳香族偶氮化合物的制备方法对目前绿色经济发展以及环境保护具有重要意义。

发明内容

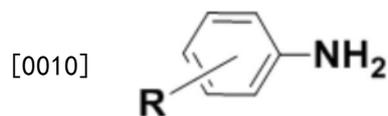
[0005] 本发明的目的在于提供一种芳香族偶氮化合物的合成方法,解决现有技术制备偶氮化合物需要有机溶剂体系以及添加剂较多、需要贵金属催化剂、不利于绿色环保等问题。

[0006] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0007] 本发明提供了一种芳香族偶氮化合物的合成方法,包括以下步骤:

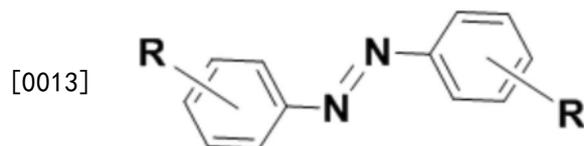
[0008] 将芳香胺和催化剂混合,置于封管反应器中,在95~110℃反应22~25h,反应结束后冷却至室温,将产物进行萃取、减压蒸发、硅胶柱层析分离,得到芳香族偶氮化合物;

[0009] 所述芳香胺的结构式为:



[0011] 其中,R为氢、三氟甲基、三氯甲基、三溴甲基、三碘甲基、烷氧基或硝基;

[0012] 所述芳香族偶氮化合物的结构式为:



[0014] 其中,R独立的为氢、三氟甲基、三氯甲基、三溴甲基、三碘甲基、烷氧基或硝基。

[0015] 优选的,在上述一种芳香族偶氮化合物的合成方法中,所述催化剂为二茂铁炔基亚铜,其制备方法包括以下步骤:

[0016] 将碘化亚铜溶于质量浓度为22~25%的氨水中,得到A溶液;将二茂铁乙炔溶于无水乙醇中,得到B溶液;将B溶液逐滴滴入A溶液中,搅拌20~40min,将产物抽滤后依次用水和无水乙醇分别洗涤3~5次,干燥,得到二茂铁炔基亚铜。

[0017] 优选的,在上述一种芳香族偶氮化合物的合成方法中,所述碘化亚铜和氨水的质量体积比为28~32mg:1mL;所述二茂铁乙炔和无水乙醇的质量体积比为8~11mg:1mL;所述A溶液和B溶液的体积比为7~8:5~6。

[0018] 优选的,在上述一种芳香族偶氮化合物的合成方法中,所述芳香胺和催化剂的摩尔比为1:0.05~0.06。

[0019] 优选的,在上述一种芳香族偶氮化合物的合成方法中,所述萃取的萃取剂为二氯甲烷。

[0020] 优选的,在上述一种芳香族偶氮化合物的合成方法中,所述硅胶柱层析分离的洗脱液为二氯甲烷和石油醚按体积比为1~2:4~6的混合。

[0021] 优选的,在上述一种芳香族偶氮化合物的合成方法中,所述芳香胺为苯胺、4-甲氧基苯胺和3-三氟甲基苯胺中的一种或几种。

[0022] 经由上述的技术方案可知,与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

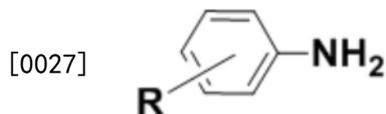
[0023] 本发明以芳香胺为原料,与二茂铁炔基亚铜催化剂在反应器中通过一步法即可制得芳香族偶氮化合物,芳香胺本身既做为原料也作为溶剂,在反应过程中反应器中的空气可以起到氧化作用,无需外加氧化剂以及保护气氛。与目前偶氮苯类化合物合成的主要方法相比,本发明不需要贵金属化合物作为催化剂,也不需要有机溶剂体系,且无需氧化剂、还原剂等反应助剂,反应条件温和,反应产物收率较高,芳香胺原料可回收,不会对环境产生VOCs污染,符合绿色低碳的经济发展模式。

具体实施方式

[0024] 本发明提供一种芳香族偶氮化合物的合成方法,包括以下步骤:

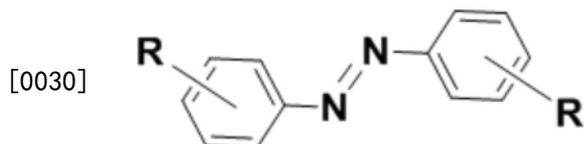
[0025] 将芳香胺和催化剂混合,置于封管反应器中,在95~110℃反应22~25h,反应结束后冷却至室温,将产物进行萃取、减压蒸发、硅胶柱层析分离,得到芳香族偶氮化合物。

[0026] 在本发明中,芳香胺的结构式优选为:



[0028] 其中,R优选为氢、三氟甲基、三氯甲基、三溴甲基、三碘甲基、烷氧基或硝基,进一步优选为氢、三氟甲基或烷氧基,更优选为三氟甲基。

[0029] 在本发明中,芳香族偶氮化合物的结构式优选为:



[0031] 其中,R独立的优选为氢、三氟甲基、三氯甲基、三溴甲基、三碘甲基、烷氧基或硝

基,进一步优选为氢、三氟甲基或烷氧基,更优选为三氟甲基。

[0032] 在本发明中,催化剂优选为二茂铁炔基亚铜,其制备方法包括以下步骤:

[0033] 将碘化亚铜溶于质量浓度为22~25%的氨水中,得到A溶液;将二茂铁乙炔溶于无水乙醇中,得到B溶液;将B溶液逐滴滴入A溶液中,搅拌20~40min,将产物抽滤后依次用水和无水乙醇分别洗涤3~5次,干燥,得到二茂铁炔基亚铜。

[0034] 在本发明中,碘化亚铜和氨水的质量体积比优选为28~32mg:1mL,进一步优选为28~30mg:1mL,更优选为29mg:1mL;二茂铁乙炔和无水乙醇的质量体积比优选为8~11mg:1mL,进一步优选为8~10mg:1mL,更优选为9.6mg:1mL;A溶液和B溶液的体积比优选为7~8:5~6,进一步优选为7~8:6,更优选为7:6。

[0035] 在本发明中,芳香胺和催化剂的摩尔比优选为1:0.05~0.06,进一步优选为1:0.051~0.057,更优选为1:0.053。

[0036] 在本发明中,反应的温度优选为95~110℃,进一步优选为99~107℃,更优选为103℃;反应的时间优选为22~25h,进一步优选为23~25h,更优选为23h。在本发明中,反应温度过低,使反应不能有效进行;反应温度过高则会造成原料碳化变质。

[0037] 在本发明中,萃取的萃取剂优选为二氯甲烷。

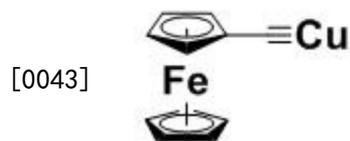
[0038] 在本发明中,硅胶柱层析分离的洗脱液优选为二氯甲烷和石油醚的混合,进一步优选为二氯甲烷和石油醚按体积比1~2:4~6的混合,更优选为二氯甲烷和石油醚按体积比1:4的混合。

[0039] 在本发明中,芳香胺优选为苯胺、4-甲氧基苯胺和3-三氟甲基苯胺中的一种或几种,进一步优选为苯胺或4-甲氧基苯胺,更优选为4-甲氧基苯胺。

[0040] 下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0041] 实施例1

[0042] 本实施例提供一种二茂铁炔基亚铜,结构式如下:

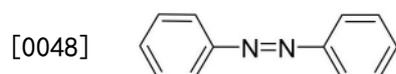


[0044] 其制备方法包括以下步骤:

[0045] 将1048mg碘化亚铜溶于35mL质量浓度为23%的氨水中,得到A溶液;将288mg二茂铁乙炔溶于30mL无水乙醇中,得到B溶液;将B溶液逐滴滴入A溶液中,搅拌30min,有大量橙红色沉淀生成,将产物抽滤后依次用水和无水乙醇分别洗涤3次,真空干燥,得到316mg二茂铁炔基亚铜(测得分解温度为275℃),收率为85.1%。

[0046] 实施例2

[0047] 偶氮苯的合成,结构式如下:



[0049] 在25mL封管反应器中加入5.1mL(55.9mmol)苯胺和727.0mg(2.8mmol)二茂铁炔基

亚铜(由实施例1制得),100℃搅拌反应24h;反应结束后冷却至室温,加入20mL二氯甲烷萃取,再采用旋转蒸发仪减压蒸发去除二氯甲烷得到粗产物;将粗产物用二氯甲烷和石油醚做洗脱液(二氯甲烷:石油醚体积比为1:4),采用梯度洗脱,进行硅胶柱层析分离(200目硅胶),得到纯度为99%的浅黄色固体偶氮苯4201.8mg(测得熔点为60~61℃),分离产率为82.6%。

[0050] 上述产物的核磁共振氢谱和碳谱数据为:

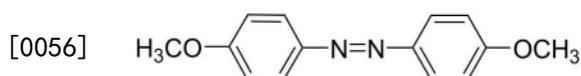
[0051] 核磁共振数据: ^1H NMR (500MHz, CDCl_3): δ 7.45 (m, 2H), 7.49 (m, 4H), 7.92 (m, 4H) ppm.

[0052] ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3): δ 122.8, 129.0, 130.9, 152.6.

[0053] 红外光谱数据IR (KBr) ν : 690, 774, 1377, 1462, 2855, 2925 cm^{-1} .

[0054] 实施例3

[0055] 4,4'-二甲氧基偶氮苯的合成,结构式如下:



[0057] 在25mL封管反应器中加入5.0mL (43.0mmol) 4-甲氧基苯胺和559.5mg (2.2mmol) 二茂铁炔基亚铜(由实施例1制得),104℃搅拌反应23.5h;反应结束后冷却至室温,加入20mL二氯甲烷萃取,再采用旋转蒸发仪减压蒸发去除二氯甲烷得到粗产物;将粗产物用二氯甲烷和石油醚做洗脱剂(二氯甲烷:石油醚体积比为1:5),采用梯度洗脱,进行硅胶柱层析分离(300目硅胶),得到纯度为99%的红黄色固体4,4'-二甲氧基偶氮苯4424.5mg(测得熔点为161~162℃),分离产率为85.0%。

[0058] 上述产物的核磁共振氢谱和碳谱数据为:

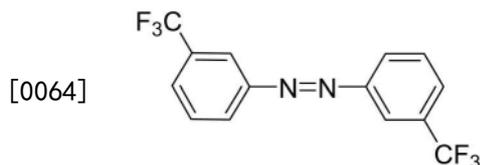
[0059] 核磁共振数据: ^1H NMR (500MHz, CDCl_3): δ 3.89 (s, 6H), 7.00-7.02 (d, 4H), 7.87-7.90 (d, 4H).

[0060] ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3): δ 55.5, 114.1, 125.3, 147.3, 162.5.

[0061] 红外光谱数据IR (KBr) ν : 846, 1257, 1474, 1499, 1596, 2927, 2981 cm^{-1} .

[0062] 实施例4

[0063] 3,3'-双三氟甲基偶氮苯的合成,结构式如下:



[0065] 在25mL封管反应器中加入5.0mL (39.8mmol) 3-三氟甲基苯胺和494.8mg (1.9mmol) 二茂铁炔基亚铜(由实施例1制得),99℃时搅拌反应25h;反应结束后冷却至室温,加入20mL二氯甲烷萃取,再采用旋转蒸发仪减压蒸发去除二氯甲烷得到粗产物;将粗产物用二氯甲烷和石油醚做洗脱剂(二氯甲烷:石油醚体积比为2:6),采用梯度洗脱,进行硅胶柱层析分离(300目硅胶),得到纯度为99%的红黄色固体3,3'-双三氟甲基偶氮苯4321.5mg(测得熔点为81~82℃),分离产率为68.3%。

[0066] 上述产物的核磁共振氢谱和碳谱数据为:

[0067] 核磁共振数据: ^1H NMR (500MHz, CDCl_3): δ 7.69 (t, 2H), 7.77 (d, 2H), 8.10 (d, 2H),

8.22 (s, 2H) .

[0068] ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3) : δ 119.9, 126.6, 128.0, 129.8, 152.4.

[0069] 红外光谱数据IR (KBr) ν : 694, 811, 1124, 1189, 1331, 1440, 1604, 2924, 3083 cm^{-1} .

[0070] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。