

## DSD 酸新工艺研究(I)<sup>\*\*\*</sup>

——4,4'-二氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸合成

杨春生 翟志才 王遵尧

(盐城工学院化学工程系,盐城 224003)

**摘 要** 采用50%发烟硫酸磺化对硝基甲苯,生成2-甲基-5-硝基苯磺酸,在无催化剂的条件下,用次氯酸钠溶液氧化缩合2-甲基-5-硝基苯磺酸,生成4,4'-二硝基二苯乙烯-2,2'-二磺酸,再用盐酸铁粉还原得4,4'-二氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸(简称DSD酸)。

**关键词** DSD酸 对硝基甲苯 次氯酸钠

**分类号** TQ612

4,4'-二氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸(简称DSD酸)是制备直接染料、活性染料和荧光增白剂的重要中间体,根据《染料索引》第三版所发表的结构,利用DSD酸制造的直接染料有70余种,活性染料有50余种,荧光增白剂有100余种,因此对DSD酸的需求正在不断增长。

DSD酸通常是由邻硝基甲苯经磺化、氧化缩合和还原三步合成。磺化是采用发烟硫酸与邻硝基甲苯反应生成2-甲基-5-硝基苯磺酸,氧化缩合有碱-水介质中空气或氧气氧化法、有机溶剂中空气或氧气氧化法,生成4,4'-二硝基二苯乙烯-2,2'-二磺酸,前者是以氢氧化钠为碱剂,硫酸亚铁或醋酸锰为催化剂,用空气或氧气氧化,再酸化、盐析,这是国内现行的工艺<sup>[1]</sup>,其收率约为70%~72%,后者是以二甲亚砜等强极性有机溶剂为反应介质,收率可达90%,但耗用大量溶剂难以回收<sup>[2]</sup>。还原时采用铁粉或锌粉在酸性介质中与4,4'-二硝基-2,2'-二磺酸基二苯乙烯作用生成DSD酸,或用间接电解还原法还原4,4'-二硝基-2,2'-二磺酸基二苯乙烯得DSD酸<sup>[3]</sup>。目前国外有文献介绍采用次氯酸钠氧化法代替空气或氧气氧化法可以有效地提高氧化缩合的收率。

我们对DSD酸的工艺进行了研究,并成功地合成出了DSD酸的另二种同分异构体2,2'-二氨基二苯乙烯-4,4'-二磺酸和2,4'-二氨基二苯乙烯-4,2'-二磺酸。本文是第一报,介绍了在无催化剂

的条件下,用次氯酸钠溶液氧化缩合2-甲基-5-硝基苯磺酸生成4,4'-二硝基二苯乙烯-2,2'-二磺酸,合成DSD酸的工艺。

### 1 实验部分

在250 mL三颈瓶中加入0.5 mol(68.5 g)对硝基甲苯,升温至105℃~110℃,滴加100 mL 50%发烟硫酸,同时保持反应体系的温度在105℃~110℃,反应1 h后,吸取少量反应物于50 mL水的烧杯中,如透明无对硝基甲苯气味,说明磺化完全,停止加热终止反应,如有絮状物则需延长反应时间或补加发烟硫酸。将反应物冷却至室温后加入10%NaOH水溶液中和至弱酸性,2-甲基-5-硝基苯磺酸析出,冷却至20℃~30℃抽滤得2-甲基-5-硝基苯磺酸。

在2000 mL三颈瓶中加入0.5 mol 2-甲基-5-硝基苯磺酸(128 g),加入500 mL H<sub>2</sub>O,用NaOH水溶液调pH为9~10,加热至65℃,滴加600 mL 8%次氯酸钠溶液,同时保持反应体系的温度在60℃~65℃,反应0.5 h后,冷却至0℃~5℃,抽滤得4,4'-二硝基二苯乙烯-2,2'-二磺酸。

在2500 mL三颈瓶中加入1000 mL H<sub>2</sub>O,300 g铁粉,搅拌升温至100℃,分多次加入130 mL 30% HCl,分批加入0.5 mol 4,4'-二硝基二苯乙烯-2,2'-二磺酸(217 g),经常在滤纸上作渗圈

\* 江苏省教委自然科学基金资助项目(JW970039)

\*\* 收稿日期:1999-05-18

试验,如出现红色则降低加料速度。加完料后保温 2 h,将物料倾出,用碱液中和至 pH 值为 9~10,静置后过滤,滤液加热至 70℃~80℃后酸析得 4,4'-二氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸,抽滤,烘干得成品。

## 2 结果和讨论

### 2.1 磺化反应的影响因素

#### 2.1.1 发烟硫酸中 SO<sub>3</sub> 含量的影响

对硝基甲苯的亲电取代反应活性较低,磺化反应要与发烟硫酸中 SO<sub>3</sub> 反应,反应结束后用氢氧化钠中和其中的硫酸。通常用的商品发烟硫酸含 SO<sub>3</sub> 20%和 50%两种,与同样物质质量的对硝基甲苯反应,两种发烟硫酸的用量之比为 2.5:1,因此,采用 20%有发烟硫酸,反应后有更多的硫酸要用碱中和,产生大量的硫酸钠,无论是经济上还是实际操作上都不合算。实验表明,磺化温度为 105℃~110℃,采用 20%发烟硫酸时的产率为 87%,采用 50%发烟硫酸的产率为 93%。

#### 2.1.2 磺化反应温度的影响

磺化反应温度对反应时间和产物性状的影响见表 1,从表中可见,反应温度控制在 105℃~

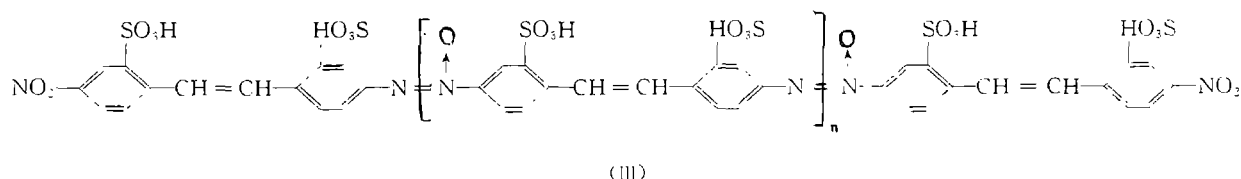
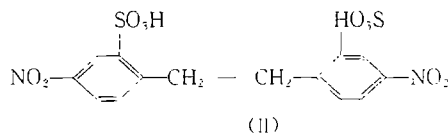
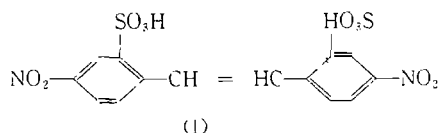
110℃为宜,磺化反应需 1~1.5 h,产物外观呈灰白色。

表 1 磺化反应温度对反应时间和产物性状的影响

| 20%发烟硫酸 |        |      | 50%发烟硫酸 |      |
|---------|--------|------|---------|------|
| 温度/℃    | 反应时间/h | 产物性状 | 反应时间/h  | 产物性状 |
| <90     | 不反应    | —    | 不反应     | —    |
| 90~95   | 4      | 白色   | 4       | 白色   |
| 95~100  | 3.5    | 白色   | 3.5     | 白色   |
| 100~105 | 1.5    | 灰白色  | 2.5     | 灰白色  |
| 105~110 | 1      | 灰白色  | 1       | 灰白色  |
| 110~115 | 0.3    | 灰色   | 0.3     | 灰色   |

#### 2.1.3 中和磺化产物时 pH 对产品质量和外观的影响

用氢氧化钠中和磺化产物时,应控制 pH 不大于 11,因为在碱性适宜的情况下,空气中的氧就可氧化 2-甲基-5-硝基苯磺酸成为 4,4'-二硝基二苯乙烯-2,2'-二磺酸(I),但在较高的碱性条件下,空气中的氧可氧化 2-甲基-5-硝基苯磺酸成为联苯(II)和氧化偶氮化合物(III),前者是影响主产物(I)质量的主要因素,后者的生成与“红锅”现象有关,影响产品的质量和产率。



### 2.2 氧化反应的影响因素

#### 2.2.1 碱性的大小对产率的影响

在用次氯酸钠为氧化剂的前题下,反应溶液碱性的大小对反应产率有很大影响:碱性太低,反应不能进行;碱性太高,生成联苯和氧化偶氮化合物的副反应严重,主反应的产率就低。从表 2 可见,适宜的碱度是含氢氧化钠 3%~4%。

#### 2.2.2 反应温度对产率的影响

在用次氯酸钠为氧化剂、溶液的碱度为含氢氧化钠 3.5%的前题下,反应的温度对反应产率也有很大影响:温度太低,反应不能进行;温度太高,生成氧化偶氮化合物的副反应严重,发生红锅现象,主反应的产率较低。表 3 是反应时间为 0.5

表 2 氧化反应的碱度对反应产率的影响

| NaOH/(%) | 产率(%) | 产物性状 |
|----------|-------|------|
| 1.0      | 不反应   | —    |
| 2.0      | 30    | 浅黄色  |
| 3.0      | 70    | 黄色   |
| 4.0      | 74    | 黄色   |
| 5.0      | 40    | 红色   |
| 6.0      | 红锅严重  | —    |

h 的反应产率,从表 3 可见,适宜的反应温度为 65℃。

### 2.3 还原反应的影响因素

#### 2.3.1 酸度

酸度对还原反应的快慢影响较大,酸度较低

表 3 氧化反应的温度对反应产率的影响

| 温度/℃ | 产率(%) | 产物性状 |
|------|-------|------|
| 50   | —     |      |
| 55   | 43    | 乳白   |
| 60   | 68    | 乳白   |
| 65   | 74    | 乳白   |
| 70   | 56    | 红色   |
| 75   | 红锅严重  |      |

时反应太慢,酸度太大时反应较快,但同时铁粉和盐酸用量较大,因此,应分多次加入盐酸,保证反应液中活性氢平稳地生成。

2.3.2 温度

为了保证反应的进行,应使反应溶液处于接

近沸腾的状态(100℃)。

2.4 产品质量检验

采用本工艺合成的 DSD 酸样品经测试,红外光谱图与标准图谱一致(图略),DSD 酸含量为 98.72%。

3 结论

通过实验表明,磺化反应使用 50%的发烟硫酸比 20%的发烟硫酸更好;碱性和反应温度对氧化反应的产率和外观影响很大,反应溶液适宜的碱度为含氢氧化钠 3%~4%,最佳反应温度为 65℃,采用次氯酸钠为氧化剂,无需催化剂;还原反应的温度为 100℃左右,盐酸应少量多次加入。

参 考 文 献

1 方如馨. 4,4'-二氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸合成方法的探讨. 染料工业,1990,27(3):23~28  
2 宋东明,李树德,杨传远. 4,4'-二硝基二苯乙烯-2,2'-二磺酸合成研究. 染料工业,1995,32(2):23~26  
3 姬卫,郑治甌,高清华. 间接电解还原制备 DSD 酸的研究. 染料工业,1995,32(1):27~29

Study on the Novel Technology of DSD Acid  
——Synthesis of 4,4'-diaminodiphenylethylene-2,2'-disulfonic acid

Yang Chunsheng    Zhai Zhicai    Wang Zunyao  
(Department of Chemical Engineering of Yancheng  
Institute of Technology, Yancheng 224003, PRC)

**Abstract** 2-methyl-5-nitrobenzenesulfonic acid is produced by sulfnating nitrobenzene with 50% fuming sulfuric acid. Then it is oxidized using the solvent of sodium hypochlorite without catalyst, and yields 4,4'-dinitrodiphenylethylene-2,2'-disulfonic acid which is reduced to 4,4'-diaminodiphenylethylene-2,2'-disulfonic acid (DSD acid) with hydrochloric acid and Fe powder.

**Keywords** DSD acid: (or: 4-nitro methyl benylene): Sodium hypochlorite