

doi:10.16055/j.issn.1672-058X.2015.0003.016

# 甲基橙合成方法的研究\*

黄 飞, 屈飞强, 任晓琼

(黄山学院 化学化工学院, 安徽 黄山 245041)

**摘 要:**以对氨基苯磺酸、亚硝酸钠和 N,N-二甲基苯胺为原料,通过重氮化反应和偶合反应合成了甲基橙,比较了传统法合成甲基橙、常温下合成甲基橙、常温下水相介质中合成甲基橙;考察了反应物用量、反应温度、反应时间、溶液 pH 值和辅助剂对合成甲基橙的影响,得到了优化合成条件;结果表明:常温下水相介质中合成甲基橙反应过程时间最少、反应温度容易控制、产率最高,产品纯度好;其中 N,N-二甲基苯胺用量为 1.3 mL,反应温度为 20 ℃,反应时间为 2 h,溶液 pH 值为 6,辅助剂为乙醇或乙醚,在此条件下,甲基橙的最高产率可达 87.09%;方法操作简单,试剂和能耗少,产率高,适用于工业化生产。

**关键词:**甲基橙;重氮化;偶合;合成

中图分类号 O625.64

文献标志码:A

文章编号:1672-058X(2015)03-0072-06

甲基橙俗称金莲橙-D,化学名称为对二甲氨基偶氮苯磺酸钠。甲基橙是一种常用酸碱指示剂,广泛应用于生产和科学实验中,还可以作为生物染料<sup>[1-6]</sup>。重氮化反应和偶合反应是制备甲基橙所涉及的两个重要化学反应,也是合成偶氮染料的两个基本反应。甲基橙传统的合成方法是“逆加法”,即以对氨基苯磺酸为原料,在低温重氮化,其重氮盐在弱酸性介质中再与 N,N-二甲基苯胺偶联反应而制得<sup>[3,5]</sup>。现行高等院校有机化学实验教材中,甲基橙由对氨基苯磺酸、亚硝酸钠和盐酸在低温条件下重氮化反应生成重氮盐,再与 N,N-二甲基苯胺偶合而成。方法温度较难控制、产率低、反应时间长<sup>[2-4]</sup>。目前,关于甲基橙实验改进的报道很多,常温下一步合成甲基橙<sup>[1,2,4,7]</sup>实验操作简单、试剂损耗小、反应条件容易控制、实验时间短;常温下水相介质中合成甲基橙<sup>[8]</sup>在水相介质中发生重氮化偶联反应时,无需加入酸或碱,产品产率较高。鉴于传统方法合成甲基橙缺点,根据目前合成甲基橙实验改进方法的优点,在此基础上,把传统方法和改进方法合成甲基橙进行比较,探究反应物用量、反应温度、反应时间、反应溶液 pH 值以及辅助剂对合成甲基橙产率的影响,经过优化得到了合成甲基橙的最佳条件。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

NICOLEF-380 傅里叶变换红外光谱仪(北京北分瑞利仪器(集团)公司);DF-101D 集热式恒温加热磁力搅拌器(河南巩义市予华仪器有限责任公司);SHZ-D(Ⅲ)循环水式真空泵(河南巩义市予华仪器有限责任公司);DHG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海三发科学仪器有限公司);BS110S 电子分析天平(北京赛多利斯天平有限公司);对氨基苯磺酸, N,N-二甲基苯胺,亚硝酸钠,无水乙醇,乙醚,浓盐酸,氢氧化钠,冰醋酸等均为分析纯,购自中国国药集团化学试剂有限公司。

收稿日期:2014-07-18;修回日期:2014-09-18.

\* 基金项目:国家级大学生创新创业训练计划项目(201410375003).

作者简介:黄飞(1983-),男,安徽砀山人,助教,硕士研究生,从事有机合成化学研究.

## 1.2 实验原理

对氨基苯磺酸和亚硝酸钠在酸性溶液中发生重氮化反应生成重氮盐,再与 N,N-二甲基苯胺发生偶合反应生成甲基橙,其合成甲基橙的原理如图 1 所示。

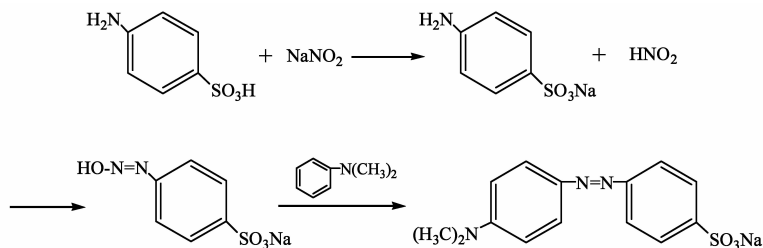


图 1 甲基橙合成原理

## 1.3 实验步骤

### 1.3.1 传统法合成甲基橙

在烧杯中将 10 mL 5% 氢氧化钠溶液和 2.1 g 对氨基苯磺酸温热混溶,把 0.8 g 亚硝酸钠加入到该烧杯中。在低温条件下(0~5 ℃)不断搅拌,将 3 mL 浓盐酸加入到上述混合溶液中发生重氮化反应,生成重氮盐。在搅拌下,把 1.3 mL N,N-二甲基苯胺和 1 mL 冰醋酸加入到重氮盐溶液中发生偶合反应,再缓慢加入 3 mL 5% 氢氧化钠溶液,至反应物变为橙色甲基橙。抽滤收集晶体,依次用少量水、乙醇、乙醚洗涤<sup>[9-11]</sup>,烘干,计算产率。

### 1.3.2 常温下合成甲基橙

在烧杯中加入 2.1 g 对氨基苯磺酸、0.8 g 亚硝酸钠和 30 mL 水,常温条件下,磁力搅拌至完全溶解。把 1.3 mL N,N-二甲基苯胺缓慢滴加到烧杯中,搅拌 20 min,再加 3 mL 5% 氢氧化钠溶液,继续搅拌 5 min。将混合物加热溶解,静置冷却,生成片状晶体后,抽滤得粗产物,粗产物用水重结晶后抽滤,并用 10 mL 乙醇洗涤产物,得橙红色片状晶体,烘干,计算产率。

### 1.3.3 常温下水相介质中合成甲基橙

在水相介质中,无需加入酸或碱,其他条件和“1.3.2 常温下合成甲基橙”反应条件一样,通过重氮化反应和偶合反应合成甲基橙。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应物用量对甲基橙产率的影响

准确称取 2.1 g 对氨基苯磺酸,0.8 g 亚硝酸钠,量取不同体积的 N,N-二甲基苯胺溶液,其他条件均相同,考察 N,N-二甲基苯胺的用量对甲基橙产率的影响。实验结果见表 1。

表 1 反应物用量对甲基橙产率的影响

实验方法	N,N-二甲基苯胺/mL	产品质量/g	产率/%
传统法合成甲基橙	1.3	2.41	72.37
	1.2	2.47	74.32
常温下一步合成甲基橙	1.3	2.71	81.38
	1.4	2.75	82.58
	1.2	2.52	75.56
常温下水相介质中合成甲基橙	1.3	2.90	87.09
	1.4	2.85	85.59

由表 1 可知,在相同的条件下,常温下水相介质中合成甲基橙的产率较高,当 N,N-二甲基苯胺的最佳用量为 1.3 mL 时,甲基橙的产率最高可达 87.09%。在其他方法的实验中,N,N-二甲基苯胺的最佳用量也为 1.3 mL,但甲基橙的产率较低。常温下水相介质中合成甲基橙分利用对氨基苯磺酸本身的酸性来完成重氮化,在水相介质中发生重氮化偶联反应时,不需要外加酸来形成含阴离子的重氮盐,而是利用其自身的磺酸基形成重氮盐,方法简化了实验步骤,降低了能耗,缩短了合成时间。

## 2.2 反应温度对甲基橙产率的影响

准确称取 2.1 g 对氨基苯磺酸,0.8 g 亚硝酸钠,量取 1.3 mL N,N-二甲基苯胺溶液,分别在 0~5 °C 和 5~10 °C 下反应,其他条件均相同,考察反应温度对甲基橙产率的影响。实验结果见表 2。

表 2 反应温度对甲基橙产率的影响

实验方法	反应温度/°C	产品质量/g	产率/%
传统法合成甲基橙	0~5	2.41	72.37
	20	1.34	40.32
常温下一步合成甲基橙	0~5	2.65	79.58
	20	2.71	81.38
常温下水相介质中合成甲基橙	0~5	2.81	84.38
	20	2.90	87.09

由表 2 可知,反应温度对于常温下一步合成甲基橙和常温下水相介质中合成甲基橙影响较小,但对于传统法合成甲基橙有较大的影响,当温度高于 5 °C 时,反应生成的重氮盐容易水解,不利于偶合反应进行,使甲基橙产率降低。

## 2.3 反应时间对甲基橙产率的影响

准确称取对 2.1 g 氨基苯磺酸,0.8 g 亚硝酸钠,量取 1.3 mL N,N-二甲基苯胺溶液,传统法合成甲基橙在 0~5 °C 反应,常温下一步合成甲基橙和常温下水相介质中合成甲基橙在 20 °C 反应,其他条件均相同,考察反应时间对甲基橙产率的影响。实验结果见表 3。

表 3 反应时间对产品产率的影响

实验方法	反应时间/h	产品质量/g	产率/%
传统法合成甲基橙	3	1.69	50.63
	4	2.41	72.37
	5	2.39	71.95
常温下一步合成甲基橙	2	1.84	55.23
	3	2.74	82.22
	4	2.71	81.38
常温下水相介质中合成甲基橙	1	1.88	56.36
	2	2.90	87.09
	3	2.85	85.58

由表 3 可知,反应时间合成甲基橙有较大影响,常温下水相介质中合成甲基橙反应时间为 2 h 时,甲基橙的产率最高为 87.09%,常温下一步合成甲基橙反应时间为 3 h 时,甲基橙的产率最高为 82.22%,传统法合成甲基橙常温下合成甲基橙反应时间为 4 h 时,甲基橙的产率最高为 72.37%。当反应时间较短时,重氮化反应和偶合反应不充分,甲基橙产率降低;增加反应时间,在重氮化反应和偶合反应中有副反应发生,致使甲基橙产率降低。

## 2.4 溶液 pH 值对甲基橙产率的影响

准确称取 2.1 g 对氨基苯磺酸,0.8 g 亚硝酸钠,量取 1.3 mL N,N-二甲基苯胺溶液,传统法合成甲基橙

在 0~5 °C 反应 4 h, 常温下合成甲基橙和常温下水相介质中合成甲基橙在 20 °C 分别反应 3 h 和 2 h, 其他条件均相同, 考察溶液 pH 值对甲基橙产率的影响。实验结果见表 4。

表 4 溶液的 pH 值对甲基橙的产率的影响

实验方法	溶液的 pH 值	产品/g	产率/%
传统法合成甲基橙	4	2.28	62.50
	6	2.41	72.37
	8	1.95	58.62
常温下一步合成甲基橙	4	2.17	65.29
	6	2.71	81.38
	8	1.84	55.26
常温下水相介质中合成甲基橙	4	2.34	70.16
	6	2.90	87.09
	8	2.09	62.85

由表 4 可知, 溶液 pH 值对甲基橙产率影响很大, 当溶液 pH 值为 4 时, 游离的芳胺容易转变为铵盐, 降低了反应物的浓度, 使甲基橙产率降低<sup>[9]</sup>。当溶液 pH 值为 6 时, 重氮盐易变成重氮酸盐, 甲基橙的产率最高, 甲基橙质量明显提高, 颜色纯正, 且无明显杂色, 颗粒性较好。

## 2.5 辅助剂对甲基橙产率和纯度的影响

准确称取 2.1 g 对氨基苯磺酸, 0.8 g 亚硝酸钠, 量取 1.3 mL N,N-二甲基苯胺溶液, 传统法合成甲基橙在 0~5 °C 反应 4 h, 常温下一步合成甲基橙和常温下水相介质中合成甲基橙在 20 °C 分别反应 3 h 和 2 h, 反应溶液 pH 值为 6, 考察辅助剂乙醇或乙醚对甲基橙产率和纯度的影响。实验结果见表 5。

表 5 辅助剂对甲基橙产率和纯度的影响

实验方法	辅助剂	产品质量/g	产率/%	产品颜色
传统法合成甲基橙	添加	2.41	72.37	艳橙红色
	不添加	2.48	74.56	土黄色
常温下一步合成甲基橙	添加	2.71	81.38	艳橙红色
	不添加	2.74	82.31	土黄色
常温下水相介质中合成甲基橙	添加	2.90	87.09	艳橙红色
	不添加	2.90	87.09	土黄色

由表 5 可知, 辅助剂乙醇或乙醚对甲基橙产率影响较小, 少量的乙醇和乙醚用来洗涤甲基橙产品, 对甲基橙产率影响不大, 但对甲基橙纯度影响较大。在实验中不添加辅助剂时所得到的甲基橙颗粒大小不均匀, 颜色为土黄色; 加入辅助剂后得到甲基橙产品较为纯净, 其颜色为艳橙红色小片状晶体。

## 2.6 传统法与改进方法合成甲基橙比较

将传统方法与改进方法合成甲基橙进行比较, 实验结果见表 6。

表 6 传统法与改进方法合成甲基橙比较

实验方法	反应温度 /°C	反应时间 /h	对氨基苯磺酸 /g	N,N-二甲基苯胺/mL	亚硝酸钠/g	5%氢氧化钠/mL	浓盐酸 /mL	冰醋酸 /mL	产率/%
传统法合成甲基橙	0~5	4	2.1	1.3	0.8	13	3	1	72.37
常温下一步合成甲基橙	20	3	2.1	1.3	0.8	3	0	0	81.38
常温下水相介质中合成甲基橙	20	2	2.1	1.3	0.8	3	0	0	87.09

由表 6 可知,常温下一步合成甲基橙、常温下水相介质中合成甲基橙实验过程耗时较少,不需要加入浓盐酸和冰醋酸,且甲基橙产率较高,最高可达 87.09%。而传统法合成甲基橙实验过程耗时较长,且需要加入浓盐酸和冰醋酸,但甲基橙产率相对较低。

## 2.7 甲基橙的红外光谱分析

将上述 3 种方法合成的甲基橙进行 KBr 压片测试其红外光谱,其红外光谱图如图 2、3、4 所示。

由图 2、3、4 可知,3 436  $\text{cm}^{-1}$  处为 Ar-H 的伸缩振动峰;1 613  $\text{cm}^{-1}$  处为苯环的骨架特征峰;1 520 ~ 1 630  $\text{cm}^{-1}$  处为 N=N 的特征峰;1 120  $\text{cm}^{-1}$  处为 C-N 的伸缩振动特征峰;1 385  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_3$  弯曲振动吸收峰;987  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{SO}_3$  振动特征峰;830 ~ 810  $\text{cm}^{-1}$  有吸收峰,说明有对二取代的苯基存在。由上可判断分子中含有  $^-\text{O}_3\text{S}-\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  结构,这 3 种方法合成甲基橙的红外光谱图与标准谱图基本一致<sup>[1]</sup>。

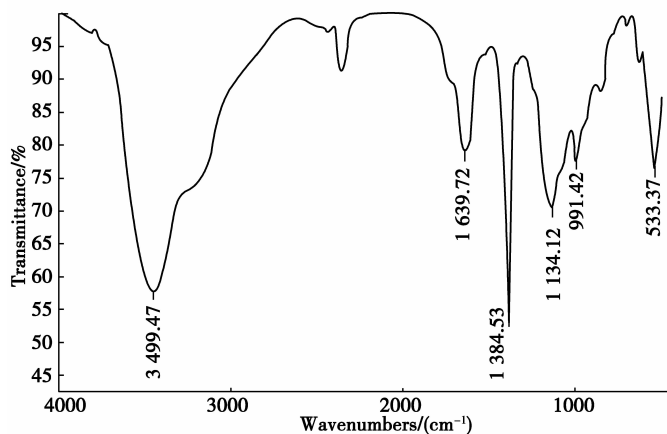


图 2 传统法合成甲基橙的红外光谱

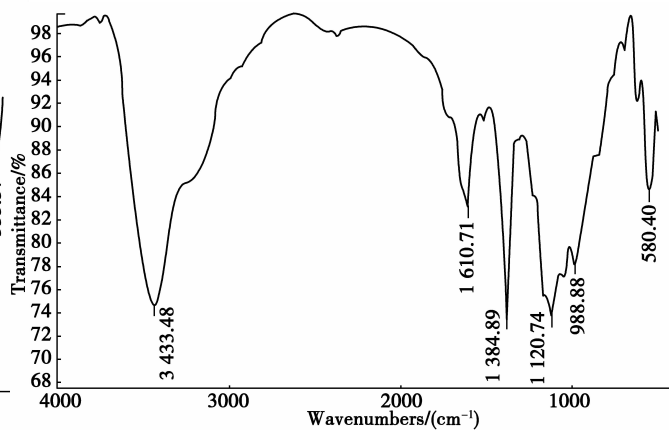


图 3 常温下合成甲基橙的红外光谱

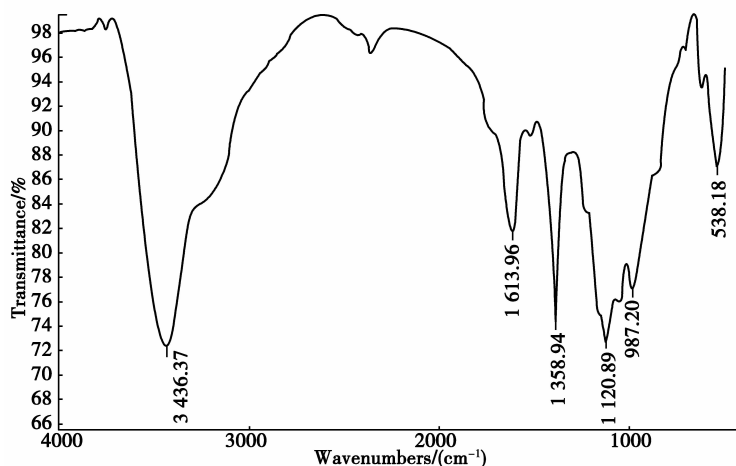


图 4 常温下水相介质中合成甲基橙的红外光谱

## 3 结 论

以对氨基苯磺酸、亚硝酸钠和 N,N-二甲基苯胺为原料,通过重氮化反应和偶合反应合成了甲基橙,比较了传统法合成甲基橙、常温下合成甲基橙、常温下水相介质中合成甲基橙。考察了反应物用量、反应温度、反应时间、溶液 pH 值和辅助剂对合成甲基橙的影响,得到了优化合成条件。结果表明:常温下水相介质中合成甲基橙反应过程耗时最少、反应温度容易控制、产率最高,产品纯度好;其中 N,N-二甲基苯胺用量为

1.3 mL,反应温度为 20 °C,反应时间为 2 h,溶液 pH 值为 6,辅助剂为乙醇或乙醚,在此条件下,甲基橙的最高产率可达 87.09%;方法操作简单,试剂和能耗少,产率高,适用于工业化生产。

#### 参考文献:

- [1] 何锡凤,安红,谷振华.常温合成甲基橙方法的研究[J].齐齐哈尔大学学报,2005,21(2):16-18
- [2] 张建丽,闻质红.常温合成甲基橙的新探索[J].中原工学院,2010,21(2):76-78
- [3] 张建丽,魏媛,曹毅.甲基橙合成实验的改进[J].化学与黏合,2009,31(1):75-77
- [4] 张健,谭丹.一步法合成甲基橙实验条件的优化[J].中南民族大学学报:自然科学版,2007,26(4):25-26
- [5] 杨丽君,高小茵,仲一卉.甲基橙制备方法的改良[J].云南师范大学学报,2003,23(3):57-59
- [6] 陈勇,周国平,杨建男.甲基橙合成实验的改进[J].实验室研究与探索,2002,21(3):89,96
- [7] 王如阳,王泓,王琳,等.一步法合成甲基橙的实验改进[J].云南民族大学学报:自然科学版,2004,13(4):325-327
- [8] 任树梅,李考真.甲基橙合成的一种改进方法[J].聊城师院学报:自然科学版,2000,13(1):63-65
- [9] 兰州大学,复旦大学化学系有机化学教研室.有机化学实验[M].第2版.北京:高等教育出版社,2006
- [10] 曾昭琼.有机化学实验[M].北京:高等教育出版社,2000
- [11] 何文香,宁海峰,郑旭煦,等.合成查尔酮化合物新方法的研究进展[J].重庆工商大学学报,2009,26(3):305-310

## Studies on Synthesis Method of Methyl Orange

**HUANG Fei, QU Fei-qiang, REN Xiao-qiong**

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Huang Shan University, Huangshan, 245041, China)

**Abstract:** As raw material, p-aminobenzene sulfonic acid, sodium nitrite and N,N-dimethylaniline is used to synthesize methyl orange by diazotization and coupling reaction. The traditional method for the synthesis of methyl orange, synthesis of methyl orange at room temperature and at room temperature in water phase medium are compared. The dosage of the reactant, reaction temperature, reaction time, pH value of the solution and the adjuvant effect are studied and the optimized condition for the syntheses is found out. The experimental results show that the reaction time of synthesis of methyl orange at room temperature in water phase medium is shortest, reaction temperature is easily controlled, the yield is highest, and the product purity is highest. The dosage of N,N-dimethylaniline is 1.3mL, the reaction temperature is 20°C, the reaction time is 2h, pH value of the solution is 6, the adjuvant is ethanol or ether, under which the methyl orange yield is up to 87.09%. The method can be applied in industrial production for easy operation with less reagent and energy consumption.

**Key words:** methyl orange; diazotization; coupling; synthesis