

4-氨基-4'-氰基联苯的合成

李晓莲* 任国度 童志彪

(大连理工大学精细化工国家重点实验室 大连 116012)

关键词 氨基氰基联苯, 合成

4-氨基-4'-氰基联苯, 不仅是制备烷氧基联苯的原料, 而且可以制备高正介电各向异性液晶及系列酯类液晶材料. 但通常要经过酰化、氧化、酰氯化、氨解、脱水、硝化和还原^[1]等多步反应, 步骤长、收率低, 本文用联苯为原料, 经过硝化、碘代、氰代和还原反应合成 4-氨基-4'-氰基联苯. 反应步骤及时间比原路线减少近一半, 而且反应条件温和, 收率高.

联苯(CP, 上海化学试剂一厂); *N,N*-二甲基甲酰胺(AR, 临平化工试剂厂); 氯仿(AR, 沈阳试剂一厂); 亚硫酸氢钠(AR, 大连辽南化学品厂); 碘酸(AR, 北京化工厂); 主要仪器为 Hitachi 260-5u 红外光谱仪; Finigan MAT 312/SS200 质谱仪, PE2400CHN 元素分析仪.

4-硝基联苯的合成参考文献[2], 得淡黄色针状固体, 产率 65.3%, mp 112~114 °C. IR, ν/cm^{-1} : 3100, 1520, 1350, 1608, 1500, 750, 690. MS, m/z : 199(M^+ , 100), 169(34), 152(65), 141(20). $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_2$ 实测值(计算值)%: C 72.47(72.36), H 4.27(4.52), N 7.13(7.04).

4-碘-4'-硝基联苯的合成: 在三口烧瓶中加入 19.9 g(0.1 mol) 4-硝基联苯, 90 mL 冰乙酸, 20 mL 水, 4 mL 98% 浓硫酸, 3.5 g(0.04 mol) 碘酸; 用 10 mL 四氯化碳溶解 10.2 g(0.04 mol) 碘后加入反应器中, 搅拌, 85 °C 回流反应 6 h, 加入 1.8 g(0.02 mol) 碘酸继续反应 6 h, 冷却后加入饱和亚硫酸氢钠溶液, 直到反应液由深棕色变为浅黄色为止. 继续搅拌 1 h, 过滤, 烘干, 将产品溶于 *N,N*-二甲基甲酰胺中, 滴加 10 g/L 氢氧化钠至 pH 为 12~13, 过滤, 用甲醇重结晶, 得固体产品 23.2 g, 产率 71.5%, mp 204~206 °C. IR, ν/cm^{-1} : 3100, 1350, 1510, 1600, 1480, 790, 482. MS, m/z : 325(M^+ , 52), 295(14), 267(11), 199(60), 171(20), 152(100). $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NIO}_2$ 实测值(计算值)%: C 44.19(44.31), H 2.59(2.46), N 4.21(4.31).

4-氰基-4'-硝基联苯的合成: 在三口烧瓶中加入 19.5 g(0.06 mol) 4-碘-4'-硝基联苯, 7.2 g(0.08 mol) 氰化亚铜, 120 mL *N,N*-二甲基甲酰胺, 搅拌, 回流 6 h, 冷至室温, 加过量饱和氨水, 搅拌 1 h, 氯仿萃取, 依次用稀盐酸和 1% 碳酸氢钠溶液及水洗至中性, 无水硫酸镁干燥, 蒸去溶剂, 丙醇-丙酮重结晶得产品 10.6 g, 产率 78.6%, mp 200~202 °C. IR, ν/cm^{-1} : 3100, 2220, 1350, 1510, 1600, 1500, 796. MS, m/z : 224(M^+ , 100), 194(40), 166(52), 177(57), 151(70). $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$, 实测值(计算值)%: C 69.78(69.64), H 4.02(3.57), N 12.35(12.50).

4-氨基-4'-氰基联苯的合成参考文献[3], 在三口烧瓶中加入 4-氰基-4'-硝基联苯 11.2 g(0.05 mol), 铁粉 7.3 g(0.13 mol), 90% 的乙醇 55 mL, 浓盐酸 5 mL, 搅拌回流 12 h, 加入 3.8 g 碳酸钠, 继续搅拌 30 min, 用氯仿萃取, 稀盐酸和稀碳酸氢钠溶液洗, 再用水洗至中性, 无水硫酸镁干燥, 蒸去溶剂, 用异丙醇重结晶, 得产品 8.75 g, 产率 90.2%, mp 145~146 °C. IR, ν/cm^{-1} : 3500, 3430, 2220, 3100, 1600, 1500, 798. MS, m/z : 194(M^+ , 100), 169(30), 153

(21). $C_{13}H_{10}N_2$ 实测值(计算值)%: C 80.33(80.41), H 5.05(5.16), N 14.61(14.43).

结果与讨论

文献报道合成 4-氨基-4'-氰基联苯用 4-氰基联苯为原料, 经过硝化、还原而合成. 制备氰基联苯常用酰胺脱水法^[4], 用联苯与乙酰氯在无水三氯化铝作用下, 发生 Friedel-Crafts 反应生成联苯乙酮, 氧化生成羧酸, 再酰氯化、氨解得到 4-甲酰胺基联苯, 脱水制得 4-氰基联苯. 在氧化过程中用溴与氢氧化钠配制的次溴酸钠溶液氧化物, 反应进行不完全, 步骤繁多, 产率降低. 本文用联苯直接卤代得到卤代联苯, 再经氰代反应引入氰基, 操作简便, 产率较高.

在酰胺脱水反应中, 曾试过用五氧化二磷作脱水剂, 由于反应物质均为固体, 加热后粘稠, 不是均相反应; 曾改用加磷酸氯和 *N,N*-二甲基甲酰胺脱水反应^[5], 产率较低, 反应步骤多, 提纯困难. 本文最后一步是卤素被氰基取代, 碘离子更易被氰基取代, 用溴作卤代试剂氰基取代收率低, 使未反应的 4-硝基-4'-溴联苯与下一步的氰代物混在一起, 分离困难, 由于卤离子碱性顺序是 $I^- < Br^- < Cl^-$, 离去基团碱性弱, 形成的负离子稳定, 容易被进入基团排挤而离去, 故使碘比其它卤素被氰基取代反应产率高, 产品杂质少.

联苯硝化可采用混酸硝化, 但后处理较困难, 有严重的环境污染, 硫酸也难以循环利用. 本文用联苯直接硝化, 其邻对位异构体比例变化较大, 这主要由溶剂和反应温度决定. 当反应溶剂为乙醚、温度为 0℃左右时, 产物中邻位硝基联苯较多, 反应溶剂为乙醚、反应温度较高时, 产物以对位硝基联苯为主. 温度为 85℃时, 产率最高. 本文实验温度控制在 80~90℃, 副产物邻位异构体可用乙醇重结晶分离, 未反应原料联苯用水蒸馏除去.

硝基联苯的碘代反应中, 碘亲电性较弱, 活性较低, 生成的碘化氢为还原剂, 碘代反应形成可逆平衡, 加入氧化剂使碘化氢变为碘^[6]. 实验证明, 用亚硫酸氢钠和 10 g/L 氢氧化钠依次除去体系中的碘, 效果较好. 氰基取代碘所用溶剂为 *N,N*-二甲基甲酰胺, 用前经脱水处理, 氰化亚铜用量为理论值的 1.3 倍, 未反应氰化亚铜用氨水处理. 反应在非质子极性溶剂中进行.

参 考 文 献

- 1 Bhatt J, Fung B M, Nicholas K M. *J Organomet Chem*, 1991, **413**(1~3): 263
- 2 Gray G W, Hartley J B. *J Chem Soc*, 1952 (5): 1959
- 3 Dennis C, Owlsley J J. *Synthesis*, 1977: 118
- 4 Sadashirak, Subba Rao. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1977, **38**(3): 345
- 5 Bargar T M, Miley C M. *Synth Commun*, 1980, **10**(6): 479
- 6 Maroh J. *Advanced Organic Chemistry*. 2nd ed. New York: McGraw-Hill, 1977: 484

Synthesis of 4-Amino-4'-cyanobiphenyl

Li Xiaolian*, Ren Guodu, Tong Zhibiao

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of
Science and Technology, Dalian 116012)

Abstract Title compound has been synthesized successfully from biphenyl in four steps: nitration, iodination, cyanation and reduction with total yield of 33%.

Keywords aminocyanobiphenyl synthesis