

1,5-二硝基萘的合成与分离纯化

张晓鹏, 于胜姿, 苗江欢, 聂娟娟

(河南师范大学 化学化工学院;绿色化学介质与反应省部共建教育部重点实验室,河南 新乡 453007)

摘要:报道了一种简单、温和、经济、有效的合成 1,5-二硝基萘的新方法. 首先以 65%~68% 的硝酸和少量浓硫酸作硝化剂来替代高浓度的混酸硝化剂或其它复杂且使用不便的硝化剂, 无需添加其它助剂及有机溶剂, 在温和条件下能以 94.4% 的收率得到 1,5-二硝基萘和 1,8-二硝基萘的混合物. 然后利用该混合物在丙酮中溶解性的差异, 通过调控丙酮的用量及温度可方便地将 1,5-二硝基萘进行分离纯化, 收率可达 42.3%.

关键词:1,5-二硝基萘; 萘; 硝化

中图分类号:O625.61

文献标志码:A

1,5-二硝基萘是一种重要的精细有机化工中间体, 它既可以用于 1,5-二氨基萘的制备, 同时也是合成 1,5-萘二异氰酸酯的关键原料. 1,5-二氨基萘主要用于制备偶氮染料, 而 1,5-萘二异氰酸酯则是合成聚氨酯的重要原料, 由 1,5-萘二异氰酸酯合成的聚氨酯弹性体具有硬度高、弹性好、耐热性及动态性能优异、耐磨性好等优点, 常用于普通聚氨酯难以胜任的高温、多油、高磨损以及强腐蚀等工况环境中^[1-4]. 文献报道的 1,5-二硝基萘的合成方法主要有两大类: (1) 萘直接硝化. 该方法用萘作原料, 通过与硝化剂作用制得目标产物. 传统的硝化剂为浓硝酸与浓硫酸组成的混酸, 这是目前国内外生成二硝基萘的经典方法, 技术成熟, 操作方便, 缺点是所用混酸体积分数通常在 90%~98% 之间, 设备腐蚀及环境污染严重; 此外, 生成 1,5-二硝基萘的选择性差, 产率仅为 25% 左右, 而 1,8-二硝基萘在反应体系中大量存在, 由于两者性质接近, 分离纯化困难^[5-7]. 为克服上述缺陷, 一些新的硝化剂被研发出来替代混酸或其中的一种酸用于二硝基萘的合成, 如: 硝酸/分子筛负载的磷钨酸^[3,7]、 $\text{NO}_2/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[7]、发烟硝酸/蒙脱土负载的硝酸铜或硝酸铁^[7-9]、 $\text{Ag}_{0.51}\text{K}_{0.42}\text{Na}_{0.07}\text{NO}_3$ 离子液体^[10]等, 尽管这些方法能减少甚至是避免浓酸的使用, 但是生成 1,5-二硝基萘的选择性并无明显提升, 反应体系中仍是以 1,8-二硝基萘为主, 且有的硝化体系比较复杂, 催化剂在使用前需事先经长时间高温焙烧制备(如分子筛负载的磷钨酸), 成本高且使用不便. (2) 1-硝基萘二次硝化. 该方法是用萘经一次硝化得到的 1-硝基萘为起始原料, 在硝化剂作用下再经第二次硝化反应制得目标产物. 常用的硝化剂有发烟硝酸^[11]、 $\text{NO}_2/\text{沸石}$ ^[12]、 $\text{NO}_2/\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[13]、 $\text{BF}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$ ^[14]等, 该类方法所用的 1-硝基萘通常也是由萘经硝化制得^[15], 同上述萘直接硝化法类似, 用发烟硝酸作硝化剂时对设备腐蚀及环境污染严重, 用其它硝化剂时尽管能减少或避免浓酸使用, 但仍存在 1,5-二硝基萘的产率很低、1,8-二硝基萘大量存在、后续分离困难等缺陷. 伴随着绿色化学的长足发展及人们环保意识的日益增强, 因此, 很有必要通过积极研究探索从而为 1,5-二硝基萘的合成开辟出一条腐蚀性小、污染性小、成本低、操作方便的新途径.

鉴于 1,5-二硝基萘的重要应用及其上述合成方法中存在的诸多缺陷, 本文报道了一种简单、温和、有效的合成及分离纯化 1,5-二硝基萘的新方法: 以 65%~68% 的硝酸和少量的浓硫酸作硝化剂来替代由高浓度的硝酸和硫酸组成的混酸硝化剂或其它复杂且使用不便的作硝化剂, 无需添加其它助剂及有机溶剂,

收稿日期:2016-07-27; 修回日期:2017-01-20.

基金项目:河南省高校科技创新团队支持计划(15IRTSTHN003); 河南省高等学校青年骨干教师项目(2013GGJS-059); 河南师范大学青年骨干教师项目(2011-8).

作者简介(通信作者):张晓鹏(1974-), 男, 河南漯河人, 河南师范大学副教授, 博士, 研究方向为绿色有机合成, E-mail: zhangxiaopengv@sina.com.

在温和的条件下能以 42.3% 收率方便地得到目标产物 1,5-二硝基萘. 合成路线如图 1 所示.

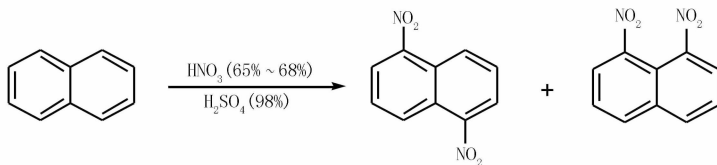


图1 1,5-二硝基萘的合成路线

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

核磁共振氢谱用 Bruker DPX-400 型核磁共振仪测定,内标为 TMS,溶剂为 CDCl₃,化学位移及耦合常数分别以 ppm 及 Hz 来表示;熔点用北京科仪电光仪器厂 XT4 数字显示显微熔点仪测定,温度未经校正. 萘、硝酸(65%~68%)、浓硫酸(98%)、丙酮、无水乙醇、甲苯均为市售分析纯试剂,使用前未做进一步处理.

1.2 1,5-二硝基萘的合成

向装配有冷凝管的 100 mL 的三颈瓶中首先加入 28.3 g(300 mmol)硝酸,通冷凝水,开启磁力搅拌器,然后缓慢滴加 10 g(100 mmol)浓硫酸,整个滴加过程控制温度在 20~25 °C. 滴加完毕后,在室温下先一次性加入 25 mmol 萘,使反应瓶内混合液的温度自行升至 50 °C,然后立即用冰水浴将反应液冷至 15 °C,使不溶物二硝基萘尽量析出. 接着再将另一份 25 mmol 萘逐次少量地加入反应瓶中,在该过程中控制温度在 30~35 °C 之间. 萘加完后,撤去冰水浴,调节反应温度在 70 °C 反应 2 h,然后停止反应,将反应混合物冷却至 15 °C,以使二硝基萘充分沉淀析出. 然后将反应混合物转移入沙芯漏斗中减压过滤,滤液回收可供再用. 滤饼用水洗涤至中性,经干燥后称重,得 1,5-二硝基萘与 1,8-二硝基萘的混合物 10.3 g,总收率为 94.4%.

1.3 1,5-二硝基萘的分离纯化

将上述所得的 1,5-二硝基萘与 1,8-二硝基萘的混合物转移入装配有冷凝管的 250 mL 圆底烧瓶中,并向其中加入 82 mL 丙酮. 通冷凝水,同时开启磁力搅拌器进行搅拌,然后将其加热升温至回流状态并维持 0.5 h. 随后将温度降至 38 °C,趁热过滤出圆底烧瓶内的不溶物,然后用少量丙酮洗涤滤饼,直至滤饼呈浅黄色,烘干此滤饼后称重得 4.6 g,收率 42.3%. 在无水乙醇中进行重结晶,得浅黄色针状晶体,即为 1,5-二硝基萘.

1,5-二硝基萘结构鉴定:

熔点: 211~212 °C (Lit.^[16]: 215~216 °C). ¹H NMR: δ 8.81(d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.33(d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.84(t, *J* = 8.0, 2H).

随后,为了分离回收其中的 1,8-二硝基萘,我们也将上述热过滤的滤液做了进一步处理. 将该滤液浓缩到原体积的三分之一后冷却至室温放置一段时间,以便使沉淀充分析出,然后过滤,用水洗涤滤饼后干燥,然后将此滤饼在甲苯中进行重结晶,得到褐色片状晶体,经鉴定为 1,8-二硝基萘.

1,8-二硝基萘结构鉴定:

熔点: 169~171 °C (Lit.^[17]: 170~172 °C). ¹H NMR: δ 8.51(dd, *J* = 16.0, 8.0 Hz, 4H), 7.98(t, *J* = 8.0 Hz, 2H).

2 结论

本文首先以较低浓度的硝酸和较少量的浓硫酸为硝化试剂,通过与萘反应生成 1,5-二硝基萘与 1,8-二硝基萘的混合物,然后利用该混合物在丙酮中溶解性的差异,通过丙酮用量及温度调控,可方便地将 1,5-二硝基萘从该混合物中分离. 本方法所用的硝酸浓度较低,浓硫酸用量较少,无需另加助剂或溶剂,反应条件温和,后续分离纯化操作简单方便,目标产物 1,5-二硝基萘的收率可提升至 42.3%,从而为 1,5-

二硝基萘合成及分离纯化提供了一条简单、温和、经济、高效的新途径。

参 考 文 献

- [1] 黄刚. 1,5-二硝基萘加氢过程的研究[D]. 湘潭:湘潭大学,2013.
- [2] 彭新华,石文文. 一种合成1,5-二硝基萘和1,8-二硝基萘的方法:201110172546.1[P]. 2011-06-24.
- [3] LIU Pingle, XIONG Wei, WANG Xiaofei, et al. Regioselective nitration of naphthalene over HZSM-5-supported phosphotungstic acid[J]. Res Chem Intermed, 2015, 41(7):4533-4543.
- [4] 张明森. 精细有机化工中间体全书[M]. 北京:化学工业出版社,2008:938-939.
- [5] 李文骁,李付刚. 1,5-二氨基萘的技术进展[J]. 精细化工原料及中间体,2009,(12):38-40.
- [6] 倪伟,马晓明,陈代祥,等. 微通道反应器中合成二硝基萘的连续流工艺[J]. 南京工业大学学报(自然科学版),2016,38(3):120-125.
- [7] 邓人杰,游奎一,周忠仓,等. NO₂催化硝化萘制备二硝基萘[J]. 中国科技论文,2015,10(12):1435-1438.
- [8] Gigante B, Prazeres A O, Marcelo-Curto M J. Mild and selective nitration by "claycop"[J]. J Org Chem, 1995, 60(11): 3445-3447.
- [9] Barb S G, Pierre L, Ander C, et al. Modified montmorillonite clay: a new heterogeneous catalyst for nitration of arenes[J]. Catal Commun, 2014, 57(8):124-128.
- [10] Mascal M, YIN L, Edwards R. Aromatic nitration in liquid Ag_{0.51}K_{0.42}Na_{0.07}NO₃[J]. J Org Chem, 2008, 73(16):6148-6151.
- [11] Shi Wenwen, Peng Xinhua, Dong Xiongzi, et al. Zeolite-assisted regioselective synthesis of dinitronaphthalene[J]. Asian J Chem, 2012, 24(11):4975-4978.
- [12] Peng X, Fukui N, Mizuta M, et al. Nitration of moderately deactivated arenes with nitrogen dioxide and molecular oxygen under neutral conditions. Zeolite-induced enhancement of regioselectivity and reversal of isomer ratios[J]. Org Biomol Chem, 2003, 1(13):2326-2335.
- [13] You K, Zhou Z, Jian J, et al. A simple approach for preparation of dinitronaphthalene compounds from the nitration reaction of 1-nitronaphthalene with NO₂ as nitration reagent[J]. Res Chem Intermed, 2015, 41(11):8307-8315.
- [14] Bachman G B, Hokam T. The boron trifluoride-dinitrogen trioxide complex. Its use in diazotization and nitration[J]. J Am Chem Soc, 1957, 79:4370-4373.
- [15] 李工安,苗江欢,张晓鹏. 1-硝基萘的简单有效合成[J]. 河南师范大学学报(自然科学版),2009,37(5):158-159.
- [16] 石文文. 二硝基萘选择性合成[D]. 合肥:合肥工业大学,2012.
- [17] Walter C M. 1,8-Dinitronaphthalene I[J]. Anal Chem, 1951, 23(8):1188-1189.

Synthesis and Purification of 1,5-Dinitronaphthalene

Zhang Xiaopeng, Yu Shengzi, Miao Jianghuan, Nie Juanjuan

(Key Laboratory of Green Chemical Media and Reactions, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xixiang 453007, China)

Abstract: A simple, mild, economical and efficient approach to 1,5-dinitronaphthalene is reported. Firstly, with 65%–68% nitric acid and a smaller amount of concentrated sulfuric acid as nitrating agent instead of concentrated nitrating agent of the mixed acid mixture or other complex and inconvenient nitrating agents, the mixture of 1,5-dinitronaphthalene and 1,8-dinitronaphthalene could be obtained in 94.4% yield under mild conditions in the absence of additives and organic solvents. Then, based on their difference of dissolubility in acetone, 1,5-dinitronaphthalene could be separated conveniently in 42.3% yield by controlling the amount and temperature of acetone.

Keywords: 1,5-dinitronaphthalene; naphthalene; nitration

[责任编辑 王凤产]