

# 有机合成化学

下 册

第 三 分 册

郑州大学化学系有机合成专业

一九七六年十二月

## 第六章 偶氮染料

染料是一种有色的有机物，它能使纺织材料如棉、毛、丝、麻及各种化学纤维染成各种鲜明和坚牢的颜色，此外还可用于纸张、皮革、塑料、墨水、照相材料和食品工业方面。

我国染料工业和科学研究是在解放后，在伟大的领袖和导师毛主席、党中央正确领导下，在毛主席革命路线指引下，从无到有，从小到大发展起来的。特别是无产阶级文化大革命以来，批判了刘少奇、林彪反革命的修正主义路线，染料工业广大工人和革命技术人员意气风发，抓革命，促生产，作出了大量技术革新和技术革命成果，不仅在棉用染料方面做到质量好，技术先进，而且在合成纤维用染料方面也试制出大量新品种。目前我国能生产的染料已达500多种，经常生产的也在300种以上，年产量已达9万吨，为解放初期的20倍，做到基本自给，并有出口。

染料工业的发展已有百余年的历史，百余年来随着纺织工业的发展，染料品种日益增加，为了便于生产、研究和学习，必须对染料进行分类。染料的分类有两种方法：一是化学分类法，是按照染料分子结构来分，适用于对染料分子结构和染料合成的研究，其中最重要两类如偶氮染料和蒽醌染料将分别在本章第六章和第七章介绍。另一种为应用分类法，是按照染料使用方法和应用范围来分，这个方法适用于染料应用性能的研究，例如可分为酸性染料、直接染料、分散染料、活性染料等，同一化学结构的染料，由于具有某些特定基团就可以在不同的范围中应用。例如偶氮染料在上述几种如酸性、直接、分散、活性等范围内均可应用。下面首先介绍偶氮型酸性染料。

## 第一节 偶氮型酸性染料

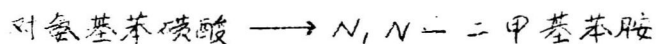
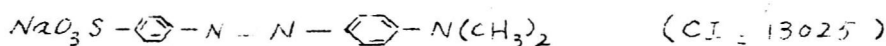
酸性染料大多数含有磺酸基，极少数含有羧基，它们的钠盐溶于水，由于它们在发展的初期，都必须在酸性介质中染色，所以叫做酸性染料；后来逐渐发展，有些品种可以在中性，甚至有少数品种可以在弱碱性介质中染色。酸性染料主要用于羊毛纤维的染色，也可以染丝及尼龙，此外还可用于纸张、皮革、塑料、食物等的着色及配制墨水等，但由于对棉纤维没有亲和力，所以一般不能染棉。

在具有偶氮结构的酸性染料中，其特点是分子量较小，多为单偶氮染料（含一个偶氮基）和双偶氮染料（含两个偶氮基）。谱多为黄、橙、红，少数是紫、兰、绿、棕、黑。偶氮基增加染料色光趋向深暗，不鲜艳，因而三偶氮染料应用很少。

### 一、单偶氮酸性染料

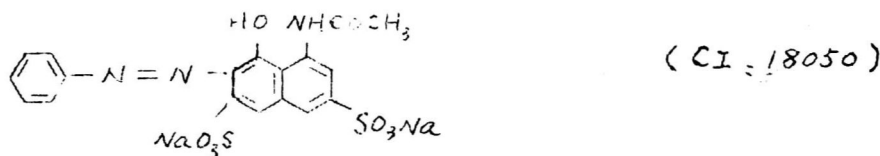
此类染料板大多数都是含有苯核或萘核的单偶氮染料的磺酸钠盐，它们是酸性偶氮染料中结构最简单的一种。例如：

甲基橙



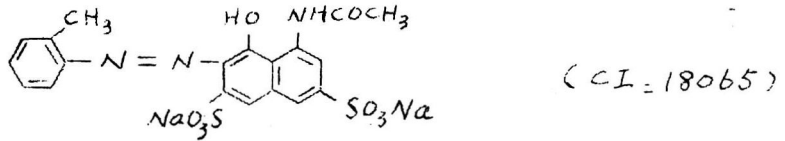
上式表示对氨基苯磺酸是重氮组份，经重氮化后再与偶合组份  $\text{N}, \text{N}$ -二甲基苯胺在酸性介质中偶合，即得到所要合成的染料。

酸性大红 G



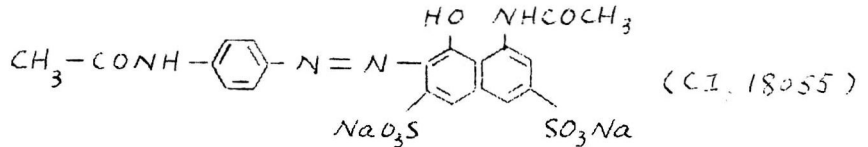
苯胺  $\longrightarrow$  乙酰基H酸

酸性大红3B



邻甲苯胺  $\longrightarrow$  乙酰基H酸

酸性品红6B



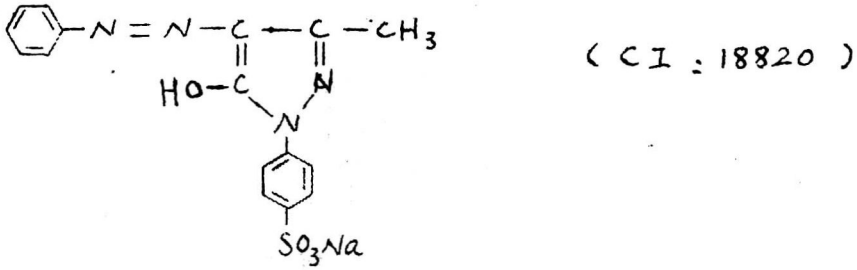
对氨基乙酰苯胺  $\longrightarrow$  乙酰基H酸

上述染料中，甲基橙的洗、晒牢度都差，对酸敏感，只适于作酸、碱指示剂。从以上四个偶氮化合物的结构来看，偶合组分由苯的衍生物变为萘的衍生物，染料的颜色由橙变深到红。三个红色染料重氮组分，由酸性大红G的单纯苯环，逐步变为较大的助色基团甲基和乙酰氨基，起了深色效应的作用，色光向红光加深。

以上各例是结构比较简单的芳香重氮盐与萘酚衍生物偶合得红（或橙）色单偶氮染料，它们具有较高的耐光牢度。长期实验证明，对于要得到较高的耐光性的黄色染料，一般在制造染料时可采取吡唑啉酮的衍生物作为偶合组分。例如：

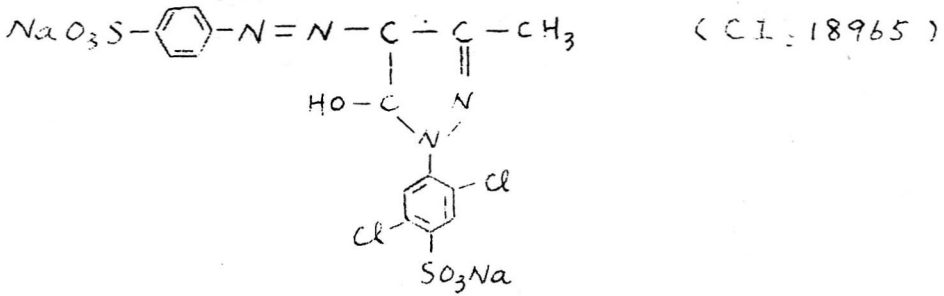
酸性嫩黄G

b~4



苯胺 → 3-甲基-1-(对磺基苯基)-5-吡唑啉酮

酸性嫩黄 2G

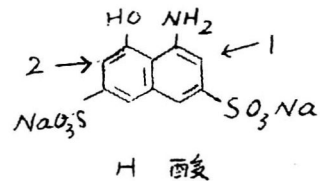
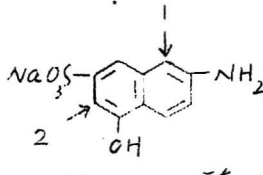
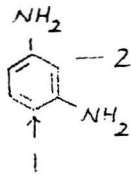
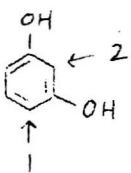


对氨基苯磺酸 → 1-(2,5-二氯-4-磺基苯基)-3-甲基-5-吡唑啉酮

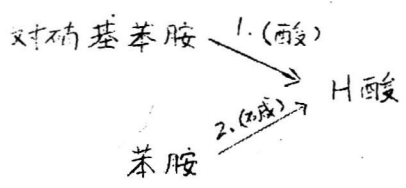
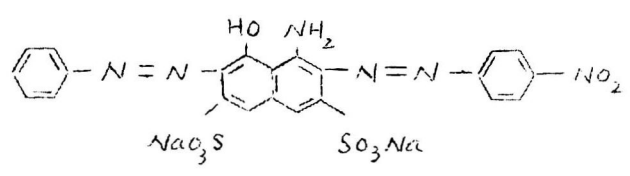
这是两个较好的黄色酸性染料，在我国均有生产。

二、双偶氮酸性染料

有少数偶合组份如间苯二酚、间苯二胺、丁酸、H酸等，它们可以和两个相同或不同的重氮组分发生两次偶合，而生成双偶氮染料。



这类染料中应用最广泛的一个品种为酸性黑10B (CI : 20470 ) , 目前我国上海等地均有生产。

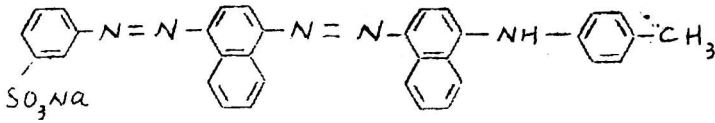


这一类染料是以含有两个助色团的氨基苯酚磺酸为偶合组份。在酸性介质中对硝基苯胺重氮盐和氨基邻位碳原子作用，偶合而成单偶氮染料。然后在碱性介质中，苯胺重氮盐和羟基邻位碳原子作用，偶合而成双偶氮染料酸性黑10B。作为合成染料的重要中间体氨基苯酚磺酸(如丁酸、H酸等)只有第一次偶合发生在具有氨基的芳环上，然后才能进一步生成双偶氮染料。如果偶氮基已生成于羟基的邻位，那么这一单偶氮化合物就不可能再与另一分子的重氮组份在含有氨基的芳环上偶合，象上述这一类的双偶氮染料在合成过程中，先后使用的反应介质pH值必须正确，否则就不可能得到所需要合成的染料。

这类染料的色光范围，主要是较暗的兰、绿、棕、黑等色。

合成双偶氮染料，除上述方法外，还可以将含有氨基的单偶氮染料进行重氮化，再与另一偶合组份偶合而得。例如弱酸性深兰GR (CI : 26400) 就是先将间氨基苯磺酸重氮盐与α-萘胺偶合生成对氨基偶氮染料，再重氮化并与N-对甲苯基间位酸偶合而成的。

6-6



弱酸性深兰GR

间氨基苯磺酸  $\rightarrow$   $\alpha$ -萘胺  $\rightarrow$   $N$ -对甲苯基间位酸

这类染料大多为苯或萘的1,4-双偶氮衍生物，对洗涤和日晒都有较高的坚牢度，它们包括由红至黑的各个色光。它们中具有极为优良坚牢度的某些深兰和黑色品种。

## 第二节 偶氮型直接染料

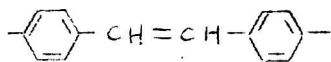
直接染料是指一些具有特殊性能的水溶性染料，它们可以不借其他助剂而直接染着于纤维素纤维。直接染料分子中至少含有八个线型共轭双键长链，其中连同苯核在内，整个分子处于一个平面。这样在染色过程中，染料的线型分子可与纤维素纤维长链分子之间产生范德瓦引力，因而相互吸引而使纤维素纤维着色。另外由于染料分子中具有偶氨基、氨基、羟基或酰氨基，它们能与纤维素的羟基之间生成氢键，和纤维素纤维结合而染色，这就是直接染料与纤维素之间存在着亲和力而具有直接性的原因。

直接染料在合成染料中是品种最多的类，为数最少在1000以上，但是由于它们的主要缺点对纤维素纤维染色后，湿处理牢度一般较差，故实际生产的品种就受到一定的限制。

直接染料的化学结构大多数属于偶氮类，且多数属于双偶氮，三偶氮和多偶氮类，少数属于单偶氮类。在染料分子中，偶氮基本身就是以引起染料对纤维的直接性。若欲更加促进其效果，实际证明可在分子中引入另一其它有效基团，如



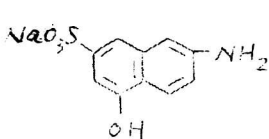
二苯基



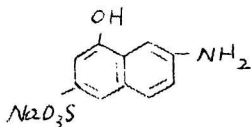
二苯乙烯基



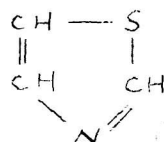
甲酰胺基



J-酸



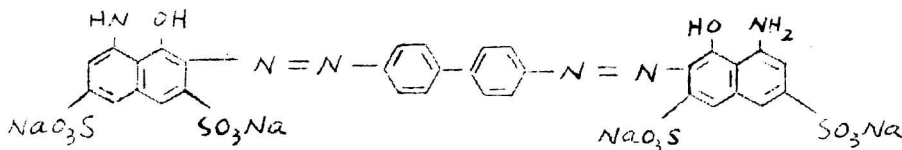
Y-酸



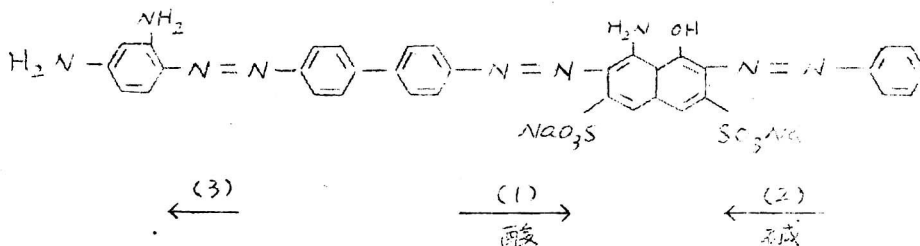
噻唑

一、具有共轭体系连续的多偶氮染料

这类染料在直接染料中占有相当地位，其中以二元胺如联苯胺作为奎氮组份为最重要，它和不同偶合剂偶合可以得到不同颜色的偶氮染料。例如联苯胺经奎氮化后与两分子H酸在碱性介质中偶合则得直接兰2B (CI: 22610)



联苯胺奎氮盐与H酸如在酸性条件下偶合，所及的单偶氮染料，再在碱性条件与苯胺奎氮盐偶合，最后联苯胺剩余的奎氨基与间苯三胺偶合则得一黑色的三偶氮直接染料称为直接黑BN或RN (CI: 30235):

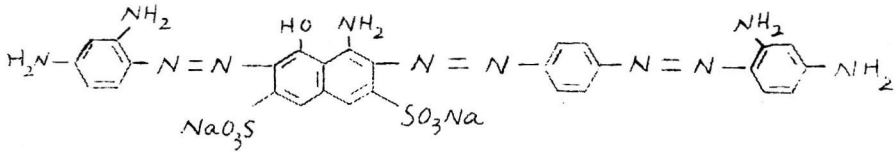




6~8

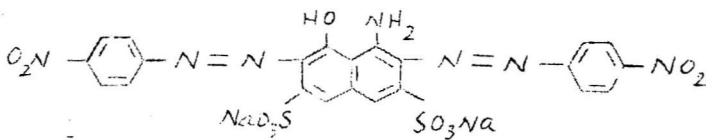
联苯胺系统的直接染料原在世界上产量很大，我国也是如此，但是联苯胺是致癌物质之一。因此目前已逐步被淘汰。为了保证工人健康，我国自1974年以来为了取代联苯胺系统的直接黑BN、RN染料，全国各地对直接耐晒黑G进行试制和生产，并在上海染化六厂组织会战小组，在毛主席的科研与生产相结合的革命路线指引下，经过工人、技术人员的努力，获得了成功，统一了工艺，建立了标准为全国扩大产量创造了有利条件。我省安阳染料二厂就是根据这一工艺条件进行生产的。

直接耐晒黑G为四偶氮染料，其结构为：



直接耐晒黑G标准品为一黑色粉末，溶于水呈兰绿色，适用于棉、粘胶、毛、皮革及天然丝的染色呈正黑色。对粘胶纤维、涤纶、锦纶等纤维染色、性能良好，动物纤维的染色不如植物纤维。牢度耐晒4级、耐洗2~3级。

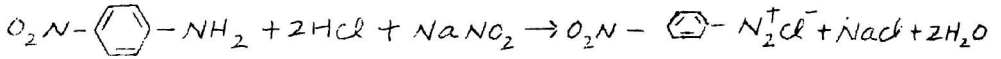
直接耐晒黑G的合成方法是：两分子对硝基苯胺重氮盐与一分子H酸，首先在酸性条件下偶合，再在碱性条件下偶合得双偶氮染料。



所得双偶氮染料经硫化钠将硝基还原为氨基，再重氮化，与两分子间苯二胺在弱碱性条件偶合则得直接耐晒黑G。其工艺主要步骤有：

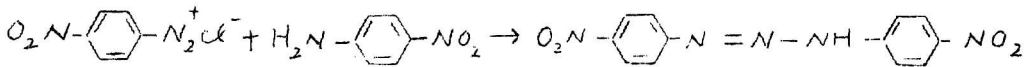
1、对硝基苯胺重氮化：对硝基苯胺的重氮化是在强酸下（

PH=1), 温度 ≤ 15°C 下与亚硝酸作用而进行的。



由于在对硝基苯胺分子中, 硝基的引入使之碱性降低而不易溶于盐酸, 难于重氮化。所以首先应将对硝基苯胺在 80° 以上溶于盐酸中, 然后冷却使之结晶成为细小疏松的沉淀析出, 才能正常进行重氮化。

对硝基苯胺重氮物很容易与没有被重氮化的游离胺生成重氮氨基化合物。



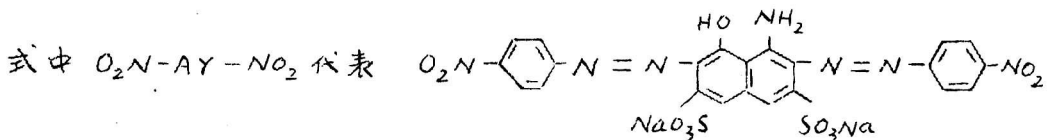
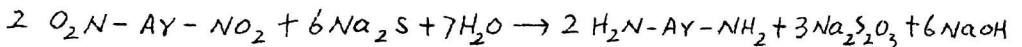
为了避免付反应的发生, 除在强酸条件下外, 加入亚硝酸钠的速度要快, 以便俟重氮化在极短时间内完成, 而来不及生成重氮氨基化合物。

2、与H酸偶合: 偶合是分两次进行。

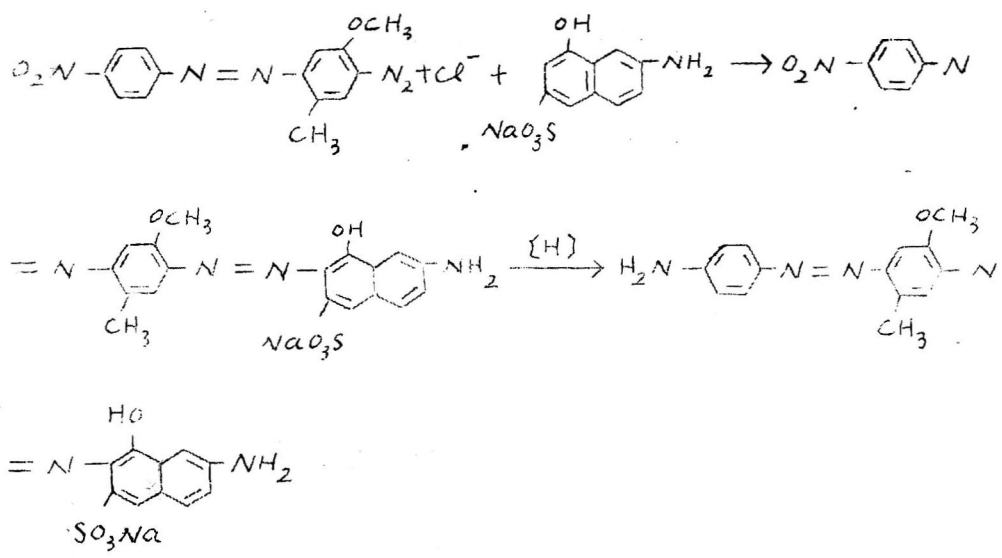
第一次偶合: 在温度为 13~15°C, PH=1~1.5 下进行, 偶氨基引入到H酸氨基的邻位。

第二次偶合: 用 13% NaOH 溶液调整溶液的PH值为 7.5~8; 温度为 13~15°C, 进行偶合得到双偶氮染料。

3、还原: 在 35°C 下, 用 15~18% 的硫化钠将上述所得的双偶氮染料还原。



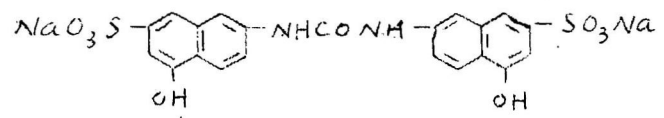




由直接灰D染得的织品，色泽较丰满为我国人民所欢迎。

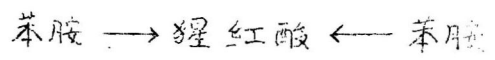
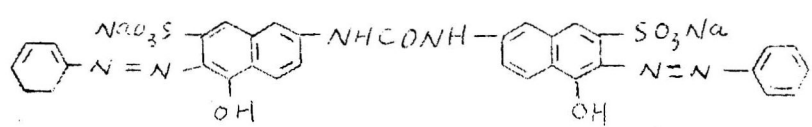
二、具有尿素结构的直接染料

这类染料耐光性能相当优良，应用普遍。最重要的中间体制为尿素丁酸又称为猩红酸



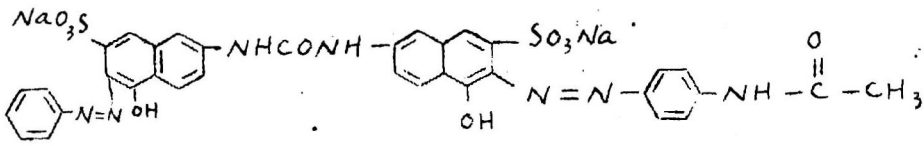
在我国利用猩红酸生产的重要直接染料有：

直接橙S (CI=29150)



直接耐酸大红4BS

6~12

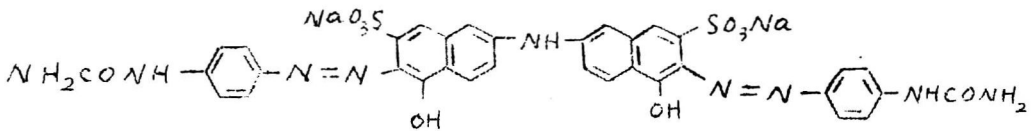


苯胺  $\rightarrow$  猩红酸  $\leftarrow$  对氨基乙酰苯胺

此外我省开封染料厂利用猩红酸、双丁酸分别与对氨基乙酰苯胺重氮 偶合而生产直接耐酸素红。

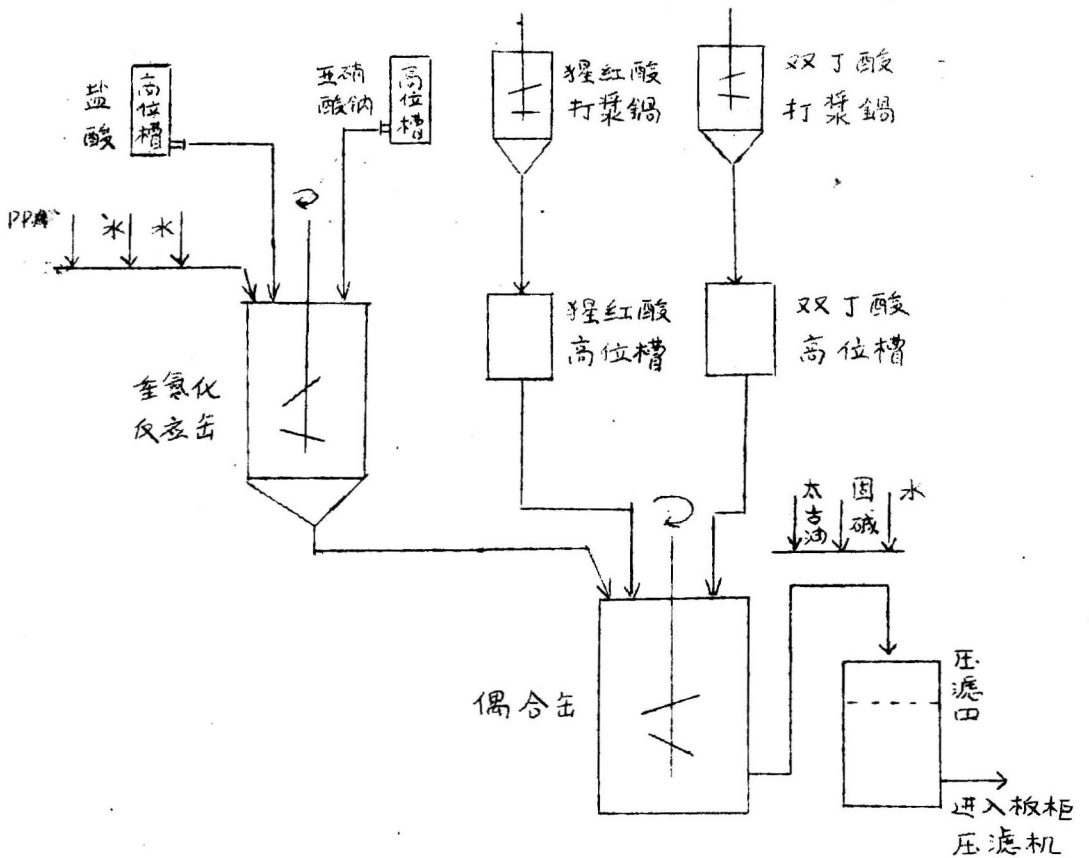


对氨基乙酰苯胺  $\rightarrow$  猩红酸  $\leftarrow$  对氨基乙酰苯胺



对氨基乙酰苯胺  $\rightarrow$  丁酸  $\leftarrow$  对氨基乙酰苯胺

直接耐酸棗紅生產過程如下：



将配好的30%盐酸和30%亚硝酸钠分别貯于盐酸或亚硝酸钠高位槽中，把对氨基乙酰苯胺（P、P、A）水和冰加入重氮化反应釜中，搅拌溶解。从盐酸高位槽中加完盐酸，然后将亚硝酸钠溶液从高位槽中滴加至重氮化反应釜中，在搅拌下进行重氮化反应，控制反应温度0—4°，PH<2，溶液始终使刚果红试纸呈蓝色，同时亚硝酸钠始终在溶液中保持微过量，使碘淀粉试纸呈蓝色。



重氮化结束后进行耦合反应。

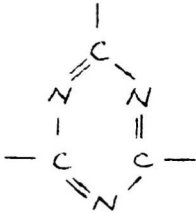
6~14

在猩红酸和双丁酸打浆锅分别对猩红酸和双丁酸进行打浆。把二者同时放入偶合锅中，并加入固碱，搅拌均匀。加入少量太古油消除泡沫，在  $30^{\circ}$  继续对混和液进行打浆。然后慢慢加入重氮溶液，搅拌发生偶合反应。在加完重氮盐约三分之一量时，加入精盐，再继续加入重氮盐，控制反应温度  $12-15^{\circ}$ ， $\text{PH}=7.5$  经 2-2.5 小时，反应完成。

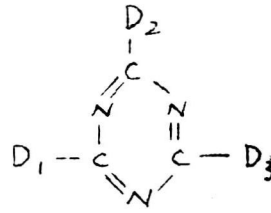
反应结束后，升温到  $70^{\circ}$ ，便于将偶合液过滤，偶合液经压滤机过滤，滤去机械杂质，再经板框过滤器过滤，滤饼经水洗去杂质，烘干，再粉碎、拼混即为成品。

### 三、具有三聚氰酰胺结构的直接偶氮染料

偶氮染料一般含一个单独的发色体系，并有共轭链贯穿整个分子，但是一个染料分子也可能由含有两个或两个以上相互隔离的独立染料组成，此种使两个染料隔离的基团常为三氮苯环。如

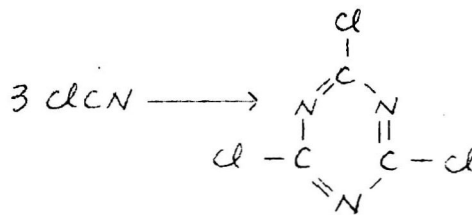


三氮苯环



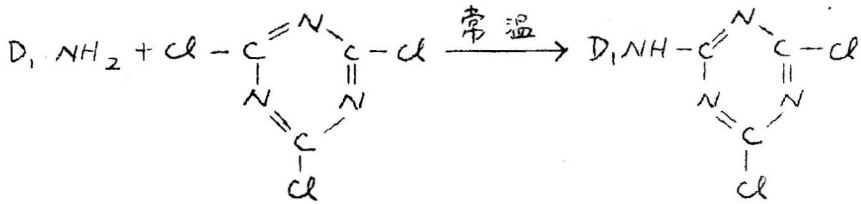
$D_1, D_2, D_3$  为三个独立的染料

三氮苯环的引入常借三聚氰氯 ( $\text{ClCN}$ )<sub>3</sub> 与带有氨基的染料作用而得。三聚氰氯是由三分子氰氯聚合而得的环状化合物。

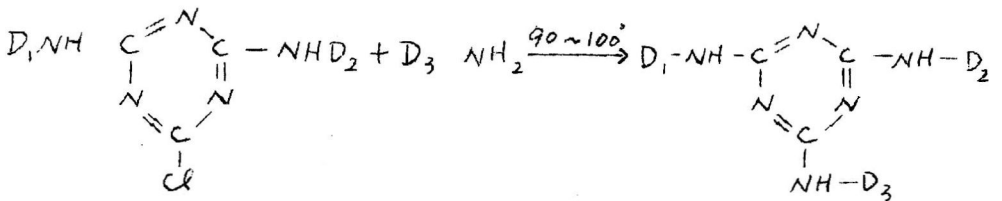
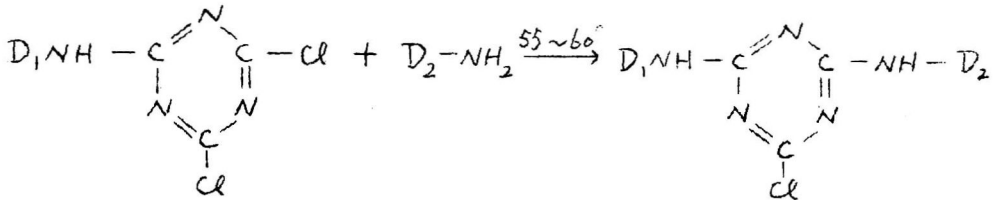


环上的氯原子非常活泼，容易发生亲核取代，当与含有氨基

的染料相遇在常温和碱存在下，即被染料分子所取代。

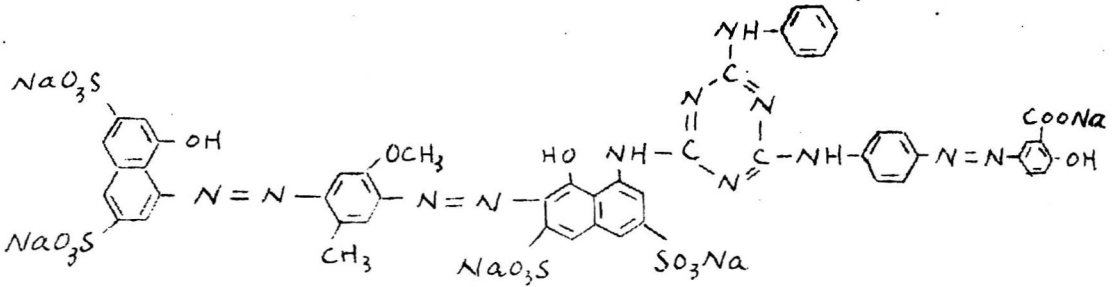


第二个氯原子，由于氨基的引入变得较难于取代，它与氨基化合物反应需在  $55^\circ \sim 60^\circ$  进行，而第三个氯原子则需更加剧烈条件，例如在  $90^\circ - 100^\circ$  的反应温度下进行。



在最后产品中， $D_1$ 、 $D_2$ 、 $D_3$  均各具独立的颜色，整个染料为此三个组成染料的拼色。但实际应用含有三个组成染料的意义不大，故第三阶段常用适当活泼的无色化合物如苯胺或苯酚取代。例如直接耐晒绿 B L L (CI = 34045)：

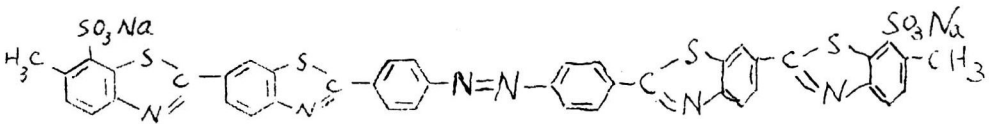




这一染料在缩合前所用的蓝色、黄色染料对纤维没有亲和力，经缩合后非但成为直接染料，且颜色成为黄、蓝拼色——绿色，在棉纤维上呈蓝绿色，较之多偶氮的绿色染料更加鲜艳。

四、具有噻唑结构的直接染料

本类染料含有发色团噻唑环，它能使染料增进对纤维素的直接性，本类染料品种为数不多，最重要的品种为直接耐晒黄 RT



这一染料色艳牢度好，适于维尼纶/粘胶混合织物染色，以及棉丝、粘胶、锦纶及其混纺织物染色。

五、具有二苯乙烯结构的直接染料

将 4, 4'-二氨基二苯乙烯-2, 2'-二磺酸重氮化后与偶联剂偶合生成双偶氮染料，对纤维有很强的亲和力，可作直接染料用。例如与苯酚偶合则得纸用黄 3 G，再乙基化后得直接冻黄 G。

纸用黄 3 G (CI: 24890)

