



(21) 申请号 202111270624.1

(22) 申请日 2021.10.29

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113979878 A

(43) 申请公布日 2022.01.28

(73) 专利权人 浙江工业大学

地址 310014 浙江省杭州市拱墅区潮王路
18号

(72) 发明人 丁成荣 廖冰冰 张国富 吕井辉

(74) 专利代理机构 杭州天正专利事务所有限公
司 33201

专利代理师 黄美娟 李世玉

(51) Int. Cl.

C07C 221/00 (2006.01)

C07C 223/06 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101817756 A, 2010.09.01

CN 105152946 A, 2015.12.16

CN 108892620 A, 2018.11.27

CN 108929239 A, 2018.12.04

CN 1201777 A, 1998.12.16

审查员 刘芳

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种2-氨基苯甲醛的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种2-氨基苯甲醛的制备方法,所述方法包括:以邻硝基甲苯为起始原料,以醇为溶剂,加入多硫化钠,在65-85℃搅拌反应1-5h,反应结束后,将反应液后处理,得到2-氨基苯甲醛;本发明以邻硝基甲苯为起始原料,在不使用催化剂条件下,实现了一步合成2-氨基苯甲醛,收率高达96.86%。本发明实现一步合成2-氨基苯甲醛,有效减少了合成步骤,减少了反应中试剂的用量,更加的高效、环保、绿色。本发明采用的后处理方式为水蒸气蒸馏,减少了有机溶剂的使用,简化了后处理方式。

1. 一种2-氨基苯甲醛的制备方法,其特征在于,所述方法为下列之一:

(1) 在带有磁力搅拌、温度计的100 mL三口烧瓶中,加入0.1mol多硫化钠 Na_2S_x , $x=3.5$ 和50 mL异丙醇,将0.1mol邻硝基甲苯快速滴加至烧瓶中,搅拌升温至70 °C,保温反应2 h,反应结束后,立即对反应液进行水蒸气蒸馏,收集全部馏出液,在0-5°C下搅拌,直至晶体完全析出,过滤,滤饼用适量的水洗涤三次,然后置空气中干燥,得到2-氨基苯甲醛;

(2) 在带有磁力搅拌、温度计的100 mL三口烧瓶中,加入0.1mol多硫化钠 Na_2S_x , $x=3.5$ 和50 mL异丙醇,将0.1mol邻硝基甲苯快速滴加至烧瓶中,搅拌升温至80 °C,保温反应2 h,反应结束后,采用方法(1)后处理方式,得到2-氨基苯甲醛;

(3) 在带有磁力搅拌、温度计的100 mL三口烧瓶中,加入0.1mol多硫化钠 Na_2S_x , $x=3.5$ 和50 mL异丙醇,将0.1mol邻硝基甲苯快速滴加至烧瓶中,搅拌升温至75°C,保温反应1 h,反应结束后,采用方法(1)后处理方式,得到2-氨基苯甲醛;

(4) 在带有磁力搅拌、温度计的100 mL三口烧瓶中,加入0.1mol多硫化钠 Na_2S_x , $x=3.5$ 和50 mL异丙醇,将0.1mol邻硝基甲苯快速滴加至烧瓶中,搅拌升温至75°C,保温反应3 h,反应结束后,采用方法(1)后处理方式,得到2-氨基苯甲醛;

(5) 在带有磁力搅拌、温度计的100 mL三口烧瓶中,加入0.1mol多硫化钠 Na_2S_x , $x=3.5$ 和50 mL异丙醇,将0.1mol邻硝基甲苯快速滴加至烧瓶中,搅拌升温至75°C,保温反应2 h,反应结束后,采用方法(1)后处理方式,得到2-氨基苯甲醛;

(6) 在带有磁力搅拌、温度计的100 mL三口烧瓶中,加入0.1mol多硫化钠 Na_2S_x , $x=2$ 和50 mL异丙醇,将0.1mol邻硝基甲苯快速滴加至烧瓶中,搅拌升温至75°C,保温反应2 h,反应结束后,采用方法(1)后处理方式,得到2-氨基苯甲醛;

(7) 在带有磁力搅拌、温度计的100 mL三口烧瓶中,加入0.1mol多硫化钠 Na_2S_x , $x=3.5$ 和50 mL乙醇,将0.1mol邻硝基甲苯快速滴加至烧瓶中,搅拌升温至75°C,保温反应2 h,反应结束后,采用方法(1)后处理方式,得到2-氨基苯甲醛;

(8) 在带有磁力搅拌、温度计的100 mL三口烧瓶中,加入0.1mol多硫化钠 Na_2S_x , $x=3$ 和50 mL异丙醇,将0.1mol邻硝基甲苯快速滴加至烧瓶中,搅拌升温至75°C,保温反应2 h,反应结束后,采用方法(1)后处理方式,得到2-氨基苯甲醛;

(9) 在带有磁力搅拌、温度计的100 mL三口烧瓶中,加入0.1mol多硫化钠 Na_2S_x , $x=4$ 和50 mL异丙醇,将0.1mol邻硝基甲苯快速滴加至烧瓶中,搅拌升温至75°C,保温反应2 h,反应结束后,采用方法(1)后处理方式,得到2-氨基苯甲醛。

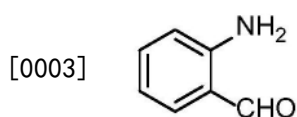
一种2-氨基苯甲醛的制备方法

(一) 技术领域

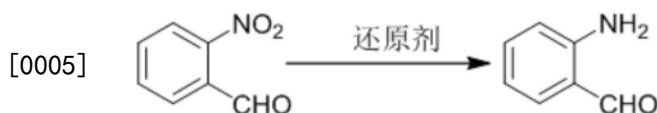
[0001] 本发明涉及一种苯甲醛类化合物的制备方法,特别涉及以2-硝基甲苯一步反应生成2-氨基苯甲醛的新方法。

(二) 背景技术

[0002] 2-氨基苯甲醛是一种重要的有机合成中间体,染料原料和医药原料。在染料方面,它可以进一步合成2-甲基-3-羟基喹啉,而它是合成喹吖酮类分散染料的关键中间体。在医药方面,它是合成喹啉类消炎、抗病毒药物的重要原料。其分子式为 C_7H_7ON ,相对分子质量为121.14。2-氨基苯甲醛的分子结构式为:



[0004] 现有的制备2-氨基苯甲醛的方法有:(1)铁粉还原法;(2) $Na_2S_2O_4$ 还原法;(3) $FeSO_4 \cdot 7H_2O + NH_3 \cdot H_2O$ 还原法等多种方法。他们基本都是以邻硝基苯甲醛为起始原料,加入还原剂,将硝基还原为氨基得到邻氨基苯甲醛,其反应方程式如下所示:



[0006] 不过该类方法仍然存在还原剂的使用效率较低,转化率不高,污染较大等缺陷。而在实际的生产过程中,合成邻氨基苯甲醛都是通过多步反应才能实现的。目前对一步反应生成2-氨基苯甲醛的研究较少。

(三) 发明内容

[0007] 本发明针对现有技术中存在的缺陷,提供一种2-氨基苯甲醛的制备方法,该方法是一种高效、环保的一步合成2-氨基苯甲醛的新方法,本发明在现制的多硫化钠存在条件下,以醇为溶剂,实现了以邻硝基甲苯为起始原料,一步反应合成2-氨基苯甲醛。

[0008] 本发明采用的技术方案是:

[0009] 本发明提供一种2-氨基苯甲醛的制备方法,所述方法包括:以邻硝基甲苯为起始原料,以醇为溶剂,加入多硫化钠,在 $65 \sim 85^\circ C$ (优选 $70 \sim 80^\circ C$) 搅拌反应 $1 \sim 5h$,反应结束后,将反应液后处理,得到2-氨基苯甲醛;所述多硫化钠结构式为 Na_2S_x , $x=2 \sim 4$ 。

[0010] 进一步,所述多硫化钠是现制现用的,所述邻硝基甲苯与多硫化钠的物质的量之比为 $1:1 \sim 2$ (优选为 $1:1$)。所述溶剂为乙醇或异丙醇 (优选为异丙醇),所述溶剂体积用量以邻硝基甲苯物质的量计为 $200 \sim 800 mL/mol$,优选 $500 mL/mol$ 。

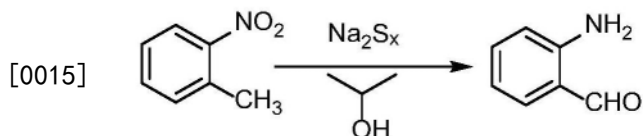
[0011] 进一步,所述的反应温度优选为 $75^\circ C$,反应时间为 $2h$ 。

[0012] 进一步,优选所述多硫化钠中 $x=3.5$ 。

[0013] 进一步,所述的反应液后处理方法为:反应结束后,立即对反应液进行水蒸气蒸馏,收集全部馏出液,在较低温度($0 \sim 5^\circ C$) 下进行搅拌,直至晶体完全析出;过滤,滤饼用适

量水洗涤1-3次,得到淡黄色片状晶体,然后置空气中干燥,得到所述高纯度的产物2-氨基苯甲醛。

[0014] 本发明反应方程式如下:



[0016] 与现有方法相比,本发明的有益效果主要体现在:

[0017] 1、本发明实现了从邻硝基甲苯一步反应生产2-氨基苯甲醛的目的,减少了反应步骤,减少了原料使用,消耗低,可以显著减少三废的产生。

[0018] 2、本发明不使用催化剂,依旧保持较高收率和纯度,收率高达96.86%,纯度高达99.7%。

[0019] 3、与现有后处理方法(萃取)相比较,本发明的后处理方式采用了水蒸气蒸馏,减少了有机溶剂的使用,简化了后处理方式。

(四)附图说明

[0020] 图1为2-氨基苯甲醛的¹H NMR谱图。

[0021] 图2为2-氨基苯甲醛的¹³C NMR谱图。

(五)具体实施方式

[0022] 下面结合具体实施例对本发明进行进一步描述,但本发明的保护范围并不仅限于此。

[0023] 本发明实施例所用多硫化钠均参照文献(黎景平,蔡新安,章慧芳,等.焦化黑硫磺制备多硫化钠[J].化学工程师,2012(7):56-57.)最优条件制备,所述多硫化钠均是现制现用的,是指制备完立刻投入下一步反应。

[0024] 实施例1:2-氨基苯甲醛的合成

[0025] 在带有磁力搅拌、温度计的100mL三口烧瓶中,加入15.8g (0.1mol) 多硫化钠Na₂S_x (x=3.5) 和50mL异丙醇,将13.7g (0.1mol) 邻硝基甲苯快速滴加至烧瓶中,搅拌升温至70℃,保温反应2h,反应结束后,立即对反应液进行水蒸气蒸馏,收集全部馏出液,在0-5℃下搅拌,直至晶体完全析出。过滤,滤饼用适量的水洗涤三次,然后置空气中干燥,得到目标产物2-氨基苯甲醛11.64g, HPLC检测纯度99.34%,质量收率为96.10%。¹H NMR谱图见图1所示,¹³C NMR谱图见图2所示。

[0026] 核磁共振氢谱:(500MHz, DMSO-d₆) δ9.87 (s, 1H), 7.56-7.46 (m, 1H), 7.30 (m, 1H), 7.20 (s, 2H), 6.84 (d, J=8.4Hz, 1H), 6.62 (d, J=0.8Hz, 1H)。

[0027] 核磁共振碳谱:(126MHz, DMSO-d₆) δ194.33, 151.19, 136.02, 135.45, 118.34, 116.36, 115.47。

[0028] 实施例2:2-氨基苯甲醛的合成

[0029] 在带有磁力搅拌、温度计的100mL三口烧瓶中,加入15.8g (0.1mol) 多硫化钠Na₂S_x (x=3.5) 和50mL异丙醇,将13.7g (0.1mol) 邻硝基甲苯快速滴加至烧瓶中,搅拌升温至80℃,保温反应2h,反应结束后,采用实施例1后处理方式,得到目标产物2-氨基苯甲醛

11.68g,纯度99.34%,质量收率为96.45%。

[0030] 实施例3:2-氨基苯甲醛的合成

[0031] 在带有磁力搅拌、温度计的100mL三口烧瓶中,加入15.8g (0.1mol) 多硫化钠 Na_2S_x ($x=3.5$) 和50mL异丙醇,将13.7g (0.1mol) 邻硝基甲苯快速滴加至烧瓶中,搅拌升温至75℃,保温反应1h,反应结束后,采用实施例1后处理方式,得到目标产物2-氨基苯甲醛11.65g,纯度99.21%,质量收率为96.32%。

[0032] 实施例4:2-氨基苯甲醛的合成

[0033] 在带有磁力搅拌、温度计的100mL三口烧瓶中,加入15.8g (0.1mol) 多硫化钠 Na_2S_x ($x=3.5$) 和50mL异丙醇,将13.7g (0.1mol) 邻硝基甲苯快速滴加至烧瓶中,搅拌升温至75℃,保温反应3h,反应结束后,采用实施例1后处理方式,得到目标产物2-氨基苯甲醛11.61g,纯度99.18%,质量收率为95.98%。

[0034] 实施例5:2-氨基苯甲醛的合成

[0035] 在带有磁力搅拌、温度计的100mL三口烧瓶中,加入15.8g (0.1mol) 多硫化钠 Na_2S_x ($x=3.5$) 和50mL异丙醇,将13.7g (0.1mol) 邻硝基甲苯快速滴加至烧瓶中,搅拌升温至75℃,保温反应2h,反应结束后,采用实施例1后处理方式,得到目标产物2-氨基苯甲醛11.86g,纯度99.72%,质量收率为97.90%。达到最佳收率。

[0036] 实施例6:2-氨基苯甲醛的合成

[0037] 在带有磁力搅拌、温度计的100mL三口烧瓶中,加入11.00g (0.1mol) 多硫化钠 Na_2S_x ($x=2$) 和50mL异丙醇,将13.7g (0.1mol) 邻硝基甲苯快速滴加至烧瓶中,搅拌升温至75℃,保温反应2h,反应结束后,采用实施例1后处理方式,得到目标产物2-氨基苯甲醛11.66g,纯度99.12%,质量收率为96.25%。

[0038] 实施例7:2-氨基苯甲醛的合成

[0039] 在带有磁力搅拌、温度计的100mL三口烧瓶中,加入15.8g (0.1mol) 多硫化钠 Na_2S_x ($x=3.5$) 和50mL乙醇,将13.7g (0.1mol) 邻硝基甲苯快速滴加至烧瓶中,搅拌升温至75℃,保温反应2h,反应结束后,采用实施例1后处理方式,得到目标产物2-氨基苯甲醛11.70g,纯度98.45%,质量收率为96.58%。

[0040] 实施例8:2-氨基苯甲醛的合成

[0041] 在带有磁力搅拌、温度计的100mL三口烧瓶中,加入14.2g (0.1mol) 多硫化钠 Na_2S_x ($x=3$) 和50mL异丙醇,将13.7g (0.1mol) 邻硝基甲苯快速滴加至烧瓶中,搅拌升温至75℃,保温反应2h,反应结束后,采用实施例1后处理方式,得到目标产物2-氨基苯甲醛11.65g,纯度99.65%,质量收率为96.17%。

[0042] 实施例9:2-氨基苯甲醛的合成

[0043] 在带有磁力搅拌、温度计的100mL三口烧瓶中,加入17.4g (0.1mol) 多硫化钠 Na_2S_x ($x=4$) 和50mL异丙醇,将13.7g (0.1mol) 邻硝基甲苯快速滴加至烧瓶中,搅拌升温至75℃,保温反应2h,反应结束后,采用实施例1后处理方式,得到目标产物2-氨基苯甲醛11.68g,纯度99.70%,质量收率为96.42%。

[0044] 实施例10:2-氨基苯甲醛的合成

[0045] 在带有磁力搅拌、温度计的100mL三口烧瓶中,加入7.8g (0.1mol) 硫化钠 Na_2S 和50mL异丙醇,将13.7g (0.1mol) 邻硝基甲苯快速滴加至烧瓶中,搅拌升温至75℃,保温反应

2h,反应结束后,采用实施例1后处理方式,未得到目标产物2-氨基苯甲醛。

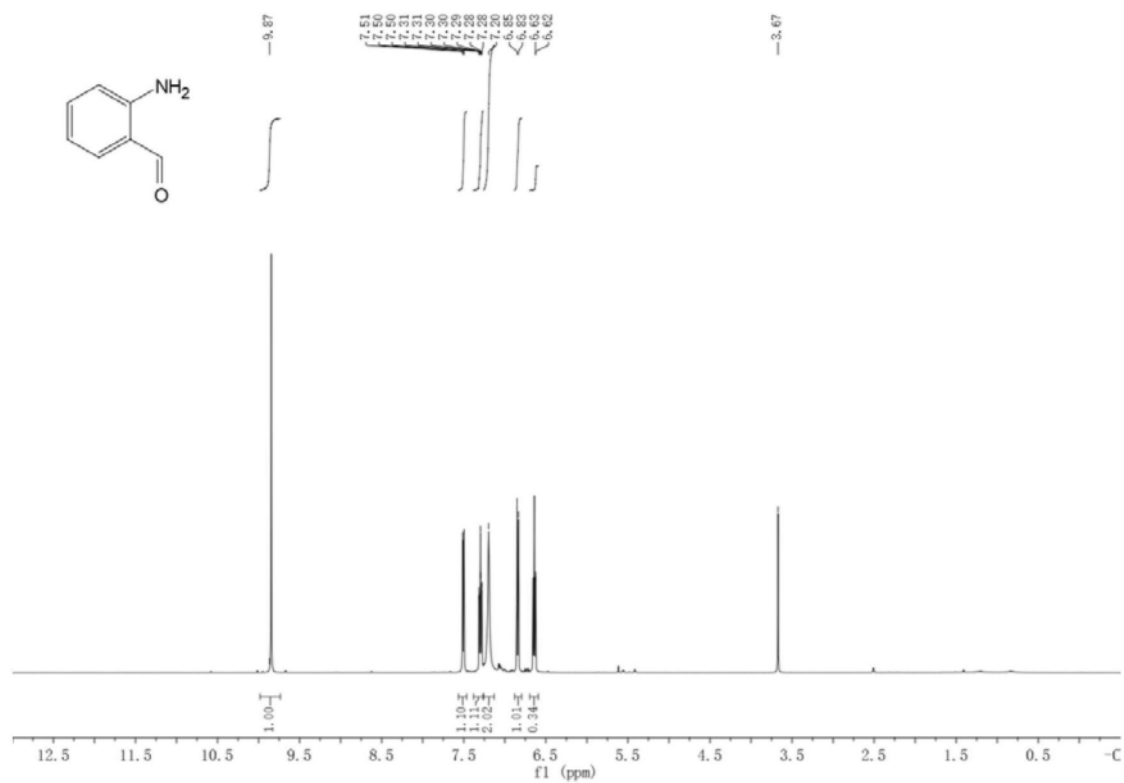


图1

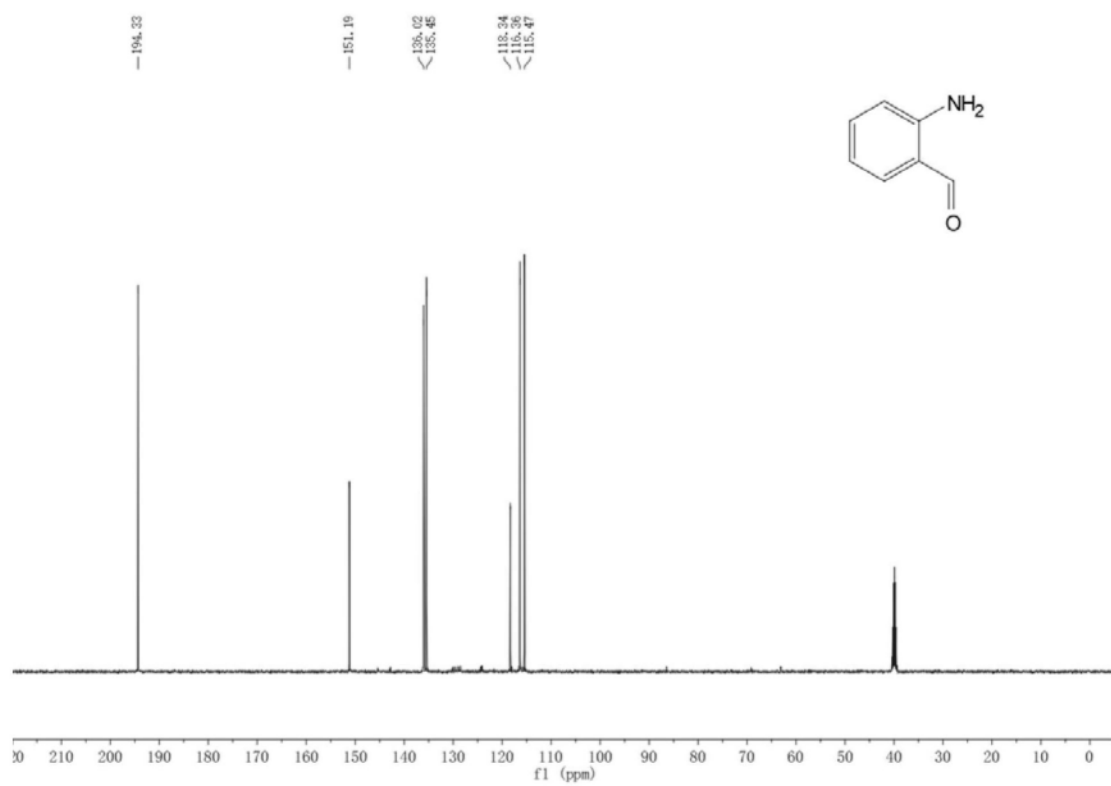


图2