

(±)-1, 1'-联-2-萘胺的简便合成方法*

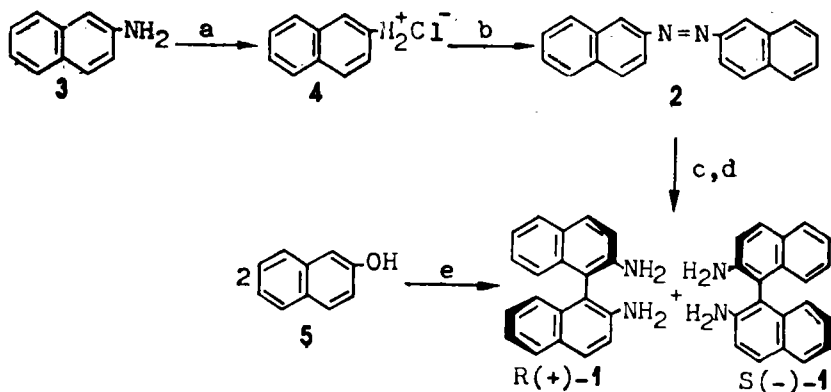
王植材 黄文洪 郑其煌 范世彦** 林电伟 李德河
(中山大学化学系)

摘要 以β-萘胺或β-萘酚出发合成了(±)-1,1'-联-2-萘胺及其重要中间体2,2'-偶氮萘,方法简便。研究了影响产率的主要因素,给出了合适的反应条件。

关键词 1,1'-联-2-萘胺, 2,2'-偶氮萘, 轴不对称联芳香化合物, 合成

轴不对称联芳香化合物由于具有不对称诱导和手性识别作用而引起重视^(1~4)。1,1'-联-2-萘胺是一重要的轴不对称联芳香化合物,与相应的联苯类似物比较有更僵硬的结构,因而广泛应用于轴不对称有机合成和立体活性染料的研究中^(5,6)。本文报道以易得的β-萘胺(3)或β-萘酚(5)为原料,合成了(±)-1,1'-联-2-萘胺(1)及其重要中间体2,2'-偶氮萘(2),研究了影响产率的主要因素,给出了较佳的反应条件。

1 合成路线



a. HCl-H₂SO₄, NaNO₂, b. Na₂SO₃, c. SnCl₂, EtOH,
d. NaOH, e. NH₂NH₂·H₂O, sealed tube at 170~181°C, 48h

本文1992年4月8日收到

* 国家自然科学基金资助项目

** 中山大学测试中心

2 结果与讨论

β -萘胺(3)和重氮化试剂($\text{NaNO}_2 + \text{酸}$)进行重氮化反应生成萘重氮盐(4),接着在亚硫酸钠的作用下还原成重要中间体2,2'-偶氮萘(2)。由于3在 $\text{HCl}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中溶解性能甚差,若按文献^[6]报道的方法,产率仅10%。作者改用铵盐的形式进行重氮化,即将胺先在酸作用下制成铵盐,然后在悬浮搅拌下滴加亚硝酸钠溶液,2的产率提高至47%~50%。实验结果见表1。显然用铵盐进行重氮化比直接用胺进行反应效果要好。

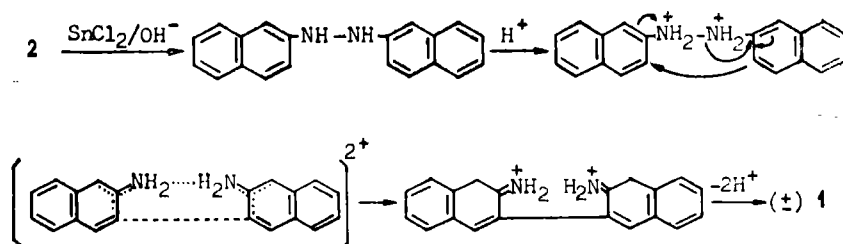
表1 反应物形式对2产率的影响

Tab.1 Effect of reactant type on yield of 2

No.	β -萘胺 (g)	反应物 形式	粗产物 (g)	纯产物 (g)	产率(%) (以纯产物计)	m.p.* ($^{\circ}\text{C}$)
1	20	胺		2.0	10	195~203
2	3	铵盐		1.0	33	194~195
3	3	铵盐	2.6	1.4	47	201~202
4	5	铵盐	4.5	2.5	50	200~201

* 文献值[7]为205 $^{\circ}\text{C}$ (甲苯重结晶)

2在二氯化锡作用下发生还原反应,并在酸性条件下进行分子内重排得到目标产物1,1'-联-2-萘胺(1),产率70%。温度对还原重排反应有影响。研究表明,0 $^{\circ}\text{C}$ 下产率较高。温度太低,反应难以进行;温度太高(如回流温度)会发生大量副反应而使产率下降。还原重排反应的机制如下:



β -萘酚(5)在封管中与水合肼于176~181 $^{\circ}\text{C}$ 发生取代和重排反应生成1。研究了反应温度对1产率的影响,结果见表2。从1~3批或5、6批其纯化方法相同,可明显看出,适当升高温度可提高产率,但封管可能因内压增大而爆裂,且粗产物颜色较深。后处理纯化方法对产率也有影响,作者采用A.快速柱层析;B.生成氯锡酸复盐再分解;C.反应混合物生成盐酸盐再中和。B、C过程如下:

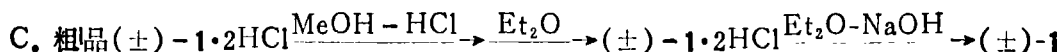
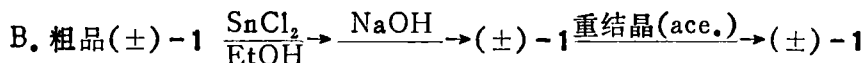


表2 温度对(±)-1产率的影响

Tab. 2 Effect of temperature on yield of (±)-1

No.	β -萘酚 (g)	反应温度 ($^{\circ}\text{C}$)	粗产物产率 (%)	纯产物* (g)	纯产物产率 (%)	m.p. ($^{\circ}\text{C}$)
1	30	157~160	44.0	3.8	12.9	189~190
2	30	164~168	41.0	4.0	13.6	189~190
3	30	170~176	43.0	4.4	14.9	189~190
4	30	173~178	53.0	8.4	28.4	189~191
5	30	173~178	53.5	12.3	41.2	190~191
6	30	176~181	54.0	14.0	47.3	190~191

*1~3重结晶损失较大,回收率仅为35%;4用快速柱层析,回收率提高至56%;
5、6采用盐酸盐中和法纯化,产率最好

以3为原料,经重氮化、还原得纯产物,总产率为35%,以5为原料的一步法,用生成复盐再分解的方法操作繁复;而盐酸盐中和法虽消耗大量溶剂,但一步反应可直接得到产物,并减少反应的试剂。相对而言,后处理纯化采用盐酸盐中和的一步法是制备(±)-1的较好方法。

将(±)-1用新的拆分试剂拆分的工作将另文报道。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

3.1.1 仪器 Kofler型熔点显微测定仪,温度计未经校正;UV-240型紫外分光光度计;Unican SP1000型和Perkin-Elmer 983G型红外光谱仪;JEOL 90Q或Varian-200型核磁共振谱仪, CDCl_3 或 $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ 作溶剂, TMS为内标;Finnigan 4021型质谱仪。

3.1.2 试剂 快速柱层析用上海产层析硅胶(200~300目)或青岛产硅胶H(10~40 μ)在不加压或加压下进行,洗脱液为不同比例的丙酮-石油醚溶液。

3.2 实验

3.2.1 由3合成2、(±)-1 2的合成: 5.0g (0.035mol) 3溶于1:3 (v/v) EtOH- H_2O 中,回流,搅拌下滴加9:7.5:83.5 (v/v) HCl- H_2SO_4 - H_2O 溶液,析出白色铵盐沉淀,抽滤,将铵盐转入40ml 1mol/L HCl中,冷却至5 $^{\circ}\text{C}$ 以下,剧烈搅拌下使铵盐分散成悬浮液,滴加10ml含2.5g(0.035mol) Na_2NO_2 的水溶液,加完后搅拌冷却15min,再加少量尿素,冷却搅拌下滴加40ml含12.0g(0.048mol) $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液,升温至60 $^{\circ}\text{C}$ 左右,恒温2h。过滤,干燥得粗产物4.5g,用快速柱层析得TLC纯的片状结晶2 2.5g,产率50%, m.p. 200~201 $^{\circ}\text{C}$ 。IR ν_{max} (cm^{-1}): 1630, 1590, 1490, 1350, 1100, 913, 870, 829, 745。 ^1H NMR(CDCl_3) δ (ppm): 7.58~7.70(s, 4H), 8.08~8.13(s, 8H), 8.57(s, 2H)。

(±)-1的合成: 2.0g(0.017mol)无水 SnCl_2 溶于7ml无水乙醇中, 并通氯化氢饱和, 置冰水浴冷却。将1.0g(0.0035mol) 2分批加入上述 SnCl_2 -EtOH溶液, 室温放置2h, 然后于48~52℃温水浴恒温3h, 抽滤。用稀NaOH溶液分解, 得(±)-1 0.7g, 产率70%。经丙酮重结晶得无色晶体0.6g, m.p. 190~191℃。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3455~3040, 1630, 1515, 1435, 1370, 1340, 820, 750。 $^1\text{H NMR}$ [(CD_3) $_2$ CO] δ (ppm): 6.8—7.4(s, 4H), 7.6—7.9(s, 12H), MS(m/z): 284(M^+)。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (nm): 246, 282, 290, 346。

3.2.2 由5合成(±)-1 A、B法: 30g(0.21mol)5和6.2g(0.22mol)水合肼置于封管中, 于173~178℃加热48h。反应物冷却后转移入150ml 6mol/L HCl中, 搅拌下加热至溶解, 静置后分离出清液, 冷却时析出浅棕色沉淀。温热下使沉淀物溶解, 加20% Na_2CO_3 溶液中和, 析出沉淀, 抽滤, 减压干燥得浅红棕色固体产物15.1g, 产率51%。用3:1(v/v)苯-石油醚重结晶, 得浅红色晶体。进一步脱色纯化可采用如下方法: A. 快速柱层析。用1:2(v/v)丙酮-石油醚为洗脱剂, TLC跟踪, 碘显色, 经200~300目硅胶或10~40 μ 硅胶H柱层析纯化, 得无色晶体8.4g, m.p. 189~191℃。B. 生成氯锡酸复盐再分解。按前述将粗产物纯化(±)-1的方法进行, 也得到TLC纯的无色晶体, m.p. 189~190℃。IR、 $^1\text{H NMR}$ 、MS和UV数据与由3合成(±)-1的结果一致。

C法: 30g(0.21mol)5和6.2g(0.22mol)水合肼置于封管中, 混匀后于176~181℃下加热反应48h。在40~50℃的温度下将反应混合物溶解在180ml热的4:1(v/v)甲醇-盐酸溶液中, 所得暗红色溶液加入1080ml乙醚, 冷却后析出棕绿色沉淀。抽滤, 得(±)-1·2HCl粗产物。再用4:1(v/v)甲醇-盐酸溶液使粗产物在室温下刚好溶解, 然后用乙醚沉淀析出。如此再重复1次, 得无色盐酸盐结晶18.1g。所得晶体加入1340ml乙醚和420ml mol/L NaOH溶液, 在搅拌下使晶体分散并完全溶解。静置, 分出醚层, 水层用2×85ml乙醚萃取, 合并醚层和两次萃取液, 无水 Na_2SO_4 干燥, 减压浓缩, 分两次蒸出乙醚, 分别抽滤收集得无色晶体和白色粉末共14.0g, 熔点均为190~191℃。光谱测定数据与由3合成(±)-1的结果一致。

参 考 文 献

- 1 许遵乐, 黄文洪, 邬亮, 谢颂凯. 有机化学, 1985, 5(6):475~478
- 2 谢颂凯, 吴峰, 黄文洪. 中山大学学报(自然科学版), 1986, 25(2):18~24
- 3 谢颂凯, 王贵阳生, 张小薇, 许遵乐, 黄文洪. 有机化学, 1987, 7(3):202~205
- 4 许遵乐, 黄文洪, 涂敬仁, 谢颂凯. 中山大学学报(自然科学版), 1987, 26(2):26~34
- 5 Brown K J, Berry M S, Waterman K C *et al.* J Am Chem Soc, 1984, 106: 4718~4723
- 6 Brode W R, Brooks R E. J Am Chem Soc, 1941, 63:923~925
- 7 Corbett J F. J Chem Soc, Chem Commun, 1968: 1257

Simpel Synthesis of (\pm)-1, 1'-Bi-2-naphthylamine

Wang Zhicai Huang Wenhong Zheng Qihuang
Fan Shiyan Lin Dianwei Li Dehe*

Abstract A simple method for synthesis of (\pm)-1, 1'-bi-2-naphthylamine and its important intermediate 2, 2'-azonaphthalene starting from β -naphthylamine or β -naphthol was reported. The effect of factors on the yield was studied. The suitable reaction conditions were given.

Keywords 1, 1'-bi-2-naphthylamine, 2, 2'-azonaphthalene, axially dissymmetric biaryls, synthesis

* Department of Chemistry, Zhongshan University