

酰胺的制备新创实验——*N*-二苯甲基乙酰胺

马献涛*, 于静, 袁超, 杨硕, 袁格, 曹俊涛*

信阳师范学院化学化工学院, 河南 信阳 464000

Innovative Experiments of Amide Preparation: *N*-Diphenylmethylacetamide

Xiantao Ma *, Jing Yu, Chao Yuan, Shuo Yang, Ge Yuan, Juntao Cao *

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, Henan Province, China.

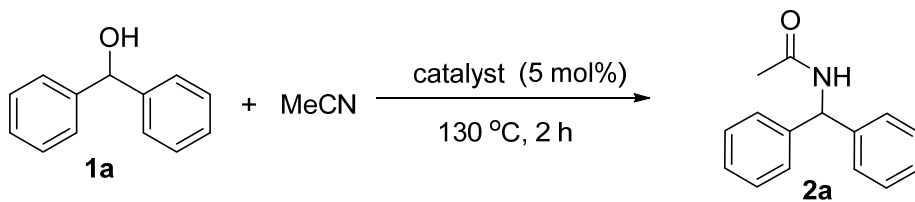
*通讯作者, Emails: xiantaoma@126.com (马献涛); jtcao@163.com (曹俊涛)

目 录

1. 催化剂筛选(气质谱图)	S-2
2. 平行实验结果	S-25
3. 产物及副产物结构确定	S-50
4. 反应前后实验现象对比及 TLC 分析	S-56

1. 催化剂筛选(气质谱图)

表 S-1 催化剂筛选^a



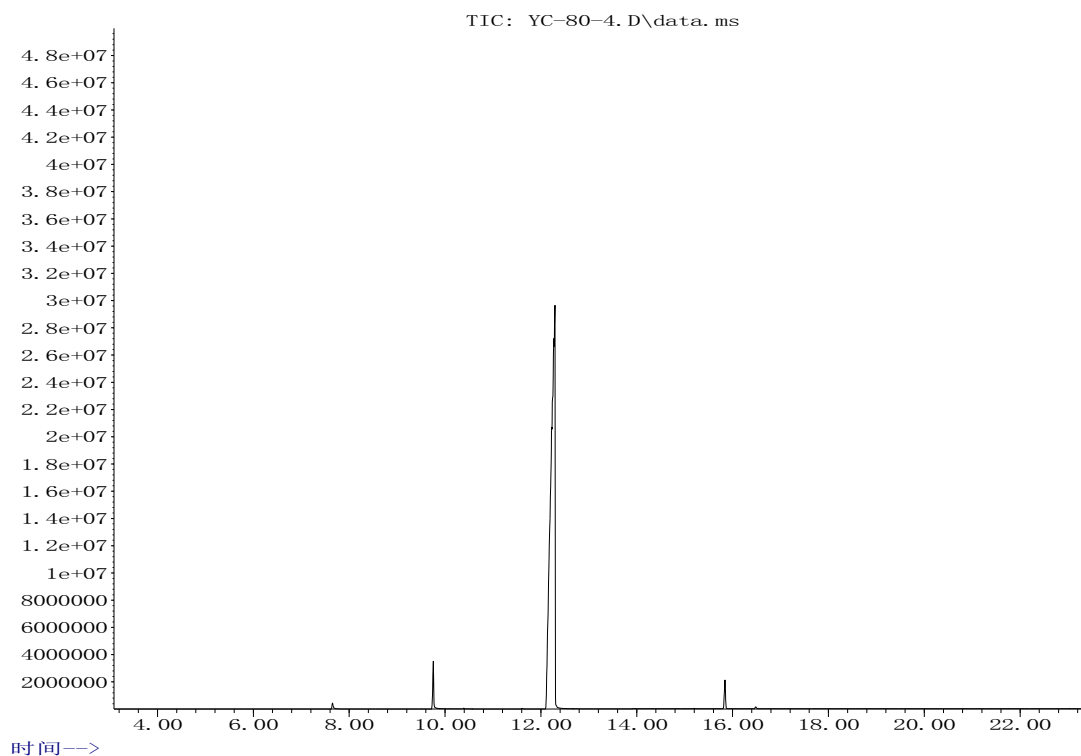
序号	催化剂	Yield (2a) /% ^b
1	I ₂	95
2	FeCl ₃	95
3	TsOH·H ₂ O	96
4	HCl	trace
5	ZnCl ₂	trace
6 ^c	I ₂	60
7 ^d	I ₂	64
8 ^c	TsOH·H ₂ O	61
9 ^d	TsOH·H ₂ O	74

^a 依次向 10 mL 反应管中加入二苯甲醇 (0.184 g, 1 mmol)、酸催化剂 (5 mol%, 0.5 mmol) 和乙腈 (259 μ L, 5 mmol), 置于 130 $^{\circ}$ C 恒温加热磁力搅拌器中加热搅拌 2 小时。然后取少量反应液用 TLC/GC-MS 分析。^b 气质产率, 气质谱图详见支撑材料。^c 110 $^{\circ}$ C 反应。^d 2 mol% 催化剂。

碘 (表 S-1, 序号 1)

气相谱图: 95%^{GC} yield

丰度

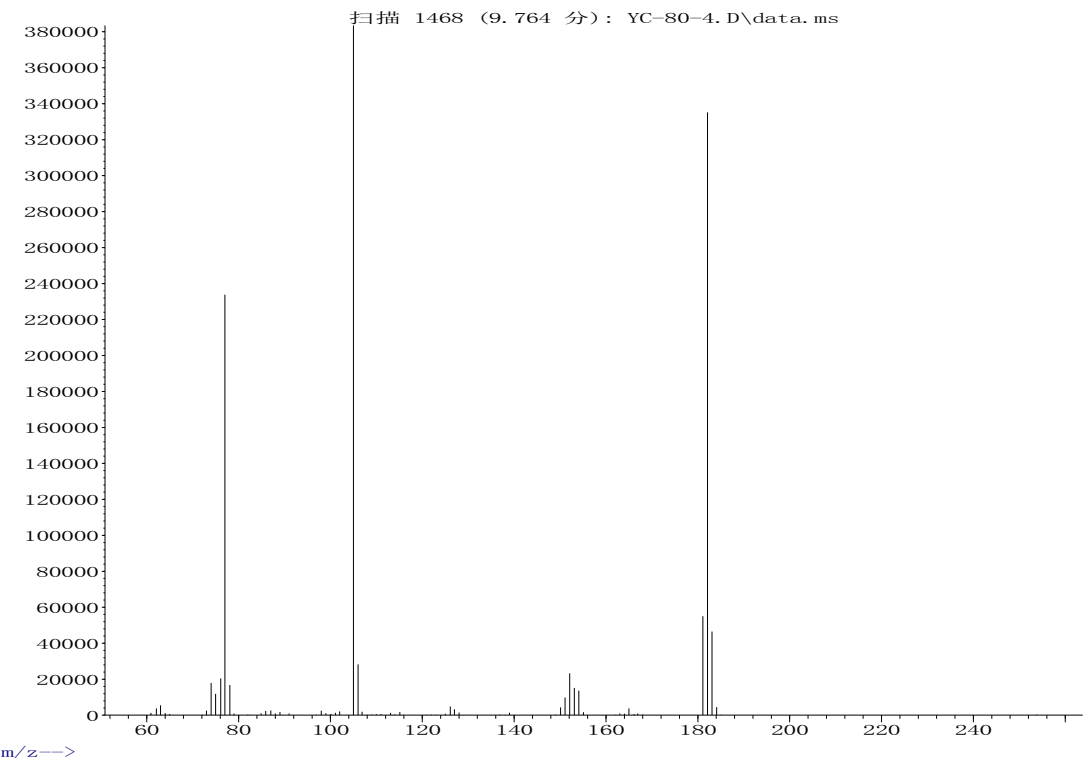


峰 #	保留时间 分钟	起始 扫描	峰顶 扫描	截止 扫描	峰 类型	峰高 峰高	修正 面积	修正 % 最大值	% 总量
1	9.754	1436	1466	1503	M	3553011	54660453	2.94%	2.807%
2	12.291	1972	2024	2042	M	30995652	1856108406	100.00%	95.327%
3	15.840	2794	2804	2810	M	2156667	36335434	1.96%	1.866%

质谱图：

二苯甲酮

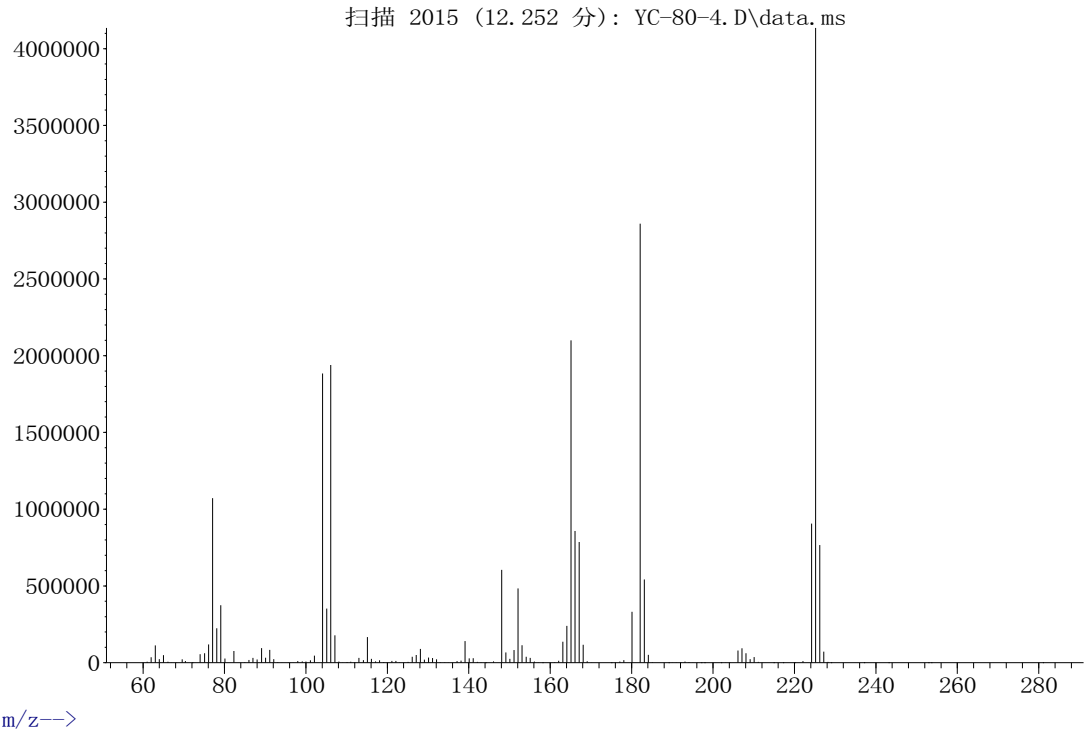
丰度



m/z-->

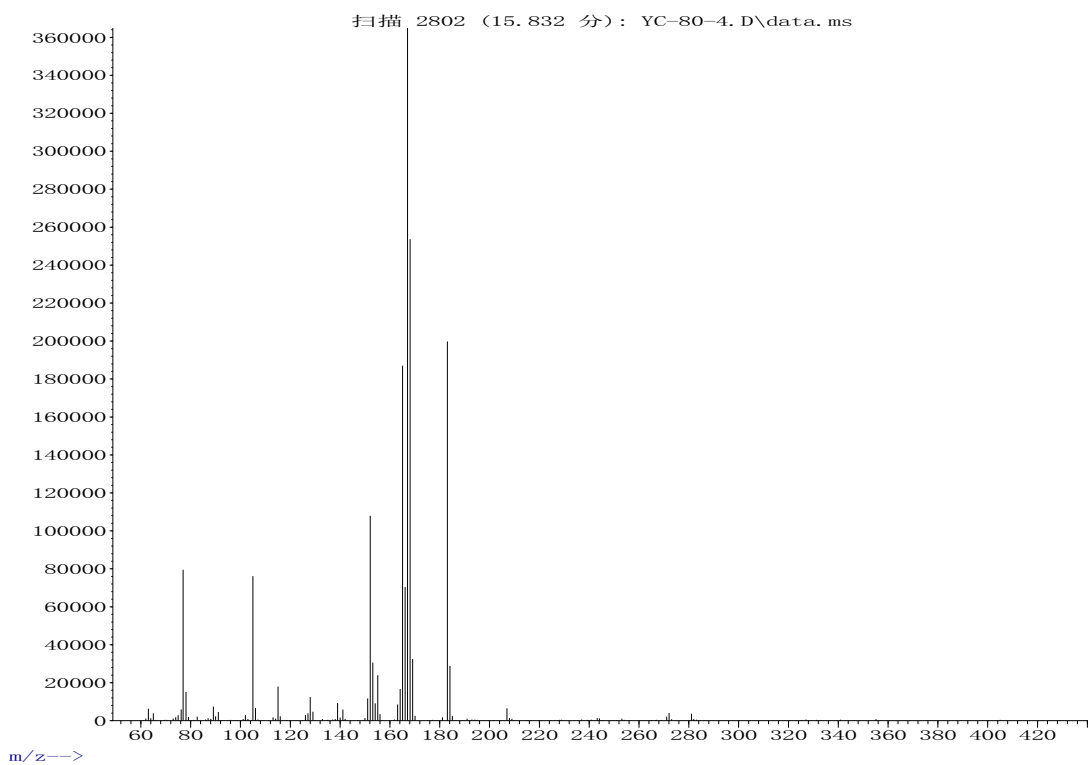
N-二苯甲基乙酰胺

丰度



二苯甲基醚

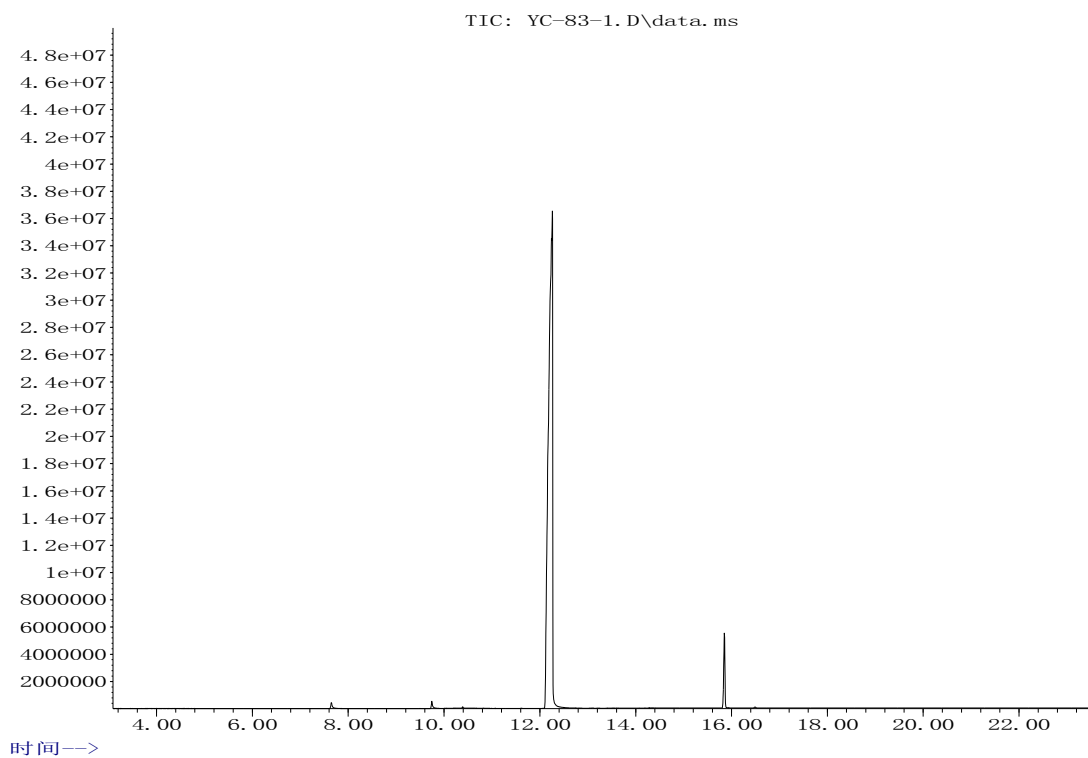
丰度



无水氯化铁 (表 S-1, 序号 2)

气相谱图: 95%^{GC} yield

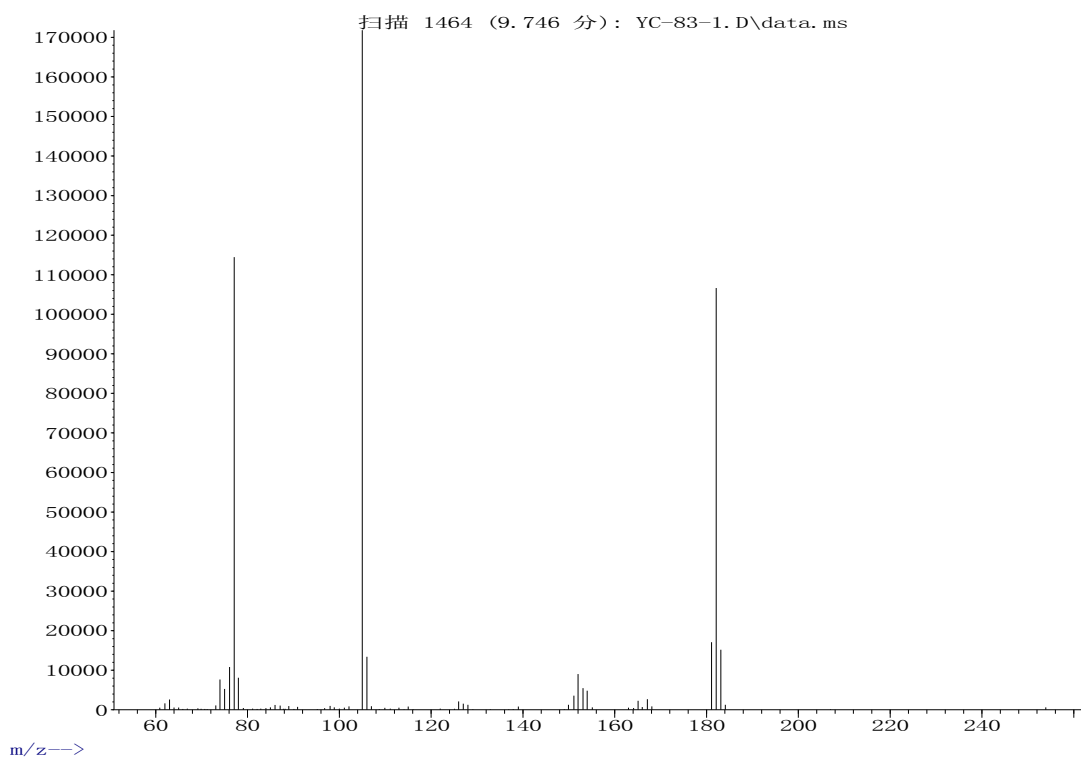
丰度



峰 #	保留时间 分钟	起始 扫描	峰顶 扫描	截止 扫描	峰 类型	峰高 峰高	修正 面积	修正 % 最大值	% 总量
1	9.743	1445	1463	1483	M	554528	11577311	0.53%	0.506%
2	12.261	1972	2017	2042	M	36560350	2169858732	100.00%	94.915%
3	15.851	2786	2806	2834	M	5567962	104679075	4.82%	4.579%

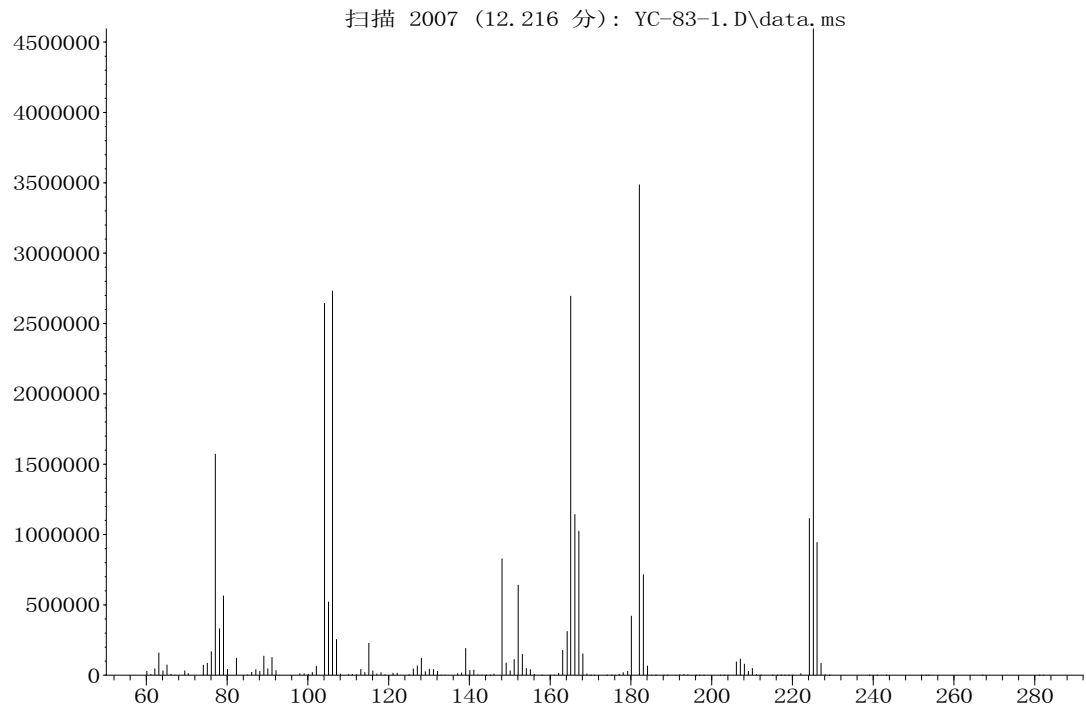
质谱图：
二苯甲酮

丰度



N-二苯甲基乙酰胺

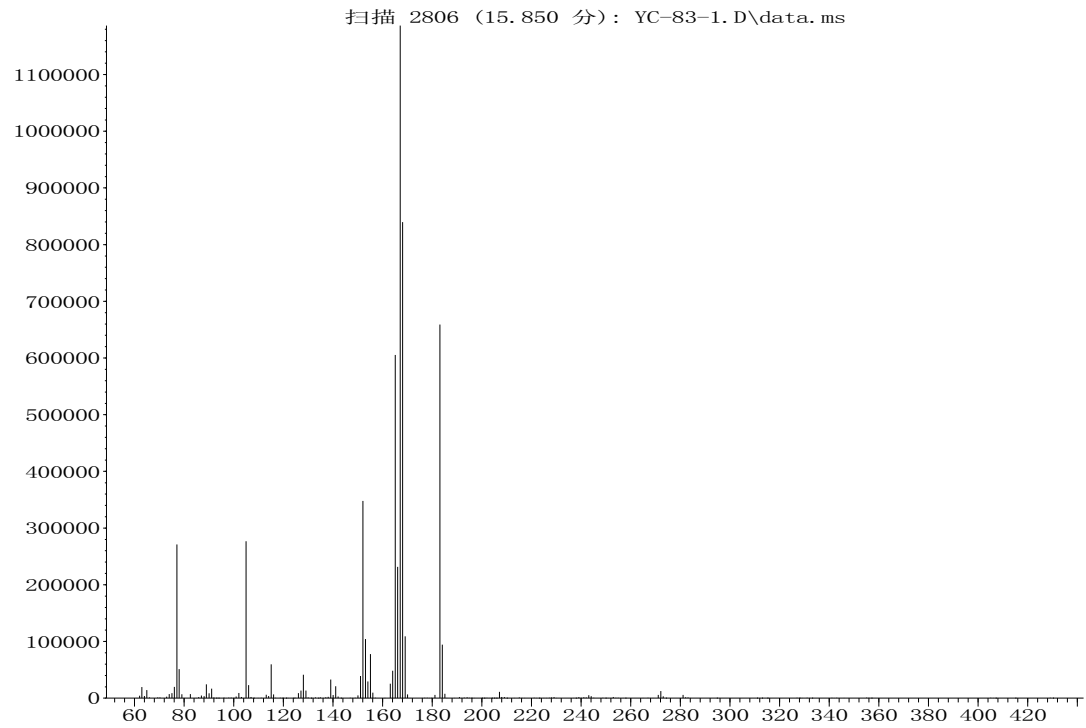
丰度



m/z-->

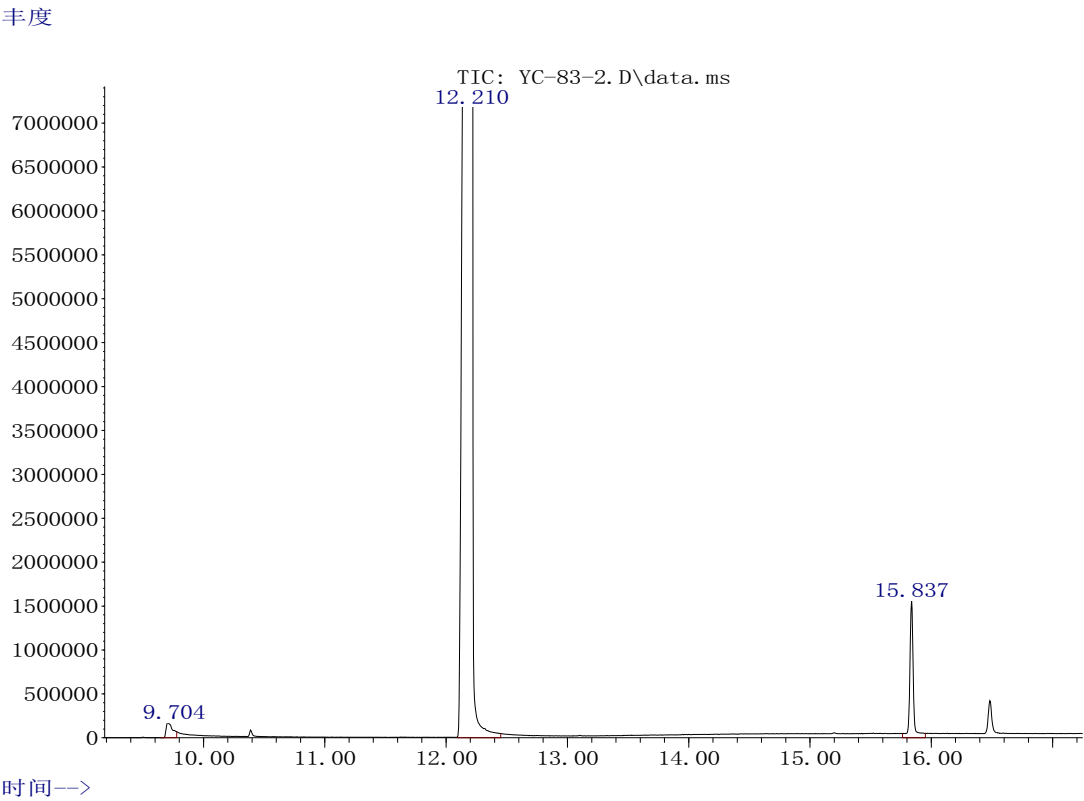
二苯甲基醚

丰度



m/z-->

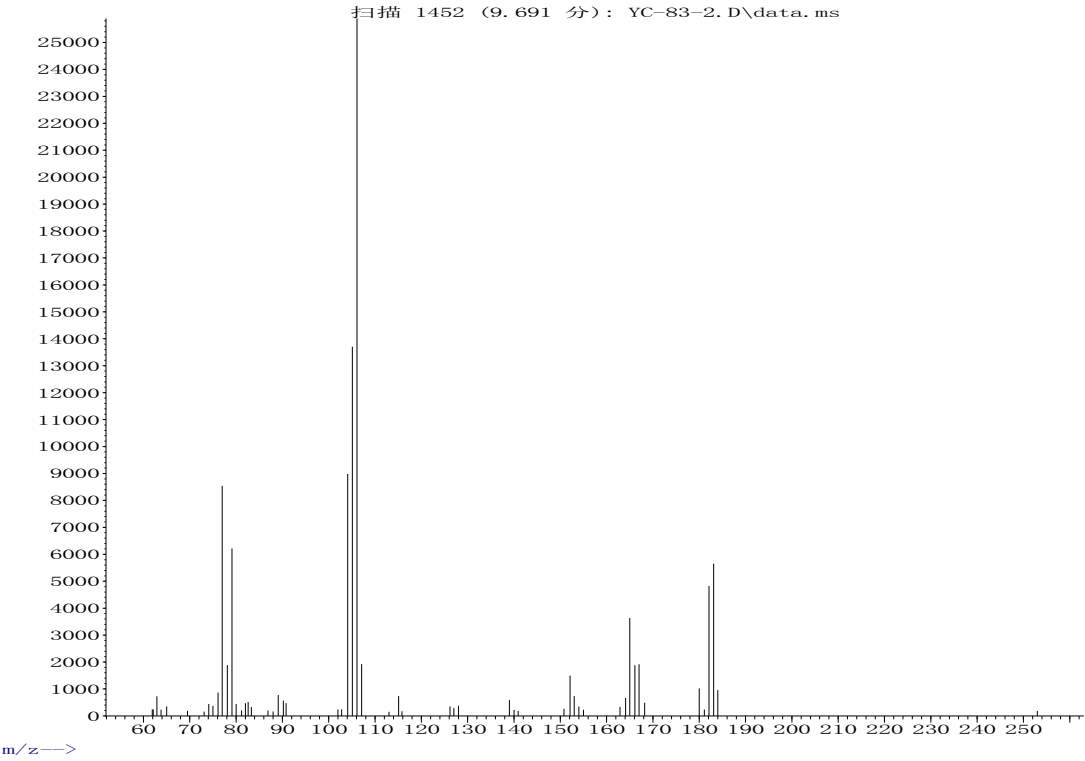
对甲苯磺酸(表 S-1, 序号 3)
气相谱图: 96%^{GC} yield



峰 #	保留时间 分钟	起始 扫描	峰顶 扫描	截止 扫描	峰 类型	峰高 峰高	修正 面积	修正 % 最大值	% 总量
1	9.704	1442	1455	1471	M4	179273	6342403	0.63%	0.606%
2	12.210	1980	2006	2058	M	27801970	1008552332	100.00%	96.379%
3	15.837	2787	2803	2828	M	1569041	31553006	3.13%	3.015%

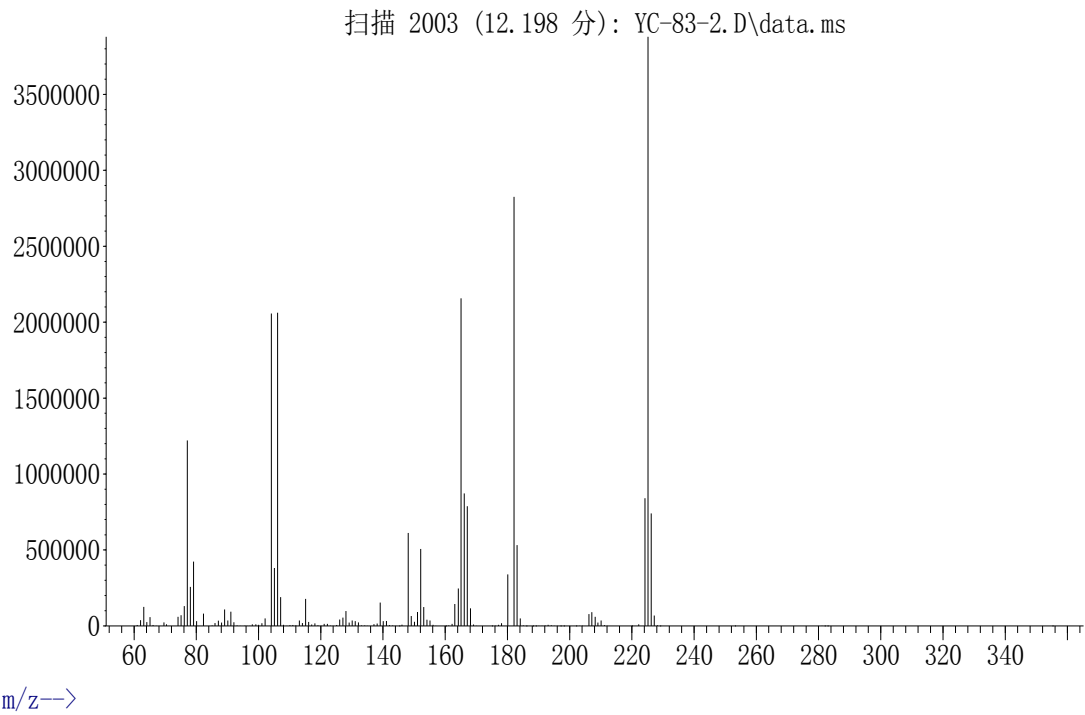
质谱图：
二苯甲酮

丰度



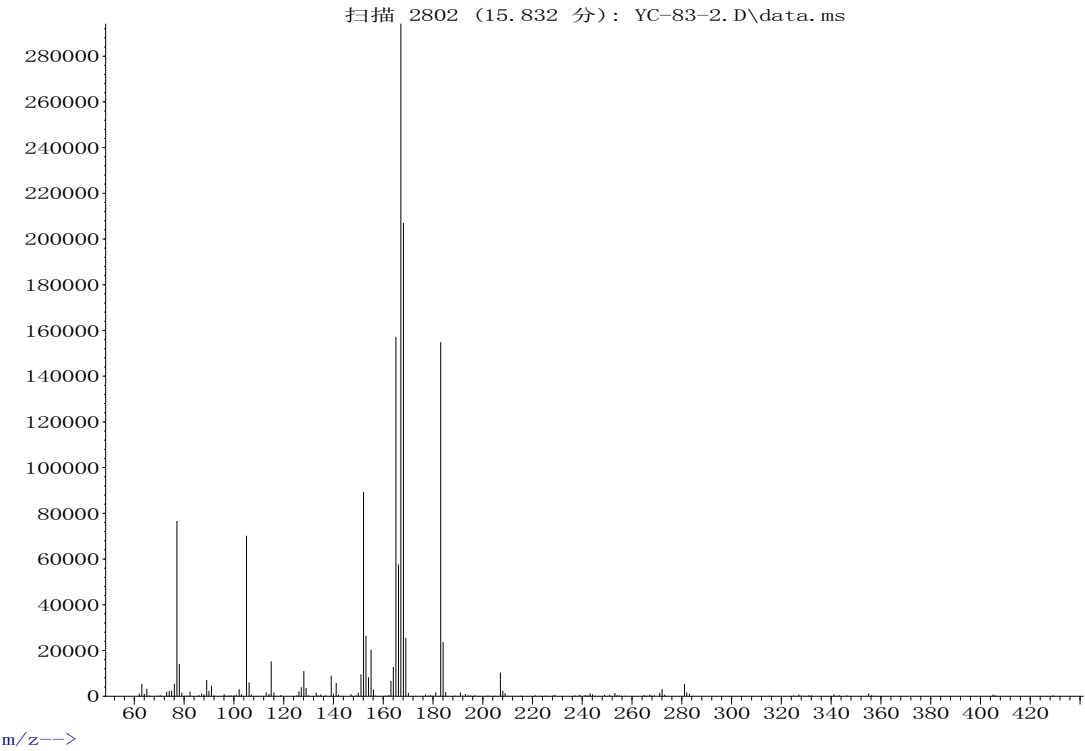
N-二苯甲基乙酰胺

丰度



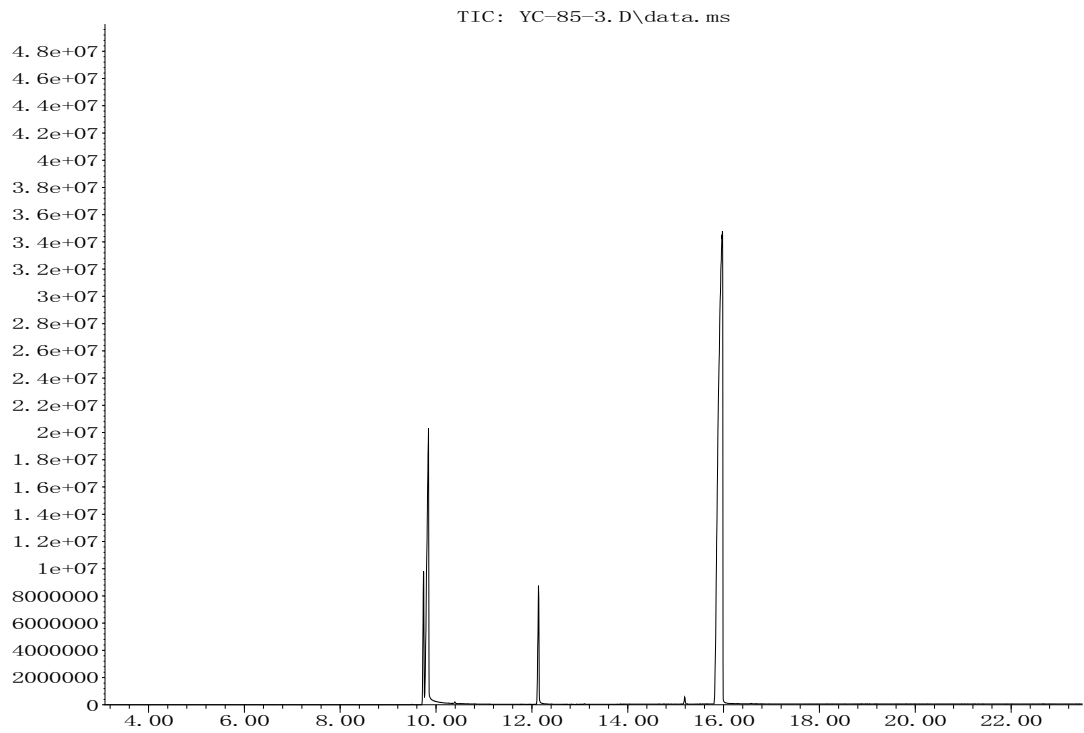
二苯甲基醚

丰度



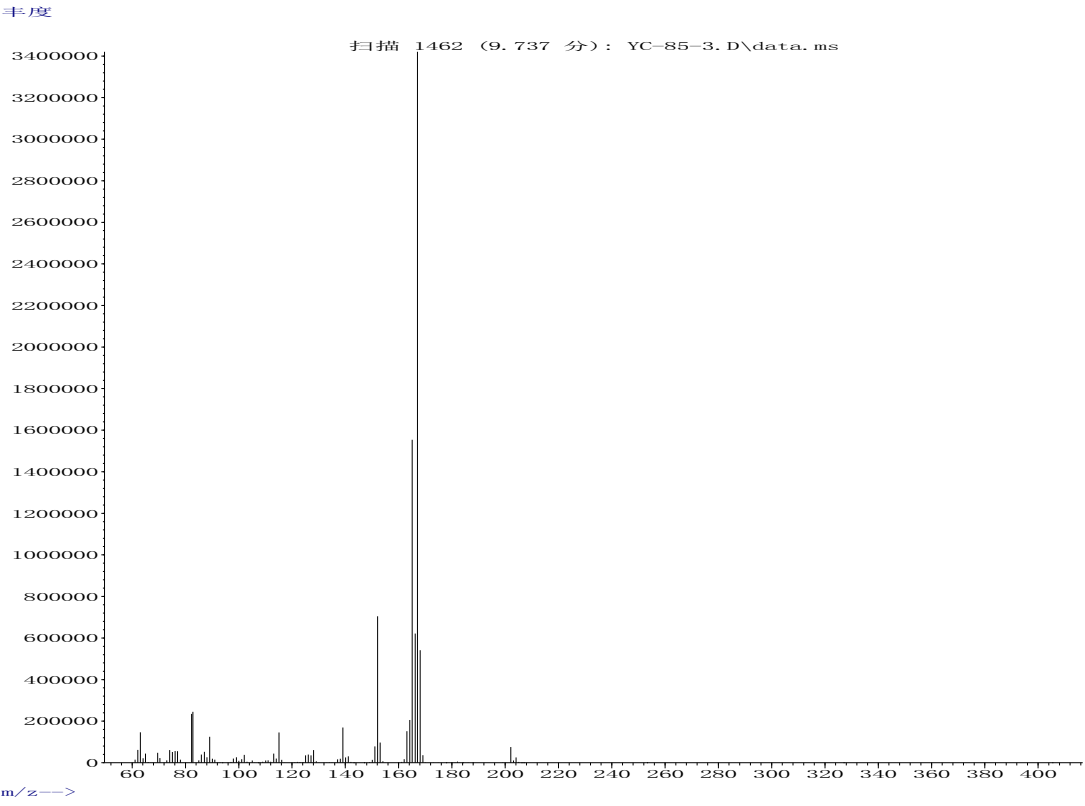
盐酸（表 S-1，序号 4）
气相谱图： 4.7%^{GC} yield

丰度

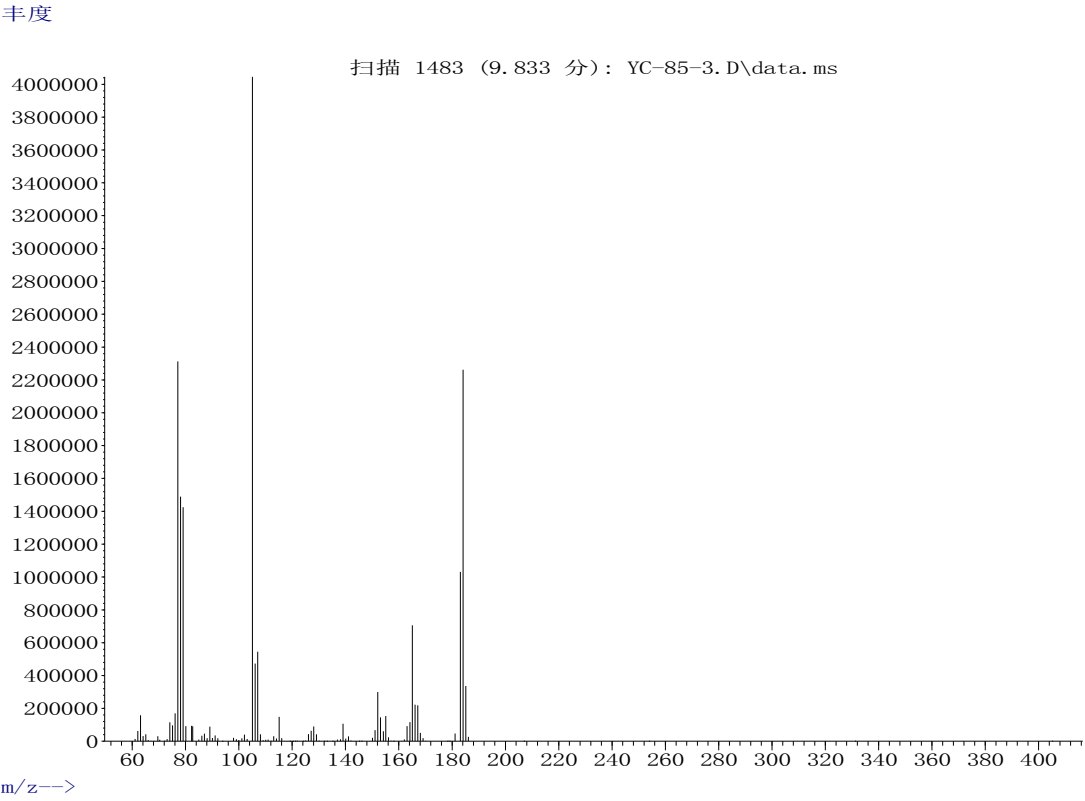


峰 #	保留时间 分钟	起始 扫描	峰顶 扫描	截止 扫描	峰 类型	峰高 峰高	修正 面积	修正 % 最大值	% 总量
1	9.739	1446	1462	1467	M	9971326	141044334	6.32%	4.554%
2	9.840	1467	1485	1513	M	20754177	578651414	25.94%	18.685%
3	12.139	1968	1990	2008	M	8754338	146821176	6.58%	4.741%
4	15.975	2782	2833	2849	M	34823450	2230438674	100.00%	72.020%

质谱图：
二苯甲基氯

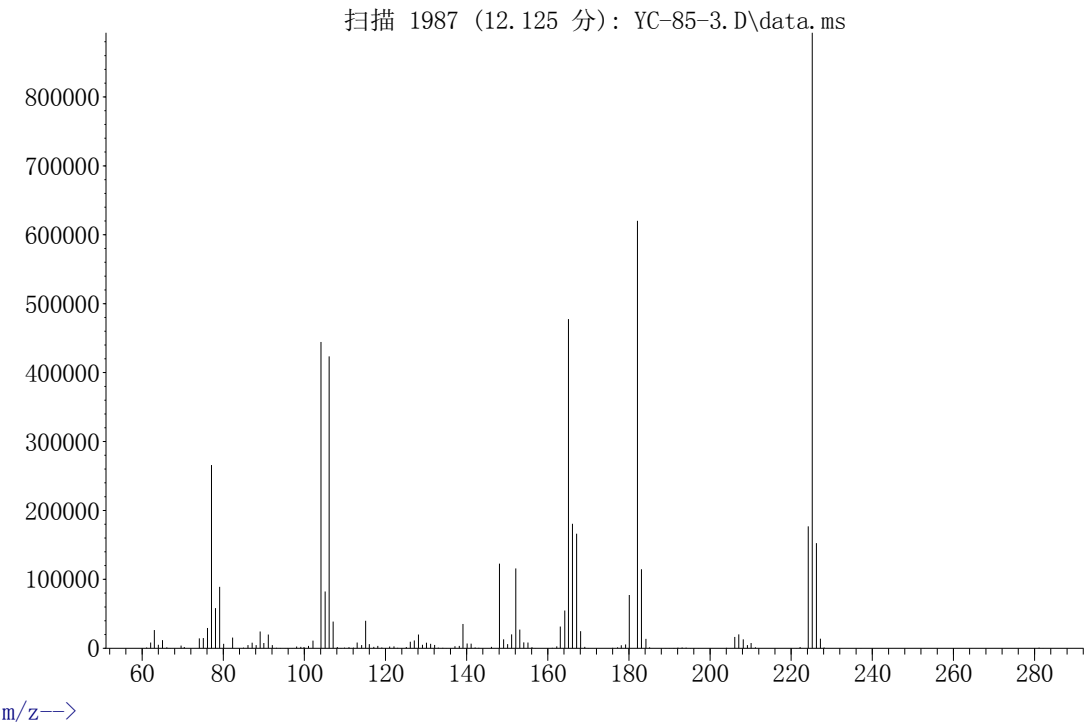


二苯甲酮



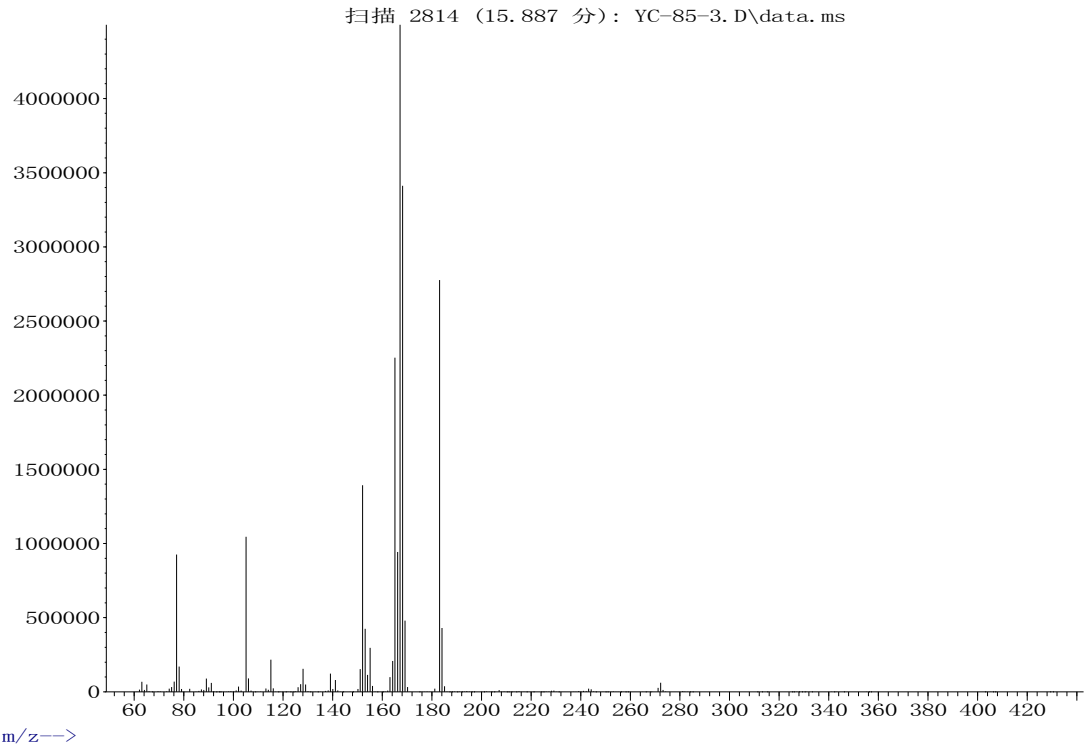
N-二苯甲基乙酰胺

丰度



二苯甲基醚

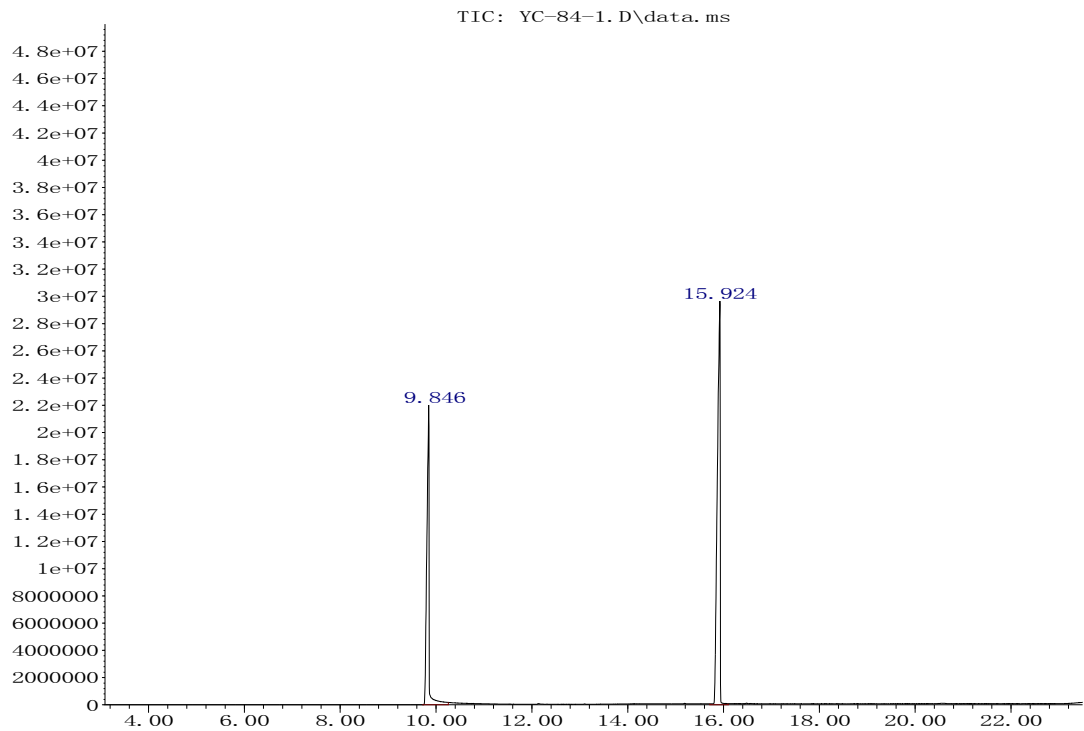
丰度



氯化锌（表 S-1，序号 5）

气相谱图： 0%^{GC} yield

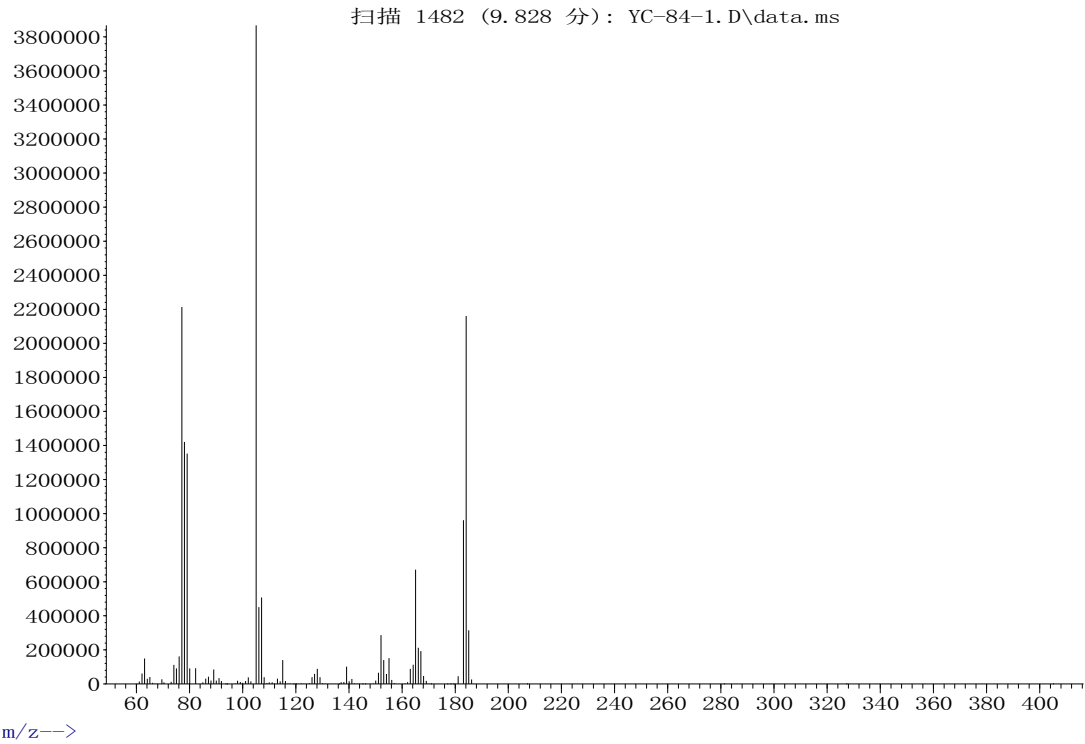
丰度



峰 #	保留时间 分钟	起始 扫描	峰顶 扫描	截止 扫描	峰 类型	峰高 峰高	修正 面积	修正 %	修正 最大值	% 总量
1	9.846	1456	1486	1576	M	22045286	729392979	59.59%	37.338%	
2	15.924	2775	2822	2861	M	29687606	1224099560	100.00%	62.662%	

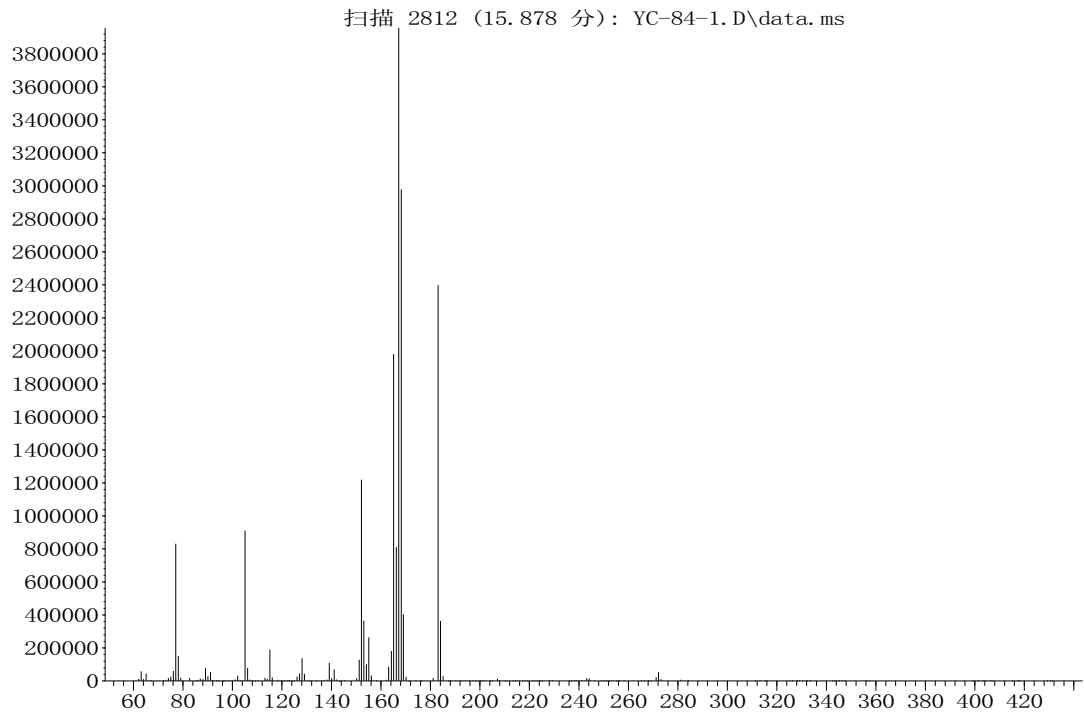
质谱图：
二苯甲酮

丰度



二苯甲基醚

丰度

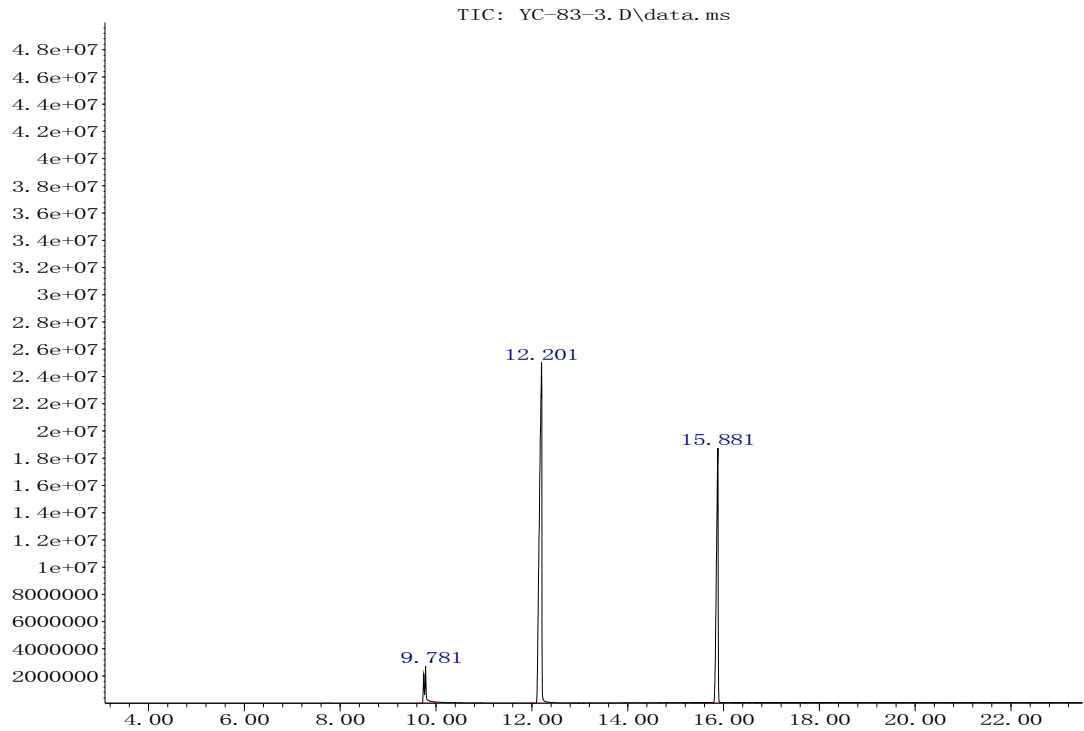


m/z-->

碘, 5 mol% 110℃ (表 S-1, 序号 6)

气相谱图: 60%^{GC} yield

丰度

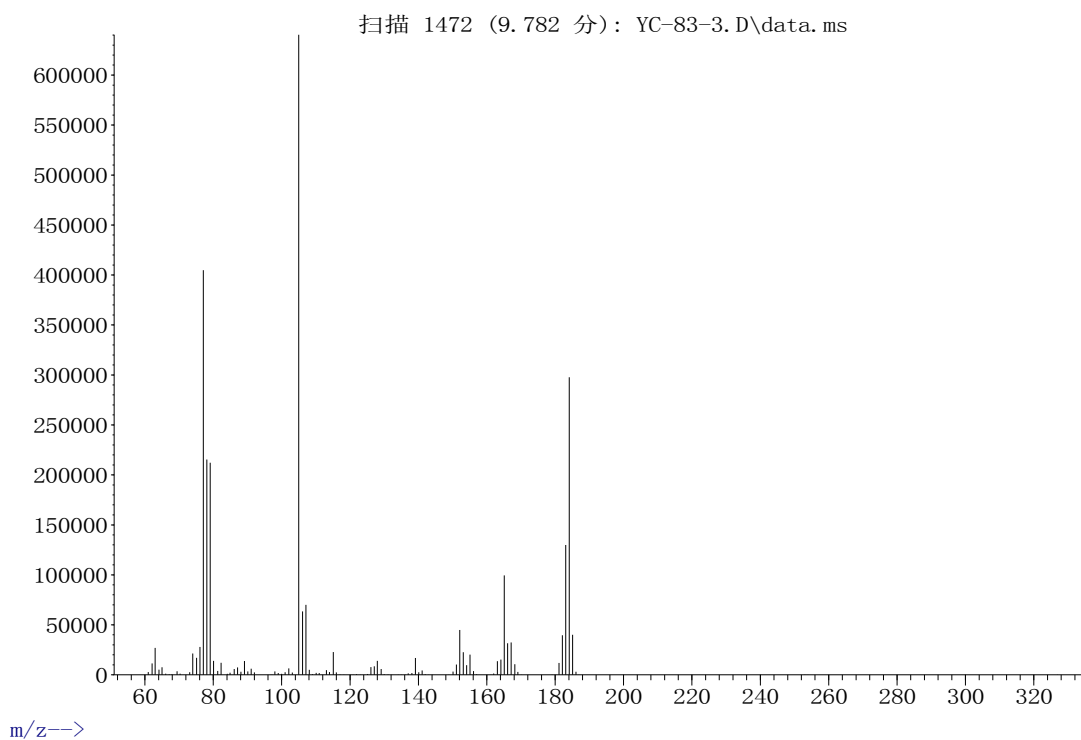


时间-->

峰 #	保留时间 分钟	起始 扫描	峰顶 扫描	截止 扫描	峰 类型	峰高 峰高	修正 面积	修正 % 最大值	% 总量
1	9.781	1437	1472	1514	M2	2812261	82355516	9.25%	5.630%
2	12.201	1968	2004	2030	M	25133340	890289141	100.00%	60.860%
3	15.881	2775	2813	2829	M	18976896	490196136	55.06%	33.510%

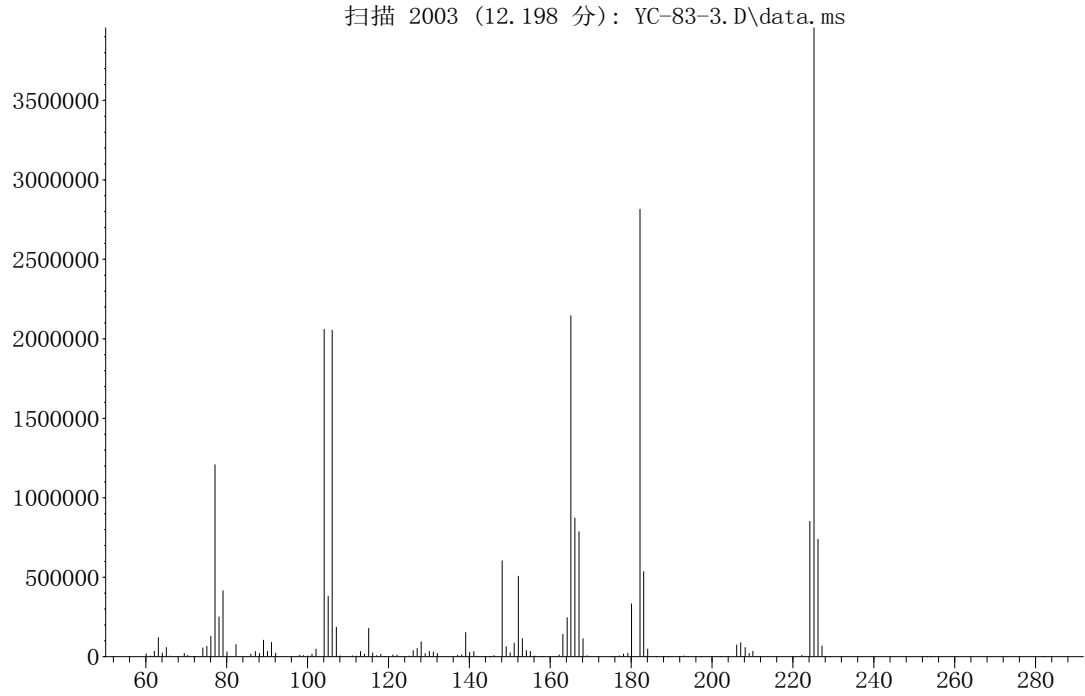
质谱图：
二苯甲酮

丰度



N-二苯甲基乙酰胺

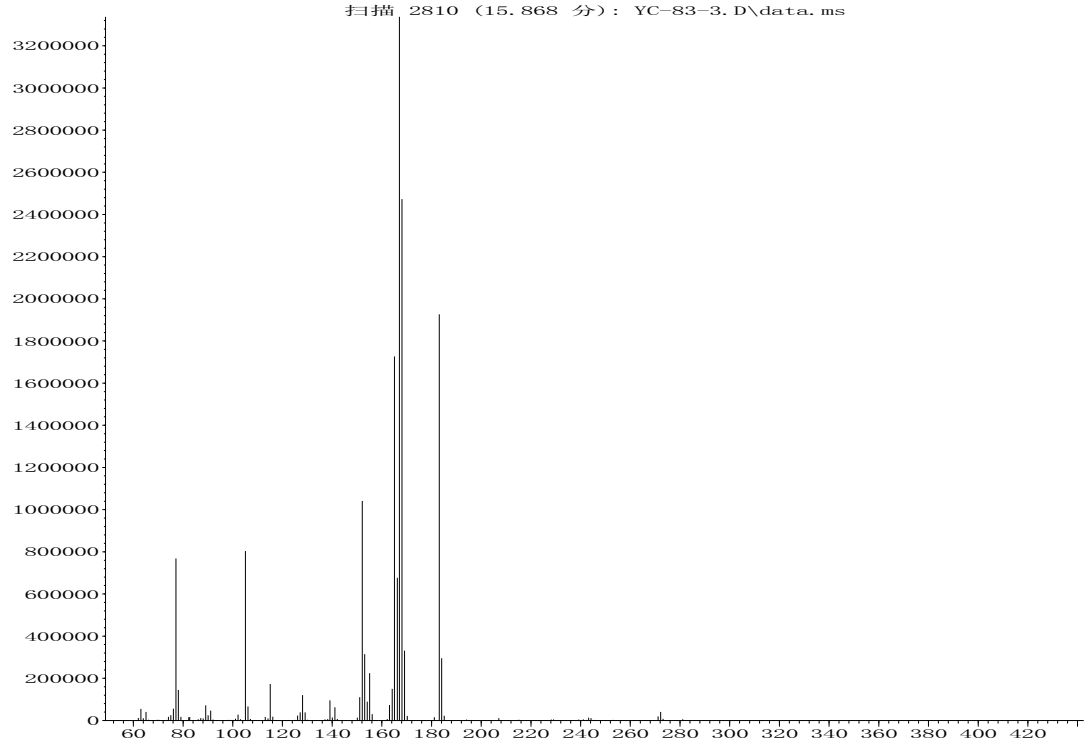
丰度



m/z-->

二苯甲基醚

丰度

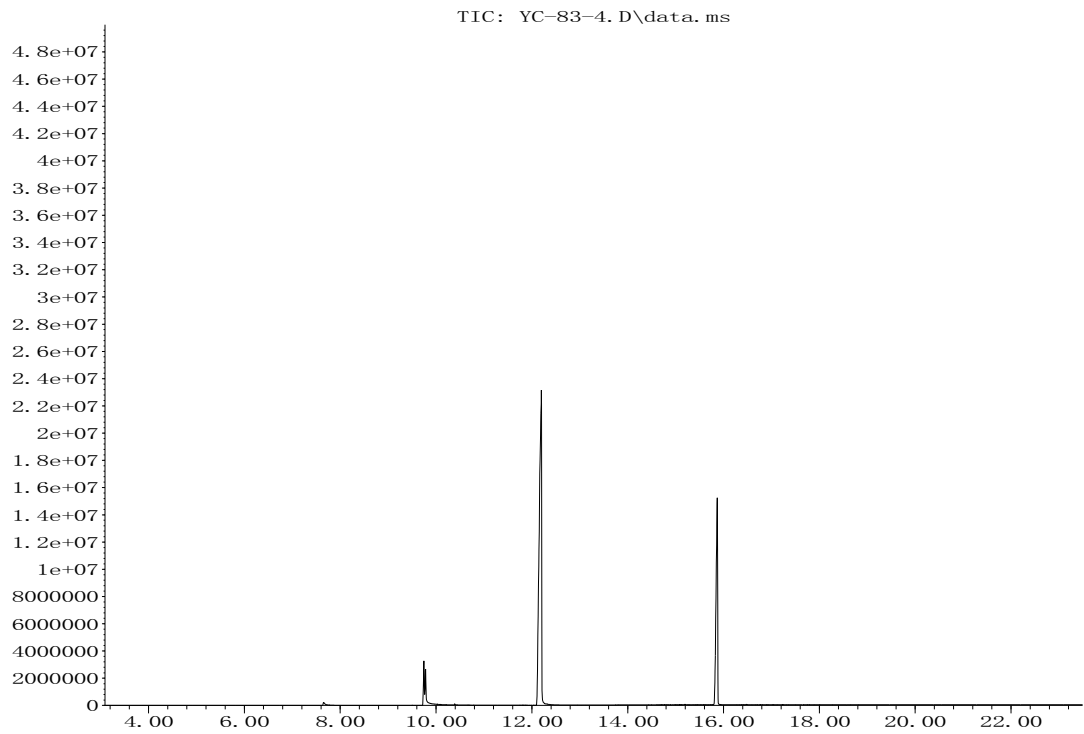


m/z-->

碘 2%，130℃（表 S-1，序号 7）

气相谱图： 64%^{GC} yield

丰度



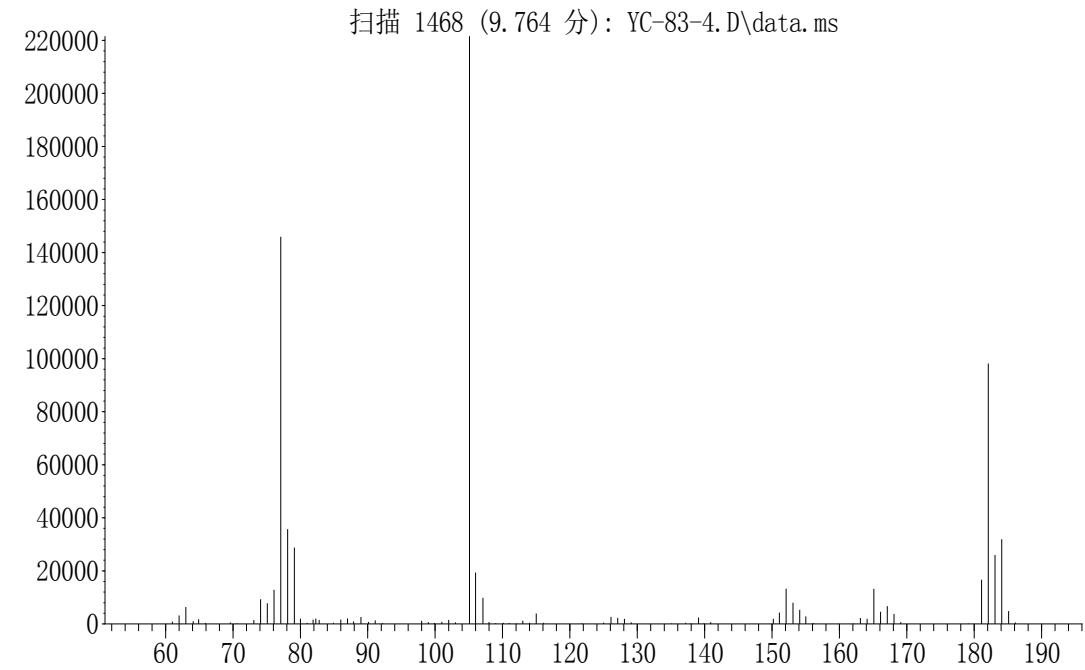
时间—>

峰 #	保留时间 分钟	起始 扫描	峰顶 扫描	截止 扫描	峰 类型	峰高 峰高	修正 面积	修正 %	修正 最大值	% 总量
1	9.745	1444	1464	1499	M	3282459	88161781	10.86%		7.008%
2	12.198	1953	2003	2030	M	23161998	812013150	100.00%		64.548%
3	15.867	2763	2810	2841	M	15347753	357824563	44.07%		28.444%

质谱图：

二苯甲酮

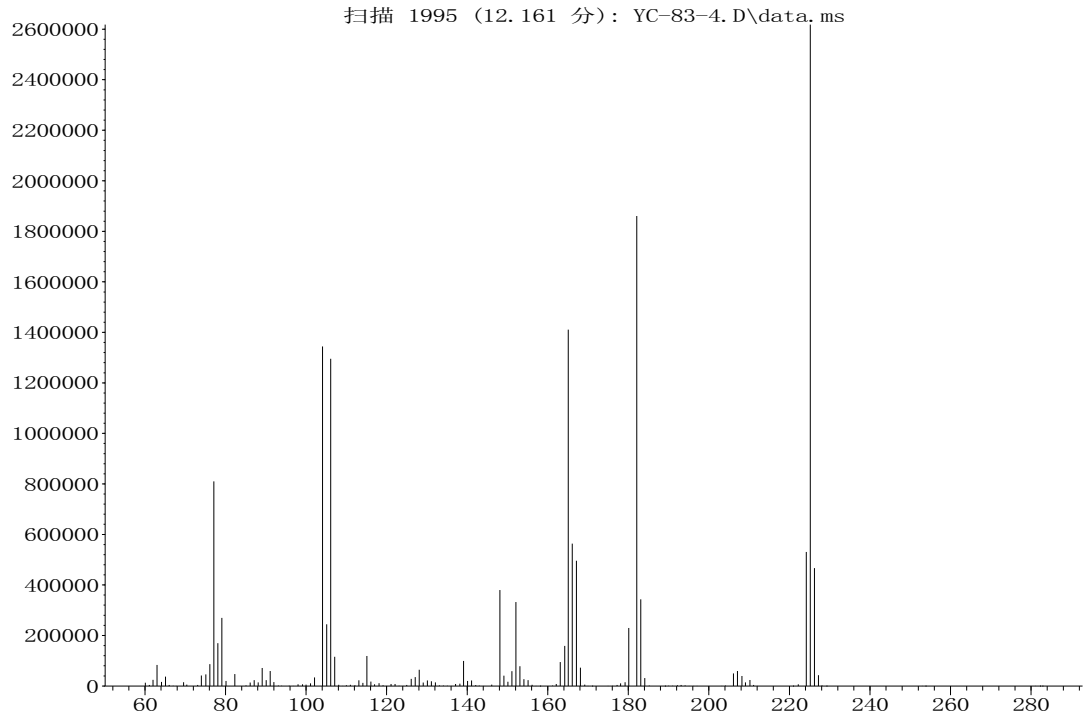
丰度



m/z-->

N-二苯甲基乙酰胺

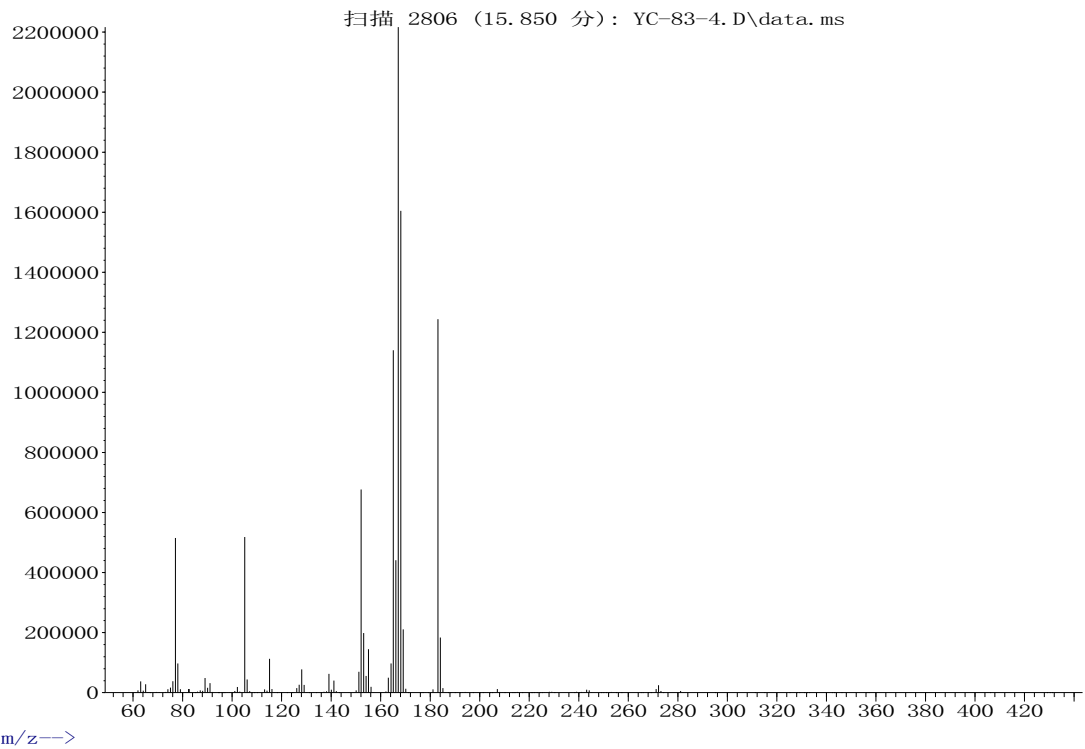
丰度



m/z-->

二苯甲基醚

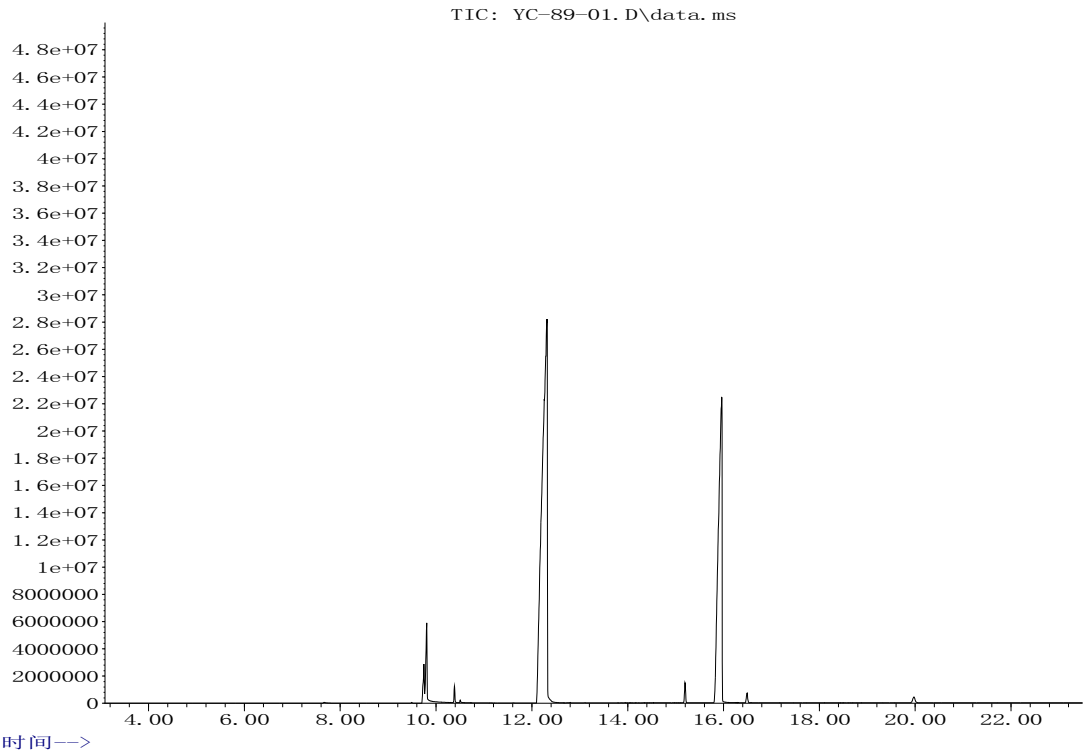
丰度



对甲苯磺酸 5 mol% 110℃ (表 S-1, 序号 8)

气相谱图: 61%^{GC} yield

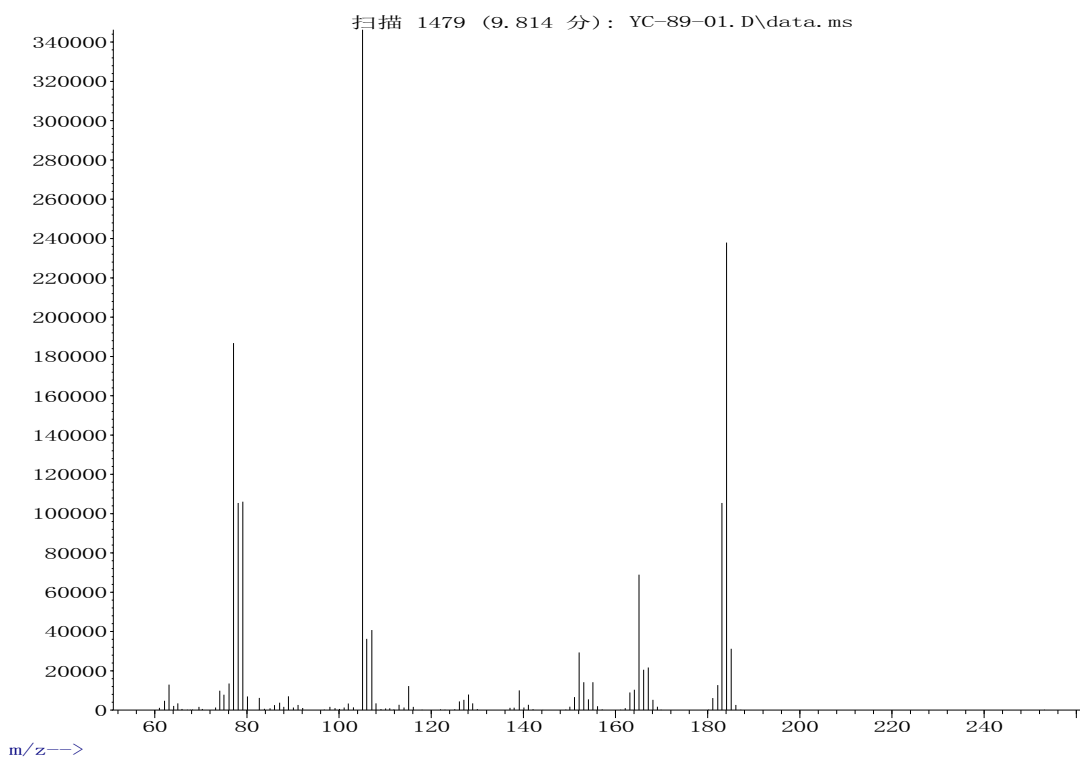
丰度



峰 #	保留时间 分钟	起始 扫描	峰顶 扫描	截止 扫描	峰 类型	峰高 峰高	修正 面积	修正 % 最大值	% 总量
1	9.804	1433	1477	1491	M	5931792	158845912	7.45%	4.563%
2	12.318	1960	2030	2100	M3	30336386	2131362651	100.00%	61.223%
3	15.962	2775	2830	2861	M	22543930	1191126625	55.89%	34.215%

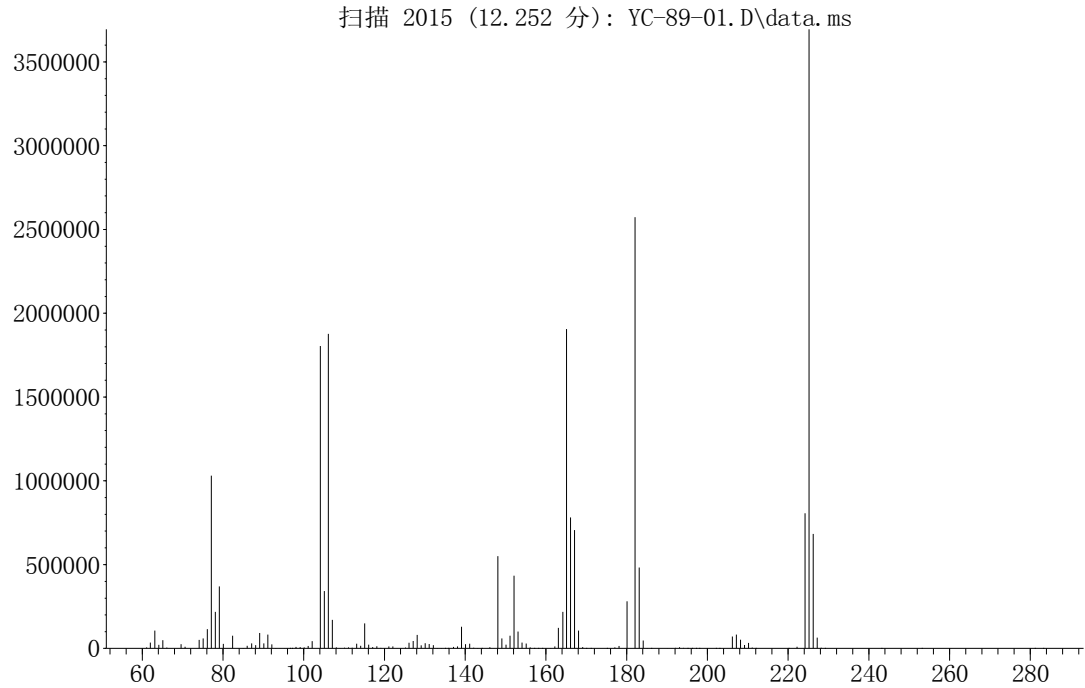
质谱图：
二苯甲酮

丰度



N-二苯甲基乙酰胺

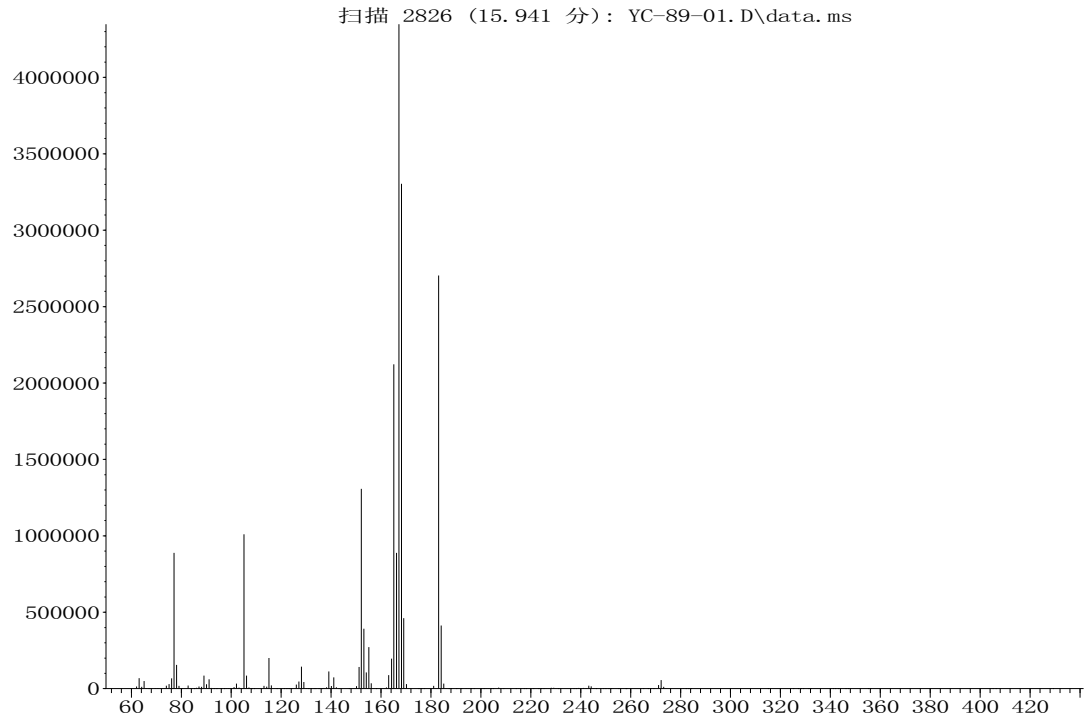
丰度



m/z-->

二苯甲基醚

丰度

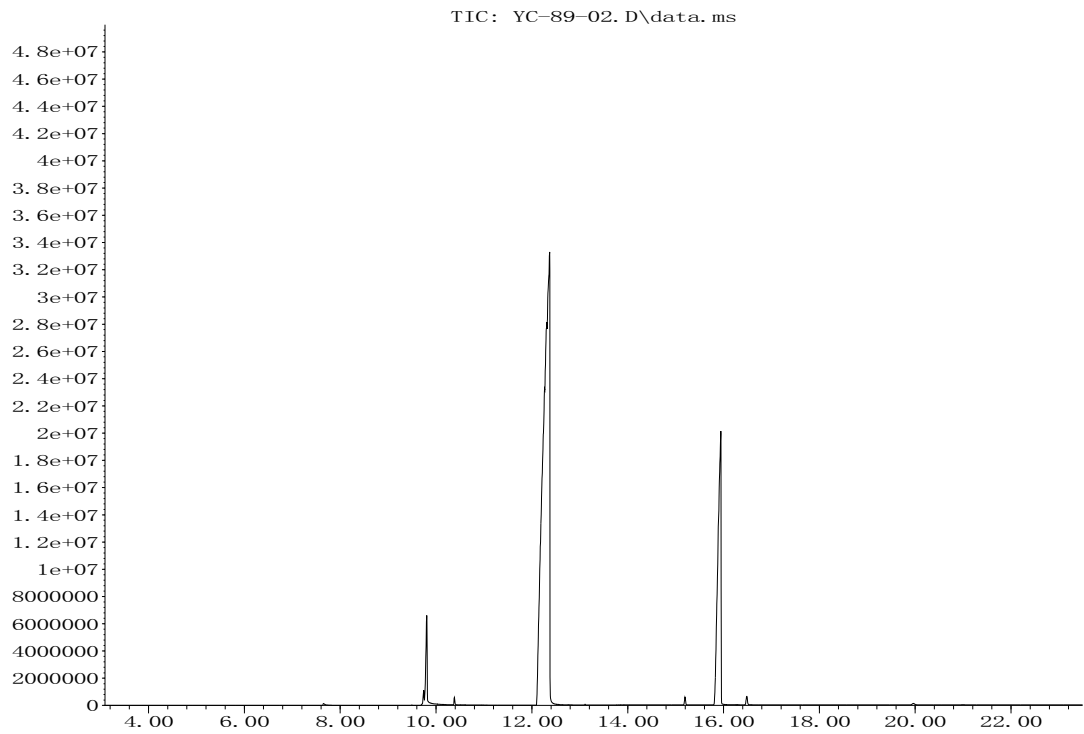


m/z-->

对甲苯磺酸 2 mol% 130℃ (表 S-1, 序号 9)

气相谱图: 74%^{GC} yield

丰度



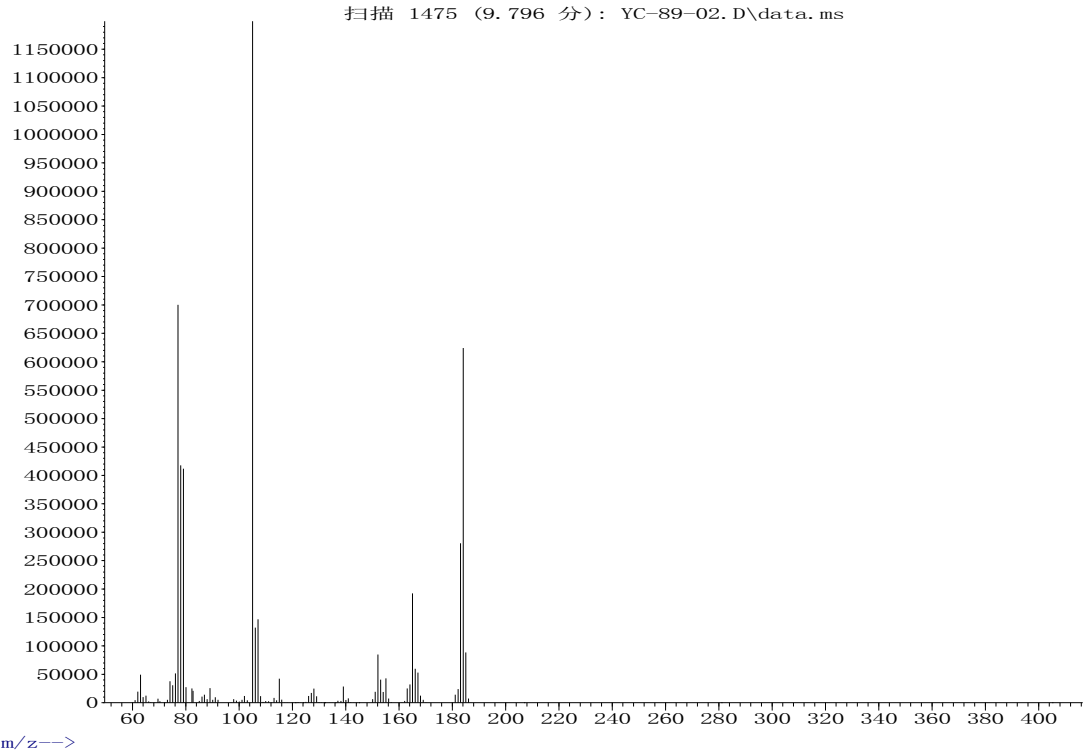
时间—>

峰 #	保留时间 分钟	起始 扫描	峰顶 扫描	截止 扫描	峰 类型	峰高 峰高	修正 面积	修正 %	修正 最大值	% 总量
1	9.806	1448	1477	1545	M2	6621413	166288959	5.29%		3.940%
2	12.369	1981	2041	2050	M3	33401415	3142019263	100.00%		74.447%
3	15.943	2779	2826	2868	M	20192815	912182248	29.03%		21.613%

质谱图：

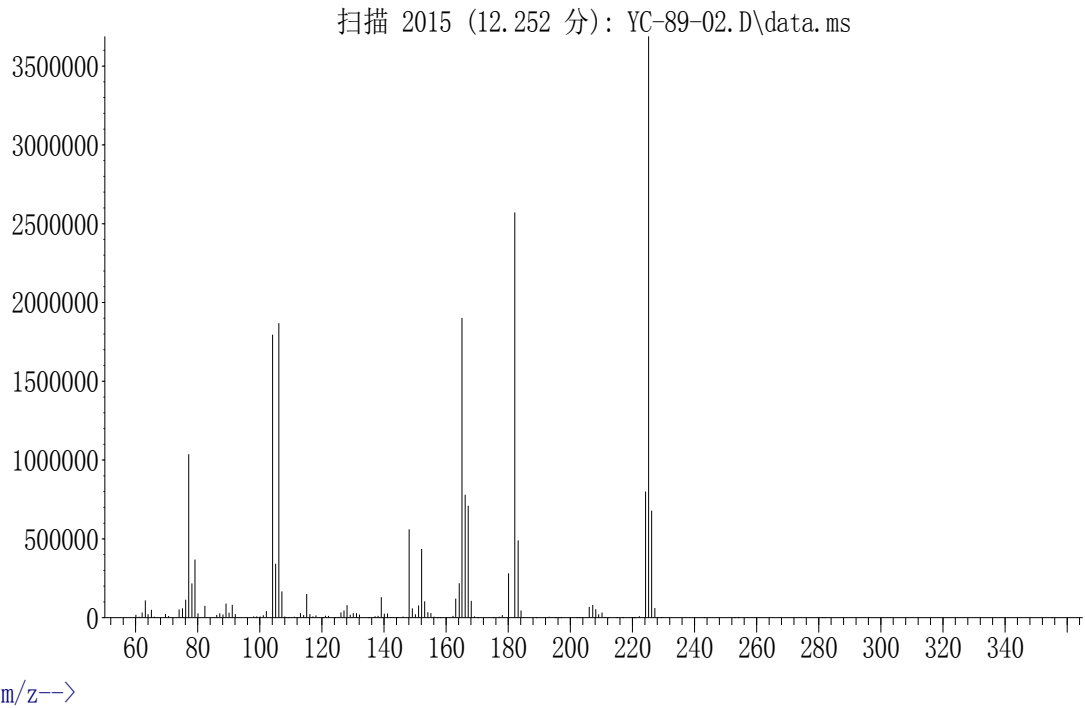
二苯甲酮

丰度



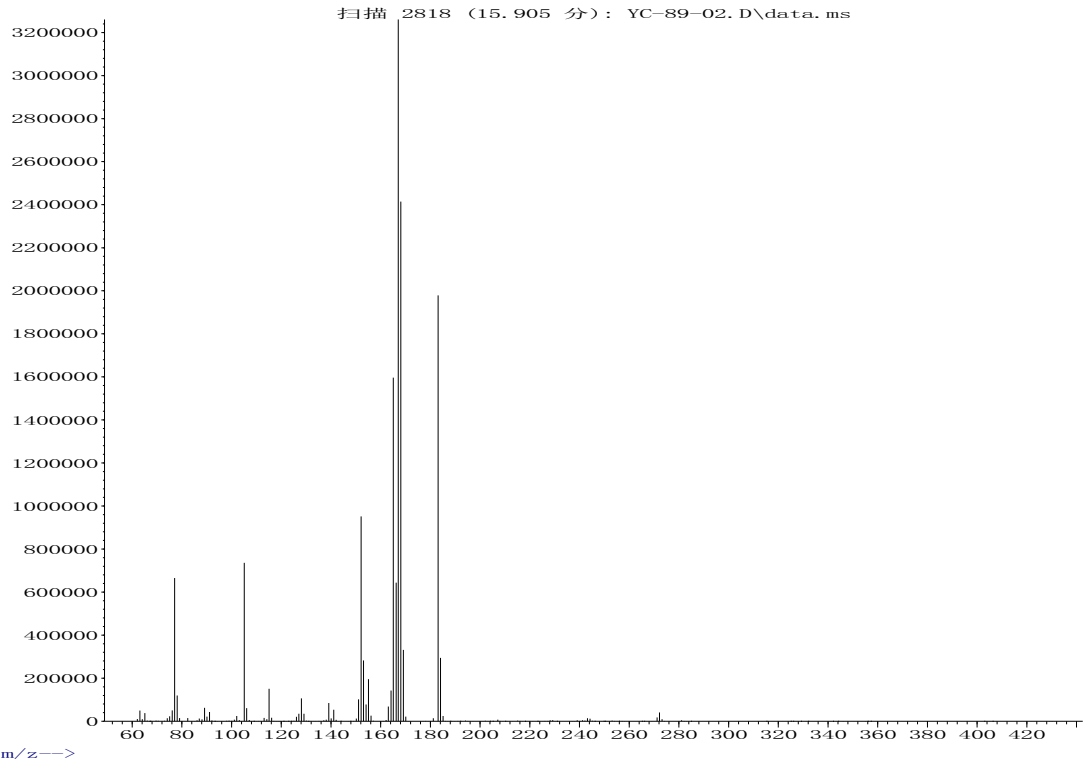
N-二苯甲基乙酰胺

丰度



二苯甲基醚

丰度

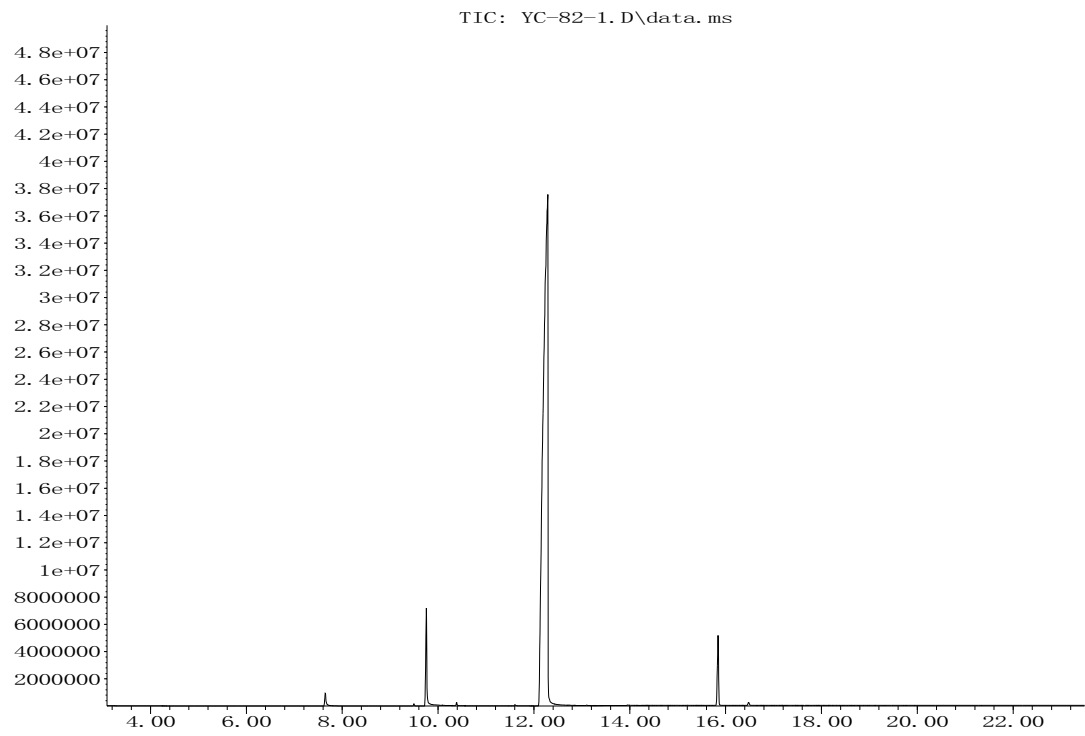


2. 平行实验结果

(1) 碘（5 mol%）为催化剂

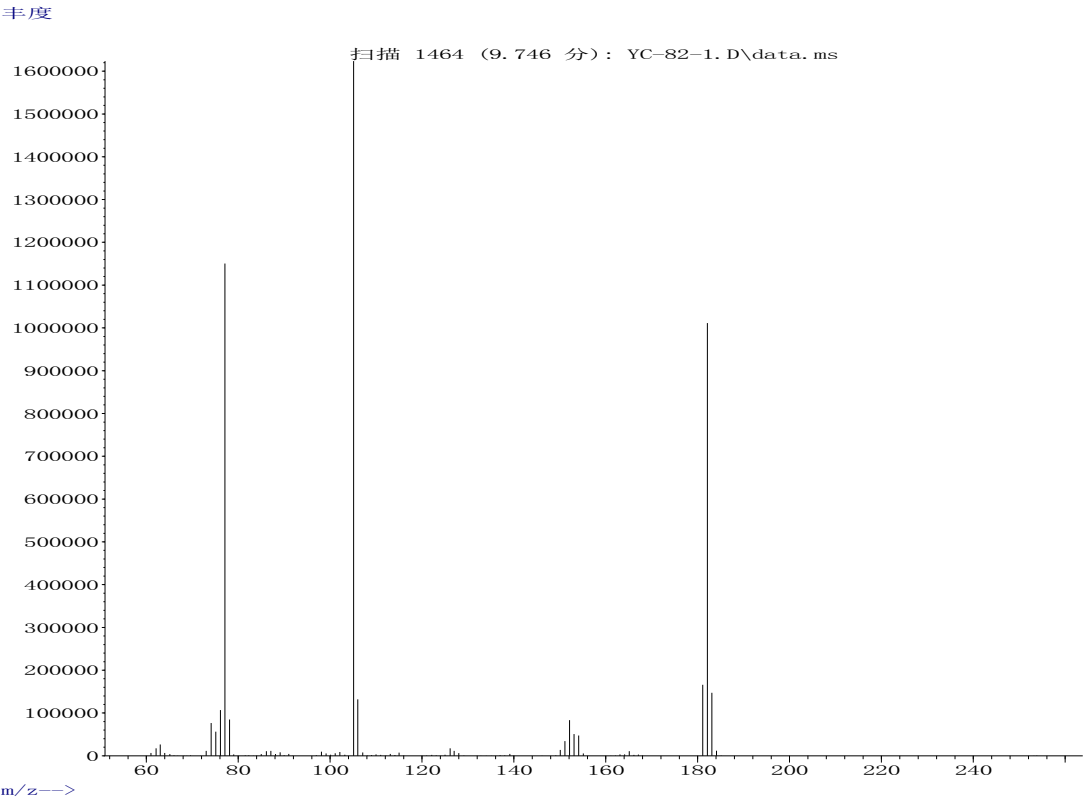
气相谱图: 92%^{GC} yield（重复第 1 次）

丰度

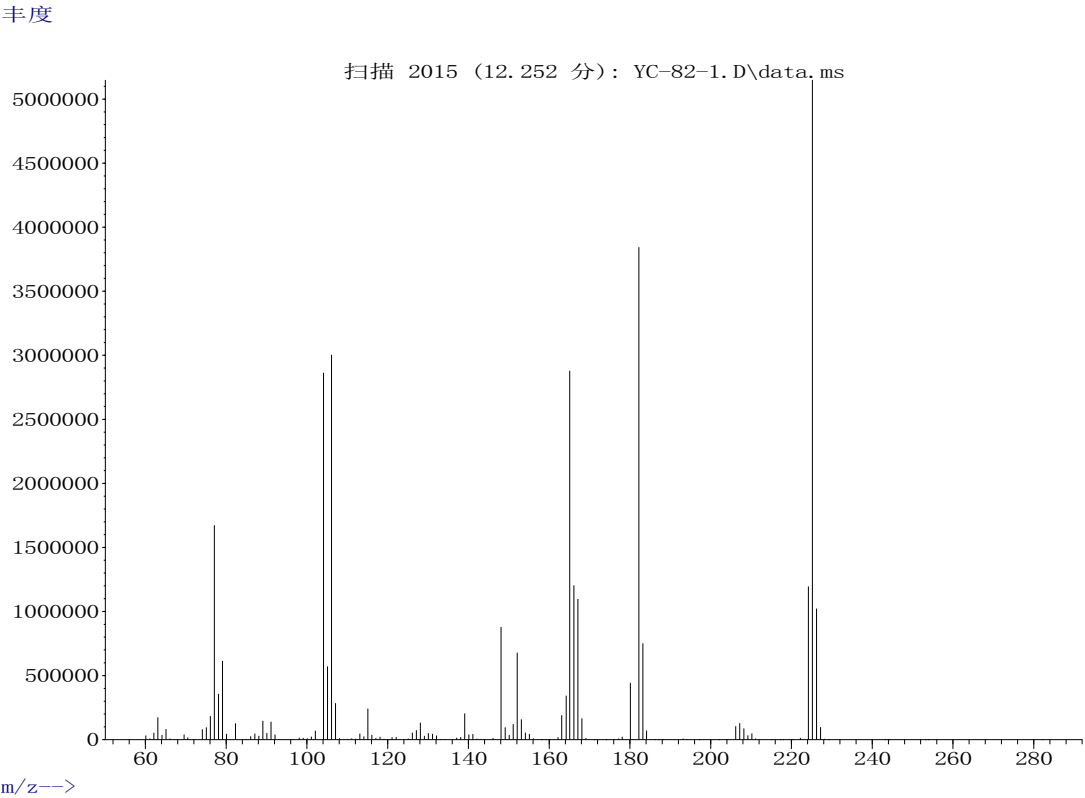


峰 #	保留时间 分钟	起始 扫描	峰顶 扫描	截止 扫描	峰 类型	峰高 峰高	修正 面积	修正 % 最大值	% 总量
1	9.755	1440	1466	1503	M	7204290	124321445	4.84%	4.448%
2	12.287	1960	2023	2088	M	38726235	2569123400	100.00%	91.923%
3	15.843	2767	2804	2837	M	5214513	101423656	3.95%	3.629%

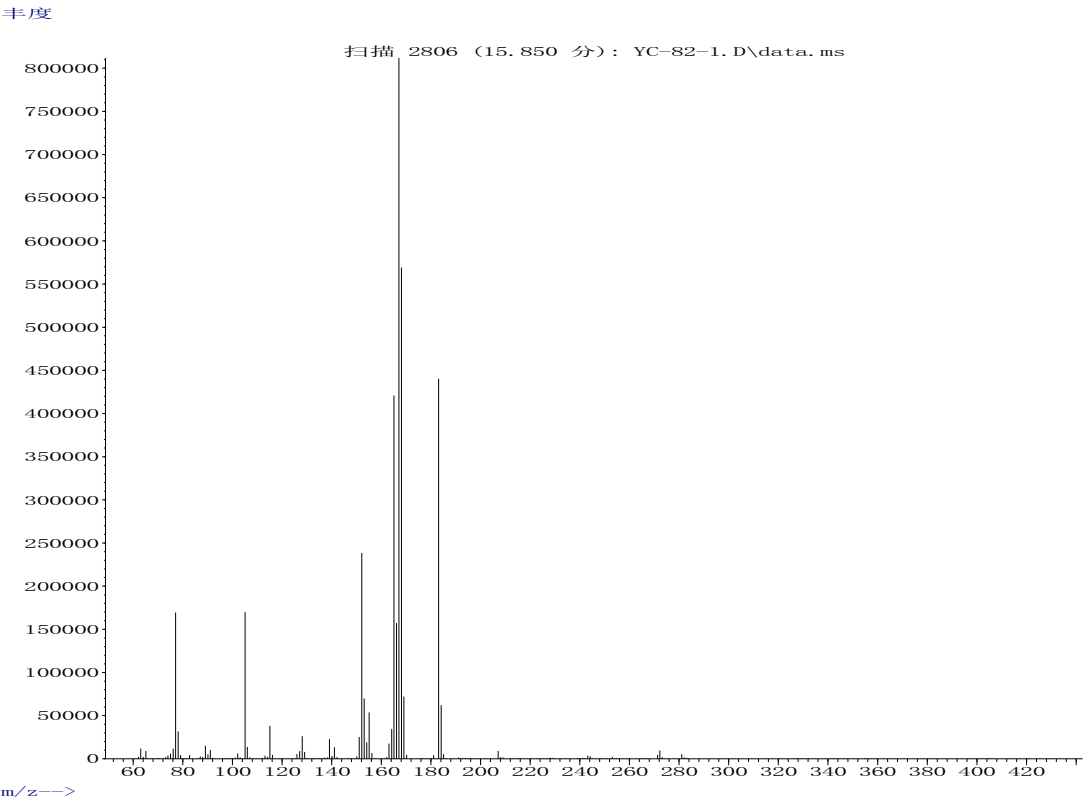
质谱图：
二苯甲酮



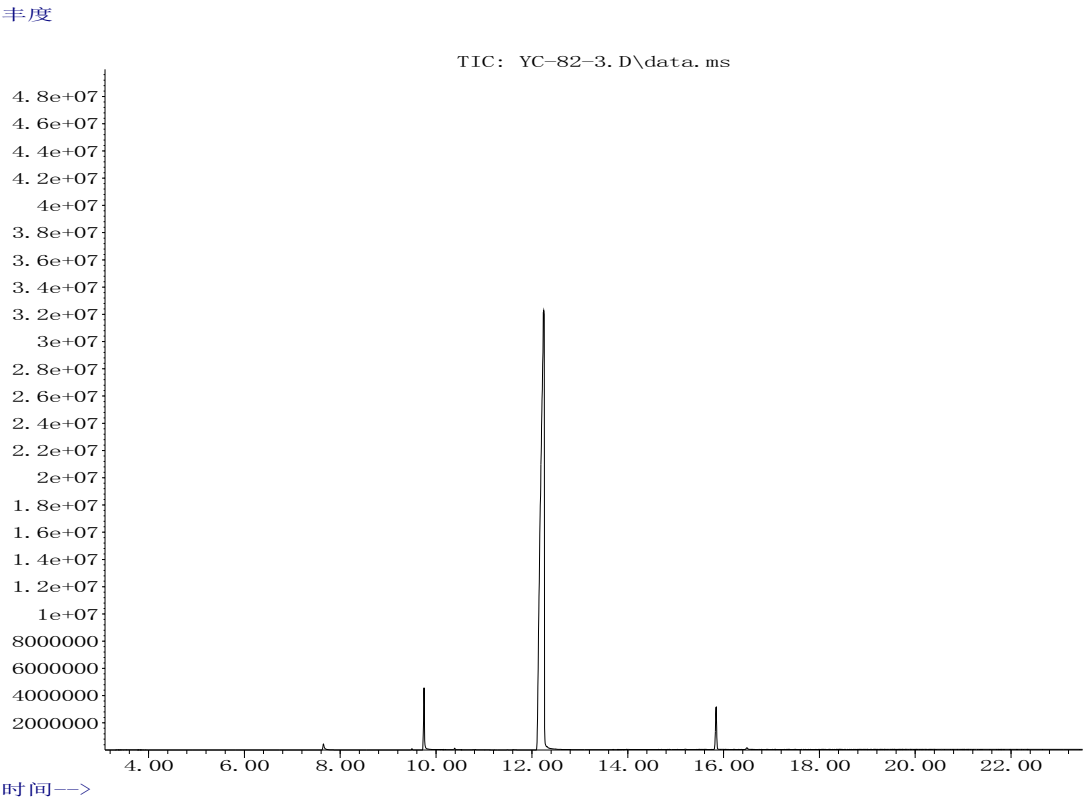
N-二苯甲基乙酰胺



二苯甲基醚



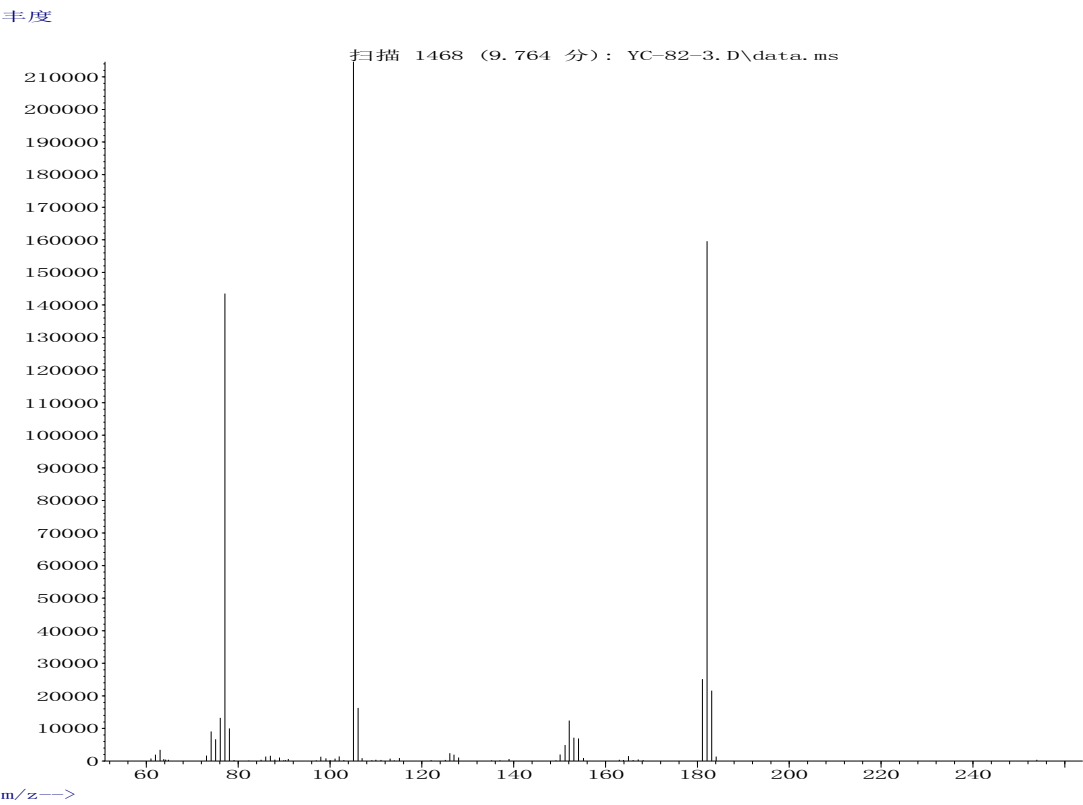
气相谱图: 93%^{GC} yield (重复第 2 次)



峰 #	保留时间 分钟	起始 扫描	峰顶 扫描	截止 扫描	峰 类型	峰高 峰高	修正 面积	修正 % 最大值	% 总量
1	9.749	1448	1465	1507	M	4636985	68417001	3.81%	3.560%
2	12.248	1960	2014	2085	M2	32283821	1793406512	100.00%	93.306%
3	15.844	2791	2805	2845	M	3225739	60239912	3.36%	3.134%

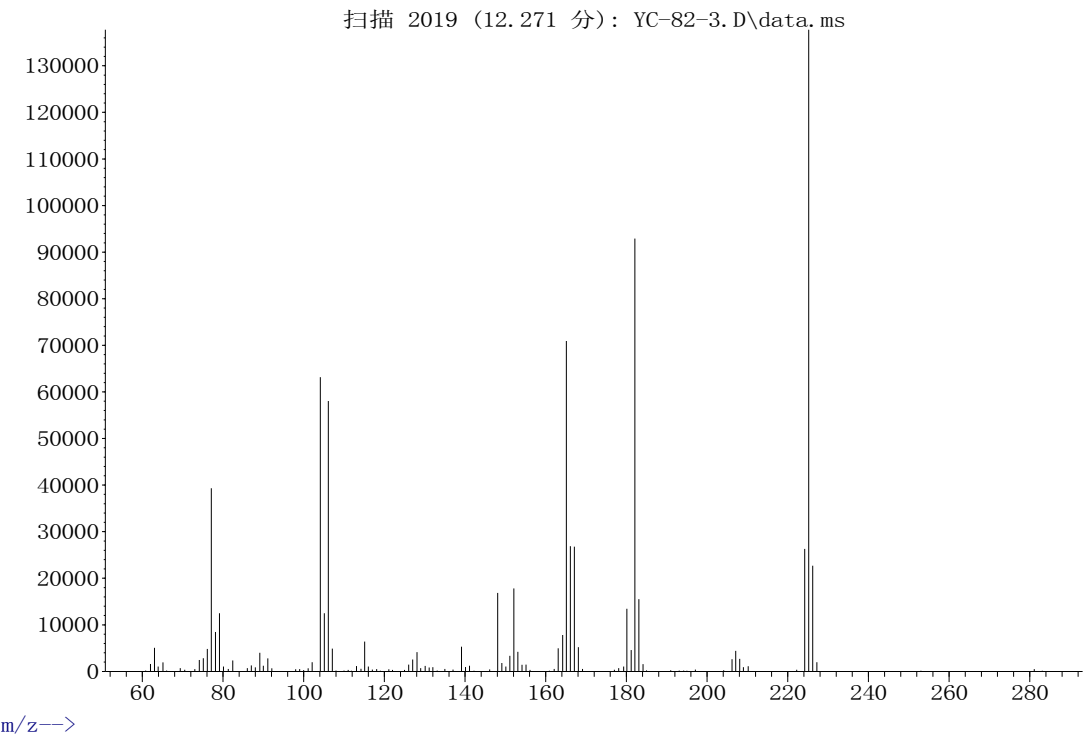
质谱图：

二苯甲酮



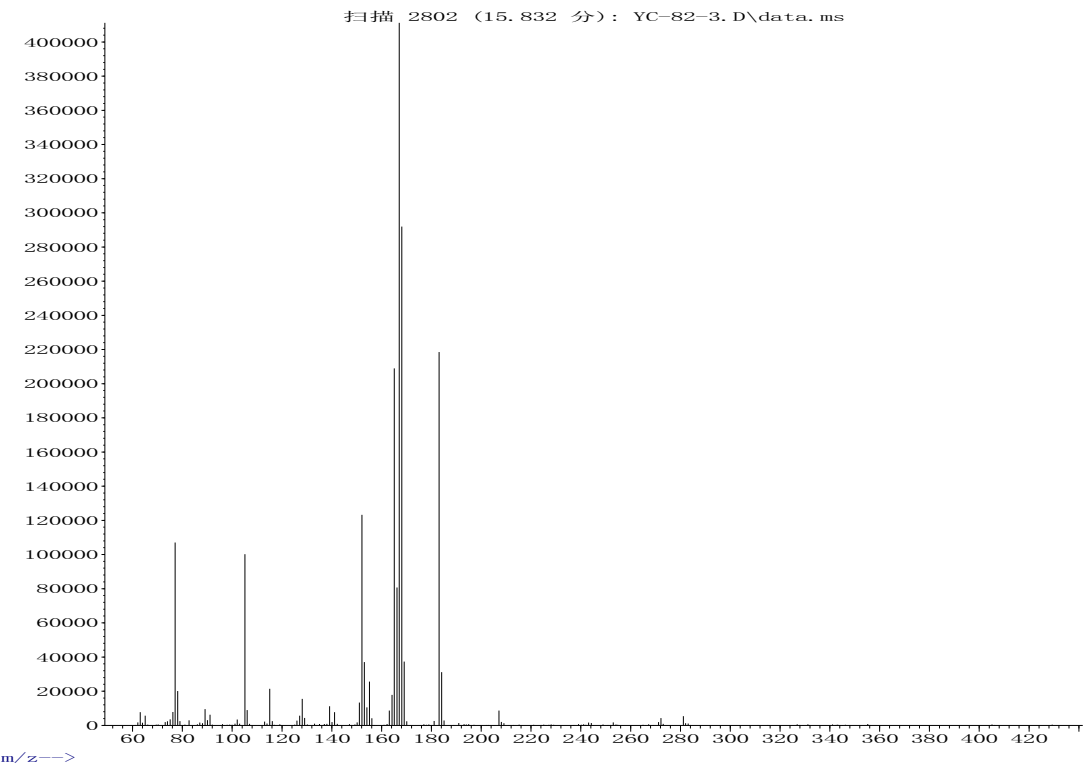
N-二苯甲基乙酰胺

丰度



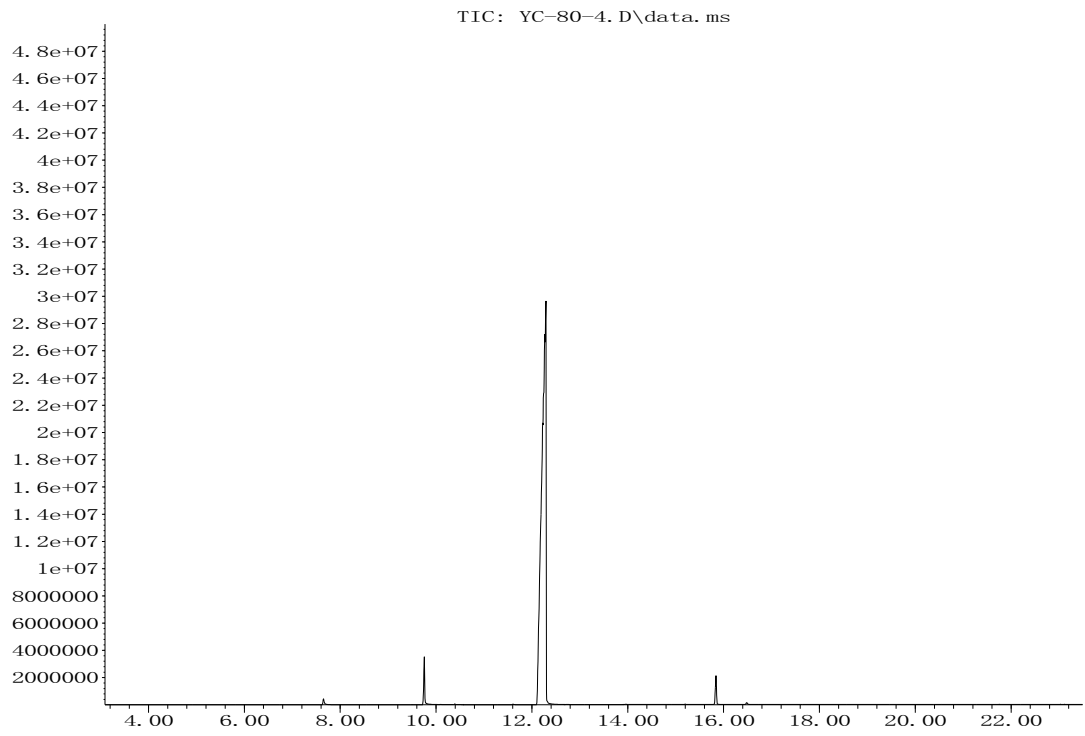
二苯甲基醚

丰度



气相谱图: 95%^{GC} yield (重复第 3 次)

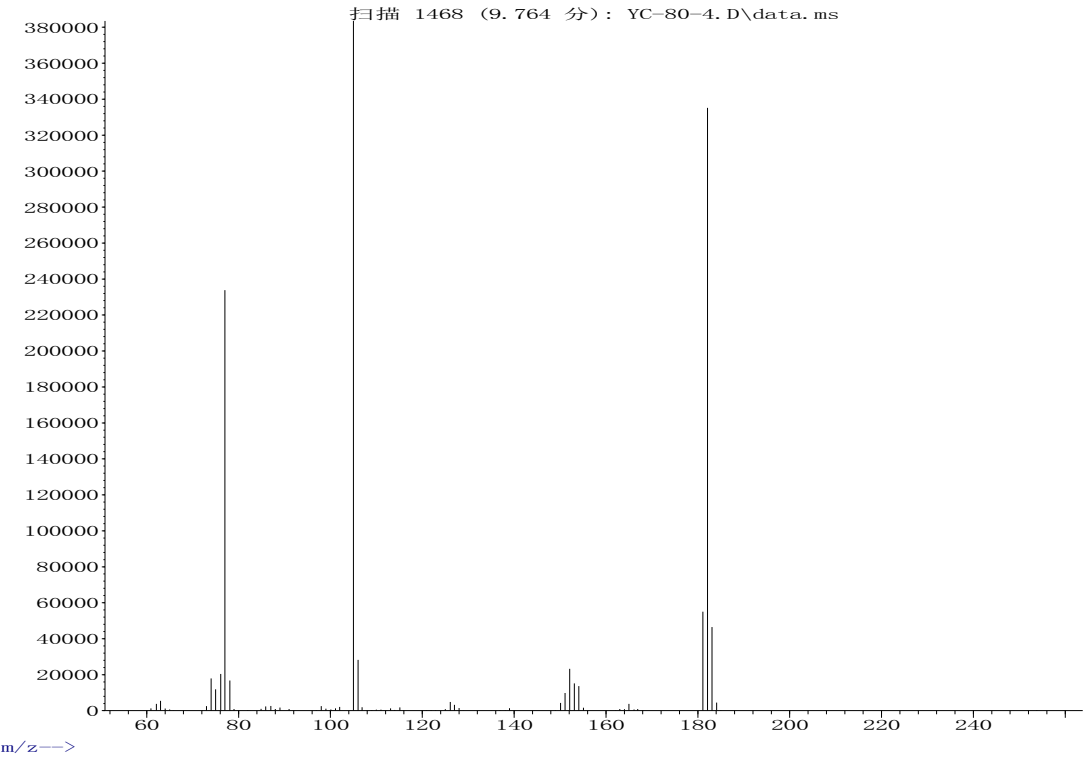
丰度



峰 #	保留时间 分钟	起始 扫描	峰顶 扫描	截止 扫描	峰 类型	峰高 峰高	修正 面积	修正 % 最大值	% 总量
1	9.754	1436	1466	1503	M	3553011	54660453	2.94%	2.807%
2	12.291	1972	2024	2042	M	30995652	1856108406	100.00%	95.327%
3	15.840	2794	2804	2810	M	2156667	36335434	1.96%	1.866%

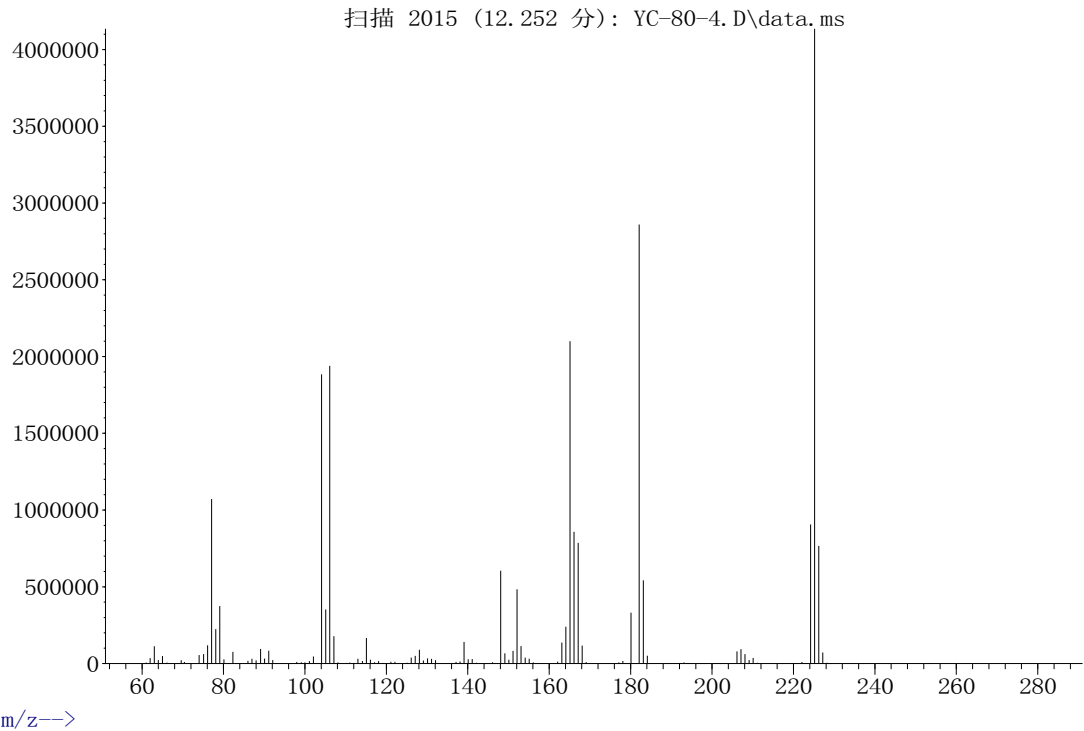
质谱图：
二苯甲酮

丰度



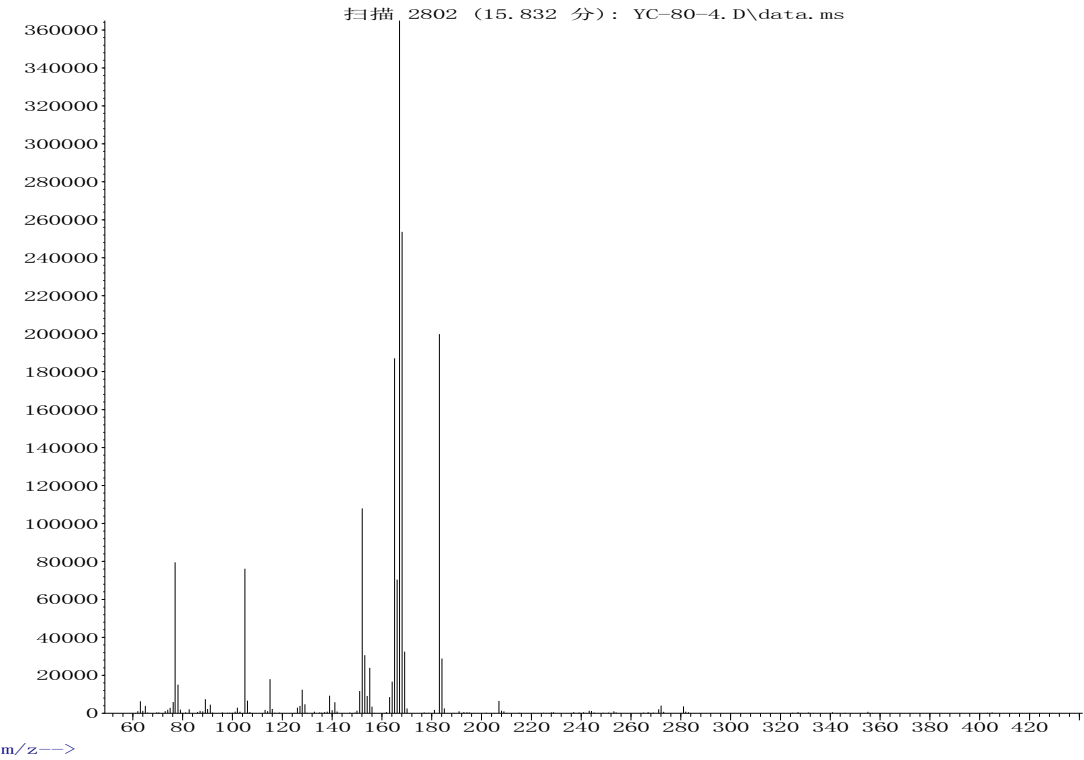
N-二苯甲基乙酰胺

丰度



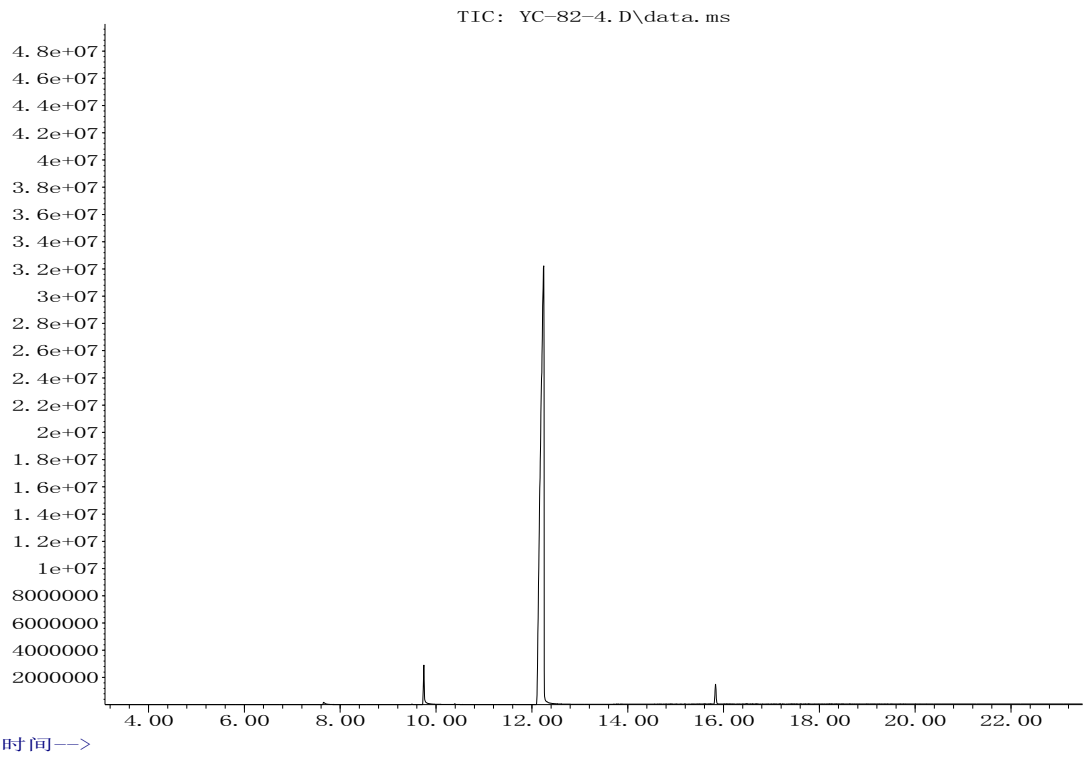
二苯甲基醚

丰度



气相谱图: 96%^{GC} yield (重复 4 次)

丰度

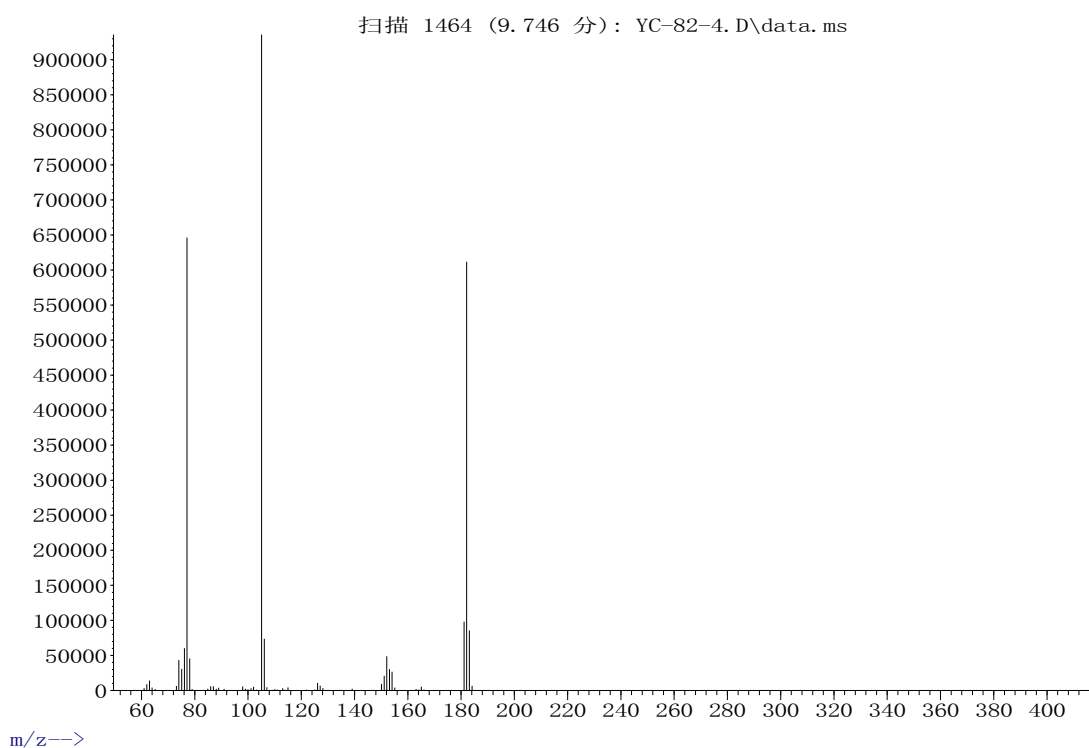


峰 #	保留时间 分钟	起始 扫描	峰顶 扫描	截止 扫描	峰 类型	峰高 峰高	修正 面积	修正 % 最大值	% 总量
1	9.745	1454	1464	1493	M	2960233	46703075	2.81%	2.685%
2	12.246	1959	2014	2070	M	33048914	1662824286	100.00%	95.595%
3	15.832	2785	2802	2821	M	1518965	29921931	1.80%	1.720%

质谱图：

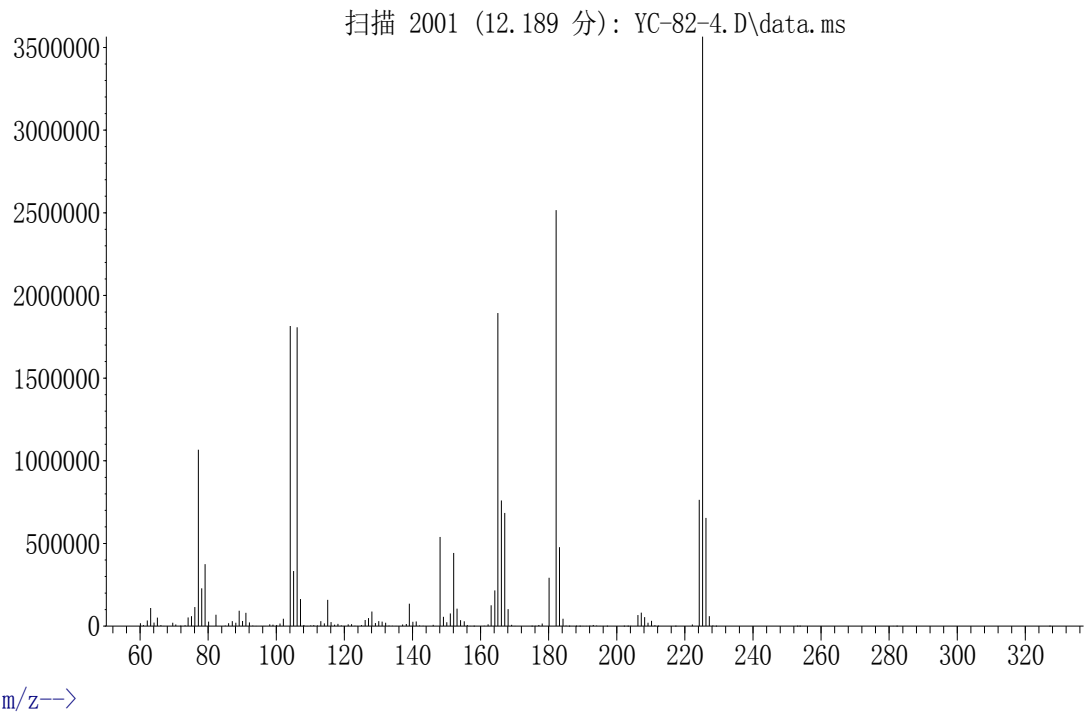
二苯甲酮

丰度



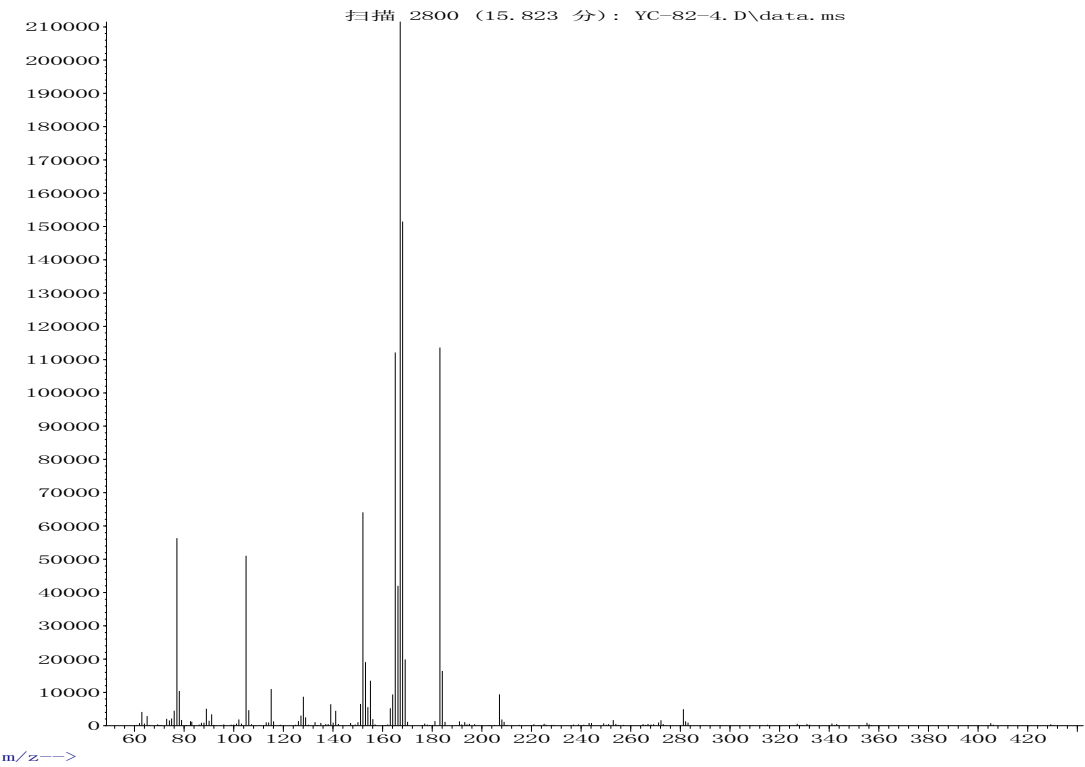
N-二苯甲基乙酰胺

丰度



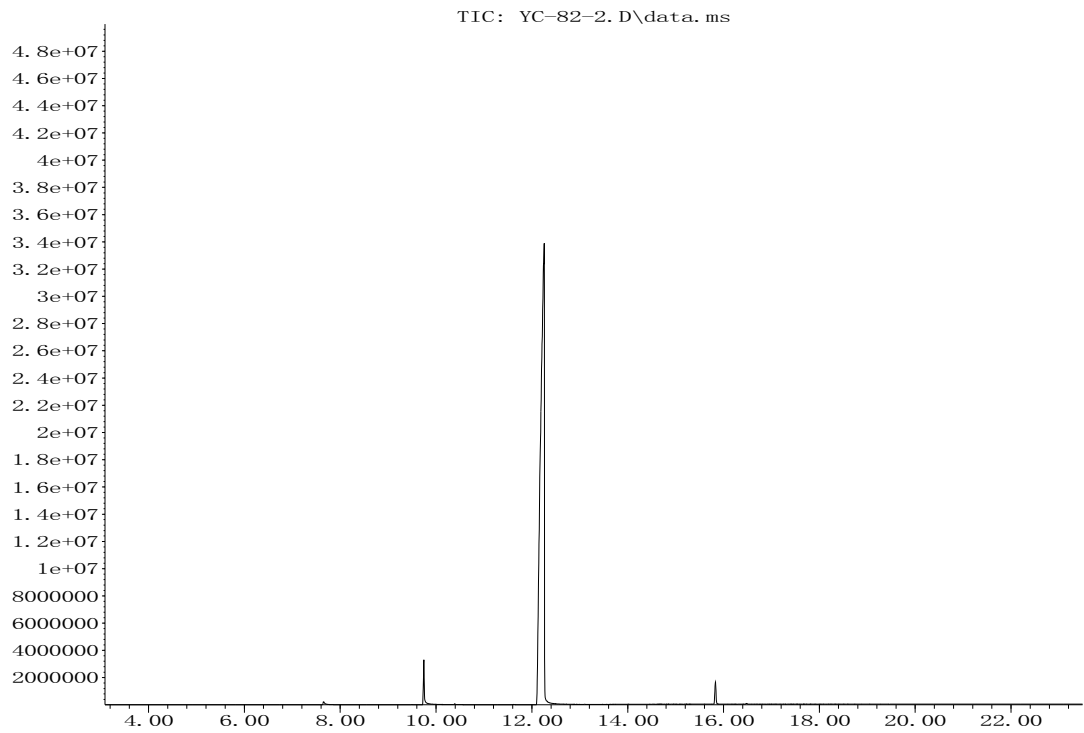
二苯甲基醚

丰度



气相谱图: 96%^{GC} yield (重复 5 次)

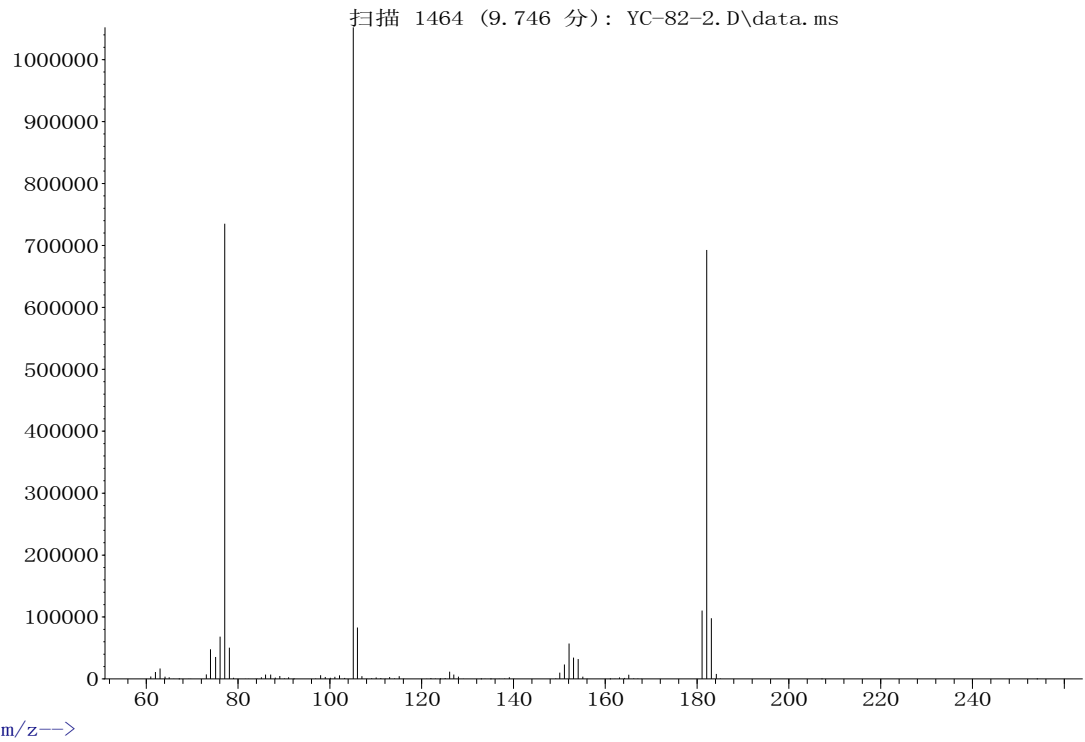
丰度



峰 #	保留时间 分钟	起始 扫描	峰顶 扫描	截止 扫描	峰 类型	峰高 峰高	修正 面积	修正 % 最大值	% 总量
1	9.745	1437	1464	1499	M	3355095	51679407	2.74%	2.617%
2	12.255	1964	2016	2050	M	34146576	1887200240	100.00%	95.581%
3	15.831	2795	2802	2853	M	1694564	35581843	1.89%	1.802%

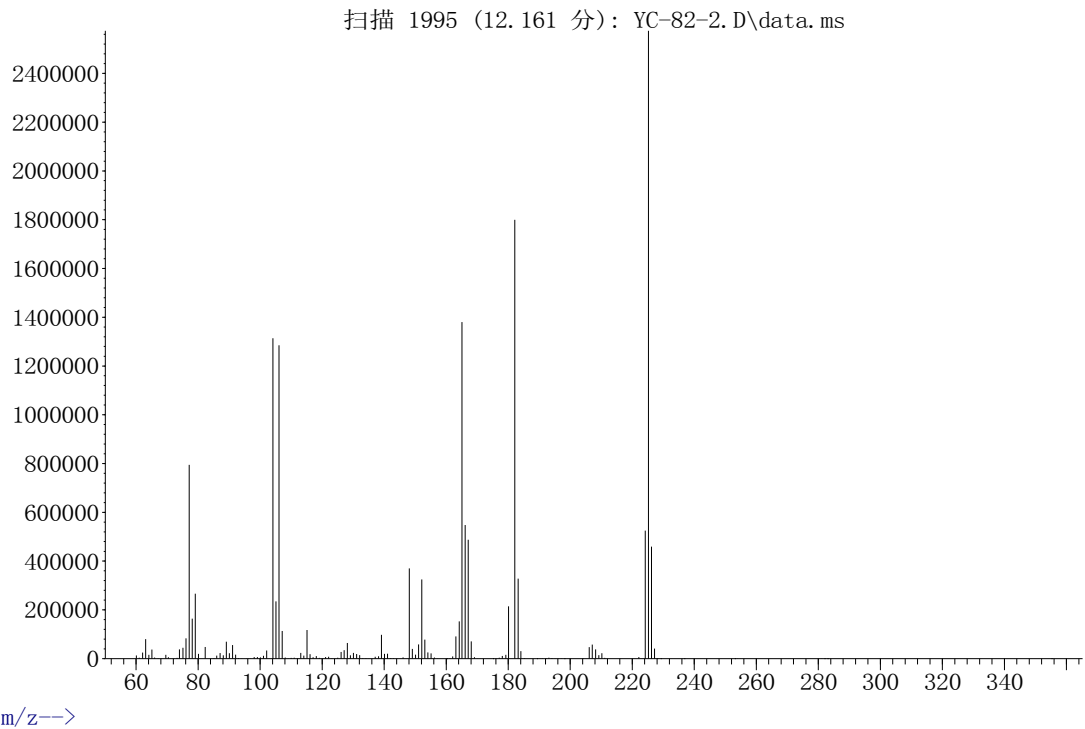
质谱图：
二苯甲酮

丰度



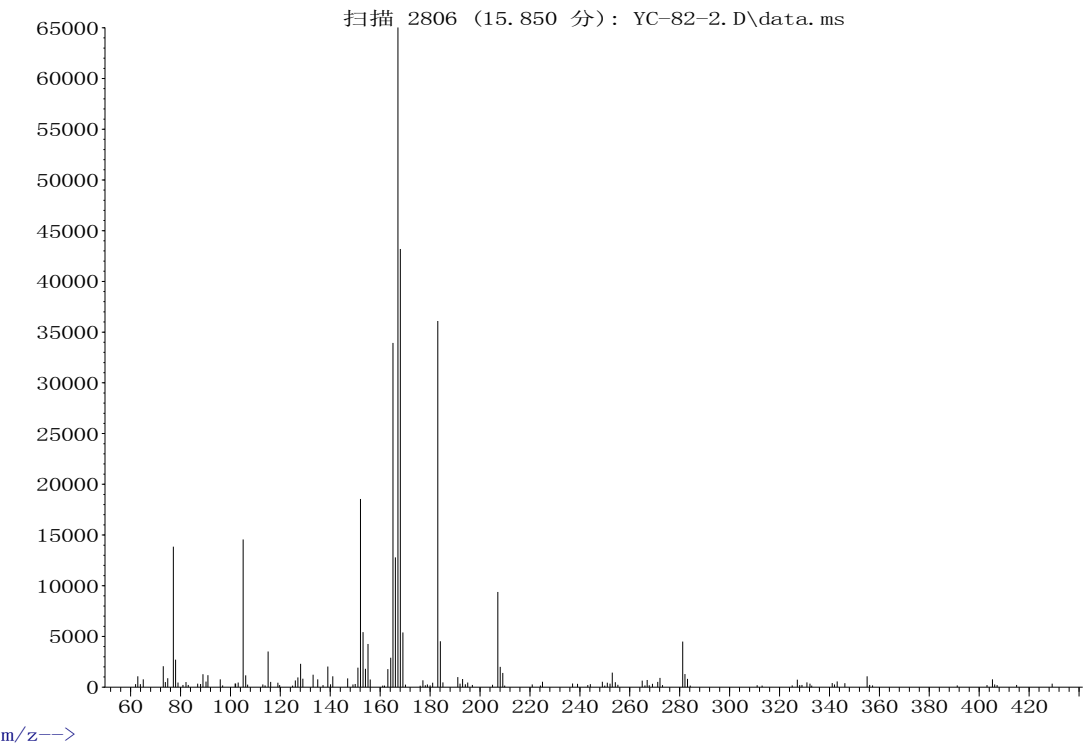
N-二苯甲基乙酰胺

丰度



二苯甲基醚

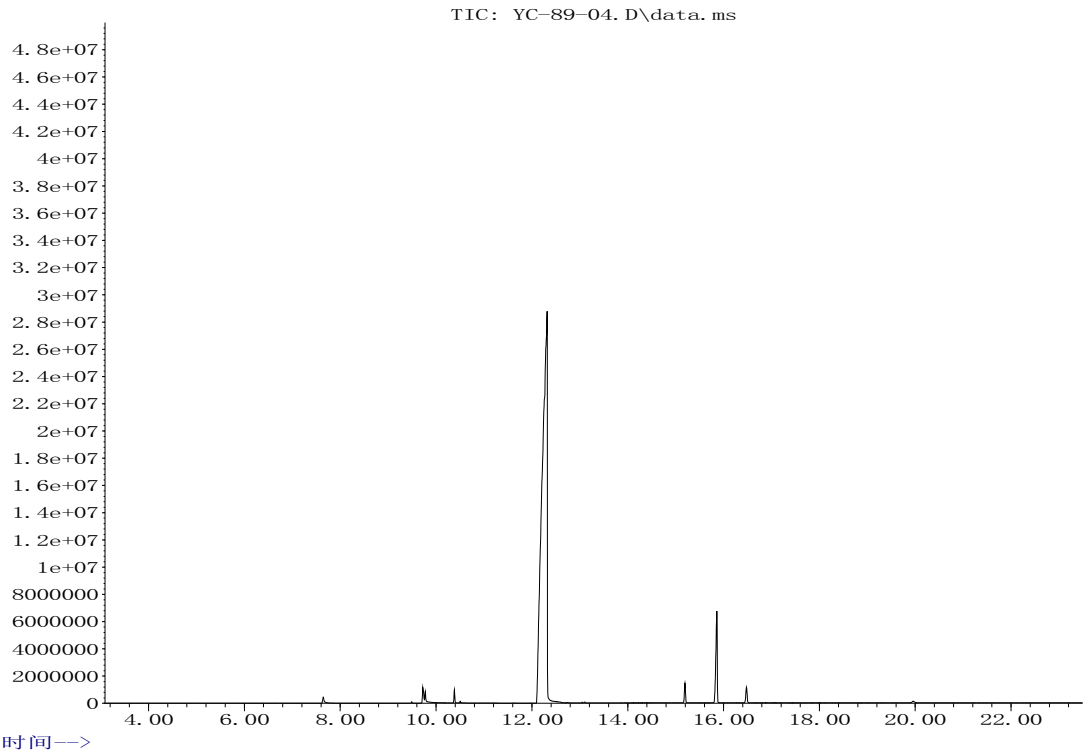
丰度



(2) 对甲苯磺酸为催化剂

气相谱图: 92%^{GC} yield (重复 1 次)

丰度

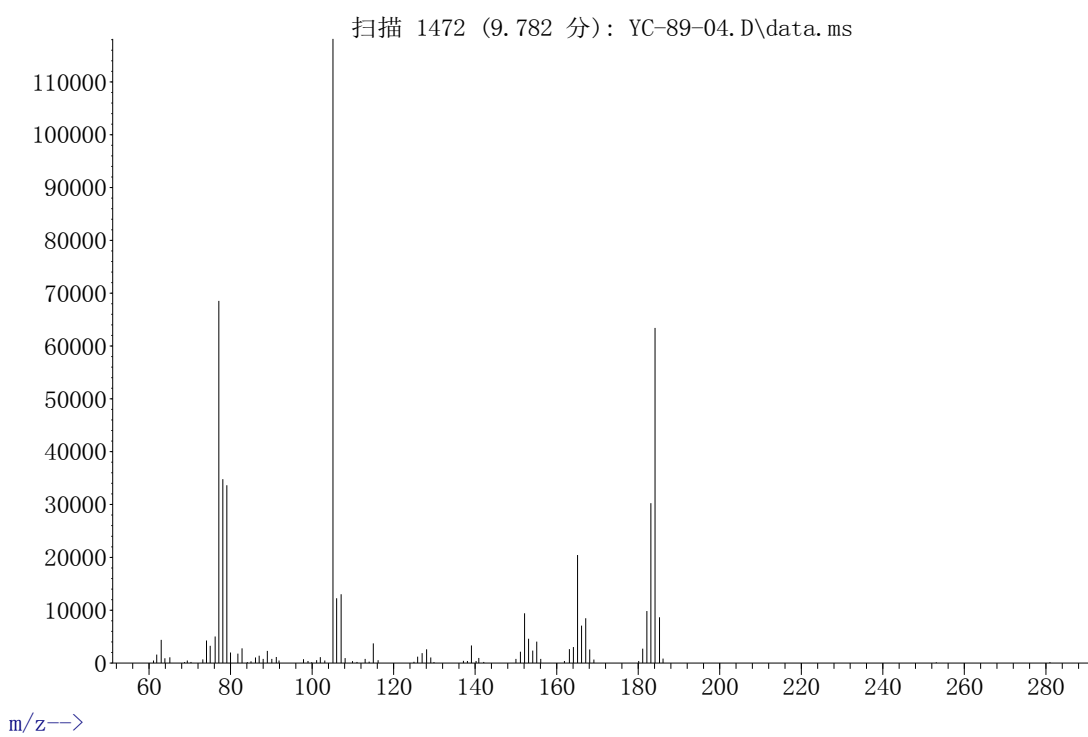


峰 #	保留时间 分钟	起始 扫描	峰顶 扫描	截止 扫描	峰 类型	峰高 峰高	修正 面积	修正 % 最大值	% 总量
1	9.724	1448	1459	1494	M2	1180461	39114125	1.84%	1.702%
2	12.315	1980	2029	2061	M	28812135	2120651197	100.00%	92.278%
3	15.859	2785	2808	2825	M	6788654	138342458	6.52%	6.020%

质谱图：

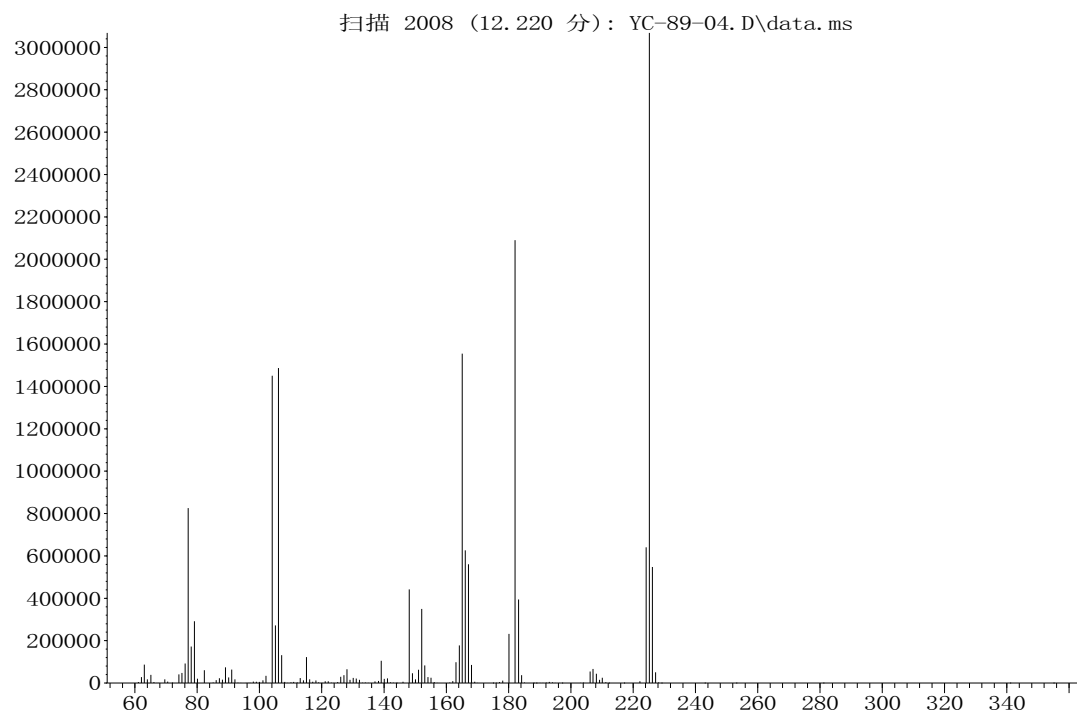
二苯甲酮

丰度



N-二苯甲基乙酰胺

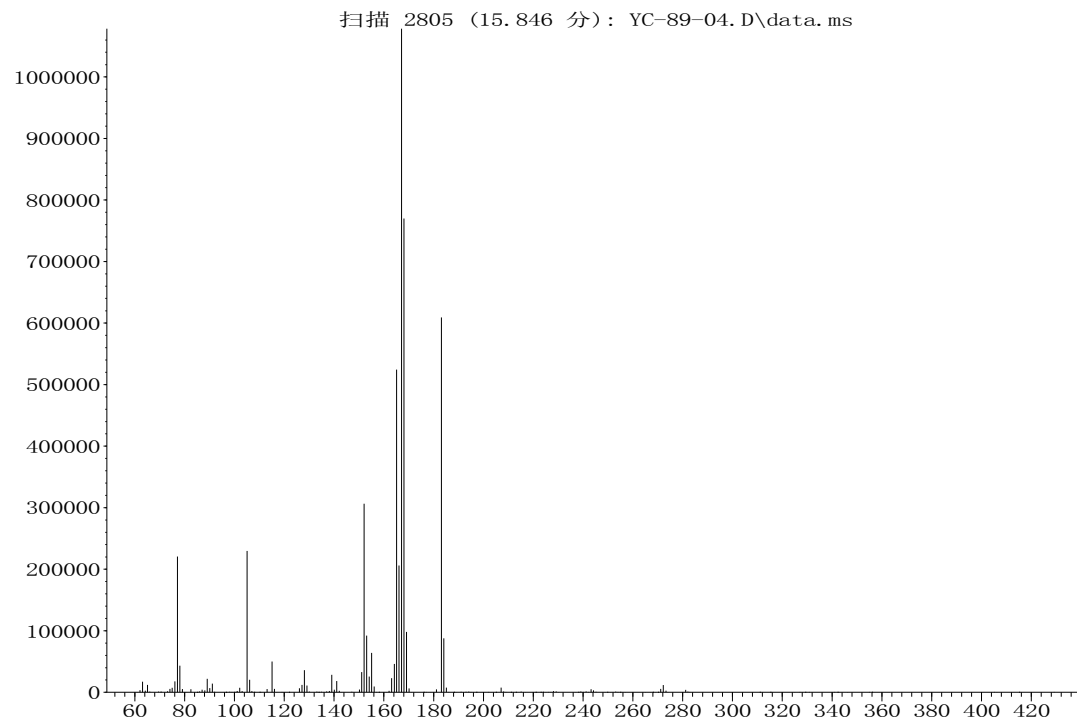
丰度



m/z-->

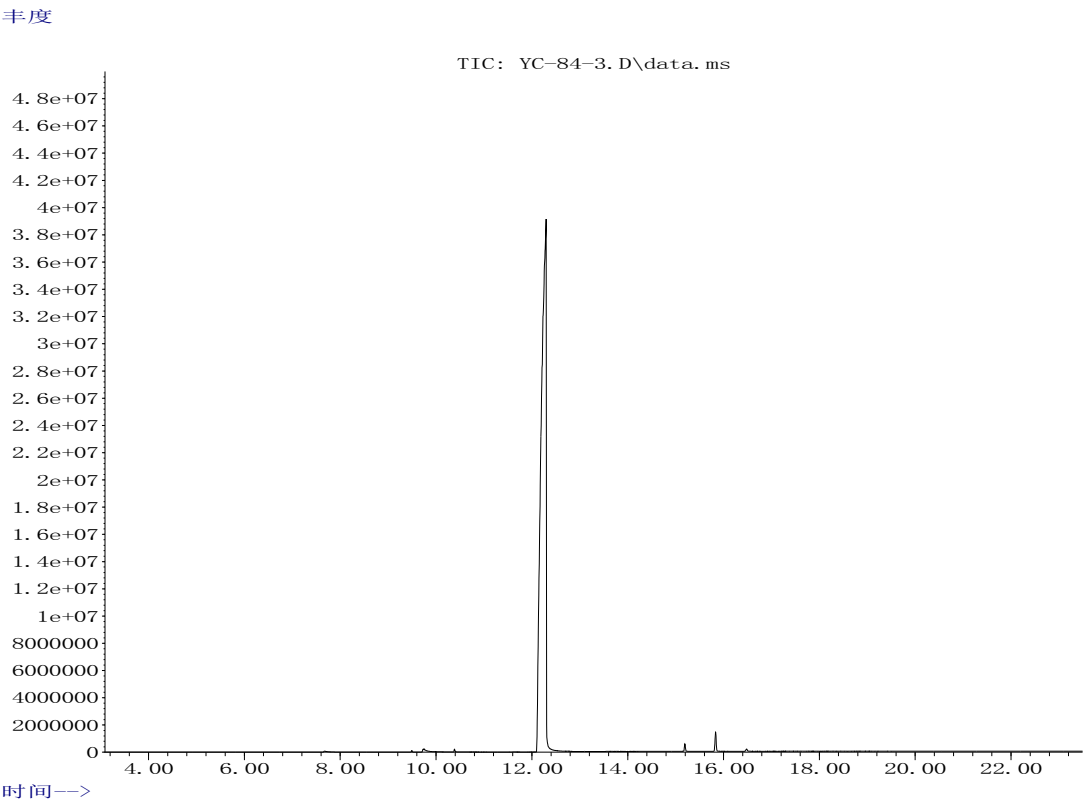
二苯甲基醚

丰度



m/z-->

气相谱图: 98%^{GC} yield (重复 2 次)

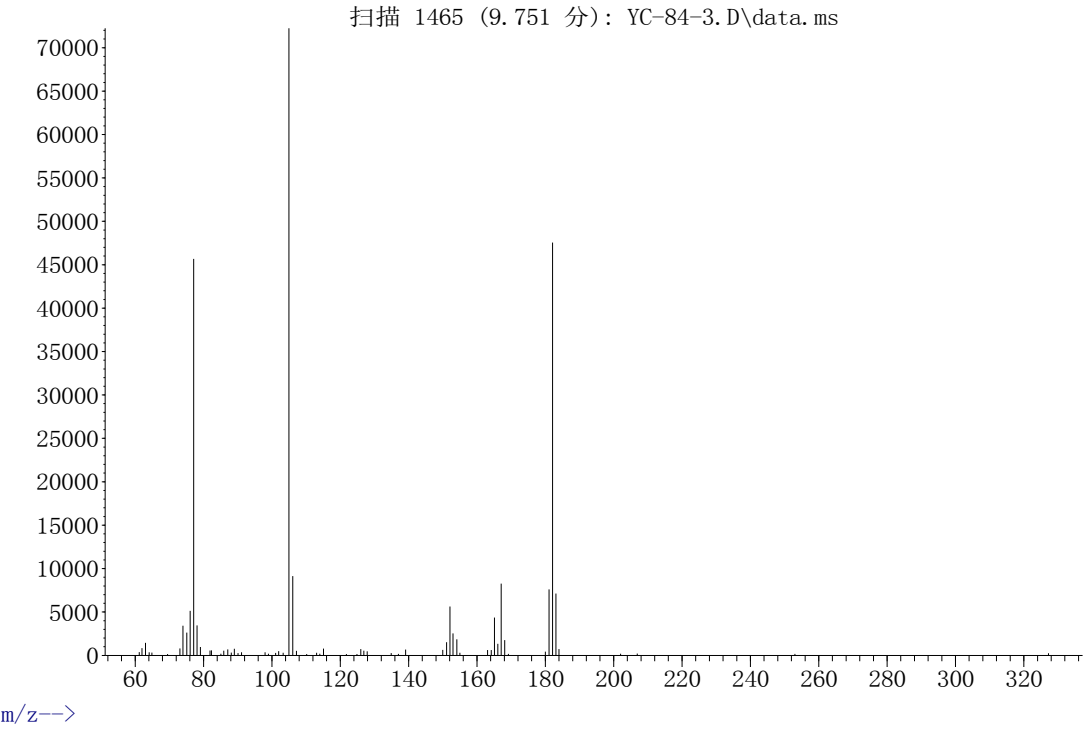


峰 #	保留时间 分钟	起始 扫描	峰顶 扫描	截止 扫描	峰 类型	峰高 峰高	修正 面积	修正 % 最大值	% 总量
1	9.748	1448	1464	1489	M2	256972	12405951	0.43%	0.427%
2	12.296	1983	2025	2028	M	40655004	2852080925	100.00%	98.242%
3	15.834	2763	2802	2842	M	1497903	38624235	1.35%	1.330%

质谱图:

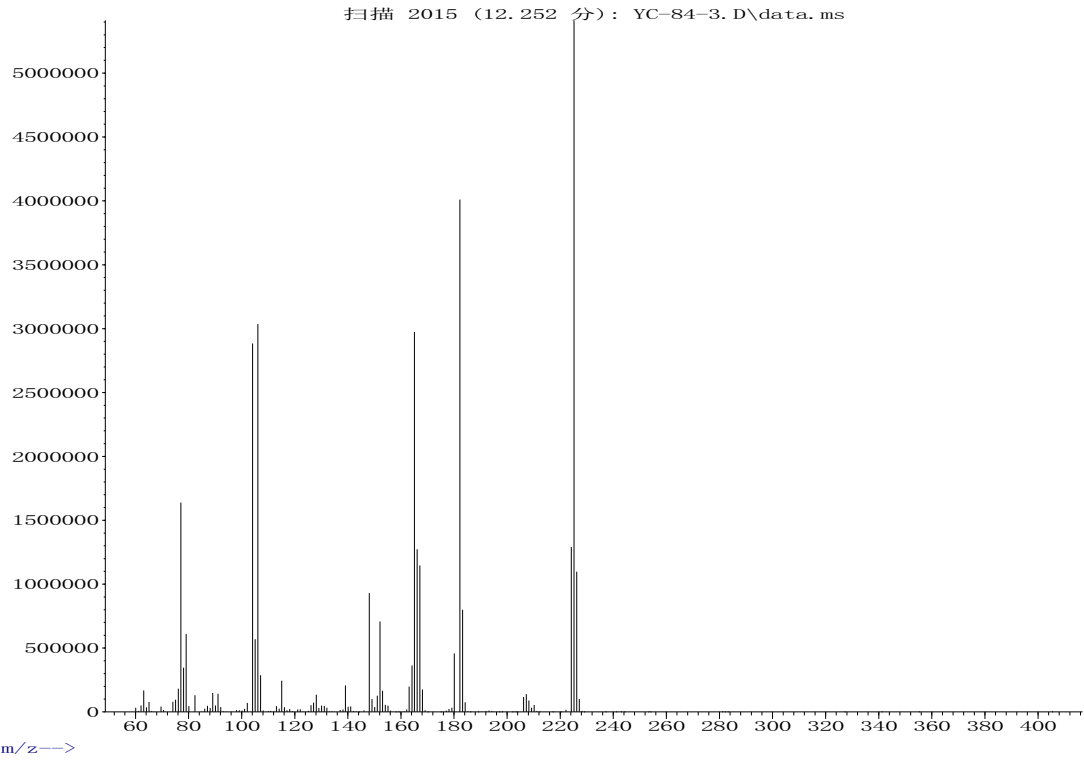
二苯甲酮

丰度



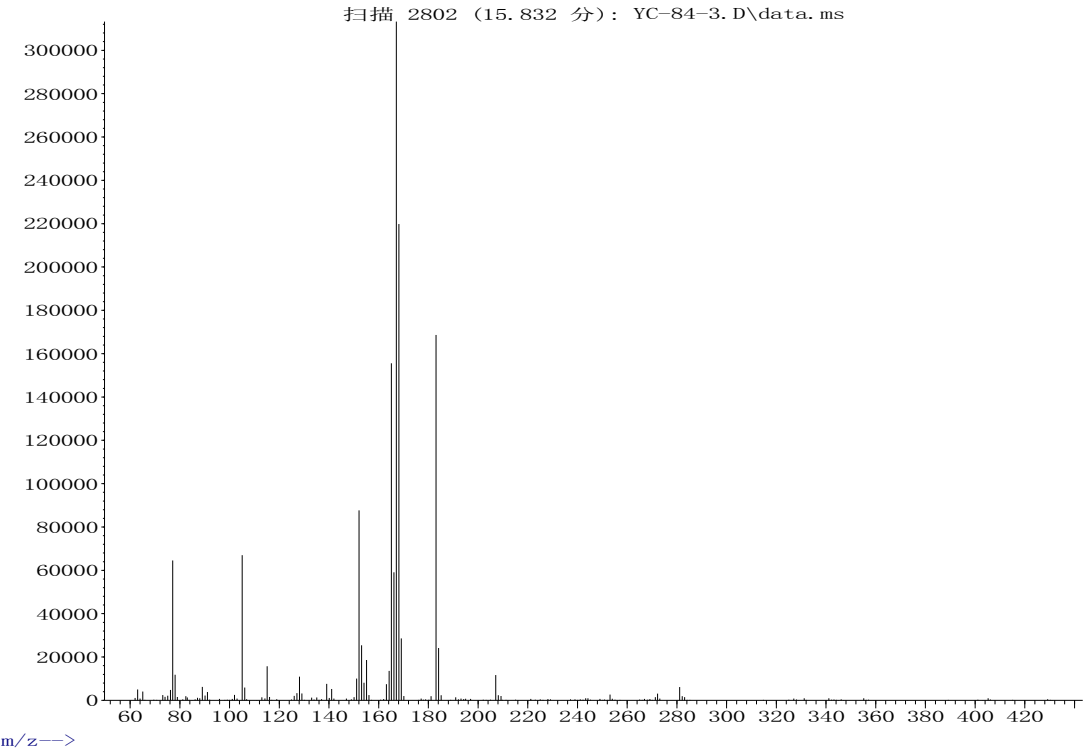
N-二苯甲基乙酰胺

丰度



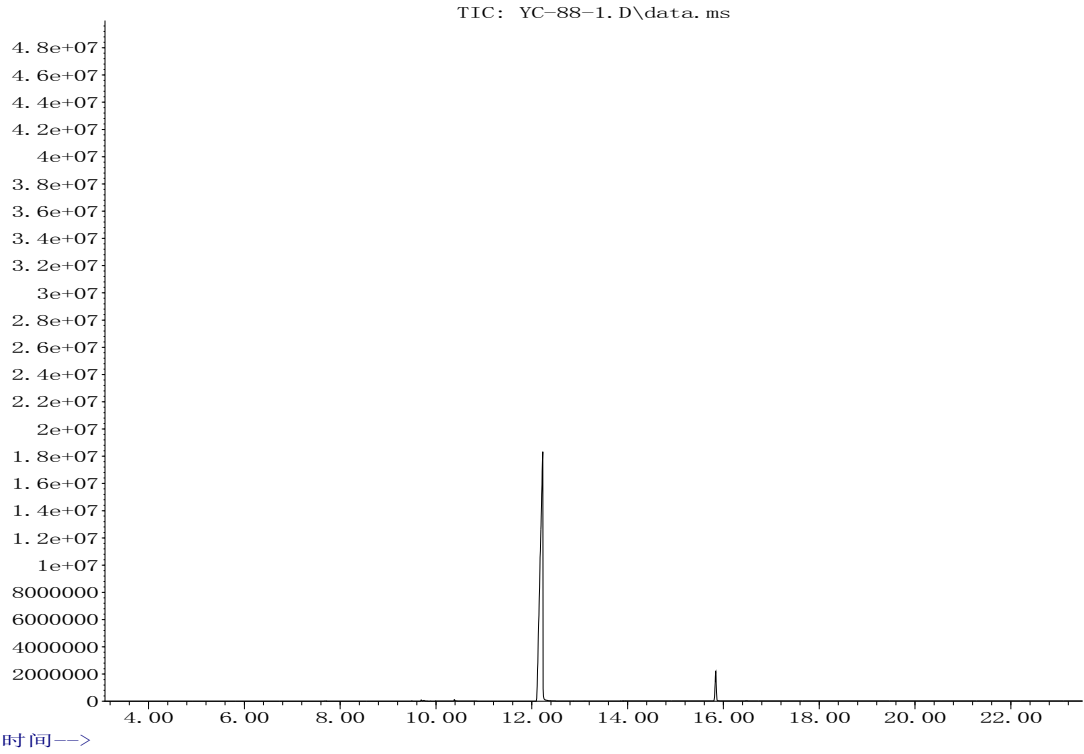
二苯甲基醚

丰度



气相谱图: 95%^{GC} yield (重复 3 次)

丰度

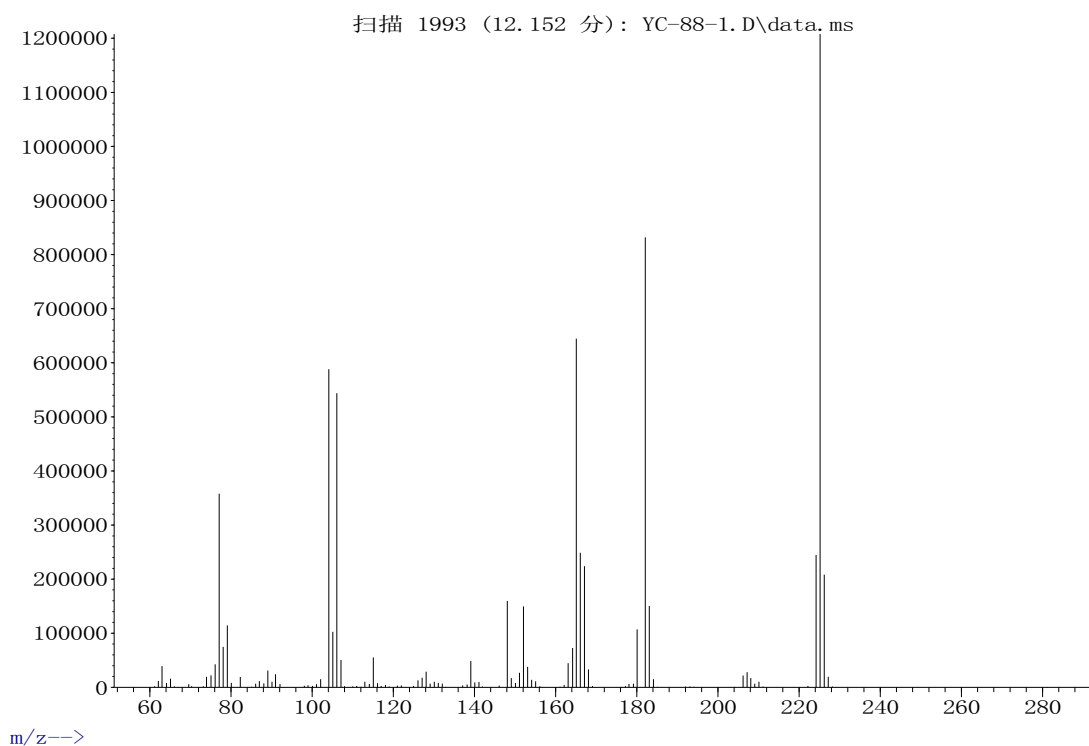


峰 #	保留时间 分钟	起始 扫描	峰顶 扫描	截止 扫描	峰 类型	峰高 峰高	修正 面积	修正 % 最大值	% 总量
1	12.227	1968	2010	2015	M	19197720	755485943	100.00%	94.813%
2	15.839	2781	2804	2825	M	2240277	41333485	5.47%	5.187%

质谱图:

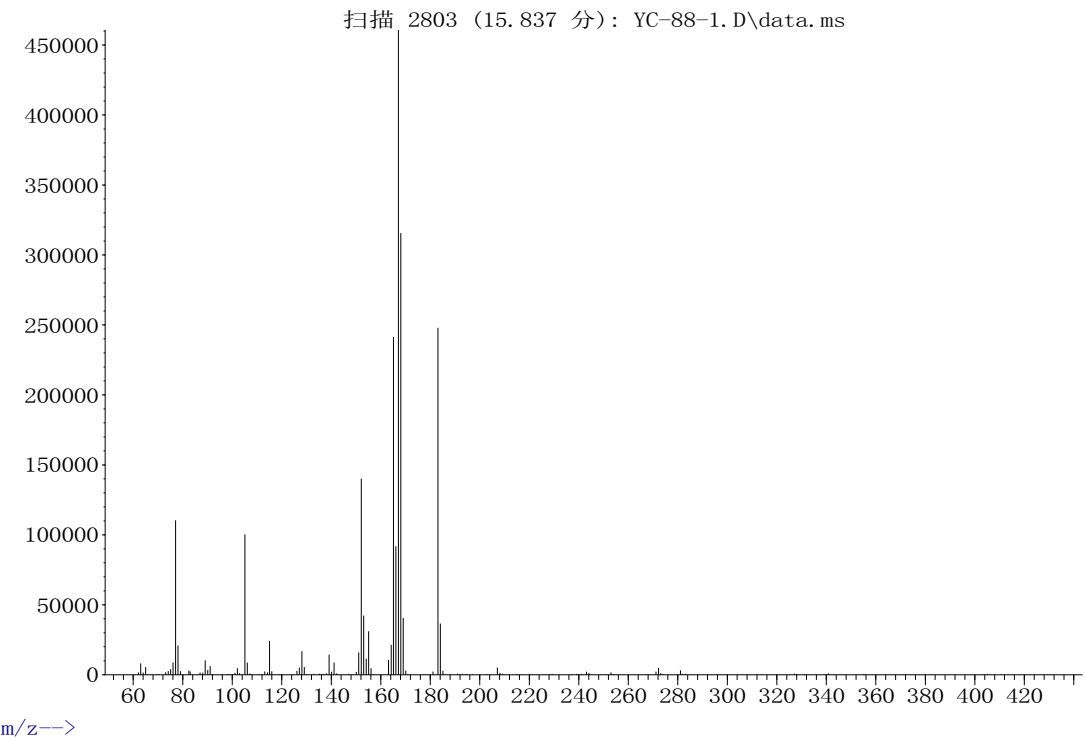
N-二苯甲基乙酰胺

丰度



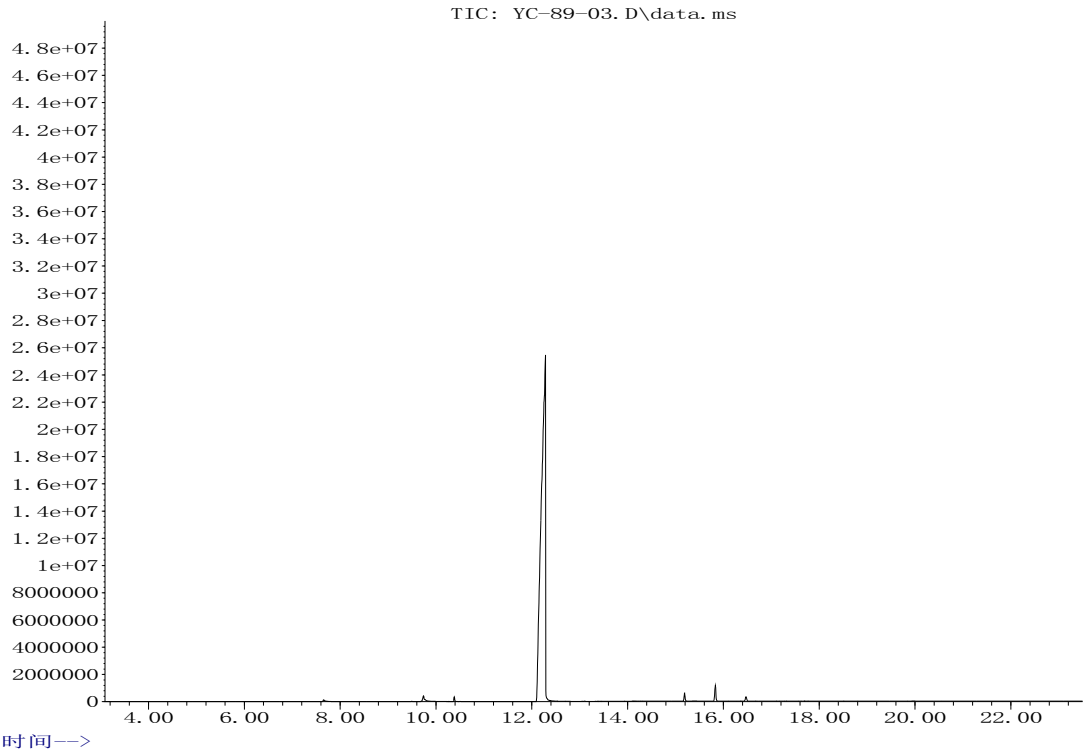
二苯甲基醚

丰度



气相谱图: 97%^{GC} yield (重复 4 次)

丰度

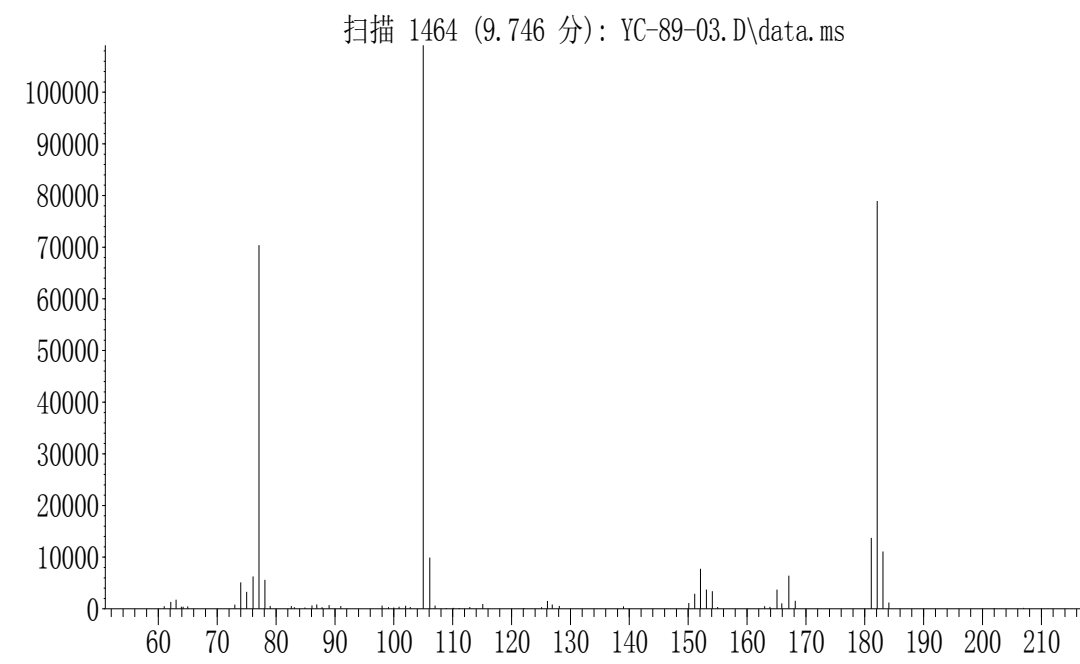


峰 #	保留时间 分钟	起始 扫描	峰顶 扫描	截止 扫描	峰 类型	峰高 峰高	修正 面积	修正 % 最大值	% 总量
1	9.740	1444	1463	1504	M2	431182	15464013	1.00%	0.979%
2	12.282	1975	2022	2030	M	26959094	1539122477	100.00%	97.464%
3	15.832	2784	2802	2831	M	1178833	24578943	1.60%	1.556%

质谱图：

二苯甲酮

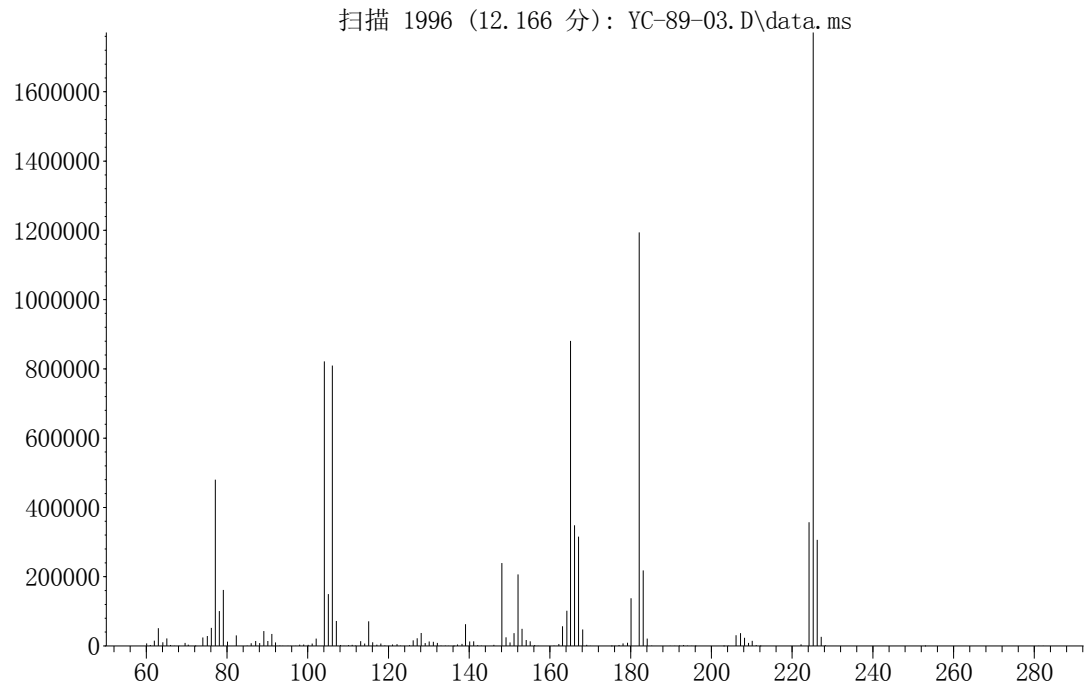
丰度



m/z-->

N-二苯甲基乙酰胺

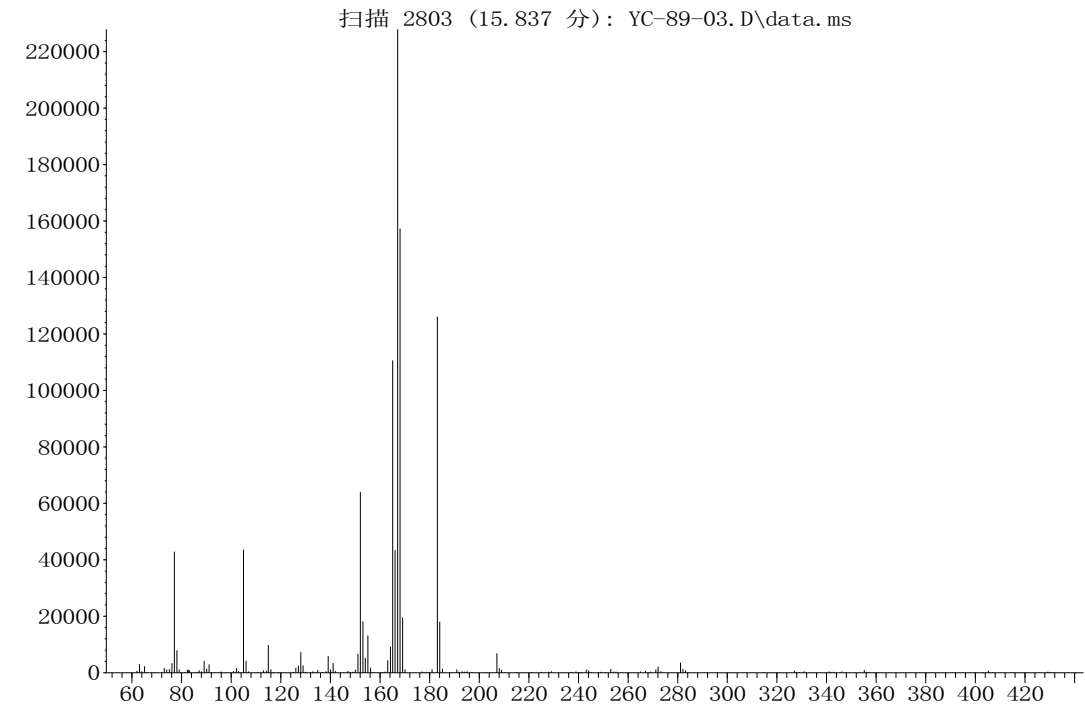
丰度



m/z-->

二苯甲基醚

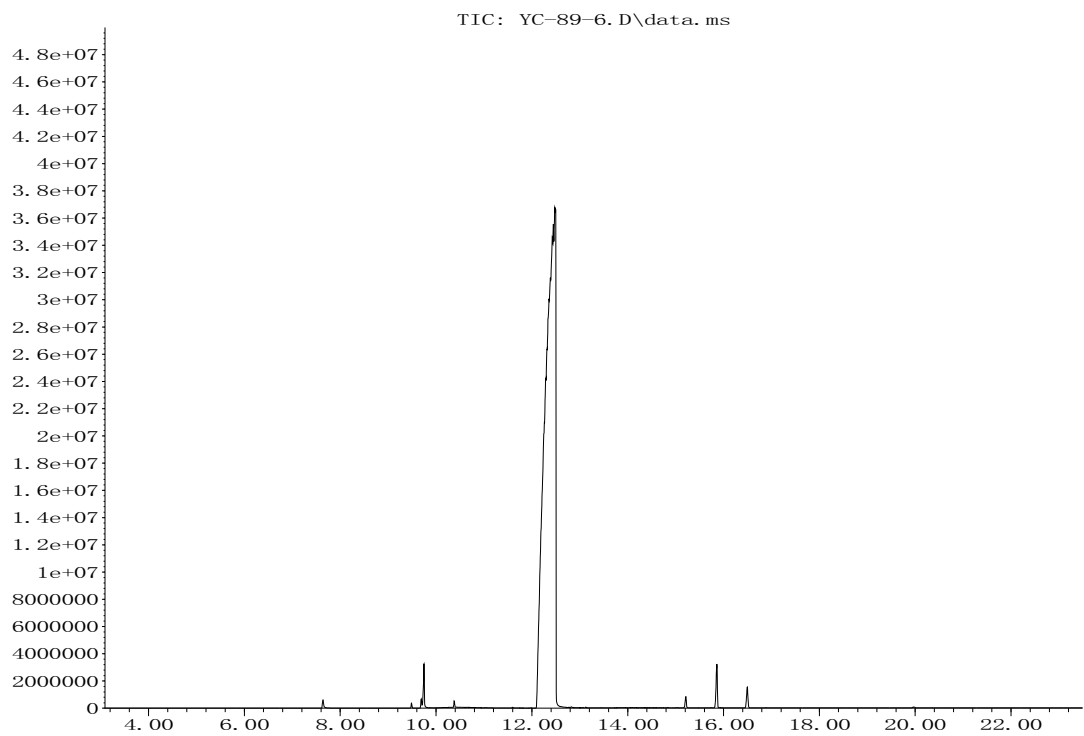
丰度



m/z-->

气相谱图: 98%^{GC} yield (重复 5 次)

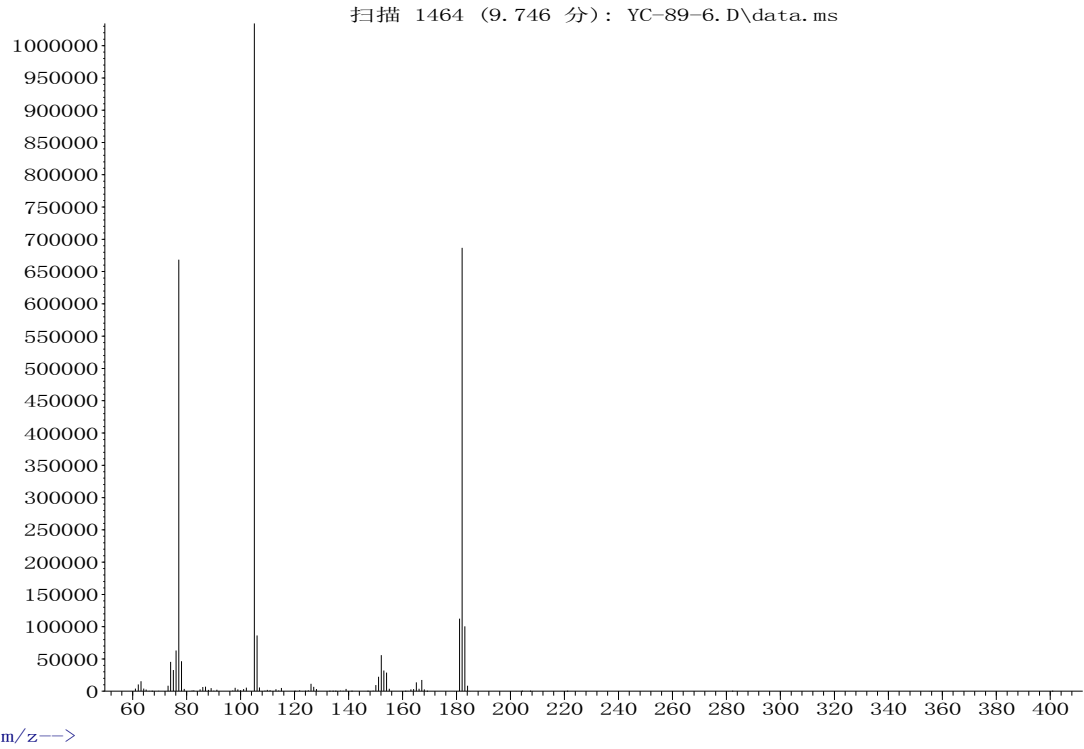
丰度



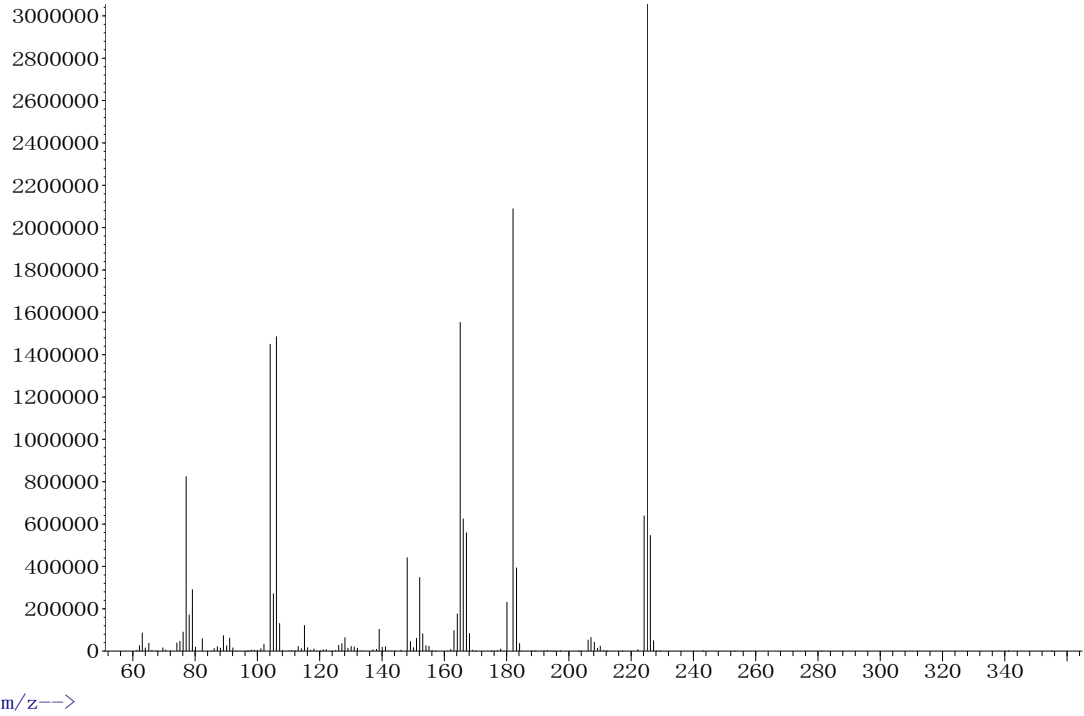
峰 #	保留时间 分钟	起始 扫描	峰顶 扫描	截止 扫描	峰 类型	峰高 峰高	修正 面积	修正 % 最大值	% 总量
1	9.749	1441	1465	1476	M2	3394206	60745050	1.10%	1.074%
2	12.481	1972	2065	2085	M5	36755390	5533773074	100.00%	97.808%
3	15.860	2795	2808	2824	M	3255560	63252856	1.14%	1.118%

质谱图：
二苯甲酮

丰度

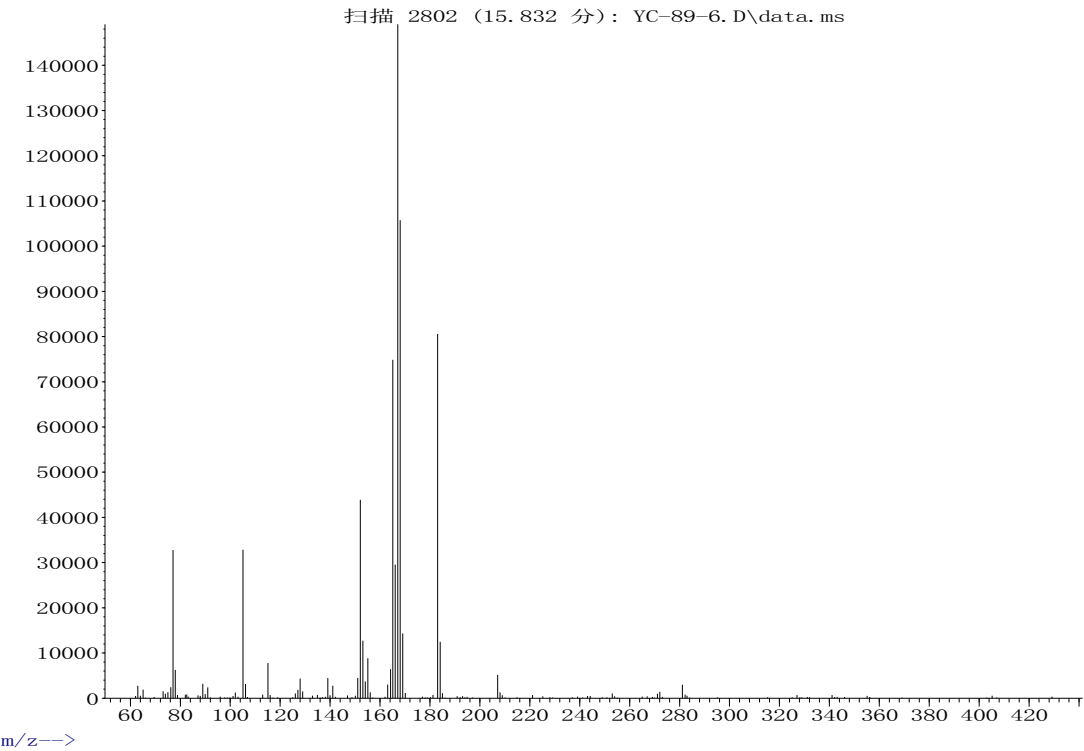


N-二苯甲基乙酰胺



二苯甲基醚

丰度

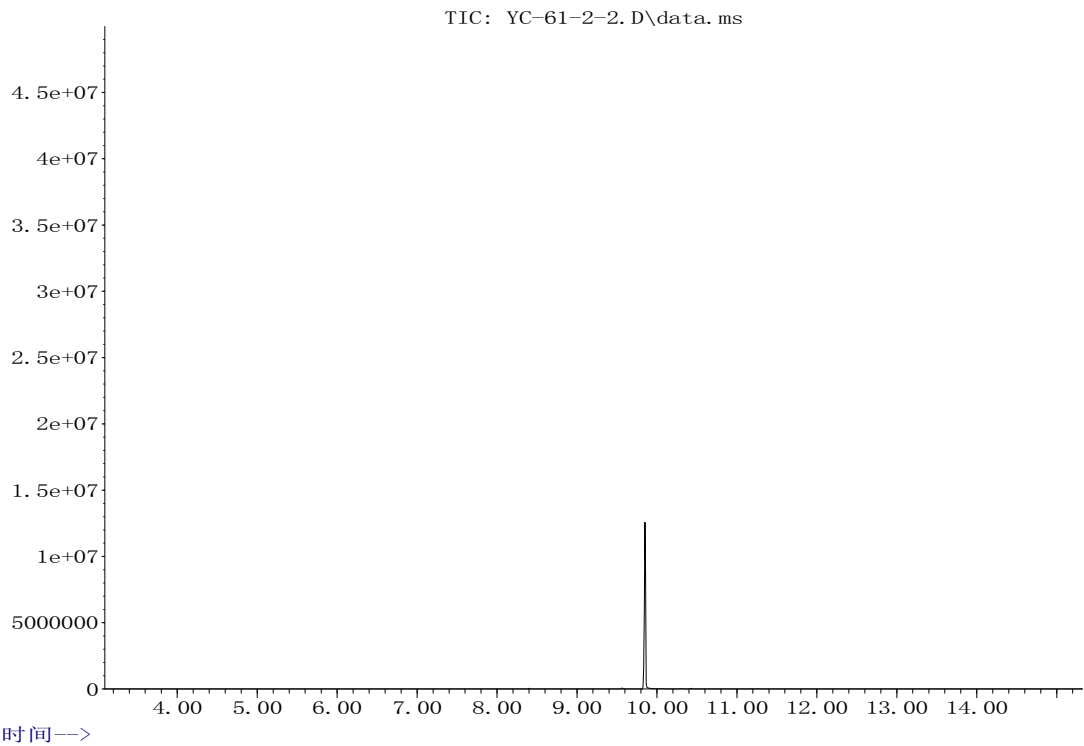


3. 产物及副产物结构确定

(1) 副产物二苯甲酮

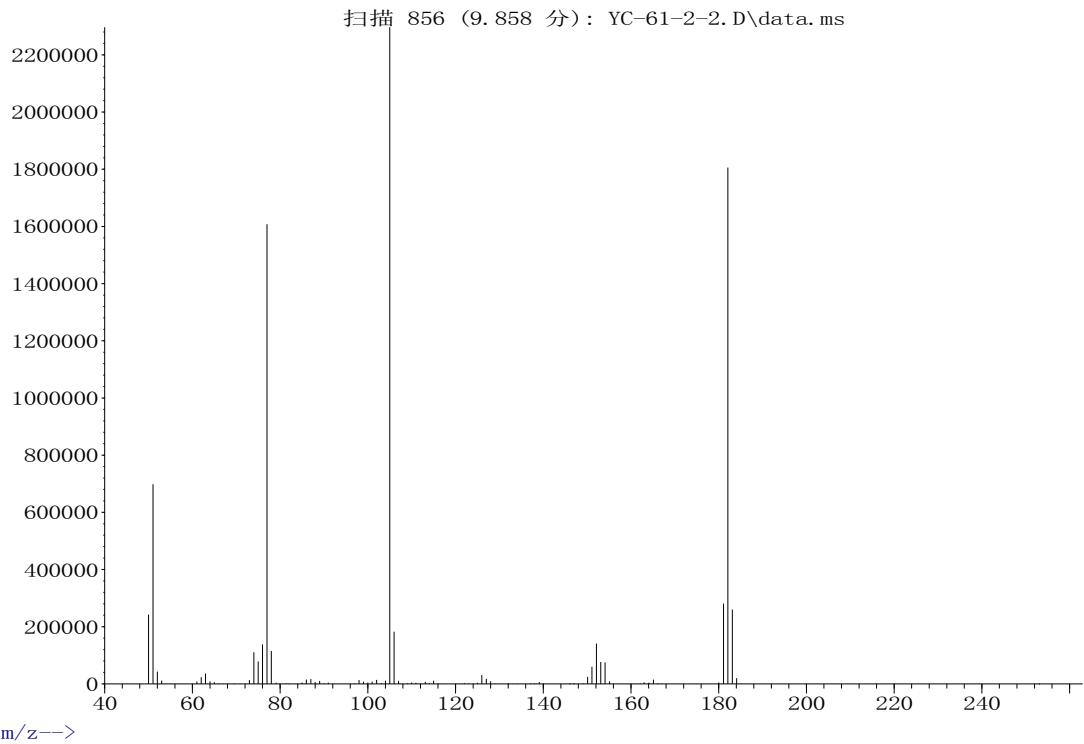
气相谱图:

丰度



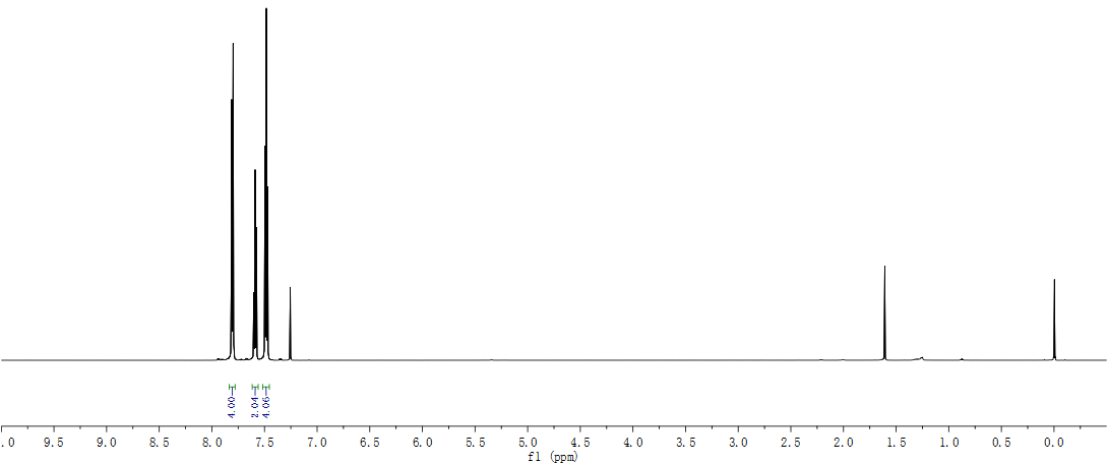
质谱图:

丰度

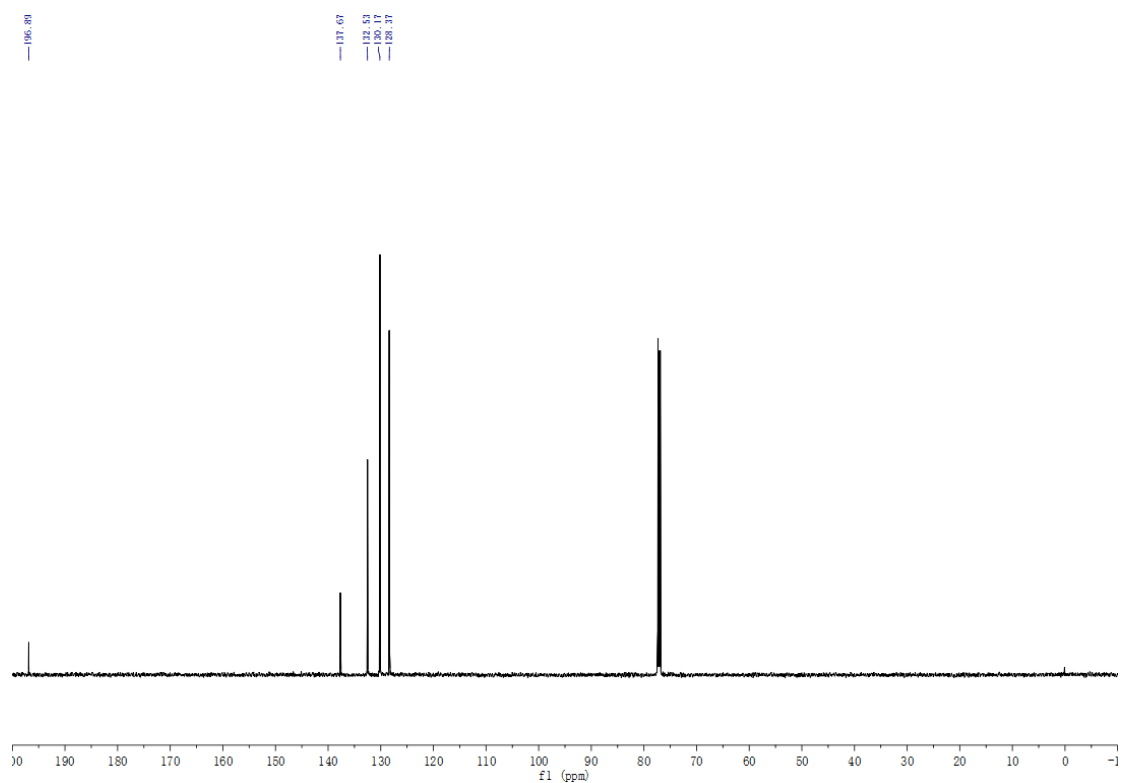


核磁共振谱图:

^1H NMR (CDCl_3 , 600 M)



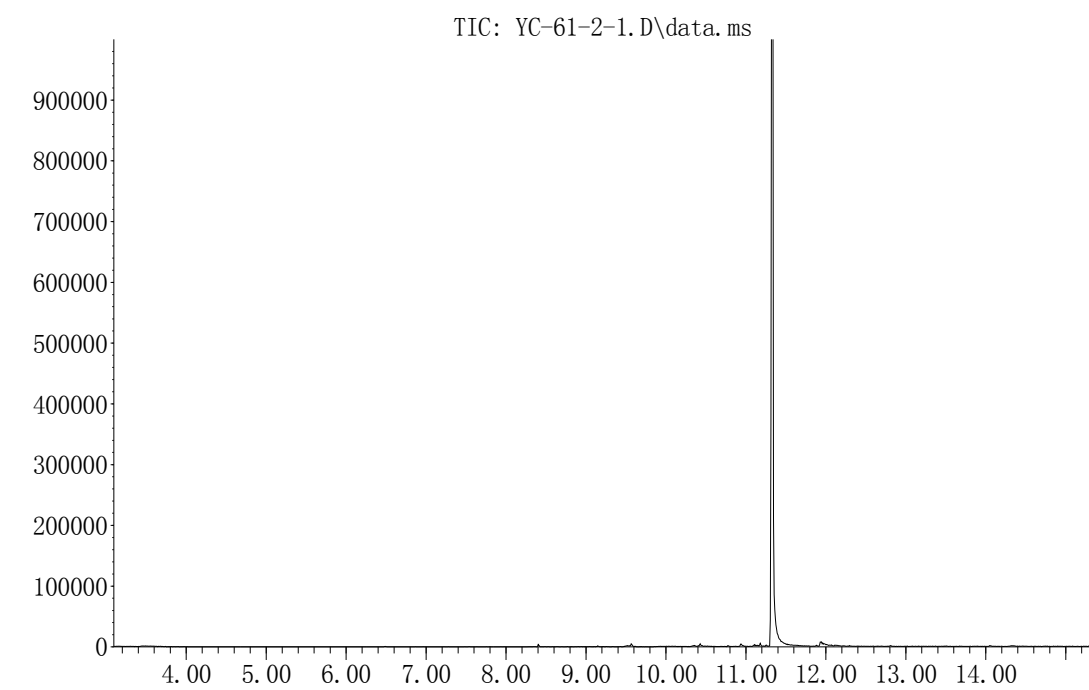
^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 M)



(2) 产物 *N*-二苯甲基乙酰胺

气相谱图:

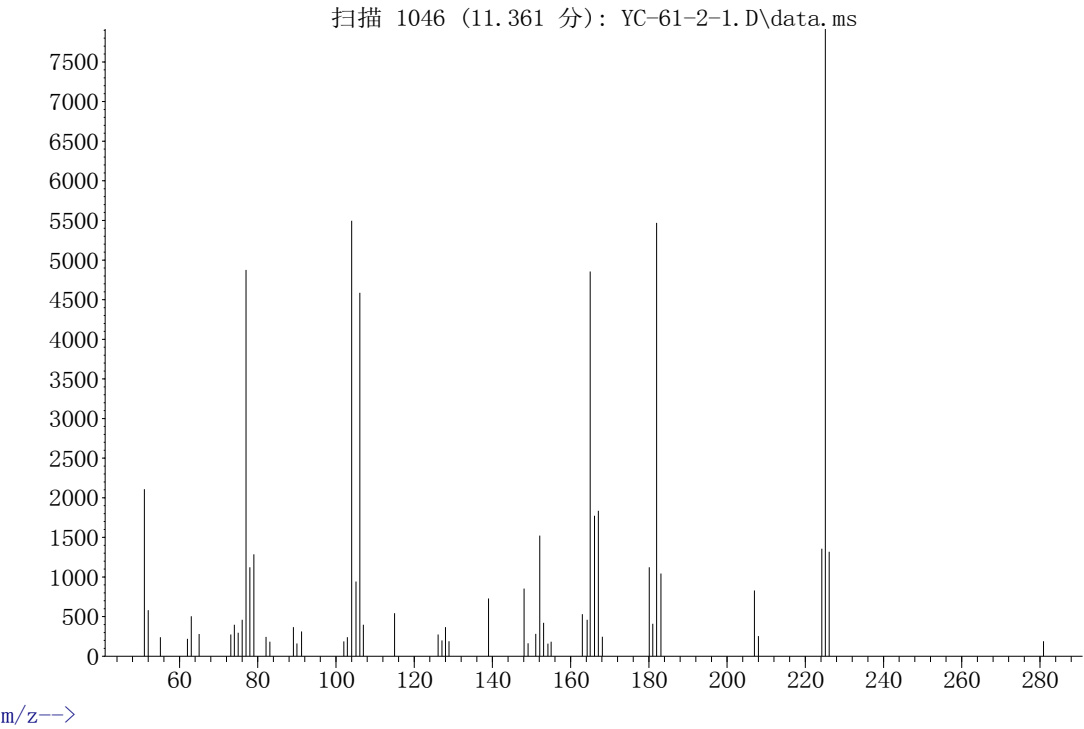
丰度



时间-->

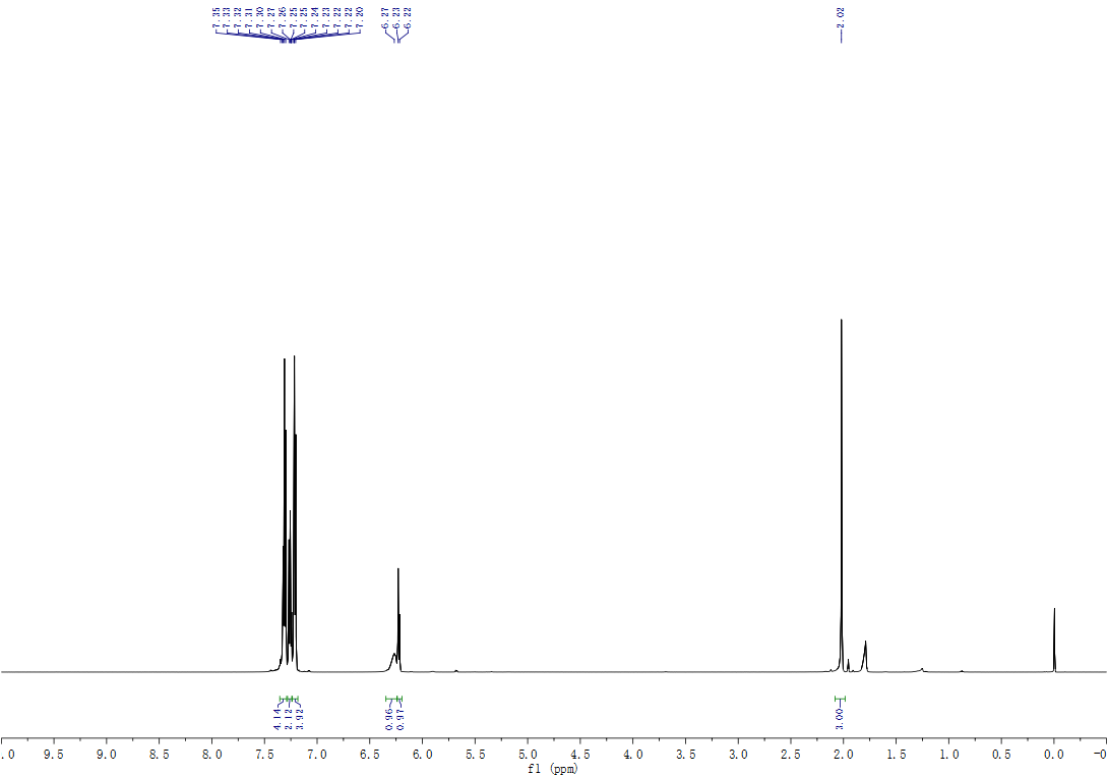
质谱图:

丰度

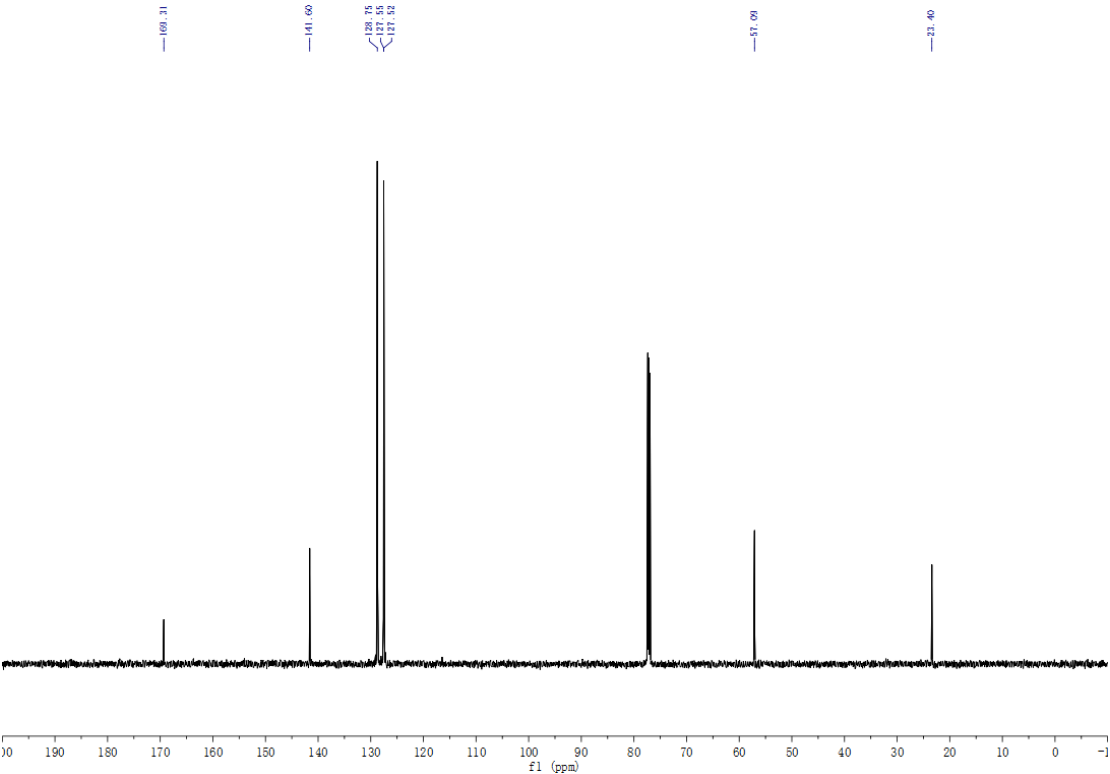


核磁共振谱图:

^1H NMR (CDCl_3 , 600 M)

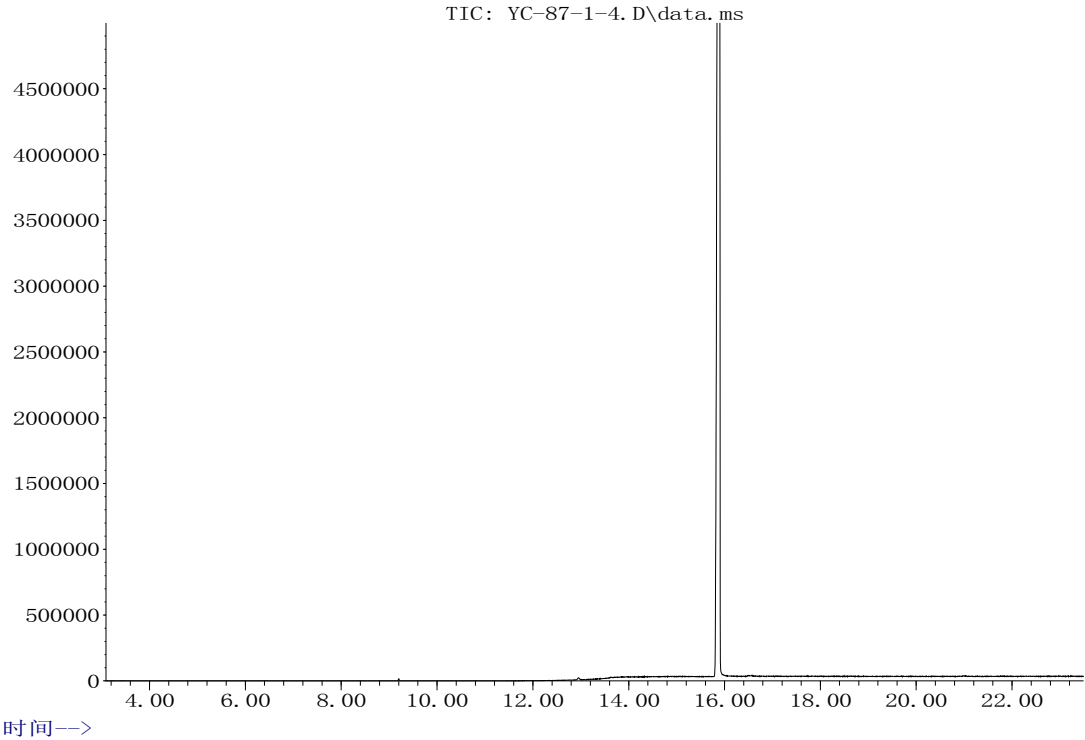


¹³C NMR (CDCl₃, 150 M)



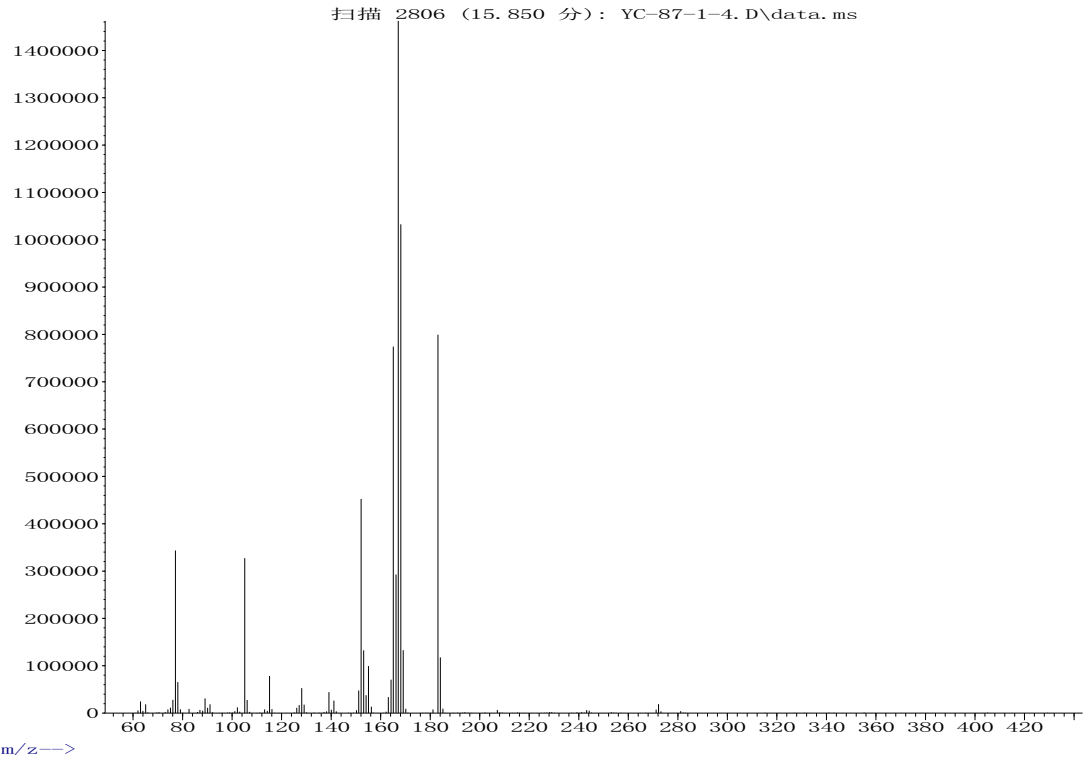
(3) 副产物二苯甲基醚
气相谱图:

丰度



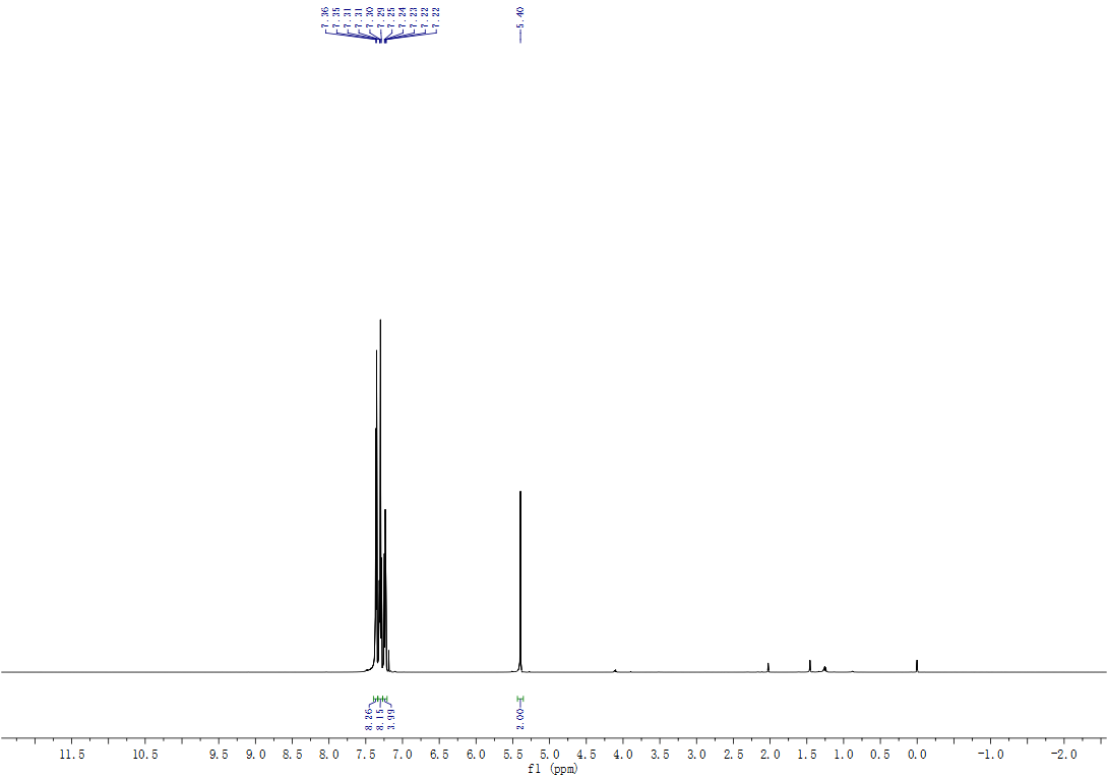
质谱图:

丰度

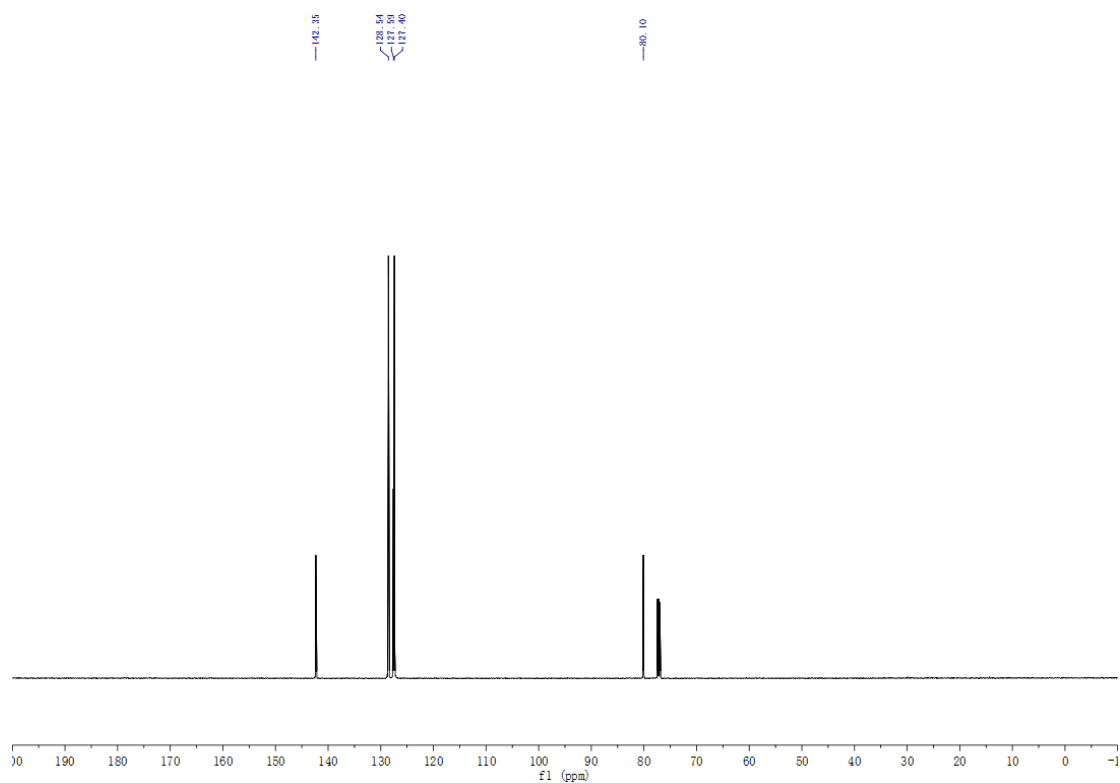


核磁共振谱图:

^1H NMR (CDCl_3 , 600 M)

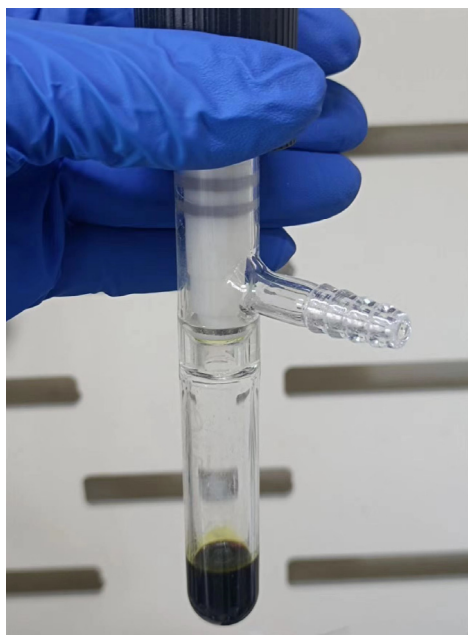


^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 M)



4. 反应前后实验现象对比及 TLC 分析

(1) 反应前后实验现象对比

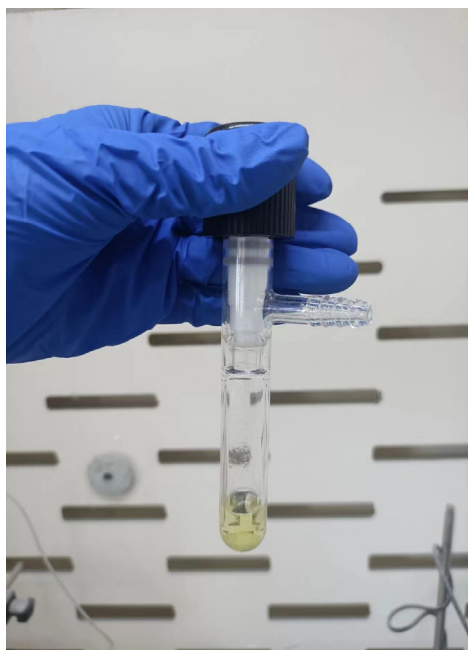


反应前

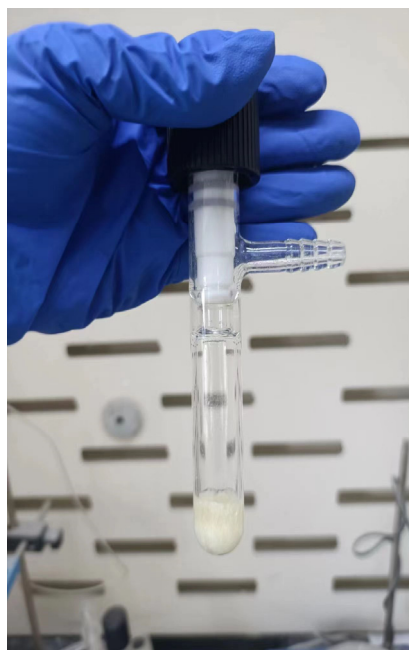


反应结束后冷却至室温

A) 碘作催化剂



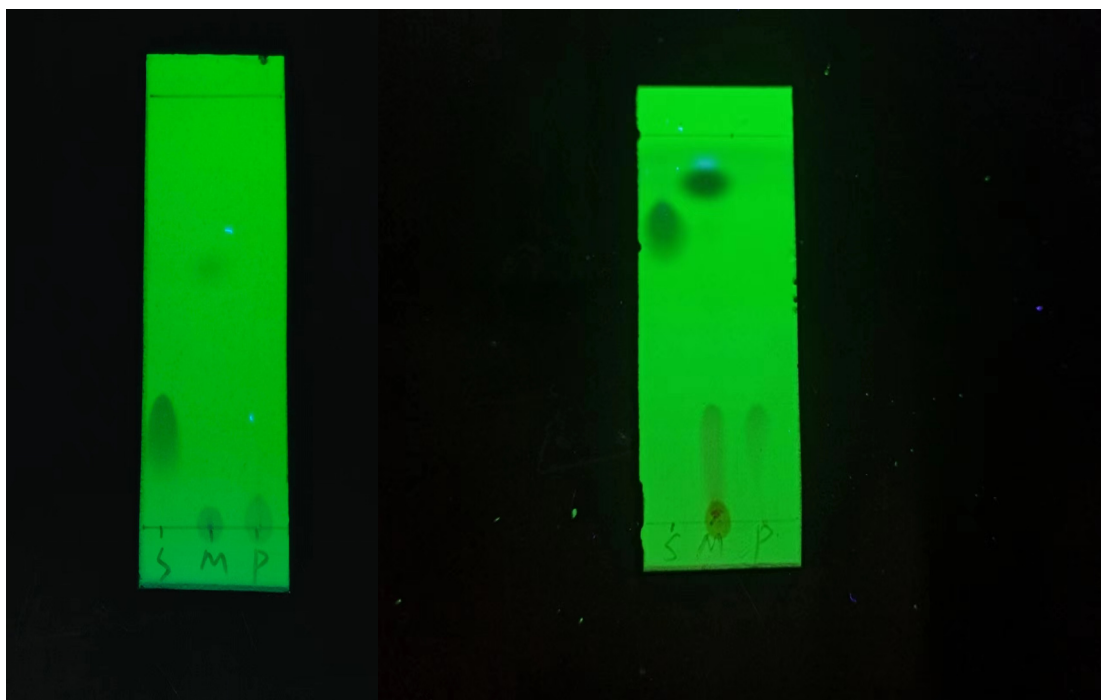
反应前



反应结束冷却至室温后

B) 对甲苯磺酸作催化剂

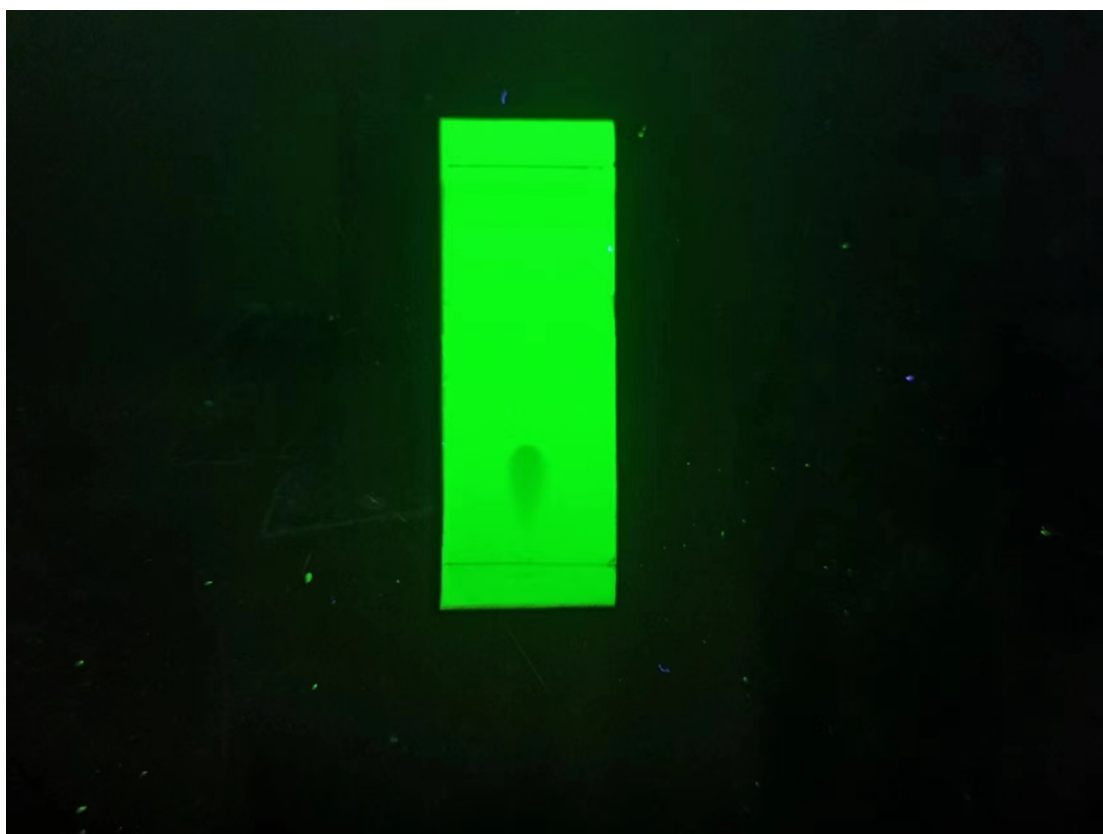
(2) 反应混合液及产物提纯后的 TLC 分析



$V_{\text{石油醚}} : V_{\text{乙酸乙酯}} = 20:1$

$V_{\text{石油醚}} : V_{\text{乙酸乙酯}} = 4:1$

A) 反应混合液的 TLC 分析



V 石油醚： V 乙酸乙酯=4:1 (产物)

B) 产物提纯后的 TLC 分析