

# 二甲硫基甲苯二胺的合成与表征

王延飞\* 沈本贤

(华东理工大学化工学院 上海 200237)

关键词 二甲硫基甲苯二胺; 合成; 碘化锌

中图分类号: O621

文献标识码: A

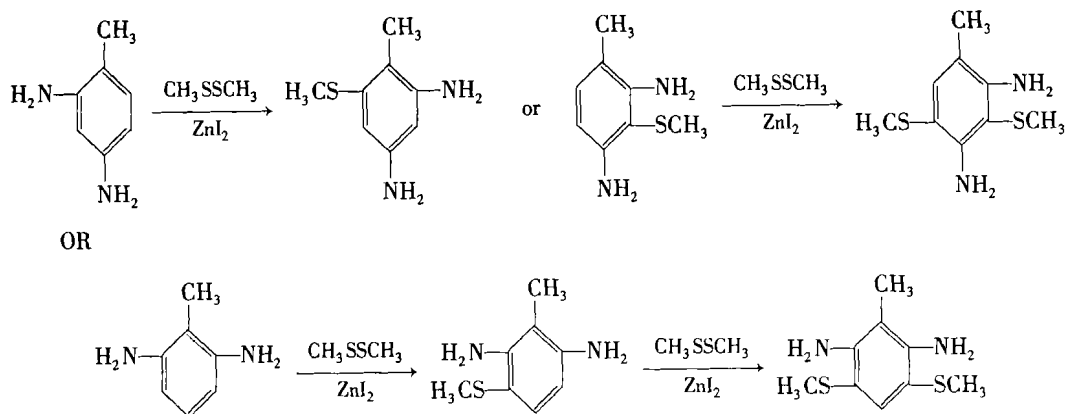
文章编号: 1000-0518(2003)10-1018-03

在聚氨酯弹性体的加工成型中必须加入一种兼起扩链和交联作用的固化剂,几十年来使用得最为成功的固化剂当属 3,3'-二氯-4,4'-二氨基-二苯基甲烷(MOCA)。虽然用 MOCA 制得的弹性体的物理力学性能最好,而致命的弱点是致癌性,美国政府已命令终止 MOCA 在聚氨酯中的应用<sup>[1]</sup>。为此世界各国竞相研究新型固化剂<sup>[2]</sup>,但均未获理想的结果。1987 年,美国 Ethyl 公司研究发现二甲硫基甲苯二胺(DMTDA)是一种有望取代 MOCA 的固化剂<sup>[3]</sup>,但其固化性能均不及 MOCA。

DMTDA 的合成最早是用路易斯酸作为催化剂,反应温度范围为 20 ~ 300 °C,压力为常压至 6.9 MPa<sup>[4]</sup>。以后的研究大多采用 2 种原料直接混合合成 DMTDA,利用减压精馏分离反应产物,其缺点是二甲基二硫的损耗很大。本文对 DMTDA 的合成工艺进行了改进,采用惰性溶剂的方法合成了 DMTDA,这样减少了原料的损失,并利用萃取分离方法得到了高纯度的 DMTDA。

2,4-二氨基甲苯(C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>), CP, 中国医药(集团)上海化学试剂公司进口分装;二甲基二硫:德国 MERCK-Schuchardt 公司产品;甲苯、无水乙醚、无水乙醇、无水硫酸钠、氢氧化钠和二甲苯均为市售分析纯试剂;盐酸为优级纯;磷酸为 CP 级试剂。

2,4-二氨基甲苯与二甲基二硫在催化剂的作用下生成 DMTDA 是一个复杂反应,其反应原理为:



先将 2,4-二氨基甲苯装入三口淤浆相搅拌玻璃反应器中, N<sub>2</sub> 气保护下在油浴上加热,待 2,4-二氨基甲苯全部熔化后,按  $n(2,4\text{-二氨基甲苯})/i(\text{二甲苯}) = 12$  加入二甲苯,搅拌加热至 150 °C,稍微冷却后加入摩尔分数为 1% 的碘化锌催化剂,然后重新加热至 150 °C。加入二甲基二硫开始反应,保持反应混合物处于回流状态。温度误差控制在  $\pm 1$  °C。反应过程用气相色谱跟踪。反应结束后,冷却至室温,加入一定量的乙醚进行稀释,反应产物用稀盐酸多次洗涤萃取以后,真空干燥得目的产物 DMTDA。

岛津 GC-9A 型气相色谱仪,并配备 CR-3A 数据处理机。

<sup>1</sup>H NMR 和 <sup>13</sup>C NMR 均在德国产的 Bruker AM 500(500 MHz)核磁共振仪上完成,使用氘代苯作溶剂,四甲基硅烷作内标。

IR 在美国产 NICOLET FTR 5SXO 型红外光谱仪上完成, 分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ , 扫描次数为 24, 背景扫描次数为 24。

GC-MS 在英国产的 Micromass GCT CA055 型 GC-MS 仪上完成, 使用 He 气作载气, 柱温在起始温度  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  下保持 3 min, 然后以  $8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

结果与讨论

反应混合物的定性采用 GC-MS 分析。其中分子离子峰为 160, 出峰时间为 21.5 min 和 20 min, 是一甲硫基甲苯二胺的同分异构体; 分子离子峰为 200, 出峰时间为 23.25 min, 是二甲硫基苯二胺; 分子离子峰为 214, 出峰时间为 24.75 min, 是二甲硫基甲苯二胺; 分子离子峰为 242, 出峰时间为 27 min, 是三甲硫基苯二胺。

通过稀酸精制以后得到的 DMTDA 的红外光谱图中  $3\ 380$  和  $3\ 460\text{ cm}^{-1}$  处的双峰是芳香伯胺的 N—H 键伸缩振动特征吸收峰;  $1\ 600\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是芳胺 N—H 键面内弯曲振动特征吸收峰, 它与苯环的 C=C 键的特征峰重叠;  $1\ 300\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是芳胺的 C—N 键的特征吸收峰。这些特征峰表明产物中含有一  $\text{NH}_2$ , 并且 — $\text{NH}_2$  上的氢没有被取代, 取代反应发生在苯环上。

$2\ 955\text{ cm}^{-1}$  处的 1 组峰是与苯环相连的 — $\text{CH}_3$  特征吸收峰, — $\text{SCH}_3$  上的一  $\text{CH}_3$  峰可能与该吸收峰重叠;  $1\ 600$ 、 $1\ 500$  和  $1\ 450\text{ cm}^{-1}$  附近的 3 个吸收带是芳环骨架振动的特征吸收峰; 其中  $1\ 580\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是由主峰分裂而来的副峰, 由于苯环上存在取代基, 因此, 该吸收峰很弱。  $960\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是苯环与甲基相连的 C—C 键骨架振动特征吸收峰。  $900\sim850\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰表明苯环上有孤立氢原子存在<sup>[5]</sup>。  $900\text{ cm}^{-1}$  处有 1 个明显的吸收峰表明苯环上有 5 个氢原子被取代, 这与 DMTDA 是 1 个五取代产物的特征相符。

另外, 从图中可以看出, 合成产物的红外谱图与标样(购自美国雅宝公司)几乎重合(图略), 说明利用萃取分离可将目的产物从反应混合物中分离出来。

DMTDA 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图中,  $\delta 1.6\sim2.0$  处的 3 组峰是苯环取代基上的一  $\text{CH}_3$  氢和 2 个 — $\text{SCH}_3$  氢的特征吸收峰;  $\delta 4$  和  $\delta 4.8$  处的 2 组峰是苯环取代基上的一  $\text{NH}_2$  氢的特征吸收峰;  $\delta 7.2$  处的峰是苯环上氢的特征吸收峰, 此处有 2 个尖峰, 说明苯环上至少有 4 个氢原子被取代。这与 IR 谱图的解析一致。谱图中峰面积的大小可以反映氢原子在化合物中的含量。因此, 根据谱图中不同氢原子的峰面积可以计算 3 种氢在产物中的原子比。苯环上的氢、胺基氢和甲基氢的原子比为  $0.94:0.9:5$ , 与理论比值(149)基本相符。

DMTDA 的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图上所属信号的化学位移大致分成 2 个区, 即  $\delta 0\sim\delta 80$  属于  $\text{SP}^3$  杂化碳原子范围,  $\delta 0\sim\delta 160$  属于  $\text{SP}^2$  杂化碳原子范围。一般而言, 甲基碳原子属于  $\text{SP}^3$  杂化范围, 芳香碳原子和烯碳原子属于  $\text{SP}^2$  杂化范围。由于合成所采用的原料是 2, 4-二氨基甲苯, 并含有微量的 2, 6-二氨基甲苯同分异构体。因此, 合成产物也会含有由 2, 6-二氨基甲苯与二甲基二硫反应生成物。 DMTDA 将含有 2 种同分异构体, 2 种异构体的结构如下式所示。虽然它们是同分异构体, 但 2 种同分异构体中碳原子的化学位移是不同的。碳谱上各种碳原子的化学位移归属如表 1 所示。图中其它的信号可能是产物中的杂质引起的。



表 1 碳原子的化学位移

|   | C1    | C2    | C3    | C4    | C5    | C6    | C7    | C8    | C9    | C10   | CH <sub>3</sub> | SCH <sub>3</sub> | SCH <sub>3</sub> |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|------------------|------------------|
| δ | 129.3 | 149.8 | 102.8 | 138.4 | 128.5 | 111.5 | 107.0 | 148.6 | 125.6 | 138.0 | 16.2            | 19.6             | 21.8             |

## 参 考 文 献

- 1 McQueen C A, Williams G M. *Mutat Res*[ J ], 1990 **239**: 133
- 2 Nalepa J C, Eisenbraun A A. *J Elastomer Plast*[ J ], 1987, **19**(6): 19
- 3 Shanxi Provincial Institute of Chemical Industry(山西省化工研究所编)Edr(编). *Polyurethane Elastomer Handbook*(聚氨酯弹性体手册)[ M] . Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2001, **1**: 50
- 4 McKinnie B G, Ranken P F. EP 0 169 101[ P ], 1986
- 5 NING Yong-Cheng(宁永成), Edr(编). *Structure Identification of Organic Compounds and Organic Spectroscopy*(有机化合物结构鉴定与有机波谱学), 2nd Edn(第 2 版)[ M] . Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2000

## Synthetic Improvement of Dimethythiotoluene diamine

WANG Yan-Fei<sup>\*</sup>, SHEN Ben-Xian

(*East China University of Science and Technology, Shanghai 200237*)

**Abstract** The synthetic method of dimethythiotoluene diamine(DMTDA) has been modified by a in one-pot method from diamin toluene and dimethyldisulfide using zinc iodide as catalyst and dimethyl benzene as inert solvent. Loss of dimethyldisulfide is avoided during the processing, and high purity DMTDA was obtained by acid washing. The structure of DMTDA is characterized by <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR and IR.

**Keywords** dimethythiotoluene diamine, synthesis, zinc iodide

## 《应用化学》征订启事

《应用化学》是由中国化学会、中国科学院主办,中国科学院主管,中国科学院长春应用化学研究所承办的化学类综合性期刊,历年被列为中文核心期刊,自 1983 年创刊以来,其文章即为国内外 13 种权威文摘刊物及数据库(如美国的 C. A.、俄罗斯的 P. Ж.、瑞士的 E. A. 等)逐期摘引,有其广泛的影响。本刊已从 2001 年起由双月刊改为月刊,同时改用大 16 开本,印刷及装订质量有很大提高,2004 年本刊价格不变,每册 9.80 元,全年 117.60 元,欢迎广大读者到当地邮局订阅(邮发代号 8-184),也可与本编辑部联系订阅。

联系地址:长春市人民大街 5625 号,邮编:130022

联系电话:(0431)-5262016, 5262330

电子信箱:yyhx@ciac.jl.cn