

对硝基苯偶氮2-羟基萘-3-甲酰烷基胺系聚丙烯纤维用红色染料的合成及应用*

张淑芬 刘俊龙 杨锦宗

(大连理工大学精细化工国家重点实验室, 大连 116012)

摘要 本文将2,3-酸在甲苯溶剂中用氯化亚砷酰氯化合成2-羟基萘-3-甲酰氯, 将其分别和正丁胺、正辛胺、正十二胺和正十八胺反应制得4种不同碳链长度的2-羟基萘-3-甲酰烷基胺, 用对硝基苯胺重氮盐与其偶合分别制得了对硝基苯偶氮2-羟基萘-3-甲酰正丁胺、对硝基苯偶氮2-羟基萘-3-甲酰正辛胺、对硝基苯偶氮2-羟基萘-3-甲酰正十二胺和对硝基苯偶氮2-羟基萘-3-甲酰正十八胺系聚丙烯纤维用红色染料。熔点分别为189.8℃、96.2℃、115.8℃和108.1℃; 热分解点分别为273.1℃、216.0℃、258.0℃和221.0℃; 最大吸收波长分别为515.8nm、516.8nm、513.6nm和514.2nm, 在染色条件下, 4支染料在聚丙烯纤维上的上染率分别37.6%、41.8%、42.4%和44.7%

关键词 对硝基苯偶氮2-羟基萘-3-甲酰烷基胺 红色染料 聚丙烯纤维 染色

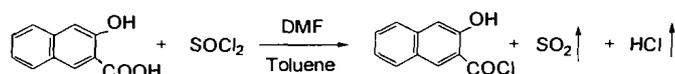
2,3-酸是染料工业中合成色酚的重要中间体, 用其合成色酚后, 与适当的重氮组分偶合, 可生成红、紫、蓝等色彩鲜艳而坚牢度好的染料或颜料。本文根据相似相容原理, 将不同碳链长度的烷基胺与2-羟基-3-萘甲酰氯酰胺化, 以价廉易得的对硝基苯胺作为重氮组分与其偶合合成了系列对硝基苯偶氮2-羟基萘-3-甲酰烷基胺系聚丙烯纤维用红色染料, 考察其对聚丙烯纤维的染色性能。

1 实验

1.1 2-羟基萘-3-甲酰烷基胺的合成

1.1.1 2-羟基萘-3-甲酰氯的合成

(1) 反应方程式

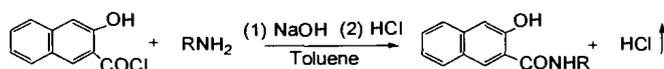


(2) 合成操作

在装有温度计、搅拌器、回流冷凝管、带有氯化钙干燥管及气体吸收装置的250ml三口瓶中, 加入98.5%的2,3-酸 19.1g (0.10mol)和80ml甲苯, 加热至50℃使其部分溶解。稍冷后加入8.8ml(约14.4g, 0.12mol)氯化亚砷、0.8ml(0.76g, 0.01mol)DMF及控制温度为55℃~60℃, 反应至无气体放出。减压蒸出甲苯, 将固体物用60℃~90℃的石油醚重结晶, 得针状晶体, 收率为99.1%。熔点为95℃~96℃, 与文献值相同^[1]。

1.1.2 2-羟基萘-3-甲酰烷基胺的合成

(1) 反应方程式



(2) 合成操作

将18.0g(0.097mol)十二胺溶于甲苯中, 搅拌下慢慢滴加上述反应体系的液体, 用15%氢氧化钠溶液使反应体系保持微碱性, 加热, 控制反应温度在50℃以下。用化学法控制反应终点, 操作为取样用碳酸钠水溶液萃取, 水层加盐酸酸化后基本无白色沉淀即为终点。

反应结束后, 水蒸汽蒸馏出甲苯, 冷却后抽滤得浅褐色固体, 50℃~60℃水洗至中性。滤液用盐酸中和至pH=2~3, 有少量白色絮状沉淀析出, 为2,3-酸。将滤饼加到水中, 加浓盐酸使pH=2~3, 搅拌30分钟后抽滤, 滤饼再经水洗, 晾干。用95%乙醇重结晶两次, 得浅黄色粉末。

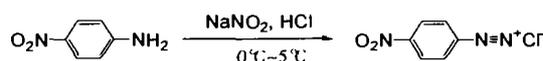
用正丁胺、正辛胺、正十二胺和正十八胺与2-羟基萘-3-甲酰氯酰胺化合成中间体反应结果见表1。

表1 2-羟基萘-3-甲酰烷基胺的合成结果

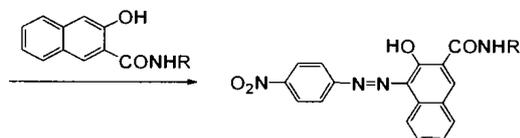
中间体结构	R	收率(%)	纯度(%)	M.P.(℃)
	C ₄ H ₉	88.8	97.8	97.8
	C ₈ H ₁₇	90.6	99.6	106.1
	C ₁₂ H ₂₅	91.2	99.5	111.4
	C ₁₈ H ₃₇	89.3	99.2	113.4

1.2 对硝基苯偶氮2-羟基萘-3-甲酰烷基胺染料的合成

(1) 反应方程式



* 国家自然科学基金重点基金资助项目, 项目编号29836150。



(2) 合成操作

重氮化反应: 准确称取6.9g (0.05mol)对硝基苯胺, 加入到200ml烧杯中, 缓慢加入18ml浓盐酸, 加入40ml水, 搅拌下加热至70℃, 待其完全溶解后冷至室温, 析出对硝基苯胺细颗粒, 冰水浴下冷至0℃~5℃待用。

将相当于3.5g的30%亚硝酸钠溶液一次性加入到上述重氮组分溶液中, 剧烈搅拌, 冰水浴控制温度不超过10℃, 不断用刚果红试纸及碘化钾淀粉试纸检查, 保持介质呈酸性和有微过量亚硝酸存在, 搅拌30分钟, 淀粉碘化钾试纸检测重氮化反应结束, 加入少量尿素破坏过量的亚硝酸, 搅拌至无气泡放出, 得淡黄色澄清溶液, 0℃~5℃下保存待用。

偶合反应: 称取17.8g中间体(以2-羟基萘-3-甲酰十二胺为例), 用120ml 95%的乙醇加热溶解后, 剧烈搅拌下加入到盛有40ml混合碱液(由10%NaOH和10%Na₂CO₃按体积比1:2配制)的500ml烧杯中, 析出白色乳状物, 冰水浴下搅拌并冷至0℃~5℃。搅拌下, 将上述重氮盐慢慢滴加至偶合组分中, 1小时内滴加完毕。控制温度不超过5℃, pH值在9~10之间。用渗圈法检验终点。反应至终点后, 继续搅拌30分钟。过滤, 用50℃水洗涤滤饼至近中性。将上述滤饼用95%乙醇溶解后, 趁热过滤, 滤液冷却静置后, 过滤, 晾干, 得红色针状结晶。

用对硝基苯胺重氮盐分别与不同碳链的2-羟基萘-3-甲酰烷基胺偶合合成了相应的4只染料。

1.3 染色

染色操作见《对苯磺酰烷基胺偶氮吡啶酮系聚丙烯用黄色染料的合成及应用》^[2]。

2 结果与讨论

2.1 2-羟基萘-3-甲酰烷基胺的结构鉴定

使用美国NICOET公司的FTIR-20DXB型红外光谱对合成染料进行结构分析, 2-羟基萘-3-甲酰烷基胺的红外光谱图见图1~图4。

图1~图4中由于分子中烷基链长度的差别导致红外吸收峰的强度有所差别, 但峰的位置基本相同。谱图分析如下: 3030cm⁻¹处小的尖峰为芳香苯环的C-H伸缩振动峰, 1600、1580、1500及1450cm⁻¹处的吸收峰为芳环C=C伸缩振动吸收峰; 2960cm⁻¹处为CH₃的C-H不对称伸缩振动峰、1470cm⁻¹处为CH₃的

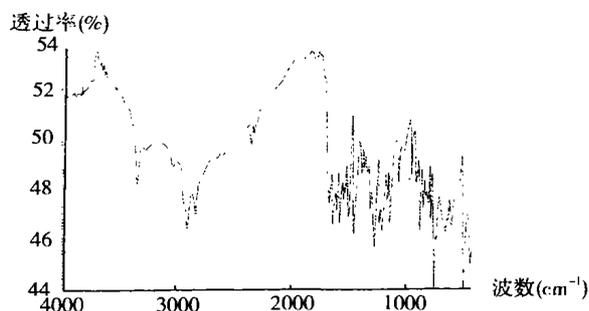


图1 2-羟基萘-3-甲酰正丁胺的红外光谱图

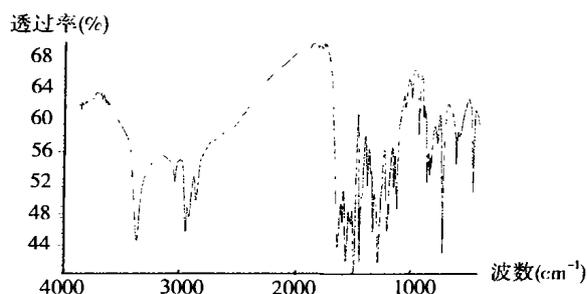


图2 2-羟基萘-3-甲酰正辛胺的红外光谱图

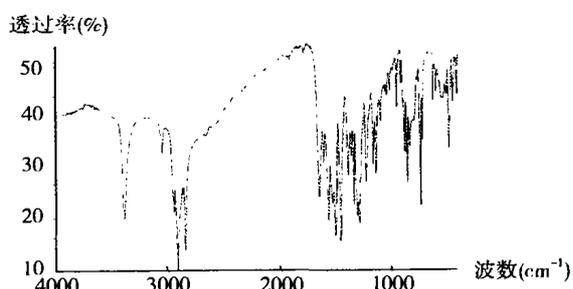


图3 2-羟基萘-3-甲酰十二胺的红外光谱图

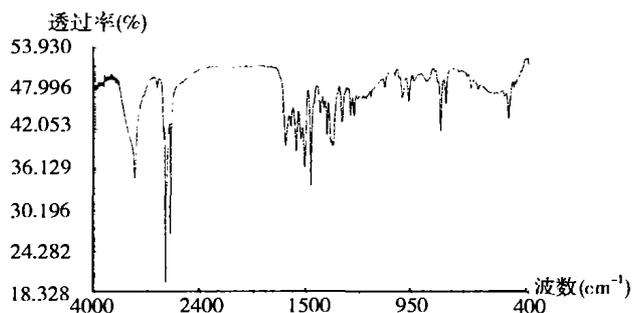


图4 2-羟基萘-3-甲酰十八胺的红外光谱图

C-H不对称弯曲振动峰; 2930cm⁻¹和2850cm⁻¹处为CH₂的C-H不对称和对称伸缩振动峰、720cm⁻¹处为CH₂的C-C骨架振动峰。3400cm⁻¹处的吸收峰为酚羟基O-H伸缩振动与酰胺基的N-H伸缩振动吸收的结果; 1680cm⁻¹处强峰为仲酰胺的C=O伸缩振动峰。由此可以证明合成的2-羟基萘-3-甲酰烷基胺分子中特征基团的存在。

(1) 核磁共振谱图

使用JEOLFX-90Q对2-羟基萘-3-甲酰烷基胺进行¹H-NMR分析, NMR分析中以CDCl₃为溶剂; 用TMS作内标。其分子结构及其¹H-NMR谱图中氢质子的化学位移对应归属如下, NMR谱图如图5、6。

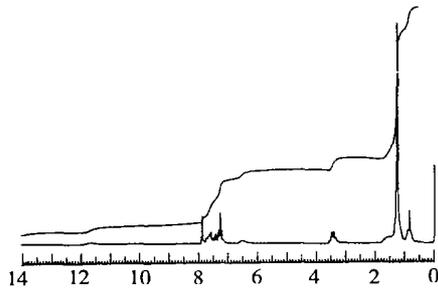


图5 2-羟基萘-3-甲酰十二胺的¹H-NMR谱图

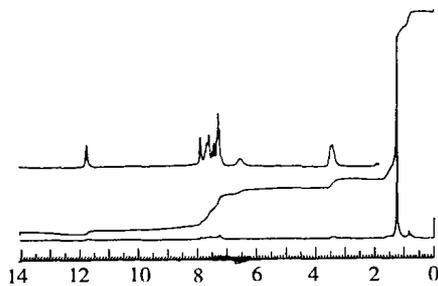


图6 2-羟基萘-3-甲酰十八胺的¹H-NMR谱图

2-羟基萘-3-甲酰十二胺和2-羟基萘-3-甲酰十八胺的核磁共振谱图的出峰位置和峰型基本相同, 谱图具体分析如下: 0.85ppm(m, 3H, -CH₃); 1.25 ppm(d, 2(n-2) H, -CH₂-); 3.45ppm(m, 2H, 与NH相连的CH₂上的H); 6.5ppm(s, 1H, -OH上的H); 7.2ppm~7.9ppm(m, 6H, 萘环上的H); 11.75ppm(d, 1H, -CONH-上的H)。从合成目标分子中氢质子的归属分析表明该系列染料结构正确。

(2) 质谱图

使用美国FINNIGAN MAT 312/SS200作2-羟基萘-3-甲酰十八胺的MS谱图, 进一步验证合成的2-羟基萘-3-甲酰烷基胺结构, 见图7:

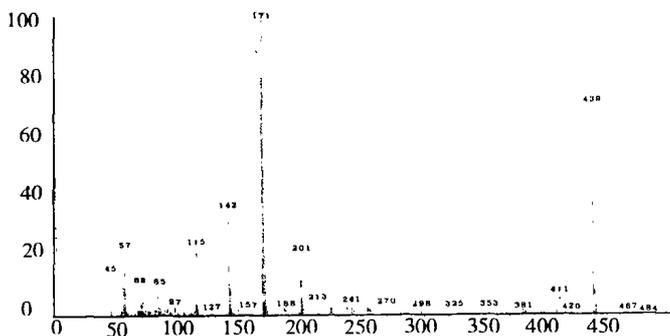
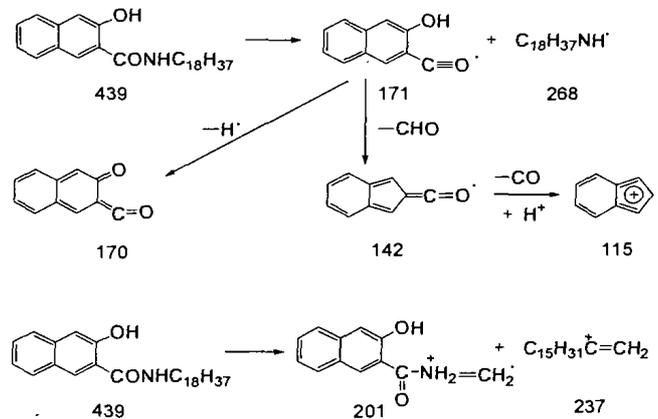


图7 2-羟基萘-3-甲酰十八胺的MS谱图

图7中439处峰为分子离子峰, 在质谱测试条件

下2-羟基萘-3-甲酰十八胺分子的断裂可能如下:



断裂碎片的质/核-1峰见表2。

表2 2-羟基萘-3-甲酰十八胺的质谱

m/z值	57	115	142	170	171	201	439	440
相对强度(%)	22.7	23.7	36.2	84.0	100	21.3	71.4	23.0

从上述红外光谱、核磁共振光谱与质谱对合成化合物的结构验证表明合成产物结构正确。

2.2 合成反应条件研究

以色酚AS为偶合组分的染料可采用两种途径得到, 一是用2,3-酸为偶合组分与重氮组分反应制成染料后, 再在溶剂中与氯化亚砷(或三氯化磷、五氯化磷)反应而成。另一条路线是色酚AS与适当的重氮组分反应生成染料。第一条路线中含染料废液量多, 环境污染严重, 并且无水操作中的体系总量也比第二条路线大。因此, 本文采用第二条路线合成染料。

以2,3-酸与胺类缩合合成2,3-酸酰胺通常有三种合成路线^[1], 一是2,3-酸在甲苯、二甲苯或氯苯溶剂中经共沸去水后, 与胺类缩合; 二是先制成2-羟基萘-3-甲酰氯后, 在水溶液中与胺类缩合; 三是2,3-酸和胺类在吡啶作用下, 用氯化亚砷一步缩合制得或在甲苯、氯苯等溶剂下用三氯化磷、五氧化二磷等脱水剂一步缩合制得。

本文采用甲苯作溶剂, 先将2,3-酸用氯化亚砷制成酰氯, 再直接在该反应体系中加烷基胺进行反应。由于芳酰氯比脂肪酰氯稳定, 在反应中加氢氧化钠水溶液作为缚酸剂以促进缩合反应的进行。

2.2.1 2-羟基萘-3-甲酰氯合成反应条件研究

根据国内外的资料, 酰氯的合成可归纳为两种合成路线, 一种是酸在过量2~3倍的氯化亚砷中回流进行酰氯化。该工艺反应时间较长, 而过量的氯化亚砷需要回收, 回收时损失较大; 另一种是酸在少量DMF存在下, 以甲苯为溶剂与微过量的氯化亚砷作用进行酰氯化。该工艺反应时间较短, 不需要回收

氯化亚砷。本文采用后一条工艺路线,研究反应温度、DMF用量和氯化亚砷用量对反应的影响。

羧酸与氯化亚砷反应制备酰氯的反应温度可在较低温度至回流状态下范围进行。在氯化亚砷与2,3-酸的配比为1:1.2,DMF与2,3-酸的配比为1:10情况下进行反应,当温度在50℃以下时,反应液放出气体量很少,溶液变澄清的时间很长;50℃~60℃,反应液放出气体比较平缓;60℃~80℃时,反应液放出气体量很大;而当反应温度超过90℃时,三口瓶壁有大量黑褐色胶状物生成,可能是2,3-酸在氯化亚砷的作用下自身缩合生成的缩聚物。因此,本实验确定反应温度为55℃~60℃。

在氯化亚砷与2,3-酸的配比为1.2:1时的反应中发现,DMF用量越大,反应速度越快,结果见表3。

表3 DMF用量对反应速度的影响

DMF与2,3-酸配比(摩尔比)	1:20	1:15	1:10	1:5
反应液变澄清时间(min)	55	48	29	15

实验中发现,氯化亚砷的用量小于1:1时,反应液呈浑浊,说明反应不完全。随氯化亚砷用量的增大,反应速度加快,但当超过一定比例后(1.4:1)变化不明显,见表4。

表4 氯化亚砷与2,3-酸的用量比对反应速度的影响

SOCl ₂ /2,3-酸(摩尔比)	0.9:1	1.0:1	1.1:1	1.2:1	1.3:1	1.4:1	2.0:1
反应液变澄清时间(min)	浑浊	57	38	29	26	25	24

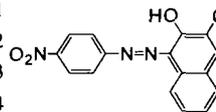
2.2.2 2-羟基萘-3-甲酰烷基胺的合成反应条件研究

作为酰氯与胺缩合反应的缚酸剂可采用吡啶、三甲胺、喹啉等有机碱或氢氧化钠、碳酸氢钠的固体或水溶液等,不溶于水的芳酰氯比脂肪酰氯稳定性增大,可以采用10%~25%氢氧化钠水溶液^[1]。吡啶价格较贵,且有毒,环境问题较重,碳酸钠与反应放出的盐酸反应放出大量的气体,工艺性能不好,因此在本实验中采用15%氢氧化钠水溶液作为缚酸剂。从实验后处理加酸酸化处理滤液只有很少量的白色沉淀可证明该反应用15%氢氧化钠水溶液作为缚酸剂是适宜的。从表1中可以看出,用该反应体系进行2-羟基萘-3-甲酰氯与烷基胺的酰胺化反应,反应收率在88%~91%范围内,而获得2-羟基萘-3-甲酰烷基胺产品纯度除2-羟基萘-3-甲酰正丁胺为97.8%外,其余3个产物纯度均高于99%。由于2-羟基萘-3-甲酰氯的熔点仅为95℃~96℃,所以4个产品的熔点随碳链的增长而升高,测得的熔点分别为2-羟基萘-3-甲酰正丁胺:97.8℃;2-羟基萘-3-甲酰正辛胺:106.1℃;2-羟基萘-3-甲酰十二胺:111.4℃;2-羟基萘-3-甲酰十八胺:113.4℃。

2.3 染料应用性能

对硝基苯偶氮2-羟基萘-3-甲酰烷基胺染料在水溶液中经过T-60分散可得均匀乳化的染料稀溶液,测得的染料的最大吸收波长、摩尔消光系数、染色聚丙烯纤维的耐日晒牢度、熔点及热分解温度见表5。4只染料在聚丙烯纤维上的上染曲线见图8。

表5 对硝基苯偶氮2-羟基萘-3-甲酰烷基胺染料的物理性能与染色纤维的耐晒牢度

No	染料结构	R	最大吸收波长 $\lambda_{max}(nm)$	摩尔消光系数 $\epsilon(\times 10^4)$	耐日晒牢度	熔点 /℃	热分解温 度(℃)
1		C ₄ H ₉	515.8	0.27	3~4	189.8	273.1
2		C ₈ H ₁₇	516.8	0.67	3~4	96.2	216.0
3		C ₁₂ H ₂₅	513.6	0.84	5~6	115.8	258.0
4		C ₁₈ H ₃₇	514.2	0.71	4~5	108.1	221.0

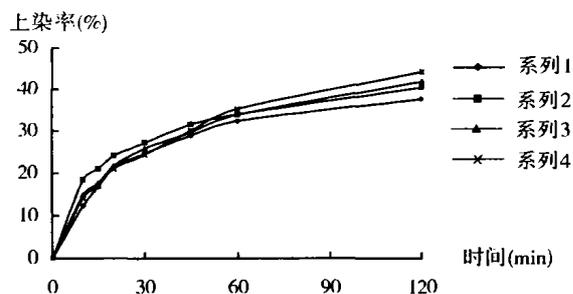


图8 2-羟基萘-3-甲酰烷基胺系聚丙烯用红色染料上染曲线

从图8中可以看出,随着染色时间的增长,各染料在丙纶纤维上的上染率不断增加,当上染时间超过60分钟时,上染率增加速度缓慢,并且2-羟基萘-3-甲酰丁胺染料在染色条件下在丙纶纤维上的上染率最低。随着胺基碳链的增长,2-羟基萘-3-甲酰烷基胺染料在聚丙烯纤维上的上染率增大,增大顺序为:2-羟基萘-3-甲酰十八胺>2-羟基萘-3-甲酰十二胺>2-羟基萘-3-甲酰辛胺>2-羟基萘-3-甲酰丁胺,染色120分钟时的上染率分别为:44.7%、42.4%、41.8%和37.6%,即烷基链增长可以增加染料分子与聚丙烯纤维的结构相溶性^[2]。从染色过程中发现,在相同量的表面活性剂作用下,2-羟基萘-3-甲酰十八胺在染色体系中乳化能力低,因此,当上染速度变慢,使得染色60分钟后上染率曲线上上升趋势仍很明显。

3 结论

(1) 本文在甲苯溶剂中,在DMF存在下,使用氯化亚砷将2,3-酸酰氯化,反应温度55℃~60℃,氯化亚砷与2,3-酸的配比1:1.2,DMF与2,3-酸的配比1:10,反应29小时后,2-羟基萘-3-甲酰氯的收率为99.1%。

(2) 本文在甲苯溶剂中,使用2-羟基萘-3-甲酰氯分别和正丁胺、正辛胺、正十二胺和正十八胺反应

制得4种不同碳链长度的2-羟基萘-3-甲酰烷基胺,其收率分别为88.8%、90.6%、91.2%和89.3%;纯度分别为97.8%、99.6%、99.5%和99.2%;熔点分别为97.8℃、106.1℃、111.4℃和113.4℃。红外光谱、核磁共振光谱和质谱分析证明结构正确。

(3) 本文用对硝基苯胺重氮盐与2-羟基萘-3-甲酰烷基胺偶合分别制得了对硝基苯偶氮2-羟基萘-3-甲酰正丁胺、对硝基苯偶氮2-羟基萘-3-甲酰正辛胺、对硝基苯偶氮2-羟基萘-3-甲酰正十二胺和对硝基苯偶氮2-羟基萘-3-甲酰正十八胺,它们的熔点分别为189.8℃、96.2℃、115.8℃和108.1℃;热分解点分别为273.1℃、216.0℃、258.0℃和221.0℃。

(4) 合成对硝基苯偶氮2-羟基萘-3-甲酰正丁

胺、对硝基苯偶氮2-羟基萘-3-甲酰正辛胺、对硝基苯偶氮2-羟基萘-3-甲酰正十二胺和对硝基苯偶氮2-羟基萘-3-甲酰正十八胺系聚丙烯纤维用红色染料的最大吸收波长分别为515.8nm、516.8nm、513.6nm和514.2nm。在染色条件下,经过120分钟染色,4支染料在聚丙烯纤维上的上染率分别37.6%、41.8%、42.4%和44.7%,染液可以进一步使用(套用)。

参考文献

- [1] Ger. Pat., 2,449,779(1974), CA85: 46258y
- [2] 张淑芬,刘俊龙,杨锦宗.对-苯磺酰烷基胺偶氮吡啶酮系聚丙烯用黄色染料的合成及应用.染料工业. 2002: 39(2),10
- [3] 杨锦宗.工业有机合成基础.北京:中国石化出版社. 1998: 691
- [4] 黄宪等.有机合成化学.北京:化学工业出版社. 1983: 532

Synthesis of p-Nitrophenylazo 2-hydroxy-3-naphthoalkylamine Red Dyes and Their Application for Polypropylene Fiber

Zhang Shufen Liu Junlong Yang Jinzong

(The State Key Lab. of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

Abstract 2-hydroxy-3-naphthoal chloride was synthesized by 2,3-acid and sulfoxide chloride in toluene. 2-hydroxy-3-naphthoal chloride was respectively reacted with n-butylamine, n-octylamine, n-laurylamine and n-octadecylamine to prepare 2-hydroxy-3-naphthoalkylamines of different lengths of carbon chain. The p-nitrotoluenediazo salt was reacted with 2-hydroxy-3-naphthoalkylamine to obtain p-nitrophenylazo 2-hydroxy-3-naphthoal-n-butylamine, p-nitrophenylazo 2-hydroxy-3-naphthoal-n-octylamine, p-nitrophenylazo 2-hydroxy-3-naphthoal-n-laurylamine and p-nitrophenylazo 2-hydroxy-3-naphthoal-n-octadecylamine red dyes for PP fiber respectively. Their melting points were 189.9℃, 96.2℃, 115.8℃ and 108.1℃ respectively. Their thermal decomposition temperatures were respectively: 273.1℃, 216.0℃, 258.0℃ and 221.0℃. The maximum absorption spectra were respectively: 515.8nm, 516.8nm, 513.6nm and 514.2nm. The dyeing exhaustions of 4 dyes on PP fiber were respectively: 37.6%, 41.8%, 42.4% and 44.7%.

Keywords p-nitrophenylazo-2-hydroxy-3-naphthoalkylamine red dyes PP fiber

(收稿日期: 2002年2月)

(上接第42页)

参考文献

- [1] 徐克勋.精细有机化工原料及中间体手册. [M].北京:化学工业出版社. 1998
- [2] Hasegawa R, Takase K, Yokoyama S, et al. Verfahren zur herstellung von [P]. DE:3409171, 1984-09-20.
- [3] Kmonickova S, Drabek J, Cermak J, et al. [P]. CS:216 126, 1984-06-15
- [4] Guglielmet L [P] US 4719051, 1988
- [5] Lund R B, McConnell W W, Ladd S G. [P]. US:4 952 725, 1990-08-28
- [6] Schom acker, Reinhard, [P] US 5583252, 1996
- [7] Schattere; Albert; Fiege; Helmut, [P] US 5808141

Preparing DNS Acid by Oxidation of NTS Acid in a Mixture of Water and Organic Solvents

Zhou Haibin Li Fei Chen Hongbo

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

Abstract The process for preparing 4,4'-dinitrostilbene-2,2'-disulphonic acid by oxidation of 4-nitrotoluene-2-sulphonic acid with oxygen in the presence of strong bases was outlined, the oxidation was carried out in a mixture of water and organic solvents. The termination of reaction was determined by paper chromatography. The concentration of reactants, the ratio of solvents, the amount of consumption of alkali and the reaction time at optimum conditions were determined. The yield and the purity of the product could be as high as 95% and 98%, respectively.

Keywords 4,4'-dinitrostilbene-2,2'-disulphonic acid 4-nitrotoluene-2-sulphonic acid

(收稿日期: 2002年1月)