

芳香族硝基化合物催化氢转移还原法的应用

孙云雷(浙江康裕制药有限公司,浙江 东阳 322118)

芳香族胺类化合物在有机合成中占有十分重要的地位,其中相当一部分是从相应的硝基化合物还原制得。芳香族硝基物制备胺类所用的还原剂多为铁、锌、锡等连同某种酸组成的还原体系,其缺点是会吸附部分产物并生成大量的金属泥,污染环境。

以镍、钨、铂等为触媒的催化氢化反应也是较常用的,大多数采用加压加氢反应,需要用特制的反应器,如果要求氢压较高,生产难度就更大。

无机化合物如硫化钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠以及连二亚硫酸钠等也可用于还原硝基,各有优缺点,本文不予以讨论。

催化氢转移还原法(catalytic transfer hydrogenation)是二十世纪80年代逐渐推广应用的还原方法。该法不直接使用氢气,系一种在催化剂存在下,以授氢体作为氢源对氢受体进行氢化或氢解的还原反应。一般在常压、中等温度下进行,适用于多种基团的还原。如 $\text{HCO}_2\text{NH}_4/\text{Pd-C}$ 将脘还原为胺, $\text{NH}_2\text{NH}_2\cdot\text{OH}_2\text{O}/\text{Raney-Ni}$ 将重氮基还原为胺等。

本文采用廉价的次磷酸二氢钠一水合物($\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$)配合Pd-C催化剂对2,3,4-三氟硝基苯进行还原,制得2,3,4-三氟苯胺,获得满意的结果。

1 实验部分

2,3,4-三氟硝基苯(46.5 g, 0.3 mol)溶于95% 500mL乙

醇中,通入氮气(赶净空气),再加入3% Pd-C 2g,搅拌。

再取次磷酸二氢钠一水合物(68.9 g, 0.65 mol)的水(150mL)溶液,慢慢地滴加到上述物料中,大约加了1/5时,反应开始引发,温度自然上升,直至回流温度,继续滴加,约在45min内加毕,回流反应2h,GC跟踪检测原料2,3,4-三氟硝基苯低于0.5%为反应终点。

反应液先冷却至室温,抽滤,滤饼用90%乙醇脱去水和乙醇洗涤2次,合并滤液和洗涤液,精馏脱去水和乙醇,残留物再用水洗涤3遍,脱水后放置,待数批后,混批进行精馏,得到含量99.5%的2,3,4-三氟苯胺产品。收率约88%。

用该还原方法同样用于合成3,4-二氟苯胺、2-氯-5-三氟甲基苯胺等,其结果都比较满意。

2 结论

2.1 虽然所选用的催化剂Pd-C比较昂贵,但实验表明,将它套用10批以上,其催化效果变化不大。

2.2 反应中乙醇和水用量较大,但都可以回收套用,避免水污染问题。

2.3 由于反应温度较低,大大减少了副反应。

2.4 原料成本与其老工艺比相差不大。

2.5 由于有氢气产生,反应器需用氮气彻底置换,需做好甲级防爆。

收稿日期:2003-12-20