

方酸菁染料的合成

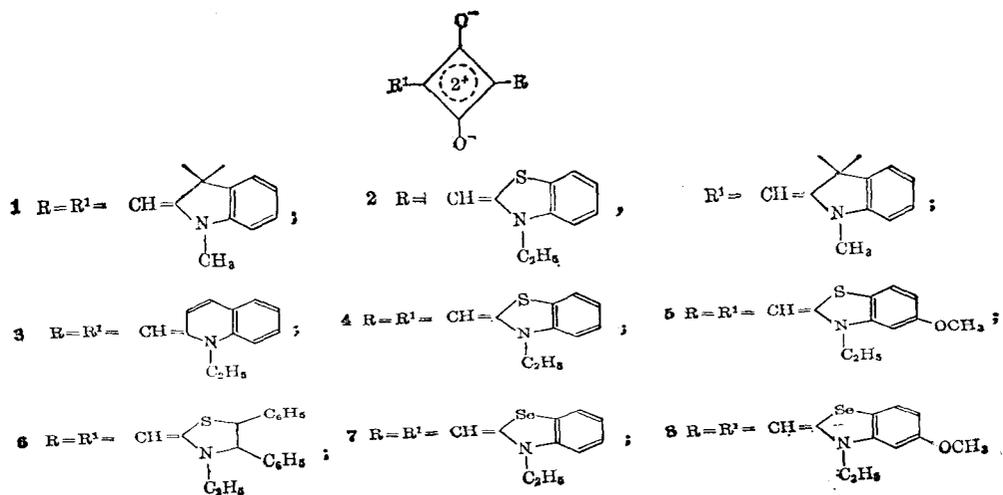
蒋松春 范如霖* 朱正华

(华东化工学院精细化工系, 上海)

方酸菁染料业经证明具有光谱增感作用^[1], 但迄今未见其作为照相材料应用的报道. 1973年法国 Siegfried 等^[2] 将其用于巨脉冲红宝石激光的无源切换; 最近 Morel 等^[3] 又研究了它们在太阳能电池中的应用. 作者合成了八个方酸菁染料, 并对它们的照相性能和光电转换特性作了初步研究; 发现其中的个别化合物不但具有良好的光谱增感作用, 而且与照相工业中常用的染料“1833”相比, 衰退也比较慢; 部分化合物还表现出相当高的光电转换效率.

作者^[4] 曾报道方酸的合成. 本文介绍另一种方法, 即以醋酸钠-醋酸环化 1, 1, 3-三氯-2, 4, 4-三吗啉基-1, 3-丁二烯, 然后用浓硫酸水解. 此法毋需分离中间产物, 可在同一反应器内一步完成. 其收率达 48%, 比文献^[5] 报道略高, 是一条适合于工业生产的路线.

作为一个强的二元酸和活泼的缩合剂, 方酸不仅能与胺类、酚类以及芳烃反应^[4], 也能与碱性杂环的碘季铵盐发生缩合^[1, 6]. Sprenger 等^[6] 曾将方酸与碱性杂环的碘季铵盐在正丁醇-苯-喹啉混合液中反应 20 小时, 以制备方酸菁染料. 作者则以吡啶为催化剂, 在正丁醇中反应 3~8 小时, 即可制得所期待的产物. 在所合成的八个产物中, **2** 和 **6** 为新化合物. 有关这八个染料的应用结果将另文发表.



1985年5月29日收到.

实 验

分解点系用差热分析法测得; UV 用紫外可见 730 分光光度计测定, 95% 乙醇为溶剂; IR 用岛津 IR-450 型红外光谱仪测定, KBr 压片; ^1H NMR 用 WP-100 核磁共振仪测定, 100 MHz, 由于样品的溶解度极小, 图谱是通过 100 次积累而得到的。

方酸的制备 在装有搅拌器、冷凝管和氯化钙干燥管的 2L 三口烧瓶中, 加入 150 g (0.575 mol) 全氯代-1,3-丁二烯、300 g (3.44 mol) 吗啉和 150 mL 甲苯, 于 100°C 搅拌反应 7h, 在此期间, 反应物由淡黄色的透明溶液逐渐变为黄棕色的混浊液, 最后变为橙色的半固体; 冷却, 析出大量 1,1,3-三氯-2,4,4-三吗啉基-1,3-丁二烯结晶。向反应瓶中加入 1200 mL 1 mol·L⁻¹ NaOAc-HOAc 缓冲液, 于 60°C 搅拌反应 16 h 以完成环合; 此后再加入 360 mL 浓硫酸, 搅拌回流 24 h, 冷却, 过滤。将得到的棕色粗产物以沸水溶解, 并加入活性炭脱色, 得 28.4 g 无色晶体。母液浓缩后又析出固体, 精制后得 3 g 纯品。总收率为 48%, m. p. 293°C (分解), C₄H₂O₄ (计算值: C, 42.12; H, 1.77; 实测值: C, 41.86; H, 1.98)。

方酸菁染料的制备 在 100 mL 三口烧瓶中加入 10 mmol 碱性杂环的碘季铵盐、570 mg (5 mmol) 方酸和 50 mL 正丁醇, 加热搅拌, 使反应物溶解。再加入 3 mL 吡啶, 回流 3~8h。在多数情况下产物随反应的进行而析出。冷却, 过滤, 依次用 10 mL 95% 乙醇和 10 mL 丙酮洗涤, 干燥, 得方酸菁染料。

对于虽经冷却也不能从反应液中析出的化合物 **6**, 可减压蒸去溶剂, 用氯仿将残余物转入硅胶层析柱, 用乙酸乙酯洗提, 分出纯的产品。

不对称的染料 **2** 是以两种不同的杂环季铵盐与等摩尔的方酸缩合而成的, 同时还形成化合物 **1** 和 **4**; 可通过硅胶柱层析分离, 用氯仿-丙酮混合液梯度淋洗。

化合物 **2** 的收率为 22%, m. p. 265°C (分解), C₂₀H₂₄N₂O₂S (计算值: C, 72.87; H, 5.64; N, 6.54。实测值: C, 73.08; H, 5.35; N, 6.49)。λ_{max}: 636 nm; δ_{max}: 1600~1550(s), 1520~1435(s), 1415(s), 1352(w), 1322(w), 1300(s), 1255(s), 1222(vs), 1210(vs), 1175(w), 1155(w), 1096(s), 1063(s), 1015(w), 985(m), 925(m), 860(w), 820(w), 785(w), 775(w), 765(w), 734(m), 710(w), 670(w), 654(w) cm⁻¹; δ_H(DMSO-d₆): 1.35(3H, t, CH₃), 1.67(6H, s, 2×CH₃), 3.51(3H, s, N-CH₃), 4.53(2H, q, CH₂), 5.55(1H, s, =CH), 6.05(1H, s, =CH), 7.0~8.13(8H, m, 2×C₆H₄) ppm。

化合物 **6** 的收率为 13%, m. p. 23.9°C (分解), C₄₀H₃₂N₂O₂S₂ (计算值: C, 75.44; H, 5.06; N, 4.40。实测值: C, 74.99; H, 4.65; N, 4.20)。λ_{max}: 638 nm; ν_{max}: 1758(m), 1605(w), 1475(w), 1460(m), 1440(m), 1420(s), 1400(vs), 1346(s), 1252(vs), 1176(w), 1145(m), 1080(w), 1015(w), 830(w), 750(w), 692(w) cm⁻¹; δ_H(CDCl₃): 1.30(6H, t, 2×CH₃), 4.27(4H, q, 2×CH₂), 7.00~7.76(22H, m, 2×OH=, 4×C₆H₅) ppm。

其它化合物的收率和熔点分别为: **1** 收率 79.2%, m. p. 315°C (分解) (文献值^[1,6]: 301.5°C, 316~317°C); **3** 收率 52.4%, m. p. 323°C (分解) (文献值^[1,6]: 320°C, 326~328°C); **4** 收率 53.4%, m. p. 319°C (分解) (文献值^[6]: 300°C); **5** 收率 63.3%, m. p. 292°C (分解) (文献值^[1]: 249~254°C); **7** 收率 60.2%, m. p. 300°C (分解) (文献值^[1,6]: 286°C, 307~309°C); **8** 收率 79.2%, m. p. 312°C (分解) (文献值^[1]: 307~310°C)。

参 考 文 献

- [1] Kampfer, H., *U. S.*, 3, 592, 657, 1971.
- [2] Siegfried, D.; Edgar, K., *Fr.*, 2, 140, 380, 1973.
- [3] Morel, D. L.; Stogryn, E. L.; Ghosh, A. K.; Feng, T.; Purwin, P. E.; Shaw, R. F.; Fishman, C.; Bird, G. R.; Piechowski, A. P., *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 923.
- [4] 范如霖, 蒋松春, 朱正华, 华东化工学院学报, 1985, 11, 437.
- [5] Gadek, T. R.; Sclove, D. B.; Vollmer, R. L., *U. S.*, 4, 104, 308, 1978.
- [6] Sprenger, H. E.; Ziegenbein, W., *Angew. Chem. Int. Ed., Engl.*, 1967, 6, 553.

Synthesis of Squarylium Cyanine Dyes

Jian Son-Chun Fan Ru-Lin* Zhu Zhen-Hua

(Department of Fine Chemical Technology, East China Institute of Chemical Technology, Shanghai)

Abstract

Squaric acid was prepared from hexachlorobutadiene. The yield was slightly improved as compared with that mentioned in the patent literature. By the condensation of squaric acid with different basic heterocyclic compounds, eight cyanine dyes were synthesized. Two of them were new compounds.