

微波辐射 9, 10-二氢蒽-9, 10-桥- α , β -琥珀酰亚胺的 *N*-烷基化反应研究

N-Alkylation of 9, 10-Dihydroanthracene-9, 10-endo- α , β -succinimide under Microwave Irradiation Coupled with Phase Transfer Catalysis

苏桂发 李新生 刘 峥*

Su Guifa Li Xinsheng Liu Zheng

(广西师范大学化学化工系 桂林市育才路 3号 541004)

(Department of Chemistry and Chemical Engineering,

Guangxi Normal University, 3 Yucailu, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要 将微波辐射和相转移催化技术相结合, 用于 7 个溴代烷(溴乙烷→溴辛烷)与 9, 10-二氢蒽-9, 10-桥- α , β -琥珀酰亚胺的烷基化反应。反应时间快(1 min~ 3 min), 产率高(88%~ 98%), 操作简便。

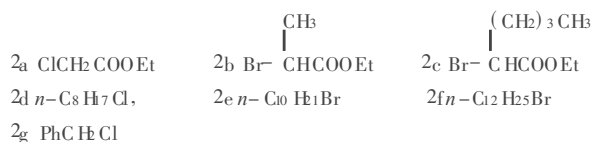
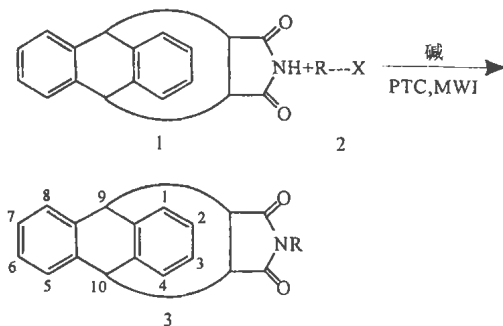
关键词 微波辐射 相转移催化 9, 10-二氢蒽-9, 10-桥- α , β -琥珀酰亚胺 烷基化

中图分类号 O 621. 255. 8

Abstract Microwave irradiation coupled with phase transfer catalysis was applied in the *N*-alkylation reaction of seven bromo-compounds (bromoethane to octyl bromide) with 9, 10-dihydroanthracene-9 and 10-endo- α , β -succinimide. The reaction can complete in one to three minutes. The production rate is up to 88% to 98%, and operation is simple.

Key words microwave irradiation, phase transfer catalysis, 9, 10-dihydroanthracene-9, 10-endo- α , β -succinimide, alkylation

利用相转移催化实现酰亚胺的 *N*-烷基化反应已有许多报道^[1], 微波辐射用于有机合成反应也已有十多年的历史, 许多类型的化学反应在微波作用下都获得了成功^[2]。我们将微波辐射与相转移催化技术相结合用于 9, 10-二氢蒽-9, 10-桥- α , β -琥珀酰亚胺的 *N*-烷基化反应, 不但大大缩短了反应时间, 提高了产率, 而且操作方便, 反应式如下:



1 实验部分

1.1 试剂与仪器

THF, 氯苯为分析纯; 二氯甲烷、碳酸钾为化学纯, *n*-C₈H₇Cl, *n*-C₁₀H₁Br, *n*-C₁₂H₅Br 按参考文献[3]制备; 氯乙酸乙酯、 α -溴代丙酸乙酯、 α -溴代己酸乙酯按参考文献[4]制备; 9, 10-二氢蒽-9, 10-桥- α , β -琥珀酰亚胺按参考文献[5]制备。Nicolet 5DX-B型傅立叶变换红外光谱仪, JEO L-FT90Q核磁共振仪, Galanz WP 800BS家用微波炉, 最大输出功率 800 W, 熔点采用毛细管法测定。

1.2 实验方法

取 1 g (3.6 mmol) 9, 10-二氢蒽-9, 10-桥- α , β -琥珀酰亚胺, 0.1 g (0.3 mmol) 四丁基溴化铵 (TBAB), 2g (14.4 mmol) 碳酸钾, 5 ml THF 混合均匀, 减压至干; 加入 4.32 mmol 卤代烷 (或卤代酸酯), 充分搅拌混合均匀后置于微波炉中心, 设定功

2001-01-16收稿, 2001-03-14修回。

* 桂林工学院材料工程系, 桂林, 541004 (Dept. of Material Eng., Guilin Institute of Tech., Guilin, Guangxi, 541004, China)

率和时间,微波辐射后将反应混合物冷到室温,用乙醚提取,回收乙醚得粗品,经薄板精制(吸附剂:硅胶 G E₅₄, 200目;展开剂:二氯甲烷,洗脱剂:乙醚)得白色固体,产率 88%~98%,结果见表 1和表 2

2 结果

2.1 相转移催化剂和固体碱的碱性对烷基化反应的影响

用 PEG-400(聚乙二醇), PEG-600 三乙基苄基氯化铵 (TEBAC), 十六烷基三甲基溴化铵 (HDTMAB)和四丁基溴化铵 (TBAB)作相转移催化剂合成 3c, 其产率分别为 62%、70%、75%、80%和 95%。TBAB

是本实验最好的相转移催化剂

用 K₂CO₃和 KF/Al₂O₃作固体碱均能较好地实现 N 的烷基化,考虑到 K₂CO₃便宜易得,本实验均采用 K₂CO₃作固体碱。

2.2 反应物的混合方式对反应的影响

实验发现,用浸渍法(各反应物混合时加入 5 ml THF,混合均匀后减压至干)比简单混合分散法提高产率约 10%。

3 小结

文献 [6]报道了 7 个溴代烷(溴乙烷→溴辛烷)与 9,10-二氢蒽-9,10-桥- α , β -琥珀酰亚胺在液液相转移催化条件下 (PTC TBAB)反应 2 h~4 h, N-烷基化反应的产率为 56.8%~80.6%。我们采用 MWI和 PTC技术相结合,快速(1 min~3 min)完成了 9,10-二氢蒽-9,10-桥- α , β -琥珀酰亚胺的烷基化反应,且具有快速、洁净、高产率(88~98%)、操作简便等优点,减少了溶剂的使用和对环境的污染;符合绿色合成的要求,应用前景广阔。

参考文献

- Landini D, Rolla F. A convenient synthesis of N-alkylphthalimides in a solid-liquid two-phase system in the presence of phase-transfer catalysts. *Synthesis*, 1976, (6): 389-390.
- Caddick S. Microwave assisted organic reactions. *Tetrahedron*, 1995, 51 (38): 10403-10432.

表 1 9,10-二氢蒽-9,10-桥- α , β -琥珀酰亚胺的 N-烷基化反应

Table 1 N-Alkylation of 9,10-dihydroanthracene-g,10-endo- α , β -succinamide

产物 Product	辐射时间 Radiation time (min)	功率 Power (W)	熔点 Melting point (°C)	产量 Yield (g)	产率 Rate of production (%)
3a	1	240	187~189	1.22	94
3b	1.5	240	162~163	1.32	98
3c	1.5	240	120~121	1.43	95
3d	3	480	129~130	1.28	92
3e	3	480	129~130	1.32	88
3f	3	480	123~124	1.45	91
3g	3	480	229~230	1.24	94

表 2 产物 3 的分析数据

Table 2 Data for production 3

产物 Product	IR (cm ⁻¹)	¹ H NMR(δ , CDCl ₃)	元素分析 Element analysis(Calc., %)		
			C	H	N
3a	3043, 1771, 1743, 1700, 1581, 1257, 1173, 1025, 772, 758	7.10~7.43(m, 8H, Ar H), 4.79(t, 2H, 9, 10-H), 4.08(q, 2H, OCH ₂), 3.71(s, 2H, NCH ₂), 3.32(t, 2H), 1.18(t, 3H, CH ₃)	73.31 (73.12)	5.18 (5.30)	3.94 (3.88)
3b	3071, 1778, 1743, 1707, 1581, 1250, 1117, 1025, 765	7.08~7.43(m, 8H, Ar H), 4.78(t, 2H, 9, 10-H), 4.32(q, 1H, NCH), 4.10(q, 2H, OCH ₂), 3.23(t, 2H), 1.17(t, 3H, OCH ₃), 0.69(d, 3H, N-C-CH ₃)	73.70 (73.58)	5.48 (5.64)	3.84 (3.73)
3c	3071, 1778, 1735, 1707, 1581, 1250, 1187, 1018, 758	7.06~7.44(m, 8H, Ar H), 4.78(t, 2H, 9, 10-H), 4.33(q, 1H, NCH), 4.08(q, 2H, OCH ₂), 3.24(t, 2H), 0.90~1.30(m, 9H, -(CH ₂) ₃ -, -O-C-CH ₃), 0.71(t, 3H, -(CH ₂) ₃ -CH ₃)	74.98 (74.80)	6.38 (6.52)	3.45 (3.35)
3d	3071, 3043, 1771, 1693, 1138, 765	7.06~7.44(m, 8H, Ar H), 4.80(t, 2H, 9, 10-H), 3.17(t, 2H), 3.08(t, 2H, NCH ₂), 1.6~0.6(m, 15H, -(CH ₂) ₆ -CH ₃)	80.75 (80.59)	7.36 (7.54)	3.74 (3.61)
3e	3071, 3043, 1771, 1693, 1138, 772	7.06~7.44(m, 8H, Ar H), 4.80(t, 2H, 9, 10-H), 3.17(t, 2H), 3.08(t, 2H, NCH ₂), 1.6~0.6(m, 19H, -(CH ₂) ₈ -CH ₃)	80.98 (80.93)	7.89 (8.00)	3.51 (3.37)
3f	3071, 3043, 1771, 1693, 1138, 772	7.06~7.44(m, 8H, Ar H), 4.80(t, 2H, 9, 10-H), 3.17(t, 2H), 3.08(t, 2H, NCH ₂), 1.6~0.6(m, 23H, -(CH ₂) ₁₀ -CH ₃)	81.05 (81.22)	8.19 (8.41)	3.27 (3.16)
3g	3064, 3036, 1771, 1700, 1180, 758	6.93~7.43(s, 13H, Ar-H), 4.76(s, 2H, 9, 10-H), 4.26(s, 2H, -N-CH ₂), 3.21(t, 2H,)	82.36 (82.17)	5.16 (5.24)	3.99 (3.83)

- 张传新, 赵文献, 王 著. 相转移催化合成十二烷基溴. *精细石油化工*, 1998, (2): 14~16.
- Schwenk E, Papa D. α -Bromination of Dicarboxylic Acids. *J Am Chem Soc*, 1948, 70 (11): 3626-3627.
- 陈光旭, 钟维雄. 9,10-二氢蒽-9,10-桥- α , β -琥珀酰亚胺的 N-曼尼烯碱的制备. *高等学校化学学报*, 1981, 2 (4): 450~454.
- 俞凌翀, 王 非, 毛立江. 酰亚胺的相转移催化 N-烷基化反应. *北京师范大学学报(自然科学版)*, 1985, 21 (2), 42~44.

(责任编辑: 蒋汉明)