對一氨基偶氮染料重氮化情形的研究

菲利浦切夫著

陳允福譯

我們都知道，偶氮染料是可以表現為二種不同的體——偶氮體與脞體——而存在的⁽¹⁾。

偶氮體

脞體

同時，我們也早知道了蔡族的磷一氨基偶氮染料不能製成重氮化合物的事實。過去化學家們認為這種不可能是由於蔡族的磷一氨基偶氮染料內含有脞體結構的緣故⁽²⁾。關於這點，因不在本文研究範圍內，故不準備去說它。

爲了能解釋對一氨基偶氮染料在行重氮化時所發生的某些困難的原因，在這篇文章裏我引用了含脞體的對一氨基偶氮染料的不重氮化性的假說來試加說明。利用這種假說，可以使得我們在採用某種重氮化方法的可能性上得到一個滿意的答覆。

關於對一氨基偶氮染料重氮化時的過程有如下的解釋，即當對一氨基偶氮染料爲溶液或懸浮狀的時候，其中有兩種異性互變體成平衡態狀而存在：

於此類染料的酸性溶液內(或懸浮狀物內)加入亞硝酸鈉時所生成的亞硝酸僅能與偶氮體的染料相作用，一部分以脞體而存在的染料，依其化學構造及外部條件的影響而發生各不相同的變化。

這種脞體的染料視偶氮體變成重氮物的程度隨着也將轉化爲偶氮體而與亞硝酸作用。在這種情形下，我們重氮化對一氨基偶氮染料的方法(或稱直接重氮化法)與一般容易重氮化的胺類化合物行重氮化的情形並無若何差別。

但如染料在行重氮化前係完全以脞體而存在，而且此種脞體又相當穩定不容易變成偶氮體，這樣將使得染料的重氮化不會完全，或者根本就不可能起重氮化。遇到這種情形時，我們可以用間接重氮化法來使脞體重氮化，即先將此種染料變成偶氮體之鈉鹽，然後用食鹽將全部偶氮體鈉鹽沉澱分離出來。將所得到的沉澱懸浮在水裏再與一定量的亞硝酸鈉混合並一併傾入帶冰的鹽酸冷混液內，脞體的染料經過此種處理即可轉變爲偶氮體而被重氮化。某幾種偶氮染料由脞體變爲偶氮體時尚需要將染料同鹼液(NaOH)混合攪拌一個時期。由雙合法合成的含偶氮體的許多氨基偶氮染料也需要同鹼液混合攪拌，但此處所用的染料須預先磨成細粉，使其容易溶於鹼液內。

關於對一氨基偶氮染料重氮化的問題，在某些參考文獻中雖然也引述了一些實際應用的例子⁽³⁾，但對於以脞體而存在的對一氨基偶氮染料不能由直接重氮化法重氮化的原因，過去却一直沒有任何理論上的解釋。

在我所著的“偶氮染料的化學與製造”一書中曾舉了些重氮化情形的不同的例子來說明這個問題⁽⁴⁾。

由這些不同的對一氨基偶氮染料重氮化過程的研究中，可以肯定上述我所引用的假說是正確的；另外，試驗的結果，也成功地證明了脞體對一氨基偶氮染料是不能夠直接重氮化的。某幾種對一氨基偶氮化合物，特別是含有磺酸根及硝基根的對一氨基偶氮化合物，在某種條件下我們可以

將其全部變成脬體的染料，這種脬體染料在行重氮化時呈現相當大的穩定度，很不容易重氮化。下面所列舉的一些對一氨基偶氮染料全屬於這一種情形，我們把牠們歸為對一氨基偶氮染料重氮化情形的第一類：

1. 間位一氨基苯磺酸 (Метаниловая кислота) — α -萘胺 (α -нафтиламин)
2. 對位一氨基苯磺酸 (Сульфаниловая кислота) — α -萘胺。
3. 4-氯-2-磺基苯胺 (4-хлор-2-сульфоанилин) — α -萘胺。
4. 苯胺 (Анилин) — 7-磺基萘胺 (1,7-нафтиламинсульфо кислота)。
5. 對位硝基苯胺 (п-нитроанилин) — 7-磺基萘胺。
6. 間位一硝基苯胺 (м-нитроанилин) — 7-磺基萘胺。
7. 間位一氨基苯磺酸 — 7-磺基萘胺。

以上各染料既可以製成純脬體 (藍紫色)，也可以製成純偶氮體 (橙黃色)。由這兩種不同體的染料與亞硝酸作用的結果，可以看出脬體的化合物根本就不能重氮化，但偶氮體却非常容易重氮化，並由此得到很好的重氮化產物。

為了證明偶氮體在變成脬體的過程中染料內部並不發生任何其他副反應的事實，我們可以反轉來把脬體再變為偶氮體，然後使其重氮化。由重氮化後所生成的重氮化合物與 H-酸或 1-甲苯基-8-磺基- β 萘胺 (1,8-Топилнафтил амин-сульфо кислота) 反應後所生成的藍色雙偶氮染料可以證明，由脬體變成偶氮體後再重氮化是可以得到正常的重氮化合物的。如果把用間接法製得的氨基偶氮染料放在顯微鏡下觀察，可以看出它是偶氮體的粒狀結晶，其中並無針狀脬體的存在。將這種所得到的染料滴放於濾紙上與 H-酸混合，由棕色轉變為微綠色的事實，也說明了用間接法重氮化脬體的確可以製造出氨基偶氮染料。為了使試驗結果可靠，以上脬體與偶氮體重氮化的研究與比較是在同一條件下進行的。

由上面的試驗證明了所有屬於第一類的對一氨基偶氮化合物只有採用間接重氮化法才能得到滿意的重氮化合物。

對於第二類的對一氨基偶氮染料，其脬體的

穩定度較小，我們也用處理第一類氨基偶氮染料的同一方法試驗過。這一類染料由其異性互變體平衡流動性 (Подвижность) 的不同，可以用直接重氮化法或間接重氮化法使其重氮化。例如由 4-氨基-2,5-二磺基甲苯 (4,2,5-аминодисульфотолуол) 及 7-磺基萘胺所製得的染料，其氮體與偶氮體均易溶解於水，而且其異性互變體間的流動性也大，所以很容易用直接重氮化法或間接重氮化法令其重氮化。下面所舉的染料都屬於第二類的情形：

1. 4,8-二磺基- β -萘胺 (2,4,8-нафтиламиндисульфокислота) — α 萘胺。
2. 對一萘醌苯二胺 (оксалил-п-фенилен-диамин) — 6-磺基萘胺 (1,6-нафтиламинсульфо кислота)。

最後，我們對於第三類的對一氨基偶氮染料也進行了同樣的試驗。這類染料是在通常情形下只能以偶氮體而存在的氨基偶氮染料。如：

1. 4-磺基萘胺 (1,4-нафтиламинсульфо кислота) — α 萘胺。
2. 5-磺基萘胺 (1,5-нафтиламинсульфо кислота) — α 萘胺。
3. 對一氨基苯磺酸 — α -萘胺。

其中 3 的脬體相當穩定，不能在普通重氮化條件下轉變為偶氮體；而且其脬體僅在將染料置於酸性液內 (HCl) 加熱至 90°C 時始能生成。由偶氮體轉變為脬體的變化可用顯微鏡觀察證明。

對於某些對一氨基偶氮染料，在採用直接重氮化法與間接重氮化法的各種不同的重氮化速度，我們也做了比較。所得的結果如下圖所示：

對一氨基偶氮染料重氮化速度曲綫

實綫，間接法所得結果。 虛綫，直接法所得結果。

1. 間-氨基苯磺酸— α -萘胺。
2. 對-硝基苯胺—7-磺基萘胺。
3. 4-氨基—2,5-二磺基甲苯—7-磺基萘胺。

由圖可以很明顯地看出，凡第一類的對-氨基偶氮染料都需採用間接始可重氮化。其他類的對-氨基偶氮染料或用直接法或用間接法都可行重氮化反應。

試驗方法述例

1. 由對-氨基苯磺酸與 α -萘胺所製得的染料的重氮化。

在酸性溶液內先將對-重氮苯磺酸 (ρ -диазобензол-сульфокислота) 與 α -萘胺變合爲染料。取 0.1 克摩爾的染料懸浮物以 NaOH 處理至溶液微帶碱性，然後將懸浮物分成兩部分行重氮化試驗。

甲、偶氮體的重氮化。

將由上法製得的第一部分染料內加入 100 g. 食鹽處理，令染料全部自溶液中分開。沉降下之染料爲黃棕色之大片狀結晶（即偶氮體），於此結晶物內加入 4 g. 之亞硝酸鈉，然後傾入鹽酸與冰之冷混合液內（鹽酸 15 ml, 冰 25 g.），混合液之溫度爲 20°。當染料傾入混合液中後，即刻開始重氮化反應，所生成之重氮化合物與 1-甲萘基—8-基磺— β -萘胺化合可得到深藍色之酸性染料。

乙、脛體的重氮化。

將製得的染料的第二部分先以 100 g. 之食鹽與 15 ml. 之鹽酸（比重 1.16）處理過。然後加熱至 90° C。在受熱過程中，染料即逐漸由棕色大片狀變爲藍紫色的小塊針形結晶（脛體）。當棕色結晶體全部消失後，即表示轉化完成。此時將懸浮物冷卻至 20°，並用 4 g. 的亞硝酸鈉使其重氮化。但

此懸浮物即令連續攪拌 8 小時後亦無變化，藍紫色之脛體始終維持不變。上述現象表明脛體的對-氨基偶氮染料根本不可能重氮化的事實。

丙、脛體轉化爲偶氮體以及重氮化合物的獲得。

將(乙)內所製得之脛體染料靜置一晚，次日再視其有無變化。過濾此無變化之染料，並以加有少量鹽酸之水沖洗濾器。於所得的結晶物內加入 400 ml. 之水攪拌。然後用 NaOH 處理，使脛體結晶轉變爲黃棕色之偶氮體。於生成之略帶碱性之偶氮體加入 100 g. 之食鹽與 4 g. 之亞硝酸鈉，攪拌後倒入含有 15 ml HCl 及 25 g. 冰之冷混合液內。此時重氮化反應即刻發生，生成棕色之小塊重氮物結晶。將此生成物與 1-甲萘基—8-磺基— β -萘胺作用，即生成與前述相同之深藍色酸性染料。

本文內所述之其他的對-氨基偶氮染料之重氮化試驗法，與此相同。

2. 對-氨基偶氮染料重氮化速度的測定法。

甲、直接重氮化法。

取 0.1 克摩爾的對-氨基偶氮染料的鈉鹽溶於 800 ml. 水中，並加入 40 ml. 的 HCl 使溶液帶酸性。於此混合液內加入冰將液冷卻至一定的溫度，然後再加 8 g. 的亞硝酸鈉。在其發生重氮化反應的過程中，間隔一定的時間取樣分析重氮化物的生成量。

乙、間接重氮化法。

於 0.1 克摩爾的染料溶液中加入 200 g. 的食鹽令染料自溶液中分離出來。於懸浮物內加入 8 g. 的亞硝酸鈉及冰，然後迅速地加入 40 ml. 的鹽酸。重氮化反應發生後即間時取樣分析在一定時間內重氮化合物的生成量。

參考文獻

- (1) Zincke, Ber., 17, 3026 (1884).
 - (2) Г. Георгиевич и Е. Гранмужен, Химия красящих веществ, 1922; Nietzki, Ber., 19, 3017 (1886).
 - (3) H. E. Fierz-David, Farbstoffe, 1926.
 - (4) С. Филиппычев, Химия и технология цюкрасителей, 1938.
- [原文載於蘇聯科學院報告 Доклады Академии Наук СССР 1950, Том LXXIII, No. 4]