

Galvinoxyl/ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ /KOH 复合体系相转移催化 合成对称取代偶氮苯

王晓阳^b 王玉炉^{a*} 王彩兰^a 李建平^a
王 红^a 张自义^b

(^a 河南师范大学化学系 新乡 453002)

(^b 兰州大学化学系 兰州 730000)

摘要 用 Galvinoxyl 自由基为催化剂,芳胺类化合物在饱和铁氰化钾的氢氧化钾溶液和二氯甲烷的两相转移催化下合成了 18 个对称取代偶氮苯,提供了一个快速、方便、高效的制备偶氮苯类化合物的新方法,讨论了 Hammett 取代基常数与反应速度的关系,同时也讨论了取代基效应对产率的影响,并对反应机理也做了合理的解释.

关键词 Galvinoxyl 自由基,芳胺,对称取代偶氮苯,相转移催化,自由基反应

偶氮苯类化合物是有用的合成中间体^[1].它还被广泛地用作染料、分析试剂、非线性光学材料、激光盘信息存贮材料和现代彩色照相技术中的油溶性染料^[2].近来许多研究表明偶氮苯类衍生物具有很好的光电性能,如:偶氮苯在液晶和光电开关以及录像技术等方面的应用^[3].

我们曾用 NBS/Pyridine^[4], $\text{KClO}_3/\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ ^[5]和 $\text{DMF}-\text{NO}_x$ ^[6]等方法成功地氧化各类取代氨基脒并制备出一系列偶氮类化合物.用四醋酸铅^[7]、次氯酸钠^[8]和二氧化锰^[9]等无机试剂氧化芳胺制备偶氮苯,这些方法虽各有其特点,但在操作方法和适用范围上有其局限性.

我们首次用 Galvinoxyl 自由基为催化剂,在饱和铁氰化钾的氢氧化钾溶液与二氯甲烷的两相转移催化下氧化 18 种芳胺制备相应的偶氮苯取得成功,这种方法具有条件温和(室温)、反应时间短(5~15min)、现象明显(有颜色变化)、污染少、试剂易得等优点,是制备偶氮苯类化合物快速、方便而有效的新方法,有很好的应用前景.

1 结果与讨论

1.1 反应体系的选择

Goldstein 在 1973 年首次用大过量的铁氰化钾和氢氧化钾为氧化剂氧化 3,4-二甲基苯胺,以甲醇-水为溶剂,45℃的条件下反应 10 天得到相应的偶氮苯^[10].近来 Leyva 用此氧化剂在乙醇-水混合溶剂中,加热回流 6~8h,氧化一系列氟代芳胺,得到相应的氟代偶氮苯^[11].然而从实验中我们发现,在铁氰化钾大过量、反应温度高且时间长的条件下,芳胺类化合物极易氧化成复杂的混合物.为了从对氟苯胺制备对氟偶氮苯,我们把氧化剂的用量减少了一半,反

* 男,61岁,教授

收稿日期:1999-02-02,修回日期:1999-04-09,定稿日期:1999-05-17,国家自然科学基金(29472038)资助项目

应在室温下搅拌 2h, 分别得到 41% 的对氟偶氮苯和 47% 未反应的原料. 从我们以前的工作看^[4], 我们考虑到反应可能经历自由基过程, 因此我们加入了催化量的 Galvinoxyl 自由基, 结果, 在同样的实验条件下, 得到了产率为 91% 的对氟偶氮苯. 但是当我们用此氧化体系由对氯苯胺来制备对氯偶氮苯时, 由于芳胺在水-乙醇溶剂中的溶解度较低, 而使反应难以进行, 产率只有 6%. 因此我们用二氯甲烷作溶剂, 用饱和铁氰化钾的氢氧化钾溶液为氧化剂, 于室温下反应 15min, 得到了产率为 67% 的对氯偶氮苯. 这样, 我们建立了以 Galvinoxyl 自由基为相转移催化剂制备取代偶氮苯的反应新体系, 合成了 18 种对称取代偶氮苯化合物.

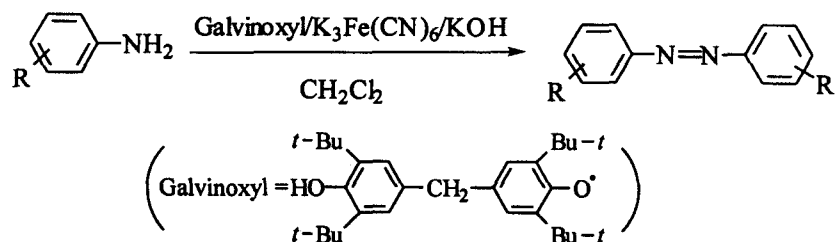


图 1 反应式

表 1 Galvinoxyl/ $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ /KOH 复合体系相转移催化合成对称取代偶氮苯

化合物	R	产率 (%)	熔点/℃		Hammett 取代基常数 ^[13] σ	外观
			实测值	文献值 ^[12]		
1	H	92	67	68	0.000	红色片状
2	2-CH ₃	79	54~55	55	—	红色片状
3	3-CH ₃	83	53~54	54~55	-0.069	桔红色针状
4	4-CH ₃	89	143	144~155	-0.170	桔黄色片状
5	2-CH ₃ O	63	143~145	143	—	黄色针状
6	4-CH ₃ O	78	160~161	160	-0.268	深红针状
7	4-C ₂ H ₅ O	83	155~156	157~159	-0.250	黄色片状
8	2,3-(CH ₃) ₂	76	109~110	110~111	—	黄色针状
9	2,5-(CH ₃) ₂	79	115~117	119	—	黄色针状
10	2,6-(CH ₃) ₂	80	49	48	—	红色片状
11	3,4-(CH ₃) ₂	84	142~144	140~141	—	红色针状
12	4-F	91	99~100	99	0.062	桔黄色片状
13	2-Cl	50	136	137	—	红色片状
14	3-Cl	50	100	101	0.373	桔红色针状
15	4-Cl	67	188	185	0.227	桔红色针状
16	4-Br	54	203~205	205	0.232	桔红色针状
17	4-I	49	236~235	235	0.276	桔红色片状
18	α -naphthyl	27	188~189	190	—	紫色针状

1.2 取代基效应

通过相转移催化反应, 得到的对称取代偶氮苯类化合物, 产率均较满意, 特别是偶氮苯和对氟偶氮苯的产率均在 90% 以上, 即使是较难生成偶氮苯的萘胺, 其产率也比文献报道^[9]的要高. 可是, 当我们将这种方法用于硝基芳胺类化合物时, 却没有产物生成, 这可能是自由基被硝基捕获的缘故^[14].

通过有机相颜色变化的快慢发现,带有斥电子取代基的芳胺的反应速度比带有吸电子取代基的芳胺反应速度要快.这和 Hammett 取代基常数密切相关:取代基常数越小,反应就越容易进行.

从反应事实,我们进一步推测反应过程中可能有芳胺自由基产生.芳胺自由基属于缺电子体系,斥电子基使其稳定,而吸电子基则使其去稳定,芳胺自由基愈稳定,就愈有利于取代对称偶氮苯的生成^[15].产率的高低(除取代基为 H 和 F 外)也正好符合这一规律.对于产率较低的反应,跟踪实验表明,有未反应的原料和部分氧化产物生成,延长反应时间,只增加了氧化产物,而偶氮苯的产率并没有明显提高.我们试图用电子自旋共振(ESR)来证明芳胺自由基的存在,但由于其高度不稳定,尽管我们观测到了它的瞬间信号,而未能将它们记录下来.

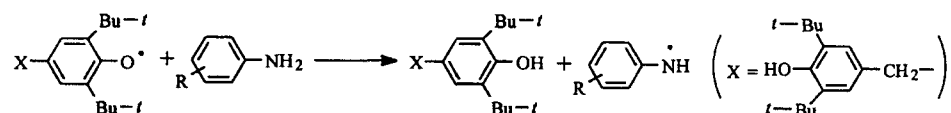
表 2 对称取代偶氮苯的波谱数据

化合物	UV	IR	¹ H NMR	元素分析,实测值(计算值) (m/z)			
	λ_{\max}/nm	ν/cm^{-1}	δ	C	H	N	(M ⁺)
1	320	3060, 1580, 1450	7.35 ~ 7.80 (10H, m, ArH)	79.01 (79.08)	5.56 (5.53)	15.42 (15.38)	181
2	330	3030, 2980, 2910, 1580, 1440	2.40(6H, s, 2 × CH ₃), 7.40 ~ 7.85(8H, m, ArH)	79.90 (79.95)	6.74 (6.72)	13.35 (13.33)	209
3	323	3035, 2985, 2960, 1590, 1450	2.39(6H, s, 2 × CH ₃), 7.38 ~ 7.80(8H, m, ArH)	79.99 (79.95)	6.70 (6.72)	13.39 (13.33)	—
4	366	3010, 2960, 2910, 1590, 1455	2.42(6H, s, 2 × CH ₃), 7.30 ~ 7.85(8H, m, ArH)	80.01 (79.95)	6.69 (6.72)	13.35 (13.33)	—
5	354	3040, 2980, 2840, 1590, 1430	3.90(6H, s, 2 × CH ₃), 7.00 ~ 8.00(8H, m, ArH)	69.39 (69.41)	5.85 (5.82)	11.57 (11.56)	241
6	352	3045, 2985, 2860, 1590, 1445	3.93(6H, s, 2 × CH ₃), 7.10 ~ 8.10(8H, m, ArH)	69.36 (69.41)	5.85 (5.82)	11.58 (11.56)	241
7	354	3050, 2985, 2920, 1595, 1460	1.41(6H, t, 2 × CH ₃), 4.10(4H, q, 2 × CH ₂), 6.90 ~ 8.20(8H, m, ArH)	71.03 (71.09)	6.75 (6.71)	10.80 (10.76)	269
8	347	3020, 2985, 2960, 1600, 1430	2.30(6H, s, 2 × CH ₃), 2.36(6H, s, 2 × CH ₃), 7.20 ~ 8.20(6H, m, ArH)	80.58 (80.63)	7.64 (7.61)	11.77 (11.75)	237
9	352	3020, 2990, 2975, 1590, 1435	2.30(6H, s, 2 × CH ₃), 2.36(6H, s, 2 × CH ₃), 7.20 ~ 8.20(6H, m, ArH)	80.55 (80.63)	7.66 (7.61)	11.79 (11.75)	—
10	356	3030, 2980, 2965, 1580, 1430	2.30(12H, s, 4 × CH ₃), 7.20 ~ 8.30(6H, m, ArH)	80.57 (80.63)	7.69 (7.61)	11.73 (11.75)	—
11	350	3020, 2980, 2970, 1560, 1420	2.20(6H, s, 2 × CH ₃), 2.30(6H, s, 2 × CH ₃), 7.10 ~ 8.20(6H, m, ArH)	80.50 (80.63)	7.68 (7.61)	11.81 (11.75)	—
12	325	3040, 1590, 1440	7.45 ~ 8.00(8H, m, ArH)	65.98 (66.05)	3.72 (3.70)	12.90 (12.84)	217
13	320	3060, 1590, 1470	7.40 ~ 7.90(8H, m, ArH)	57.35 (57.40)	3.26 (3.21)	11.21 (11.16)	250
14	320	3060, 1575, 1460	7.30 ~ 7.85(8H, m, ArH)	57.33 (57.40)	3.29 (3.21)	11.19 (11.16)	—
15	331	3070, 1590, 1470	7.45 ~ 8.10(8H, m, ArH)	57.38 (57.40)	3.28 (3.21)	11.25 (11.16)	—
16	326	3080, 1580, 1465	7.40 ~ 8.10(8H, m, ArH)	42.32 (42.39)	2.42 (2.37)	8.29 (8.24)	339
17	334	3070, 1580, 1460	7.30 ~ 7.80(8H, m, ArH)	33.13 (33.21)	1.90 (1.86)	6.51 (6.45)	433
18	345	3040, 1600, 1450	7.20 ~ 8.10(12H, m, ArH)	85.01 (85.08)	5.05 (5.00)	9.97 (9.92)	281

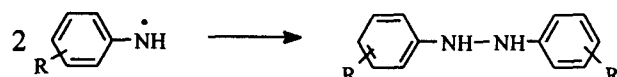
1.3 机理探讨

根据实验现象和结果,我们提出了自由基氧化^[16]的可能机理:

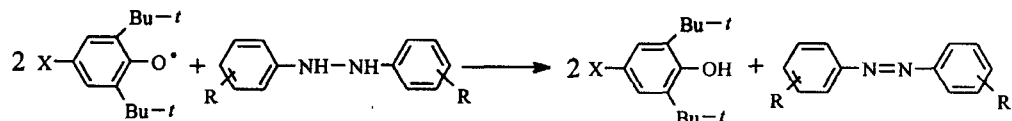
首先, Galvinoxyl 自由基攫取氨基上的一个氢原子形成芳胺自由基, Galvinoxyl 自由基则转化为酚 (Galvinoxyl-H);



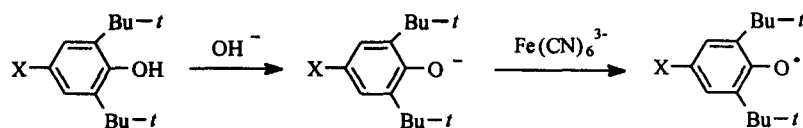
第二, 芳胺自由基偶联形成对称氢化偶氮苯;



第三, Galvinoxyl 自由基作用于氢化偶氮苯得到相应的偶氮苯和 Galvinoxyl-H;



最后, Galvinoxyl-H 在碱作用下形成的酚氧负离子传递给 Fe^{3+} 一个电子, Galvinoxyl 自由基得以再生, 并进入催化循环:



为了验证机理的正确性, 用这种氧化体系来氧化氢化取代偶氮苯, 仍以高产率得到了预期的偶氮苯. 同时, 反应前后体系的 ESR 三线谱图的强度没有衰减, 也充分证实 Galvinoxyl 自由基为催化剂.

2 实验

2.1 仪器和试剂

Kofler 显微熔点测定仪, 温度计未校正; PE-LAMBDA 型紫外-可见光谱仪 (CHCl_3 为溶剂); SP3-300 红外光谱仪 (KBr); JEOL-FX-90Q 核磁共振仪 (TMS 为内标, CDCl_3 为溶剂), Carlo-Erba 1102 元素分析仪; KRTOS-AEI-MS50 (U.K.) 质谱仪. BruderER 200D-DRC ESR 电子自旋共振仪. 所用的取代芳胺均经重结晶或减压蒸馏; 柱色谱用 60~100 mesh 的层析硅胶; 其它试剂及溶剂均为分析纯.

2.2 实验方法

在 250mL 分液漏斗中加入 0.01mol 取代芳胺, 催化量 ($\sim 0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 的 Galvinoxyl 自由

基和 50mL 二氯甲烷, 轻微振摇, 使其完全溶解, 再加入 50mL 饱和铁氰化钾的 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 氢氧化钾水溶液, 振摇反应 5 ~ 15min, 静置分层, 有机相变为棕黄色或深红色表明反应结束. 分出有机层, 水层用二氯甲烷萃取 (20mL \times 4), 合并有机层, 水洗至中性, 用无水硫酸镁干燥 2h, 过滤除去硫酸镁, 水浴减压除去溶剂, 残余物通过硅胶柱分离, 用正己烷或石油醚 (b. p. 60 ~ 90 $^{\circ}\text{C}$) 为洗脱剂, 得到对称的取代偶氮苯.

References

- 1 Jarman, S. E. Barrie, J. J. Deadman, J. Houghton, R. McCague, M. G. Rowlands, *J. Med. Chem.*, **1990**, 33, 2452.
- 2 H. Nakazumi, *J. Soc. Dyers and Colourists*, **1988**, 104, 121.
- 3 Z. F. Liu, O. K. Hashimoto, A. Fujishima, *Nature*, **1990**, 347, 658.
- 4 Y. L. Wang, X. Y. Wang, J. P. Li, D. L. Ma, H. Wang, *Syn. Commun.*, **1997**, 27, 1737.
- 5 C. L. Wang, Y. L. Wang, X. Y. Wang, J. P. Li, H. Wang, D. L. Ma, *Synth. Commun.*, **1997**, 27(21), 3723.
- 6 C. L. Wang, Y. L. Wang, X. Y. Wang, J. P. Li, D. L. Ma, H. Wang, *Org. Prep. Proced. Int.*, **1998**, 30(1), 997.
- 7 J. M. Birchall, R. N. Haszeldine, J. E. G. Kemp, *J. Chem. Soc. C*, **1970**, 449.
- 8 J. Burdon, C. J. Morton, D. F. Thomas, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 2621.
- 9 O. H. Wheeler, D. Gonzalez, *Tetrahedron*, **1964**, 20, 189.
- 10 S. L. Goldstein, E. McNelis, *J. Org. Chem.*, **1973**, 38, 183.
- 11 L. Elisa, M. Elena, M. Concepcion, L. Socorro, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 7847.
- 12 I. Heilbron, H. M. Bunbury, "Dictionary of Organic Compounds", 5th ed., Chapman and Hall, New York, **1982**.
- 13 H. H. Jaffe, *Chem. Rev.*, **1953**, 53, 191.
- 14 G. Odian, "Principles of Polymerization", McGraw - Hill, New York, **1970**, p. 225.
- 15 Cheng Jin - Pei, Lu Yun, Liu Bo, Zhao Yong - Yi, Wang Di - Fei, Sun Yong - Kai, Mi Jiang - Lin, *Science in China (Series B)*, **1988**, 28(2), 164 (in Chinese).
- 16 P. Sykes, "A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry", Bath Press, New York, **1986**, p. 307.

Oxidation of Aromatic Amines to Symmetrical Substituted Azobenzenes under Phase – Transfer Catalysis with Galvinoxyl/ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{KOH}$ System

WANG Xiao – Yang^b WANG Yu – Lu^{a*} WANG Cai – Lan^a

LI Jian – Ping^a WANG Hong^a ZHANG Zi – Yi^b

(^aDepartment of Chemistry, Henan Normal University, Xinxiang, 453002)

(^bDepartment of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou, 730000)

Abstract Using Galvinoxyl and potassium ferricyanide as catalyst, the oxidation of aromatic amines to symmetrical azobenzenes in a mixture of aqueous potassium hydroxide and dichloromethane is described for the first time in this paper. Close correlation between the rates and Hammett substituent constants is observed. The yields of products were also affected by substituents. The present work offers an efficient and rapid method for preparing azobenzenes. A possible mechanism is suggested as well.

Keywords Galvinoxyl, aromatic amines, symmetrical substituted azobenzenes, phase – transfer catalysis, radical reaction

(Ed. CHENG Biao)

欢迎订阅《中国化学》

“*Chinese Journal of Chemistry*”《中国化学》(英文版)系中国化学会主办、中国科学院上海有机化学研究所承办,向国内外公开发行的英文版化学刊物。本刊原名“*Acta Chimica Sinica, English Edition*”(化学学报英文版),其内容自1989年起与中文版《化学学报》不再重复,并且自1990年起采用现名。本刊一直被 Chemical Abstracts 收录。自1999年第1期起,被美国科技信息所(ISI)《科学引文索引》(SCI)收录。本刊被收录的还有:Current Contents/Physical, Chemical and Earth Science; Science Citation Index-Expanded (also known as SciSearch); Chemistry Citation Index; ISI Alerting Service; Index Chemicus; Current Chemical Reactions; Reaction Citation Index; Current Contents Search; Current BioTech Abs; ChemEng & BioTech Abs;《中国科学引文数据库》;《中国学术期刊文摘》;ISDS中国国家中心等。

本刊为双月刊,A4版大开本,逢单月出版。国内订价每期40元,全年240元,公开发行,刊号CN 31-1547/O6。邮发代号:4-646。欢迎订阅,欢迎投稿。补订者请与本刊编辑部联系。地址:上海市枫林路354号《中国化学》编辑部,邮编200032。电话:021-64163300×2655。

E-mail: bianji@pub.sioc.ac.cn http://www.sioc.ac.cn/publication