

· 研究简报 ·

基于磺酰芳基肼的偶氮类染料的合成

邹 文¹, 王玉超², 刘晋彪^{2*}

(1. 江西省核工业地质局 测试研究中心, 江西 南昌 330000; 2. 江西理工大学 化学系, 江西 赣州 341000)

摘要: 偶氮化合物是一类非常重要的合成染料。本文应用 *N'*-对甲基苯磺酰基芳基肼作为重氮源, 在碳酸钾的促进下, 与萘酚或 *N,N*-二甲基苯胺在碳酸钾促进下发生偶联合成了系列偶氮类化合物, 收率 63% ~ 85%, 其结构经 ¹H NMR 确证。

关 键 词: *N'*-对甲基苯磺酰基芳基肼; 萘酚; *N,N*-二甲基苯胺; 偶氮染料; 合成

中图分类号: O625.6

文献标志码: A

DOI: 10.15952/j.cnki.cjsc.1005-1511.2018.07.18119

Synthesis of Azo Dyes Based on *N'*-Tosyl Arylhydrazines

ZOU Wen¹, WANG Yu-chao², LIU Jin-biao^{2*}

(1. Jiangxi Nuclear Industry Geological Bureau Testing Center, Nanchang 330000, China;

2. Department of Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: Azo compounds are important as synthetic dyes. A series of azo dyes were synthesized by coupling reaction of *N'*-tosyl arylhydrazines with naphthol or *N,N*-dimethylaniline promoted by K₂CO₃ under mild conditions. The yields were 63% ~ 85%, and the structures were confirmed by ¹H NMR.

Keywords: *N'*-tosyl arylhydrazine; naphthol; *N,N*-dimethylaniline; azo dye; synthesis

偶氮染料是偶氮基两端连接芳基的一类有机化合物, 作为一类合成染料, 其在印染行业中应用最广泛。目前, 偶氮类染料通常是由重氮盐与活性偶联组分进行偶联制备。传统的合成方法主要借助于亚硝酸对芳香胺进行重氮化, 再与酚或胺等活性偶联组分进行偶联反应^[1-4]。例如苏丹红类偶氮染料, 通常可由重氮盐与 2-萘酚偶联制备。这种方法虽然比较成熟, 产率也适中, 但是需要大量使用亚硝酸钠和盐酸(或硫酸), 后处理困难, 给环境带来很大损害。并且, 重氮盐的易爆性也给生产带来隐患^[5]。因此, 寻找一种新的重氮替代物, 避免酸性条件, 是非常有意义的。

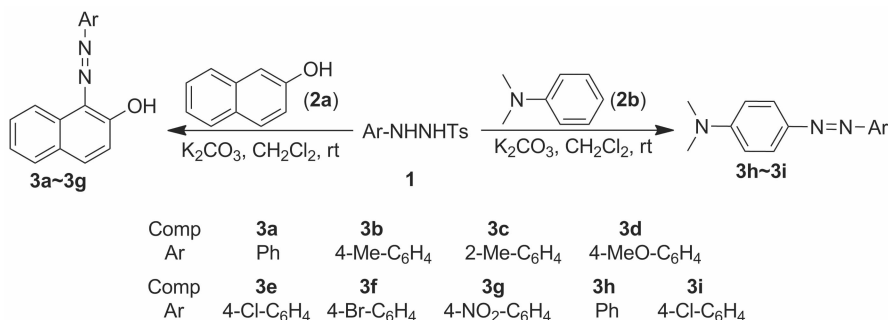
近来, 本课题组设计合成了一类新型重氮替代试剂——*N'*-磺酰芳基肼, 可参与系列偶联反应^[6-9]。如 *N'*-磺酰芳基肼可与芳基硼酸发生 Suzuki 偶联反应^[6-8], 还可与烯烃发生 Heck 偶联反应^[9]。此外, 我们还发现 *N'*-磺酰芳基肼可在碱性条件下生成磺酰基重氮苯。因此, 我们设想利用 *N'*-磺酰芳基肼作为重氮盐替代物, 合成偶氮类染料。为此, 本文以 *N'*-对甲苯磺酰芳基肼(**1**)作为重氮源, 与萘酚(**2a**)或 *N,N*-二甲基苯胺(**2b**) 在碳酸钾促进下发生偶联, 温和高效地制备系列偶氮类染料(**3a ~ 3i**, Scheme 1), 收率 63% ~ 85%, 其结构经 ¹H NMR 确证。

收稿日期: 2018-04-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21762018); 江西省自然科学基金资助项目(20171BAB213008)

作者简介: 邹文(1986-), 男, 汉族, 江西永丰人, 硕士研究生, 主要从事材料化学和环境化学研究。

通信联系人: 刘晋彪, 副教授, Tel. 0797-8312204, E-mail: liujbgood@hotmail.com



Scheme 1

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Bruker-400M 型超导核磁共振仪(CDCl₃为溶剂,TMS 为内标)。

所用试剂均为分析纯或化学纯。

1.2 3a~3i 的合成通法

依次将 **1** 0.6 mmol、**2a**(或 **2b**) 0.5 mmol 和碳酸钾 138.2 mg(1.0 mmol)加入盛有二氯甲烷(3 mL)的圆底烧瓶中,搅拌于室温反应 4~8 h(TLC 监测)。加水 10 mL,用二氯甲烷(3×10 mL)萃取,合并萃取液,用无水硫酸钠干燥,减压蒸除溶剂,经硅胶柱层析(洗脱剂:石油醚/乙酸乙酯=8/1, V/V)纯化得 **3a~3i**。

1-苯偶氮基-2-萘酚(**3a**)^[4]: 产率 82%; ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 8.54(d, *J*=8.2 Hz, 1H), 7.71(t, *J*=9.1 Hz, 3H), 7.61~7.51(m, 2H), 7.47(t, *J*=7.8 Hz, 2H), 7.39(d, *J*=7.5 Hz, 1H), 7.30(d, *J*=7.3 Hz, 1H), 6.85(d, *J*=9.4 Hz, 1H)。

1-(4-甲基苯偶氮基)-2-萘酚(**3b**)^[10]: 产率 83%; ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 8.40(d, *J*=8.2 Hz, 1H), 7.92(d, *J*=9.2 Hz, 1H), 7.81(m, 3H), 7.66(t, *J*=8.2 Hz, 1H), 7.31(t, *J*=7.2 Hz, 1H), 7.20(d, *J*=8.2 Hz, 2H), 6.80(d, *J*=9.2 Hz, 1H), 2.28(s, 3H)。

1-(2-甲基苯偶氮基)-2-萘酚(**3c**)^[4]: 产率 71%; ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 8.20(d, *J*=8.4 Hz, 1H), 8.07(dd, *J*=15.0 Hz, 3.1 Hz, 1H), 7.91~7.83(m, 1H), 7.74(dt, *J*=14.6 Hz, 3.2 Hz, 1H), 7.57~7.35(m, 4H), 7.23(d, *J*=15.0 Hz, 1H), 7.16~7.03(m, 1H), 6.03(s, 1H), 2.34(s, 3H)。

1-(4-甲氧基苯偶氮基)-2-萘酚(**3d**)^[4]: 产

率 80%; ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 8.66(s, 1H), 7.75(d, *J*=9.2 Hz, 1H), 7.70(d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.65(d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.60(d, *J*=8.4 Hz, 1H), 7.40(d, *J*=8.4 Hz, 1H), 7.30(d, *J*=8 Hz, 2H), 6.92(d, *J*=9.2 Hz, 1H), 3.80(s, 3H)。

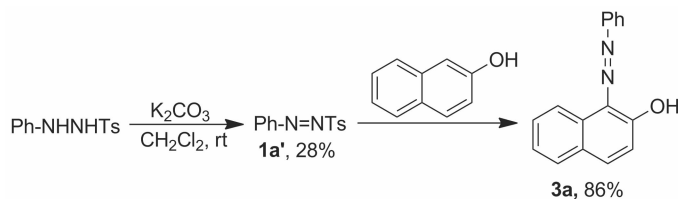
1-(4-氯苯偶氮基)-2-萘酚(**3e**)^[4]: 产率 85%; ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 8.54(d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.72(d, *J*=9.2 Hz, 1H), 7.69(t, *J*=7.2 Hz, 2H), 7.62(d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.46~7.38(m, 2H), 6.88(d, *J*=8.8 Hz, 1H)。

1-(4-溴苯偶氮基)-2-萘酚(**3f**)^[10]: 产率 81%; ¹H NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.56(d, *J*=8.2 Hz, 1H), 8.12(d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.96(d, *J*=9.2 Hz, 1H), 7.80(d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.62(t, *J*=8.2 Hz, 2H), 7.51(d, *J*=9.6 Hz, 1H), 7.45(d, *J*=9.6 Hz, 1H), 6.96(d, *J*=9.2 Hz, 1H)。

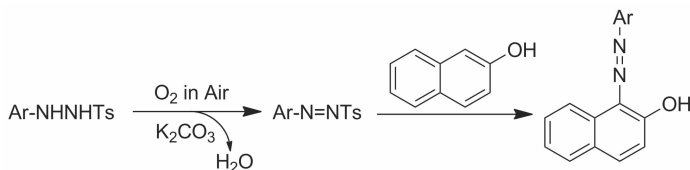
1-(4-硝基苯偶氮基)-2-萘酚(**3g**)^[10]: 分离产率 63%; ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 8.44(s, 1H), 8.50(d, *J*=8.0 Hz, 1H), 8.38(d, *J*=8.8 Hz, 2H), 8.00(d, *J*=8.8 Hz, 2H), 7.90(d, *J*=8.8 Hz, 1H), 7.72(d, *J*=7.2 Hz, 1H), 7.62(d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.51(d, *J*=8.2 Hz, 1H), 6.70(d, *J*=8.8 Hz, 1H)。

4-二甲氨基偶氮苯(**3h**)^[4]: 分离产率 72%; ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 8.30~8.10(m, 4H), 7.86~7.62(m, 3H), 6.98(d, *J*=9.2 Hz, 2H), 3.19(s, 6H)。

4-二甲氨基-4'-氯偶氮苯(**3i**)^[10]: 分离产率 74%; ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 7.85(d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.77(t, *J*=7.6 Hz, 2H), 7.41(d, *J*=8.0 Hz, 2H), 6.74(d, *J*=7.6 Hz, 2H), 3.08(s, 6H)。



Scheme 2



Scheme 3

2 结果与讨论

基于 *N'*-对甲苯磺酰芳基肼在碱性条件下可产生重氮化合物,研究发现应用碳酸钾可高效促进 *N'*-对甲苯磺酰芳基肼与萘酚或者苯胺发生偶联反应合成偶氮染料。经过条件筛选,发现在 2 eq. 碳酸钾促进下,二氯甲烷作为溶剂,在空气氛围中,*N'*-对甲苯磺酰苯肼与 2-萘酚在室温下即可反应,生成 1-苯偶氮-2-萘酚 (**3a**),产率可达 82% (表 1, No. 1)。在上述条件下,进一步考察了系列 *N'*-对甲苯磺酰芳基肼与 2-萘酚的反应,结果见表 1。

表 1 底物拓展
Table 1 Substrate scope

No.	1	2	3	产率/%
1	PhNHNHTs	2a	3a	82
2	4-Me-C ₆ H ₄ NHNHTs	2a	3b	83
3	2-Me-C ₆ H ₄ NHNHTs	2a	3c	71
4	4-MeO-C ₆ H ₄ NHNHTs	2a	3d	80
5	4-Cl-C ₆ H ₄ NHNHTs	2a	3e	85
6	4-Br-C ₆ H ₄ NHNHTs	2a	3f	81
7	4-NO ₂ -C ₆ H ₄ NHNHTs	2a	3g	63
8	PhNHNHTs	2b	3h	72
9	4-Cl-C ₆ H ₄ NHNHTs	2b	3i	74
10	PhOMe	2a	3j	—

从表 1 可以看出,对于芳基肼,芳香环上有吸电子或给电子基团时,反应均可较好地发生。苯环上为甲基或者甲氧基取代时,产率中等至优秀 (No. 2 ~ 4); 并且邻位甲基取代时,反应也可克服位阻效应,获得偶氮产物 **3c** (No. 3)。苯环对位上

还有氯或溴原子时,反应亦能顺利发生,分别得到 **3e** 和 **3f**,产率均超过 80% (No. 5 和 6)。卤素原子的引入,有助于后续偶氮产物的衍生化。当苯环上含有强吸电子基团硝基时,产率相对较低,仅为 63% (No. 7)。此外,我们还考察了 *N'*-对甲苯磺酰芳基肼与 *N,N*-二甲基苯胺的反应,当苯环上无取代或对位含有氯原子时,产率可达 70% 以上 (No. 8 ~ 9)。而将苯甲醚作为反应底物时,反应无法正常发生 (No. 10)。

最后,我们还对反应机理进行了研究。实验发现 *N'*-对甲苯磺酰苯肼可在碳酸钾促进下,得到重氮中间体 **1a'**,分离产率为 28%。之后,将 **1a'** 与 2-萘酚在标准条件下反应,得到预期偶氮产物 **3a**,产率 86% (Scheme 2)。

根据文献^[9-11]报道和上述反应结果,我们推测可能的反应途径见 Scheme 3 所示。*N'*-对甲苯磺酰芳基肼在碳酸钾和空气中的氧气作用下,可快速生成重氮中间体 ArN = NTs,进而与偶联组分发生偶联,得到偶氮产物。

3 结论

在室温下,以 *N'*-对甲苯磺酰芳基肼,2-萘酚及 *N,N*-二甲基苯胺为原料,二氯甲烷为溶剂,碳酸钾为碱,空气氛围下,以较高产率高效地合成了一系列偶氮类染料。该方法具有操作简便,安全,避免使用强酸等优点,为简单、绿色地合成偶氮类染料提供了新方法。

参考文献

- [1] DABBAGH H A, TEIMOURI A, CHERMAHINI A N. Green and efficient diazotization and diazo coupling reactions on clays [J]. *Dyes & Pigments*, 2007,

- 73(2):239–244.
- [2] 舒畅,廖立华,张晓梅. 芳基偶氮染料的高效合成[J]. 合成化学,2014,22(6):832–834.
- [3] 赵琼,阮班锋,吴杰颖,等. 新型偶氮化合物的合成及其光学性质[J]. 合成化学,2009,17(4):450–452.
- [4] ZAREI A, HAJIPOUR A R, KHAZDOOZ L, *et al.* Rapid and efficient diazotization and diazo coupling reactions on silica sulfuric acid under solvent-free conditions [J]. Dyes & Pigments, 2009, 81 (3): 240–244.
- [5] ROGLANS A, PLA-QUINTANA A, MORENO-MAN-AS M. Diazonium salts as substrates in palladium-catalyzed cross-coupling reactions [J]. Cheminform, 2007,38(5):4622.
- [6] LIU J B, YAN H, CHEN H X, *et al.* Palladium-catalyzed Suzuki cross-coupling of *N'*-tosyl arylhydrazines [J]. Chemical Communications, 2013, 49 (46): 5268–5270.
- [7] LIU J, ZHOU H, PENG Y. Palladium-catalyzed Suzuki cross-coupling of arylhydrazines *via* C—NHNH₂ bond activation in water [J]. Tetrahedron Letters, 2015,45(40):2872–2875.
- [8] PENG Z, HU G, QIAO H, *et al.* Palladium-catalyzed Suzuki cross-coupling of arylhydrazines *via* C—N bond cleavage [J]. Journal of Organic Chemistry, 2015,46(5):2733–2738.
- [9] LIU J B, CHEN F J, LIU N, *et al.* Palladium-catalyzed Heck coupling of arylhydrazines *via* C—NHNH₂ bond activation [J]. RSC Advances, 2015,5(57):45843–45846.
- [10] SAMBADE A, BUSCHMANN H. Synthesis of a nitrite functionalized star-like poly ionic compound as a highly efficient nitrosonium source and catalyst for the diazotization of anilines and subsequent facile synthesis of azo dyes under solvent-free conditions[J]. Dyes & Pigments, 2015,117(4):64–71.
- [11] LIU J B, CHEN F J, LIU E, *et al.* Copper-catalyzed synthesis of aryldiazo sulfones from arylhydrazines and sulfonyl chlorides under mild conditions[J]. New Journal of Chemistry, 2015,39(10):7773–7776.

告 作 者

为适应我国信息化建设需要,实现科技期刊编辑、出版、发行工作的电子化,推进科技信息交流网络化的进程,扩大作者学术交流渠道,本刊已加入《中国学术期刊(光盘版)》和“中国期刊网”。并入网“万方数据——数字化期刊群”和“书生数字期刊”。

作者著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。如作者不同意将文章编入该数据库,请在来稿时声明,本刊将作适当处理。

本刊所载论文经“学术不端文献检测系统”检测,凡属“疑似学术不端文献”[由“中国学术期刊(光盘版)电子杂志社”提供]均在所有网络版中删除。

《合成化学》编辑部