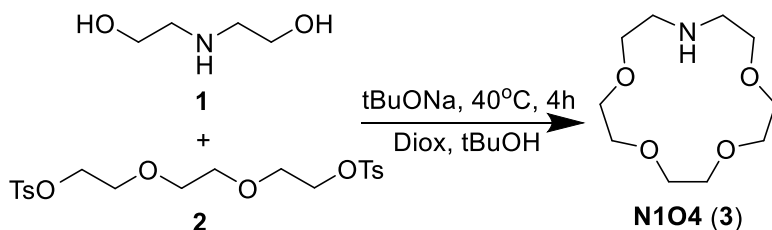


■ N1O4 的合成 第五次



参考文献： Maeda 1983 & Kumar 2010

■ 反应物 MSDS

所需试剂列表

Ts2Occc3 (自制)
 二乙醇胺
 钠
 叔丁醇 400mL
 超干二氧六环 100mL
 正己烷 10mL
 二氯甲烷
 无水硫酸钠 50g

二乙醇胺 111-42-2	105.14	mp28 bp268 d1.097 水中混溶 中毒 大口 710 小口 3300 吸湿
三甘醇二 Ts 19249-03-7	458.55	mp80 bp>500 d1.3 乙醇可溶 未查到毒性 可能吸湿
叔丁醇钠 865-48-5	96.1	
二氧六环 123-91-1	88.11	mp12 bp101 d1.034 水可溶 中毒，大腹 800 小口 5700，2B 类致癌
叔丁醇 75-65-0	74.12	mp23-26 bp83 d0.81 水混溶 中毒，大口 3500
N1O4 66943-05-3	219.281	mp35-37 bp90-100 水可溶

■ 参考投料

物质	分子量	投料量	mmol	eq	注意事项
三甘醇二 Ts	458.55	52 g	113.4	1	可能吸湿；加 100mL 二氧六环溶解
二乙醇胺	105.14	11.923 g	113.4	1	d=1.097，注意从瓶内部吸取，防止引入水
Na	22.99	7.039 g	306.2	2.7	尽可能切碎
N1O4	219.281				理论 100%产量=24.867 g

■ 实际投料

物质	分子量	投料量	mmol	eq	参考
三甘醇二 Ts	458.55				52 g
二乙醇胺	105.14				11.923 g
Na	22.99				7.039 g

■ 操作步骤

1. 叔丁醇除水

向叔丁醇试剂瓶中加入 50 g 无水硫酸钠，40°C 水浴中搅拌 1h 以彻底除去溶剂中的水分

【除水不干净将直接影响 Na 转化为 tBuONa 的量，从而直接影响产率。】

烘干：1L 三口瓶，100mL 量筒。

2. 取 Na

量取 400mL 叔丁醇，倒入 1L 三口瓶中，加 Ar 保护，侧口插上橡胶塞备用。

称取 7.039 g 钠，**切成小碎块**，加入叔丁醇中，反应过夜。

3. 制备 Ts2Occ3 的二氧六环溶液 与 投料

称取 52 g Ts2Occ3 于 250mL 锥形瓶，加入 150mL 超干二氧六环。(不溶再加)

超声直至所有固体溶解，估计耗时 1h。

称取 11.923 g 二乙醇胺于小瓶子 (可以略多)，转移入反应瓶中。

4. 投料

用针管将 Ts2Occ3 溶液缓慢注入叔丁醇中，耗时在 2h 以上。

投料完成后，反应 2h，TLC 监测原料转化情况

5. 旋蒸除溶剂

反应结束后，过滤，滤渣用二氯洗涤。

所得溶液旋蒸，尽可能除去溶剂。

参考：500mbar，70-72℃，稳定沸腾。

6. 洗涤与萃取

向得到的橙黄色粘液中加入 **40~60mL 水**。

用 **20 mL 正己烷**洗涤一次，除去溶于正己烷的杂质。

水相用 **40mL×6 二氯甲烷**萃取，若难分相可加入饱和食盐水。

【产物水溶性不错，萃取步骤可能影响产率。可结合 TLC 判断。】

萃取液转移入尽可能小的瓶子里 (50mL，19 口)，旋蒸至彻底无溶剂，留待蒸馏。

7. 蒸馏收集产品

要点：

①使用带克式蒸馏头的简易蒸馏器，925 油泵直抽，电热套 1606130。

②记得抹真空脂，**真空度对蒸馏很关键**。

③电热套挡位：盖石棉布+铝箔包蒸馏头，8.3 档下可达 260℃左右。200℃对应 7.4。

④160-200℃范围内可能会有喷溅，缓慢开大电压。

⑤N104 可能在冷凝管内凝固，所以不要开冷凝水。万一凝固可用电吹风吹化。