

2, 4-二(2-烯丙基苯氧基)-6-*N, N*-二甲(乙)基胺基-1, 3, 5-三嗪的直接一步法合成

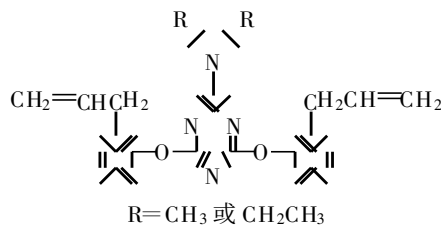
房 强^{**} 雷 勇 郝建军 曾 敏 王文云 江璐霞^{*}

(高分子材料与工程国家重点实验室, 四川大学高分子材料系 成都 610065)

关键词 二(2-烯丙基苯氧基)-*N, N*-二甲基胺基三嗪, 二(2-烯丙基苯氧基)-*N, N*-二乙基胺基三嗪, 合成

近年来, 以三聚氯氰为原料合成含烯丙基和均三嗪环的反应性单体的研究时有报道^[1~3]. 这类单体易于合成、储存稳定性好, 可作为双马来酰亚胺的增韧改性剂, 并且由于这类化合物分子结构中活性反应点较多, 它们有望在药物、生物材料等领域找到新的用途. 我们曾以水为反应介质合成了 2, 4, 6-三(2-烯丙基苯氧基)-1, 3, 5-三嗪(TAPT)^[4, 5]. 为获得对双马来酰亚胺有显著改性效果的系列品种, 我们在保留三嗪环上有一定数量的烯丙基和芳香结构, 以确保单体有一定反应性又保证其与双马来酰亚胺的共聚物有较好的耐热性的同时, 对 TAPT 的结构重新进行设计, 将其中的 1 个烯丙基苯氧基基团用非反应性基团封锁, 以便使最终产物在结构上有较大的变换.

本文用三聚氯氰、2-烯丙基苯酚和二甲胺(二乙胺)为原料, 丙酮/水为反应介质, 氢氧化钠水溶液为酸吸收剂, 直接一步法合成了如下 2 个单体. 其结构用 FTIR、¹H NMR、¹³C NMR 和元素分析作了表征.



所用仪器为 Nicolet 20SXB 型傅立叶变换红外光谱仪, KCl 压片; Bruker AC-P300 (300 MHz)核磁共振仪, CD₃COCD₃(或 CDCl₃)为溶剂, TMS(或 CDCl₃)为内标; Calo Era 1106 型元素分析仪; VG 7070 Analyzer 质谱仪, 直接进样; Du Pont 2100 热分析仪, 氮气气氛, 升温速率 10 °C/min.

三聚氯氰, 工业品, 使用前经石油醚(60~90 °C)重结晶纯化. 2-烯丙基苯酚按文献[6]方法合成, bp 110~113 °C(0.092 MPa), n_D^{20} 1.5454(文献^[6] 1.5450~1.5455). IR, ν/cm^{-1} : 3482(—OH), 3075, 997, 916(烯丙基), 1637(芳环); 2906, 2976(—CH₂). 元素分析测定值(计算值)%: C 80.89(80.59), H 7.55(7.46). MS(EI): m/z (%): 134(M^+ , 70.99), 91(100).

1998-12-10 收稿, 1999-04-23 修回

教育部军工材料配套项目部分研究内容

^{*} 现在中国科学院有机合成工程研究中心(上海市真北路 476 号)工作

^1H NMR (300 Hz, CDCl_3): 5.16 ($=\text{CH}_2-$), 5.97 ($-\text{CH}=-$), 3.39 ($-\text{CH}_2-$), 6.78 ~ 7.14 (苯环). Fujiware 试剂, 按文献[7]由吡啶和 10% 氢氧化钠水溶液按体积比 1 : 1 配制, 用以检测二氯三嗪中间体. 其余试剂均为化学纯.

2,4-二(2-烯丙基苯氧基)-6-*N,N*-二甲基氨基-1,3,5-三嗪(BAPDMT)和 2,4-二(2-烯丙基苯氧基)-6-*N,N*-二乙基氨基-1,3,5-三嗪(BAPDET)的合成: 三口烧瓶中加入 80 mL 丙酮, 冰水浴冷却至 0 ~ 5 $^\circ\text{C}$ 后, 加入 18.45 g (0.10 mol) 研细的三聚氯氰, 搅拌至固体物全溶, 通氮气, 缓缓加入 27.68 g (0.20 mol) 2-烯丙基苯酚. 搅拌, 于 0 ~ 5 $^\circ\text{C}$ 下缓缓滴入 8.00 g (0.20 mol) NaOH 于 80 mL 水中, pH 值保持在 6 ~ 7. 搅拌 3 h, 5 ~ 10 $^\circ\text{C}$ 搅拌 1 h 和 10 ~ 15 $^\circ\text{C}$ 搅拌 1 h, 至 Fujiware 试验呈阴性后, 升温至 20 ~ 25 $^\circ\text{C}$, 缓缓滴入 30.0 g 33% 的二甲胺水溶液 (或 15.0 g 二乙胺), 体系温度不超过 30 $^\circ\text{C}$, 搅拌 1 h, 再升温至 40 ~ 45 $^\circ\text{C}$ 并保持 1 h. 降温至室温, 抽滤, 结晶状固体经水和甲醇洗后, 干燥. 粗产物经乙醇重结晶, 得白色针状晶体 BAPDMT, 25.0 g, 收率 64%, mp 91 ~ 92 $^\circ\text{C}$ (DSC, 92 $^\circ\text{C}$); BAPDET, 28.0 g, 收率 68%, mp 71 ~ 72 $^\circ\text{C}$ (DSC, 72 $^\circ\text{C}$). 波谱分析如下: IR, ν/cm^{-1} ; BAPDMT, 1589, 1377 (C—N), 640 (苯环), 3075, 995, 919 (烯丙基), 1106 (—C—O—C—), 2971, 2929 (—CH₃), 767 (苯环上邻位取代); BAPDET, 1587, 1384 (C—N), 1638 (苯环), 3074, 998, 911 (烯丙基), 1104 (—C—O—C—), 2969, 2923, 2897 (—CH₂CH₃), 765 (苯环上邻位取代). 元素分析 BAPDMT ($\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4$), 测定值(计算值)%: C 71.19(71.13), H 6.16(6.19), N 14.46(14.40); BAPDET ($\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_4$), 测定值(计算值)%: C 71.72(72.12), H 6.85(6.73), N 13.50(13.46). ^1H NMR: BAPDMT, 7.10 ~ 7.28 (m, 4H, 苯环), 5.88 (m, 1H, $-\text{CH}=-$), 5.04 (m, 2H, $=\text{CH}_2$), 3.30 (d, 2H, 苯环, CH_2-), 2.96 (s, 3H, $-\text{N}-\text{CH}_3$); BAPDET, 7.24 ~ 7.27 (m, 4H, 苯环), 5.88 (m, 1H, $-\text{CH}=-$), 4.99 (m, 2H, $=\text{CH}_2$), 3.37 (q, 2H, $-\text{N}-\text{CH}_2-$), 3.29 (d, 2H, $\text{Ar}-\text{CH}_2-$), 0.98 (t, 3H, $\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3$). ^{13}C NMR: BAPDMT, 122.9 ($=\text{CH}_2$), 136.6 ($-\text{CH}=-$), 34.8 ($\text{Ar}-\text{CH}_2-$), 150.9 (苯环, $\underline{\text{C}}1$), 116.7 (苯环, $\underline{\text{C}}6$), 127.5 (苯环, $\underline{\text{C}}5$), 126.2 (苯环, $\underline{\text{C}}4$), 130.5 (苯环, $\underline{\text{C}}3$), 132.8 (苯环, $\underline{\text{C}}2$), 167.9 (三嗪环, $\underline{\text{C}}2, 4$), 172.6 (三嗪环, $\underline{\text{C}}6$), 36.9 ($-\text{N}-\text{CH}_3$); BAPDET, 123.1 ($=\text{CH}_2$), 136.7 ($-\text{CH}=-$), 34.9 ($\text{Ar}-\text{CH}_2-$), 151.1 (苯环, $\underline{\text{C}}1$), 116.8 (苯环, $\underline{\text{C}}6$), 127.6 (苯环, $\underline{\text{C}}5$), 126.2 (苯环, $\underline{\text{C}}4$), 130.5 (苯环, $\underline{\text{C}}3$), 132.9 (苯环, $\underline{\text{C}}2$), 166.9 (三嗪环, $\underline{\text{C}}2, 4$), 172.8 (三嗪环, $\underline{\text{C}}6$), 42.7 ($\text{N}-\text{CH}_2-$), 13.5 ($\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3$).

结果与讨论

直接一步法尽管鲜见报道^[8], 但有明显的优点, 即芳氧基取代三嗪环上的氯原子后, 对三嗪环上剩余的氯原子的离去影响不大^[9], 氯原子的进一步被取代不需要剧烈的反应条件和较长反应时间. 我们采用直接一步法合成 BAPDMT 和 BAPDET, 中间体二芳氧基一氯均三嗪不经分离, 直接与胺作用. 用此法进行合成时, 当胺接近加完时, 产物即以结晶形式析出, 后处理很方便. 同时, 在合成中间体二芳氧基一氯均三嗪时, 由于氢氧化钠水溶液采用单独加入, 可减少酚的氧化, 使产物颜色较浅, 提纯容易. 必须指出, 采用直接一步法合成 BAPDMT 和 BAPDET 时, 三聚氯氰和 2-烯丙基苯酚的准确计量十分重要. 严格按三聚氯氰和 2-烯丙基苯酚的摩尔比 1 : 2 投料, 可获得目标产物, 否则会导致副产物产生. 另一方面, 控制三聚氯氰和 2-烯丙基苯酚的反应程度也很关键, 较低的反应温度(15 $^\circ\text{C}$ 以下)可避免三芳氧基副产物产生; 而在加入胺之前, 避免二氯单芳氧基三嗪化合物残留于反应混合物中的有效方法是用 Fujiware 试验^[7], 随时检测反应进行程度, 以确保二氯单芳氧基三嗪化合物作用完全.

参 考 文 献

- 1 Baton J M. *Polym Int*, 1993, **31**: 95
- 2 日本特许公开 昭 63273644, 1988
- 3 日本特许公开 平 04330066, 1992
- 4 Fang Qiang, Li Sai, Lei Yong *et al.* The proceedings of the 2nd China-Japan Seminar on Advanced Aromatic Polymers, Guilin, China, 1998: 107
- 5 房强, 雷勇, 李赛等. 四川大学学报(自然科学版), 1999, (2): 292
- 6 Саволькин М М. Пласт Массы, 1985, **10**(6): 10
- 7 Lewies D M, Vocina B. *J Appl Polym Sci*, 1997, **66**: 1465
- 8 Dudley J R, Thurston J T, Schaefer F C *et al.* *J Amer Chem Soc*, 1951, **73**: 2986
- 9 侯毓琰, 程倡伯主编. 活性染料. 北京: 化学工业出版社, 1991

One-pot Synthesis of 2, 4-Bis(2-allylphenoxy)- 6-*N*, *N*-dialkylamino-1, 3, 5-triazines

Fang Qiang, Lei Yong, Hao Jianjun, Zeng Min, Wang Wenyun, Jiang Luxia^{*}
(State Key Laboratory of Polymer Materials and Engineering,
Department of Polymer Materials, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract Two novel reactive monomers 2, 4-bis(2-allylphenoxy)-6-*N*, *N*-dialkylamino-1, 3, 5-triazine (alkyl=methyl, ethyl) were synthesized in one-pot reaction of cyanuric chloride, 2-allylphenol with dialkylamine in acetone/water in the presence of aq. NaOH. The products have been characterized by FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR and elemental analysis.

Keywords bis(allylphenoxy)-*N*, *N*-dimethylamino-sym-triazine, bis(allylphenoxy)-*N*, *N*-diethylamino-sym-triazine, synthesis