

萘酚磺酸类偶氮化合物酰氯化研究

崔志华^{1,2}, 张淑芬^{*1}, 杨锦宗¹, 汤立军³

(1. 大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012;
2. 浙江理工大学 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 浙江 杭州 310018;
3. 渤海大学 化学系, 辽宁 锦州 121003)

摘要: 以萘酚磺酸类偶氮化合物酸性橙 7 为原料, 氯化亚砷为酰氯化试剂, N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为催化剂, 合成重要的染料中间体磺酰氯化合物。选择不同极性试剂作为酰氯化反应的溶剂, 考查了不同溶剂对酰氯化收率和选择性的影响, 并探讨了 DMF 在反应体系中的作用以及酰氯化反应的机理; 其中以苯、甲苯和氯化亚砷作溶剂, 反应选择性好, 收率均高于 89%。此外, 鉴于磺酰氯在质谱与核磁分析中的不稳定性, 以稳定的磺酰胺分析代替直接的磺酰氯分析, 间接地证明了磺酰氯的分子结构。

关键词: 偶氮化合物; 酰氯化反应; 酰氯化试剂; 溶剂; 结构验证

中图分类号: TQ613.1 **文献标志码:** A

0 引言

磺酰氯在有机合成中是一类重要的中间体, 广泛应用于磺酰胺和磺酸酯的合成中, 具有偶氮结构的磺酰氯又能作为快速显影用染料的前体^[1]。对于相对分子质量较小的芳磺酸, 常用的酰氯化试剂氯磺酸、氯化亚砷、 PCl_5 、 POCl_3 都能与其顺利反应得到相应的磺酰氯。对于相对分子质量较大的复杂芳磺酸体系, POCl_3 和氯化亚砷是两种最为常用的酰氯化试剂, POCl_3 对含有活性基团的复杂分子有高选择性, 而氯化亚砷有后处理方便和反应条件相对温和的特点。Fujita 指出, 对于具有活泼基团的偶氮类化合物, POCl_3 /N,N-二甲基乙酰胺(DMA)的酰氯化选择性很高, 而使用氯化亚砷/DMF 体系进行酰氯化, 易于使活泼的羟基氯代, 并出现多种副产物^[1]。但也有文献报道, 吡唑啉酮类酸性染料磺酸基氯化时使用了氯化亚砷/DMF^[2] 体系作为酰氯化试剂, 具有良好的选择性, 收率达到了 95% 以上, 这种高选择性与吡唑啉酮类偶氮染料完全以腈^[3] 存在有关。Jolanta 等^[4] 曾报道对于萘酚磺酸类偶氮化合物, 如酸性橙 7, 可以用 POCl_3 /乙腈/环丁

砷/DMA 酰氯化体系来制备相应的磺酰氯, 但催化剂 DMA 用量大而且溶剂环丁砷沸点过高, 难以回收, 决定了这种方法难以应用在工业生产中。

鉴于萘酚磺酸类偶氮化合物至今没有成本低、收率高、选择性好且对环境无毒害的酰氯化方法, 本文分别对以 2-萘酚和 2-萘酚-6-磺酸为偶合组分, 以苯胺和对氨基苯磺酸为重氮组分合成的酸性橙 7、酸性橙 12 和食品黄 3 为原料, 采用氯化亚砷/DMF 和氯化亚砷/苯(甲苯)/DMF 酰氯化体系进行酰氯化反应研究, 分别探讨氯化亚砷和 DMF 在该反应中的作用, 同时考查溶剂性质对该类结构酰氯化反应的影响, 希望建立萘酚磺酸类化合物高收率、高选择性、环境友好的酰氯化方法。

考虑到磺酰氯在结构分析中的不稳定性, 本文希望利用磺酰氯化合物与简单脂肪胺的衍生化法通过结构表征反证出磺酰氯的分子结构。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

酸性橙 7(1a)、酸性橙 12(1b)、食品黄 3(1c) (结构式见图 1), 泰兴市中染化工有限公司; 氯化

收稿日期: 2006-04-07; 修回日期: 2007-09-22.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20276009).

作者简介: 崔志华(1980-), 男, 博士生; 张淑芬*(1962-), 女, 教授, 博士生导师, E-mail: zhangshf@chem.dlut.edu.cn.

亚砷、N,N-二甲基甲酰胺、丙酮均为分析纯,天津市化学试剂一厂;无水对氨基苯磺酸,分析纯,天津市博迪化工有限公司;薛佛氏钠盐,含量 85%,天津现代化工有限公司。

TLC 的测定使用硅胶板 G(青岛海洋化工厂);红外光谱用 FT/IR-430 型(日本 JASCO 公

司)红外光谱仪测定,KBr 压片;核磁共振氢谱用 Varian INOVA 400 NMR(美国 Varian INOVA 公司)测定,CDCl₃ 为溶剂,TMS 为内标;质谱用 HP 1100 高效液相色谱/质谱联机系统(美国惠普公司)测定;熔点用显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司),温度未经校正。

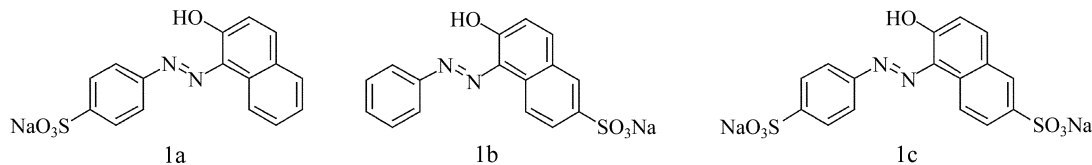


图 1 三种酸性染料的结构式

Fig. 1 Structures of three sort of acid dyes

1.2 萘酚磺酸类偶氮化合物酰氯化和胺化反应

萘酚磺酸类偶氮化合物的酰氯化和胺化反应见图 2。

1.3 合成

实验 1(实验号 1) 4-[(2-氯-1-萘基)偶氮]-苯磺酰氯(4a)的合成

在盛有酸性橙 7(3.5 g, 0.01 mol)的 100 mL 三口烧瓶中加入氯化亚砷(20 mL),室温搅拌,向混合液中滴加 DMF(0.2 mL),然后将混合物升温至 60 °C 保温反应 1.5 h。减压蒸馏回收氯化亚砷,将残留物冷却至室温,然后倒入冰水混合物中,用少量丙酮润洗烧瓶中残存的少量固体,一同倒入冰水中,静置后抽滤,并用冰冷水洗涤滤饼至滤液无色且呈中性,将滤饼真空干燥,得 3.3 g (94%)黄色固体。熔点 $t_m = 119 \sim 121$ °C, $R_f =$

0.85(展开剂为甲苯), $\lambda_m = 384$ nm(溶剂为丙酮)。各种磺酰氯化合物的制备条件与反应结果见表 1。

实验 2(实验号 7) N,N-二乙基-4-[(2-氯-1-萘基)偶氮]-苯磺酰胺(5a)的合成

称取 4a(1.7 g, 0.005 mol),加入 25 mL 丙酮,室温搅拌,一次性加入 K₂CO₃ 0.7 g 后,迅速加入二乙胺(1 mL, 0.01 mol),反应 1 h 后,TLC 检测反应终点,反应结束后,蒸出溶剂丙酮,将残余物冷却至室温,然后倒入 100 mL 10% 的盐酸溶液,待不再产生气泡,将残余液倾出,抽滤,并用 10% 的稀盐酸洗至无色,滤饼在红外灯下烘干,得黄色固体 5a 3.3 g (82.3%)。 $t_m = 172 \sim 174$ °C, $R_f = 0.40$, $\lambda_m = 365$ nm。其他各种磺酰胺化合物的制备条件与反应结果见表 2。

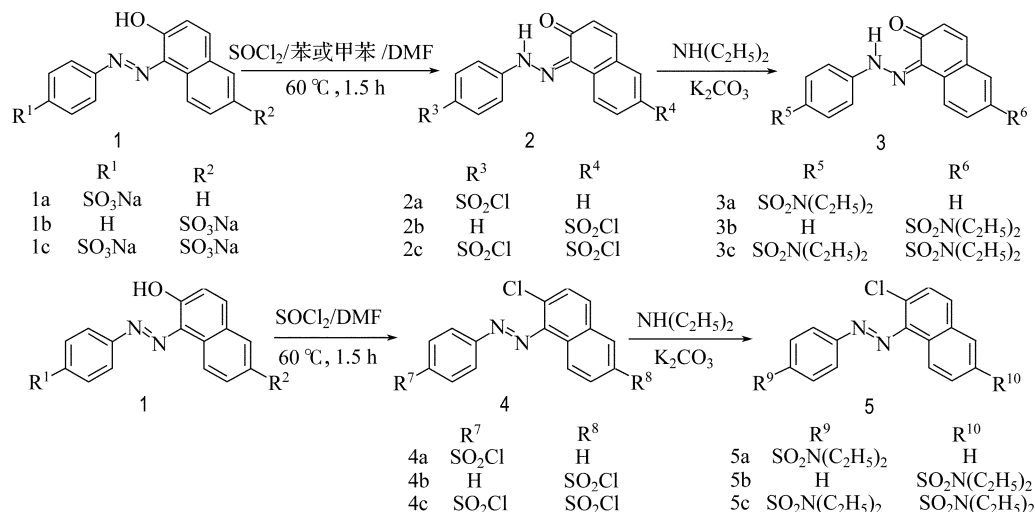


图 2 萘酚磺酸类偶氮化合物的酰氯化以及磺酰氯的胺化反应

Fig. 2 Sulfonyl chlorination of sulfonate-containing naphthol azo compounds and amidation of sulfonyl chlorides

表 1 萘酚磺酸类偶氮化合物的酰氯化反应条件及产物性质

Tab. 1 Reaction conditions and results of sulfonyl chlorination of sulfonate-containing naphthol azo compounds

实验号	原料	反应条件	产物	收率和性质
2	1a (3.5 g)	用 20 mL 苯和 2.2 mL SOCl ₂ 代替 20 mL SOCl ₂ ,其他条件同实验 1	2a	3.4 g (97.1%), $t_m=206\sim208\text{ }^{\circ}\text{C}$, $R_f=0.46$, $\lambda_m=473\text{ nm}$
3	1b (3.5 g)	同实验 1	4b	3.5 g (99.2%), $t_m=122\sim124\text{ }^{\circ}\text{C}$, $R_f=0.83$, $\lambda_m=455\text{ nm}$
4	1b (3.5 g)	同实验 2	2b	3.4 g (97.1%), $t_m=212\sim214\text{ }^{\circ}\text{C}$, $R_f=0.47$, $\lambda_m=403\text{ 和 }472\text{ nm}$
5	1c (2.3 g)	反应时间延长至 7.5 h,其他条件同 实验 1	2c	1.9 g (84.1%), $t_m=228\sim230\text{ }^{\circ}\text{C}$, $R_f=0.30$, $\lambda_m=466\text{ nm}$
6	1c (2.3 g)	反应时间延长至 3.5 h,其他条件同 实验 2	2c	1.5 g (65.2%), $t_m=228\sim230\text{ }^{\circ}\text{C}$, $R_f=0.30$, $\lambda_m=466\text{ nm}$

表 2 由磺酰氯制备磺酰胺的反应条件及产物性质

Tab. 2 Synthetic conditions and results of sulfonamide-containing naphthol azo compounds by sulfonyl chlorides

实验号	原料	反应条件	产物	收率和性质
8	2a (1.7 g)	同实验 7	3a	1.6 g (83.6%), $t_m=191\sim193\text{ }^{\circ}\text{C}$, R_f $=0.10$, $\lambda_m=477\text{ nm}$
9	4b (1.7 g)	同实验 7	5b	1.5 g (79.8%), $t_m=110\sim112\text{ }^{\circ}\text{C}$, R_f $=0.41$, $\lambda_m=458\text{ nm}$
10	2b (1.7 g)	同实验 7	3b	1.6 g (83.6%), $t_m=150\sim152\text{ }^{\circ}\text{C}$, R_f $=0.09$, $\lambda_m=410\text{ 和 }473\text{ nm}$
11	2c (2.2 g)	反应时间为 2 h,其他条件同实验 7	3c	2.0 g (77.2%), $t_m=207\sim209\text{ }^{\circ}\text{C}$, R_f $=0.02$, $\lambda_m=475\text{ nm}$

注:表 1 和表 2 中测定 R_f 展开剂均为甲苯,测定最大吸收波长 λ_m 溶剂均为丙酮

1.4 电导滴定法测定磺酰氯中氯元素含量

准确称量重结晶后的磺酰氯固体 0.100 g,加入 40 mL 的 NaOH 溶液(0.1 mol/L)后加热至沸腾并保持沸腾 0.5 h,待溶液冷却后,用稀硝酸调节溶液至酸性(pH=2). 用标定好的硝酸银溶液滴定磺酰氯水解液中游离的氯离子并用电导率仪指示终点(滴定至电导率突越即为终点),记录消耗的硝酸银溶液的体积(V_1-V_2). 计算公式如下:

$$x=cM(V_1-V_2)/1000\text{ }m$$

式中: x 为磺酰氯中氯元素的含量; c 为滴定用硝酸银的物质的量浓度(mol/L); M 为磺酰氯的相对分子质量; V_1 为滴定液初始位置(mL); V_2 为滴定液终点位置(mL); m 为碱解磺酰氯的质量(g).

2 结果与讨论

2.1 DMF 在酰氯化反应中的作用

氯化亚砷在工业生产上具有后处理方便、反应条件温和、未反应完的氯化亚砷能循环使用的优点,成为最常用的酰氯化试剂之一. 因此,本文也以其为酰氯化试剂对酸性橙 7 进行酰氯化反应,结果见表 3.

表 3 DMF 的用量对酰氯化反应的影响

Tab. 3 Influence of DMF amount to sulfonyl chlorination

实验号	反应体系	V(DMF):V(溶剂)	产物	收率/%
3'	I	0	—	0
4'	II	0	—	0
3	I	1%	4a	94
4	II	1%	2a	98

注:实验 3'和 4'分别代表不加入 DMF 的实验 3 和 4;反应体系 I: SOCl₂/DMF, 反应体系 II: SOCl₂/苯/DMF;溶剂在实验 3 和 3'中代表氯化亚砷,在实验 4 和 4'中代表苯

从表 3 中可以看出,尽管氯化亚砷是某些磺酸化合物的酰氯化试剂,但是无论是以氯化亚砷本身为溶剂和酰氯化试剂,还是在惰性溶剂苯或甲苯中以氯化亚砷为酰氯化试剂,没有 DMF 的存在,磺酸化合物均没有发生酰氯化反应. 当在反应体系中加入溶剂量 1% 的 DMF 均使反应收率达到 94% 以上. 曾有文献报道^[5],DMF 是使用氯化亚砷制备酰氯或磺酰氯非常有效且常用的催化剂. DMF 能与氯化亚砷反应生成 Vilsmeier-Hacck^[5] 中间体 6,随后 6 中的碳正离子进攻磺酸基上电负性较大的氧原子,生成 7,7 在 S_Ni 机理的作用下脱去 DMF 后,形成 8,再脱去氢离子,最终得到磺酰氯产物 9 (见图 3).

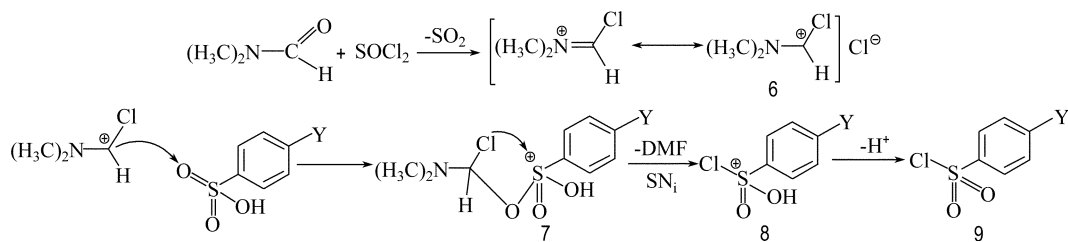


图 3 Vilsmeier-Hacck 中间体的形成以及酰氯化反应的机理

Fig. 3 Formation of Vilsmeier-Hacck intermediate and mechanism of sulfonyl chlorination

实验发现,DMF 不仅是磺酸化合物酰氯化反应的催化剂,而且它对萘酚磺酸类偶氮化合物在苯或甲苯中也有助溶作用,见表 4。

表 4 DMF 的用量对 1a 溶解度的影响

Tab. 4 Influence of DMF to the solubility of 1a

溶剂	DMF 用量/ (mL/100 mL 溶剂)	1a 的溶解度/ (mg/100 mL 溶剂)
苯	0	0
	1.0	15.5
甲苯	0	0
	1.0	11.5

注:溶剂用量为 20 mL

根据表 4 中 DMF 加入前后 1a 在溶剂中的质量对比能够证明,DMF 在酰氯化反应中还具有染料助溶作用。由于萘酚磺酸类偶氮化合物 1a 分子极性大,在极性低的溶剂(如苯和甲苯)中溶解度很小,难以与氯化亚砷和溶剂的混合溶液形成均相,反应效率低。加入 DMF 后,DMF^[6] 不仅能溶解该类化合物,而且能与芳烃混溶,因此 DMF 也起到帮助萘酚磺酸类偶氮化合物在惰性溶剂中的扩散溶解作用,加速酰氯化反应的进行(反应示意图 4)。

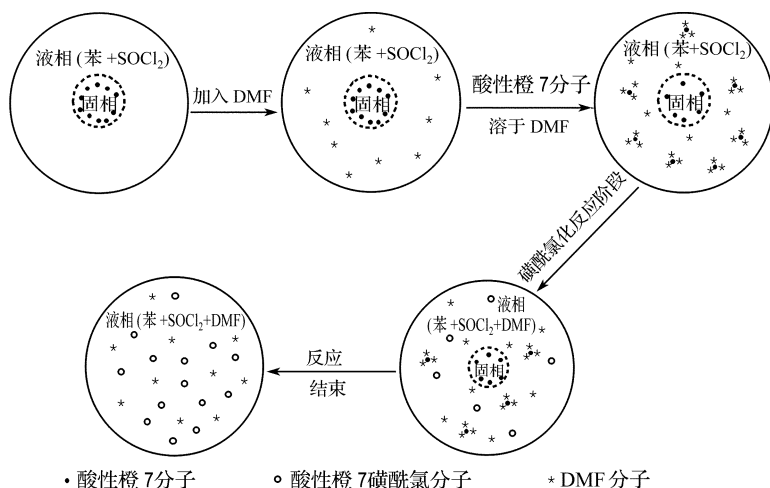


图 4 DMF 在磺酰氯合成中的助溶作用示意图

Fig. 4 Dissolution-aid effect of DMF in the synthesis of sulfonyl chlorides

2.2 溶剂极性对酰氯化反应的影响

从表 3 中可以看出,在以 DMF 为催化剂、氯化亚砷为酰氯化试剂的反应体系中,使用极性相差很大的苯和氯化亚砷做溶剂分别得到了 98% 和 94% 的高收率以及很好的选择性。考虑到溶剂极性对酰氯化反应可能具有的影响,选择了不同极性的试剂作为溶剂,具体考查了溶剂极性与酰氯化结果之间的关系。溶剂性质及反应结果见表 5。

从表 5 中可以看出,选用极性较小的溶剂如苯、环己烷、甲苯和氯仿进行酰氯化反应时都有产

物生成,但具体的收率和选择性却不尽相同。当以苯和甲苯做溶剂时,虽然原料酸性橙 7 在溶剂中的溶解度较小,但催化剂 DMF 的加入,能够使少量酸性橙 7 分子分散在溶剂中,促使分散在溶剂中的原料分子能够充分与酰氯化试剂分子碰撞,促进反应的发生。在酰氯化反应进行过程中,生成的磺酰氯产物不断地溶入溶剂中,未溶解的原料分子再由 DMF 助溶至溶剂中,从而促进反应不断向生成磺酰氯的方向进行。这样既保证了少量原料能和酰氯化试剂发生均相反应,又可以保证固相原料不

表 5 溶剂的物理性质对萘酚磺酸类偶氮化合物酰氯化反应的影响
Tab. 5 Influence of solvents' physical properties to sulfonyl chlorination of sulfonate-containing naphthol azo compounds

溶剂	沸点/℃	极性/(10 ⁻³⁰ C·m)	收率/%	产物和选择性	R _f (展开剂为甲苯)
苯	80.1	0	98	2a,产物单一	0.46
环己烷	80.7	0	42	产物复杂	—
甲苯	110.6	1.23	89	2a,产物单一	0.46
氯仿	61.0	3.84	91	产物复杂	—
二氯亚砷	76.0	5.27	94	4a,产物单一	0.85
四氢呋喃	66.0	5.70	—	—	—
乙酸乙酯	77.1	6.27	—	—	—
乙腈	81.6	11.47	—	—	—

断减少,生成的产物持续进入液相溶剂中(见图 4)。苯和甲苯作为低极性溶剂在此酰氯化反应中收率却相差较大,这是因为在两种体积相同的溶剂中加入同比例的 DMF 后,溶解在苯中的原料质量要高于溶解在甲苯中的(表 4),因此导致了苯为溶剂的收率(98%)高于甲苯(89%)。当环己烷为溶剂时,由于 DMF 不能溶于环己烷中,降低了原料在溶剂中的分散性,抑制了反应速度,影响了磺酰氯的收率(42%)。若以氯仿作为溶剂,生成的产物比较复杂,产物为 4a 和 2a 的混合物,其中 4a 为主产物,这与氯仿不稳定,在空气存在下,暗处也能发生分解生成光气和氯化氢^[6]有关,氯仿的分解会提高反应体系的氯化能力,促进羟基的氯代,从而降低了反应的选择性。

以氯化亚砷为溶剂,虽然其极性较大,不利于磺酰氯在溶剂中的分散,但由于氯化亚砷本身也作为酰氯化试剂,其酰氯化试剂相对用量大大超过其他溶剂的反应中酰氯化试剂用量,这样就增加了氯化亚砷与原料分子碰撞的概率,也得到很高的收率(94%);但完全以氯化亚砷作为溶剂却会使原料分子芳环上的羟基发生氯代,生成产物 4a。

在选用极性较大的溶剂如乙腈、乙酸乙酯、四氢呋喃的实验中,TLC 分析表明,产物与原料 1a 的 R_f 值相同(V(丁醇):V(乙酸):V(水)=4:1:5 为展开剂),表明使用极性大的溶剂,不利于酰氯化反应的发生。

为了适合大规模工业生产,需要在生产过程中节约成本,降低三废并且减小毒害,因此对于酰氯化溶剂的选择不但要求它对催化剂 DMF 有好的溶解性,极性低,惰性;还要求溶剂沸点不能太高,毒性小,成本低。在表 3 中,以苯和甲苯做溶

剂都能得到目标产物,但长期接触苯蒸气会损害造血系统,甚至引发白血病,在工业生产中苯属尽量避免使用的溶剂;而甲苯是工业化生产中的绿色溶剂,毒性较苯小,对人体的造血系统也没有明显的破坏。因此,本文建议使用甲苯作为工业化生产中酰氯化反应体系的溶剂。

2.3 产物结构分析

由于磺酰氯化合物非常活泼,在¹H NMR 和 MS 分析时,很容易发生水解、醇解或胺解。为了更好地确定磺酰氯的分子结构,在实验中采用了磺酰氯和小分子仲胺反应生成稳定的磺酰胺的方法,通过证实磺酰胺的分子结构,来反证磺酰氯的分子结构。磺酰氯的胺化反应不仅容易进行,反应也很彻底,并且不会改变原磺酰氯的骨架结构,因此这种方法可以成为一种简便、快捷的分析手段。利用这种分析方法,磺酰胺的分子结构通过 IR、¹H NMR 和 MS 分析(见表 6)得以证实,再综合相应磺酰氯的红外分析数据(见表 6)和氯元素含量的测定结果(见表 7),可以准确推断出磺酰氯的分子结构(见图 2)。

在偶氮基邻位含有羟基的化合物中,存在醌腈互变异构现象,文献[3]报道 1-苯基偶氮-2-萘酚系列染料多为醌腈体和偶氮体的混合物,其中腈体含量较大。在分析偶氮染料主要成分的方法中,核磁共振氢谱中亚胺基质子的检出是判定腈体结构的最可靠和直接的依据^[7]。由于受羰基和亚胺基形成的分子内氢键的影响,亚胺基质子在¹H NMR谱中出现在很低场,表 6 中磺酰胺的¹H NMR谱中响应峰均出现在 δ16.20~16.25 处,这表明磺酰胺产物中主要以腈体结构存在(见图 5)。

表 6 萘酚偶氮类磺酰氯和磺酰胺的谱图分析数据

Tab. 6 Spectroscopic data of sulfonyl chloride-and sulfonamide-containing naphthol azo compounds

化合物	FT-IR(KBr, cm^{-1})	^1H NMR(400 MHz, CDCl_3 , Hz)	MS m/z (%)
2a	1 623, 1 588, 1 372, 1 182	—	—
2b	1 614, 1 558, 1 374, 1 165	—	—
2c	1 622, 1 588, 1 571, 1 375, 1 171	—	—
3a	3 435, 2 978, 2 936, 1 619, 1 332, 1 159	16.20(s, 1H), 8.45(d, 1H, $J=8.4$ Hz), 7.89(d, 2H, $J=8.8$ Hz), 7.69-7.73(m, 3H), 7.54-7.58(m, 2H), 7.40-7.45(m, 1H), 6.75(d, 1H, $J=9.6$ Hz), 3.28(q, 4H, $J=7.2$ Hz), 1.16(t, 6H, $J=7.2$ Hz)	384($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100)
3b	3 434, 2 970, 2 935, 1 617, 1 333, 1 150	16.25(s, 1H), 8.71(d, 1H, $J=8.8$ Hz), 8.15(s, 1H), 7.90(d, 1H, $J=8.8$ Hz), 7.79-7.83(m, 3H), 7.50-7.55(m, 2H), 7.38-7.41(m, 1H), 7.05(d, 1H, $J=9.6$ Hz), 3.31(q, 4H, $J=7.2$ Hz), 1.16(t, 6H, $J=7.2$ Hz)	382($[\text{M}-\text{H}]^-$, 100), 440($[\text{M}-\text{H}+\text{Na}+\text{Cl}]^-$, 15)
3c	3 434, 2 976, 2 937, 1 619, 1 335, 1 150	16.25(s, 1H), 8.60(d, 1H, $J=8.4$ Hz), 8.09(s, 1H), 7.90-7.95(m, 3H), 7.78-7.81(m, 3H), 6.94(d, 1H, $J=9.2$ Hz), 3.30(q, 8H, $J=7.2$ Hz), 1.17(t, 12H, 7.2 Hz)	519($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100)
4a	1 616, 1 580, 1 378, 1 180, 717	—	—
4b	1 607, 1 578, 1 377, 1 165, 708	—	—
5a	2 977, 2 935, 1 618, 1 335, 1 160, 727	8.22(m, 1H), 8.15(d, 2H, $J=8.8$ Hz), 8.04(d, 2H, $J=8.8$ Hz), 7.89(m, 1H), 7.84(d, 1H, $J=8.8$ Hz), 7.60(d, 1H, $J=8.8$ Hz), 7.56-7.59(m, 2H), 3.31(q, 4H, $J=7.2$ Hz), 1.20(t, 6H, $J=7.2$ Hz)	402($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 404($[\text{M}+2+\text{H}]^+$, 43)
5b	2 972, 2 932, 1 613, 1 327, 1 156, 720	8.40(s, 1H), 8.20(d, 1H, $J=8.8$ Hz), 8.04-8.08(m, 2H), 7.89(d, 1H, $J=9.2$ Hz), 7.80-7.83(m, 1H), 7.70(d, 1H, $J=8.8$ Hz), 7.60-7.62(m, 3H), 3.30(q, 4H, $J=7.2$ Hz), 1.15(t, 6H, $J=7.2$ Hz)	424($[\text{M}+\text{Na}]^+$, 100), 426($[\text{M}+\text{Na}+2]^+$, 40), 402($[\text{M}+\text{H}]^+$, 21), 404($[\text{M}+2+\text{H}]^+$, 8)

表 7 萘酚偶氮类磺酰氯氯含量分析结果

Tab. 7 Chlorine content of sulfonyl chloride-containing naphthol azo compounds

磺酰氯	氯含量/%	
	理论值	实验值
2a	10.2	10.2
2b	10.2	10.2
2c	15.9	16.0
4a	9.8 ¹⁾	9.8
4b	9.8 ¹⁾	9.8

注: 1) 4a 与 4b 的磺酰氯理论值只包括磺酰氯中氯元素含量, 芳环上连接的氯原子在沸腾的氢氧化钠溶液中不能发生水解

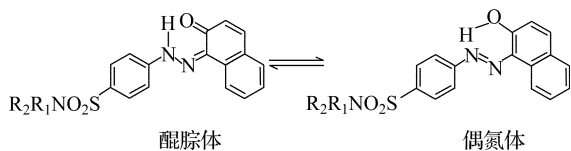


图 5 萘酚偶氮苯磺酰胺的偶氮-醌腙互变异构

Fig. 5 Azo-hydrazone tautomerism of sulfonamides

从实验中还能够看出, 1c 在两种不同的反应体系中都生成同一种产物 2c; 1a、1b 在不同的反应体系中分别生成两种产物 2a、4a 和 2b、4b。上

述实验事实表明共轭体系中引入更多的吸电子基团能够有效地降低共轭体系中的电子云密度, 防止氯代反应的发生。

3 结 论

本文以酸性橙 7 为原料, 氯化亚砷为酰氯化试剂, DMF 为催化剂的酰氯化反应, 讨论了 DMF 在反应体系中具有催化剂和助溶的作用; 通过选用不同极性的试剂作为酰氯化反应的溶剂, 考查了溶剂极性 with 产物收率和选择性的关系, 其中以苯、甲苯和氯化亚砷做溶剂, 反应选择性高, 收率分别达到 98%、89% 和 94%, 并对酰氯化反应的机理进行了讨论。经过对溶剂的综合考虑, 最终选择了以氯化亚砷/甲苯/DMF 作为萘酚磺酸类偶氮化合物的酰氯化体系, 该方法具有成本低、收率高、选择性好并且对环境友好的特点, 适合于工业大规模生产。

此外, 本文还采用氯化亚砷/DMF 和氯化亚砷/苯/DMF 两种酰氯化体系对萘酚磺酸类偶氮化合物 1a、1b 和 1c 进行了酰氯化, 分别制备了相

应的磺酰氯 2a、2b、2c 和 4a、4b,并对其氯含量进行了测定,再分别和二乙胺反应制得 3a、3b、3c 和 5a、5b,用红外光谱、核磁共振氢谱和质谱表征了磺酰胺产物的分子结构,反证出磺酰氯的分子结构;核磁共振氢谱结果表明 3a、3b、3c 都有脞体结构存在。

参考文献:

- [1] FUJITA S. A novel and chemoselective preparation of chlorosulfonyl-containing azo dyes with phosphoryl chloride-N,N-dimethylacetamide [J]. *J Chem Soc Perkin Trans I*, 1982(7): 1519-1522
- [2] TANG Li-jun. Synthesis of chlorosulfonyl-containing pyrazolone azo compounds with thionylchloride-DMF system [J]. *Chin J Chem Eng*, 2004, **12**(5): 719-722
- [3] HUNGER K. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications* [M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003
- [4] JOLANTA S G, FREEMAN H S. The synthesis of disperse and cationic dyes from acid dye structures [J]. *Dyes and Pigments*, 1990, **14**(1): 35-48
- [5] PAQUETTE L A. *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis* [M]. Chichester: John Wiley & Sons, 1995
- [6] 程能林. 溶剂手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1994
- [7] 田雅珍, 吴祖望, 张淑芬, 等. 偶氮染料的偶氮-脞互变异构的研究(I): 1-苯基偶氮萘的偶氮-脞异构 [J]. 化工学报, 1995, **46**(2): 152-157

Research on sulfonyl chlorination of sulfonate-containing naphthol azo compounds

CUI Zhi-hua^{1,2}, ZHANG Shu-fen^{*1}, YANG Jin-zong¹, TANG Li-jun³

(1. State Key Lab. of Fine Chem., Dalian Univ. of Technol., Dalian 116012, China;

2. State Key Lab. of Adv. Textile Mater. and Manuf. Technol., Minist. of Edu., Zhejiang Sci-Tech Univ., Hangzhou 310018, China;

3. Dept. of Chem., Bohai Univ., Jinzhou 121003, China)

Abstract: Chlorosulfonyl-containing naphthol azo compounds were prepared by reaction of the corresponding sodium sulfonate (C. I. Acid Orange 7) with thionyl chloride in the presence of a catalytic quantity of N,N-dimethylformamide and some different solvents. The yield and chemical selectivity of chlorosulfonyl-containing naphthol azo compounds are discussed according to the properties of different solvents. It was demonstrated that high selectivity and high yield(> 89%) were achieved by using benzene, toluene or thionyl chloride as solvent. Additionally, on account of unstable properties of sulfonyl chlorides in MS and ¹H NMR analyses, a new analytical method using stable sulfonamide is put forward to testify the molecular structures of sulfonyl chlorides indirectly.

Key words: azo compound; reaction of sulfonyl chlorination; reagent of sulfonyl chlorination; solvent; structural identification