

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C255/58

C07C253/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97106842.9

[45] 授权公告日 2001 年 8 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1069896C

[22] 申请日 1997.1.28

[21] 申请号 97106842.9

[73] 专利权人 常州市合成材料厂

地址 213163 江苏省武进市牛塘镇

[72] 发明人 刘学谦 郑冬松

[56] 参考文献

CN1085210A 1994. 4. 13 C07L309/53

US4279825A 1981. 7. 21 C07L143/665

US479521A 1988. 6. 7 C07C97/24

审查员 刘桂明

[74] 专利代理机构 常州市中天专利事务所

代理人 翁坚刚

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 1,4 - 二氨基 - 2,3 - 二氰基蒽醌的制备工艺

[57] 摘要

本发明涉及一种蒽醌类化合物的制备工艺。本工艺以 1,4 - 二氨基蒽醌隐色体为主要原料,依次经氯化反应、酯化反应、磺化反应、氰化反应而制得成品。其特征在于,氯化反应后用鼓风或减压方法除去反应生成的氯化氢及二氧化硫气体,然后直接进行酯化反应,所用溶剂仍为氯苯类有机溶剂,所用浓硫酸与 1,4 - 二氨基 - 2,3 - 二氰蒽醌的重量比为 0.5: 1 ~ 1.5: 1。本工艺生产周期短、节约物料及能源、副产物少。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权利要求书

1、一种 1,4-二氨基-2,3-二氰基蒽醌的制备工艺，以 1,4-二氨基蒽醌隐色体为主要原料，依次经氯化反应、酯化反应、磺化反应、氰化反应而制得成品，其特征在于，氯化反应后用鼓风或减压的方法除去氯化反应所生成的氯化氢气体及二氧化硫气体，然后直接进行酯化反应，所用的溶剂仍为氯化反应所用的氯苯类有机溶剂，所用的浓硫酸与 1,4-二氨基-2,3-二氯蒽醌的重量比为 0.1: 1~1.5: 1。

2、根据权利要求 1 所述的 1,4-二氨基-2,3-二氰基蒽醌的制备工艺，其特征在于，酯化反应中用蒸馏的方法将反应所生成的水蒸发出，并在体系中加入随同蒸发而损失的那部分有机溶剂。

3、根据权利要求 1 所述的 1,4-二氨基-2,3-二氰基蒽醌的制备工艺，其特征在于，酯化反应时还加有用作催化剂的季铵盐。

4、根据权利要求 1 所述的 1,4-二氨基-2,3-二氰基蒽醌的制备工艺，其特征在于，磺化反应后，采用吹蒸的方法回收有机溶剂。

5、根据权利要求 1 所述的 1,4-二氨基-2,3-二氰基蒽醌的制备工艺，其特征在于，在磺化反应的同时，采用吹蒸的方法、边反应边回收有机溶剂。

6、根据权利要求 1 至 5 之一所述的 1,4-二氨基-2,3-二氰基蒽醌的制备工艺，其特征在于，酯化反应中，浓硫酸与 1,4-二氨基-2,3-二氯蒽醌的重量比为 0.6: 1~0.8: 1。

7、根据权利要求 3 所述的 1,4-二氨基-2,3-二氰基蒽醌的制备工艺，其特征在于，季铵盐为苄基三乙基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵、苄基三甲基氯化铵、四丁基溴化铵或三苯甲基氯化铵，所使用的季铵盐的重量与 1,4-二氨基-2,3-二氯蒽醌相比为 0.01: 1~0.05: 1。

1,4-二氨基-2,3-二氰基蒽醌的制备工艺

本发明涉及一种蒽醌类化合物的制备工艺。

1,4-二氨基-2,3-二氰基蒽醌,可作为染料中间体使用,是合成耐光、耐升华、牢度性能优异的鲜艳的分散翠蓝染料的重要中间体。如C.I.分散蓝60、99、143、175、176、198等均用此中间体来合成。目前见诸报导的1,4-二氨基-2,3-二氰基蒽醌的工业化生产工艺是,1,4-二氨基蒽醌隐色体在惰性溶剂(如硝基苯、邻二氯苯)中与氯化硫酰作用,氯化生成1,4-二氨基-2,3-二氰蒽醌。然后在过量的浓硫酸(分子比约为9:1,重量比约为3:1)中,用硼酸进行酯化反应。生成的硼酸酯化物在碱性介质中用无水亚硫酸钠进行磺化。磺化之后,趁热过滤,除去少量不溶性杂质及未反应的1,4-二氨基-2,3-二氰蒽醌。生成的1,4-二氨基蒽醌-2,3-二磺酸钠(即磺化物)在碱性介质中,与氰化钠反应生成1,4-二氨基-2,3-二氰基蒽醌。氰化之后,采用次氯酸钠、过氧化氢或大苏打分解过量的氰化钠,过滤,滤饼用热水洗涤,干燥滤饼即得产物。这种方法的缺点是:①在惰性有机溶剂中进行的氯化反应完成后,需要回收溶剂、过滤、干燥才能进行下一步酯化反应。这样生产周期长、过程复杂且浪费能源。②由于酯化反应使用过量的浓硫酸作为溶剂,酯化之后需要耗用大量的碱进行中和,同时产生大量无机盐,含盐废水不易治理,如直接排放污染环境。③酯化反应中产生的水无法排除,造成反应不完全,使最终产物收率降低。

本发明的目的是,提供一种生产周期较短、节约物料及能源、副产物少的1,4-二氨基-2,3-二氰基蒽醌的制备工艺。

实现本发明目的的技术方案是,本工艺以1,4-二氨基蒽醌隐色体为主要原料,依次经氯化反应、酯化反应、磺化反应、氰化反应而制得成品,其特征在于,氯化反应后用鼓风或减压的方法除去氯化反应所生成的氯化氢气体及二氧化硫气体,然后直接进行酯化反应,

所用的溶剂仍为氯化反应所用的氯苯类有机溶剂，所用的浓硫酸与1,4-二氨基-2,3-二氯蒽醌的重量比为0.1:1~1.5:1。

考虑到使本工艺所得产物收率较高，上述酯化反应中用蒸馏的方法将反应所生成的水蒸发出，并在体系中加入随同蒸发而损失的那部分有机溶剂。

考虑到使本工艺的酯化反应较完全且使整个工艺的产物收率进一步提高，上述酯化反应时还加有用作催化剂的季铵盐。

上述磺化反应后，采用吹蒸的方法回收有机溶剂。

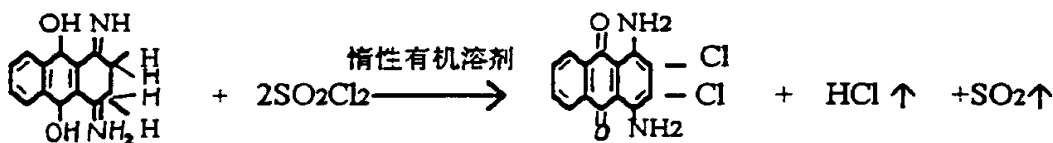
考虑到进一步缩短反应周期及降低能耗，在进行上述磺化反应的同时，采用吹蒸的方法，边反应边回收有机溶剂。

上述磺化反应中，浓硫酸与1,4-二氨基-2,3-二氯蒽醌的重量比为0.6:1 ~ 0.8:1。

上述季铵盐为苄基三乙基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵、苄基三甲基氯化铵、四丁基溴化铵或三苯甲基氯化铵，所用重量与1,4-二氨基-2,3-二氯蒽醌相比为0.01:1 ~ 0.05:1。

上述方案中各反应的化学方程式是：

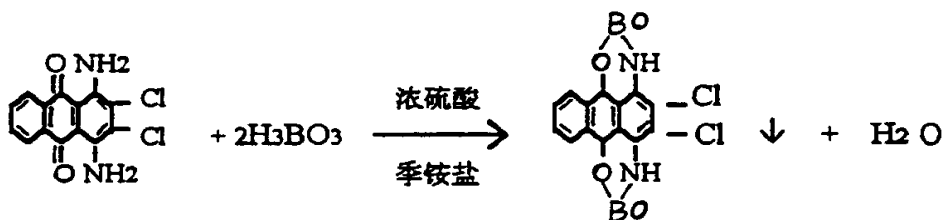
1、氯化反应



1,4-二氨基 氯化硫酰
蒽醌隐色体(粉) (液体)

1,4-二氨基-2,3-二
氯蒽醌

2、酯化反应



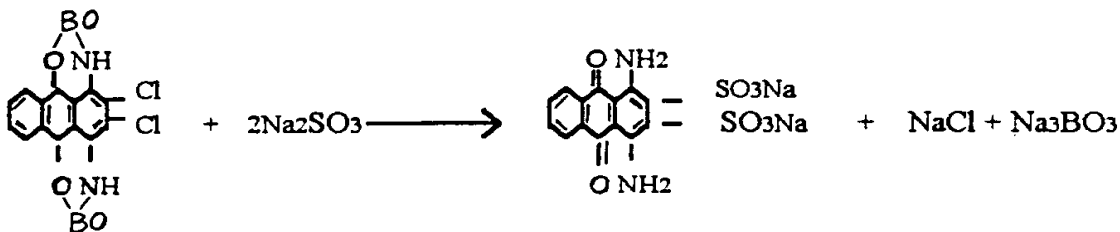
1,4-二氨基-2,3 硼酸(粉)
-二氯蒽醌

硼酸酯化物

3、中和反应



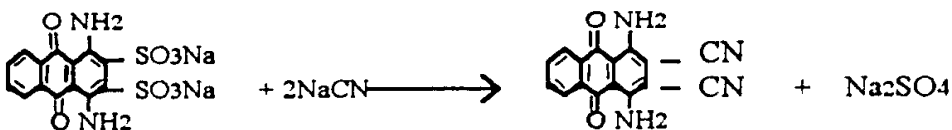
4、磺化反应



亚硫酸钠(粉)

1,4-二氨基-2,3-二磺酸钠

5、氰化反应



氰化钠(固)

1,4-二氨基-2,3-二氰基蒽醌

本发明具有积极的效果：（1）本工艺中的氰化反应生成的酸性气体被赶走后，其余生成物及有机溶剂不需分离、直接进行酯化反应，从而省去了原工艺中的溶剂回收、生成物过滤及干燥的工序。简化了工艺，周期缩短了 1/3，节约了能耗。（2）因为酯化反应在惰性有机溶剂中进行而不是在过量的浓硫酸中进行，一方面大大减少了硫酸用量、进而减少了中和反应时碱的消耗，无机盐生成量大大减少，减轻了后处理工作量，降低了物耗并进一步降低了能耗。另一方面酯化反应所生成的水可以采用蒸馏或其它分离方法使之除去，若在浓硫酸体系中则不易除去，这样使酯化反应较为彻底，从而使产物收率有一定提高。（3）磺化反应可采用边磺化边吹蒸的工序，不仅简化了工艺过程、缩短了时间，而且节省了能源，本工艺的总收率为 87 ~ 90%，比老工艺的 81 ~ 84% 提高 3 ~ 9%，本工艺所得产品纯度可达 93.5% ~ 94%，比老工艺的 92~93% 略有提高。

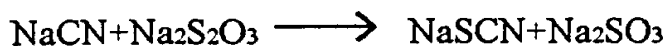
以下结合实施例对本发明作进一步描述。

实施例 1，

把 2.4 克粉状 1,4-二氨基蒽醌隐色体加入到盛有 130 克邻二氯苯液体的四口烧瓶中，在 20 ~ 40 °C 的温度范围内，慢慢滴加 50 克氯化硫酰液体，以便控制氯化反应速度，时间为 2 ~ 4 小时。滴毕，升温至 50 ~ 60 °C，继续保温反应 4 ~ 6 小时至反应完全。然后，采用鼓风或减压的办法赶走并用碱液吸收反应生成的酸性气体氯化氢和二氧化硫以及剩余的氯化硫酰。在四口烧瓶中，加入 1.3 克硼酸、2.0 克 100% 的浓硫酸及作为季铵盐的 0.5 克苄基三乙基氯化铵，升温至 110 ~ 130 °C，边反应边减压蒸馏出反应生成的水和部分邻二氯苯，并且随时补足减压蒸馏而损失的溶剂邻二氯苯直至反应完全。整个酯化反应约需 6 ~ 8 小时。之后，体系降温到 0 ~ 20 °C，用约 40 克 40% 的氢氧化钠进行中和反应，调整体系的 PH 值至 8 ~ 11。进行磺化反应时，加入 2.6 克亚硫酸钠，升温至 90 ~ 100 °C，边进行磺化反应边吹蒸回收邻二氯苯，直至反应完全及溶剂回收完毕，时间约为 3 ~ 4 小时，所得磺化物处于溶解状态。回收完毕，趁热过滤，滤渣为少量未反应的固态的 1,4-二氨基-2,3-二氯蒽醌和其它杂质，用热水洗涤滤渣。将滤液及全部洗液收集起来放入干净的三口烧瓶中，调整 PH 值至 7 ~ 10，加入 10 克氰化钠进行氰化反应，升温至 80 ~ 100 °C，保温反应 4 ~ 6 小时至反应完全，所得产物析出。之后加入 10 克大苏打分解残余的氰化钠，搅拌 0.5~1 小时至分解反应完全。分解反应后则过滤、水洗、干燥，得到 2.7 克 1,4-二氨基-2,3-二氰基蒽醌，总收率 88%，纯度 94%。

分解反应后的氰化废液及浓洗液回收后加稀硫酸或稀盐酸进行酸化而析出有色固体，过滤。废渣作为固体废料，可用掩埋法处理或送废料处理厂统一处理。酸性滤液进一步用石灰中和，过滤后排放。

氰化钠分解反应的化学方程式如下：



实施例 2，

把 2.4 克 1, 4 - 二氨基蒽醌隐色体加入到 150 克氯苯中，在 20 - 40 °C，于 2 ~ 3 小时滴加 5.5 克氯化硫酰。滴毕，在 40 - 60 °C 保温反应 3 ~ 5 小时，之后赶去并用碱液吸收体系内残余的氯化硫酰及反应生成的氯化氢和二氧化硫气体。加入 1.5 克硼酸、1 克苄基三乙基氯化铵、2.2 克 98 % 硫酸，升温到 110 - 140 °C，边反应边回流出部分氯苯，除去里面的水，并且随时补足减压蒸馏而损失的溶剂氯苯，直到反应完成，约需 6 ~ 10 小时。之后，把体系降温到 0 - 20 °C，用液碱调整体系的 PH 值在 8 - 11 之间，加入 2.8 克亚硫酸钠，升温到 90 ~ 100 °C，边吹蒸回收溶剂边进行磺化反应。直到回收完毕。趁热过滤，除去未反应的 1, 4 - 二氨基 - 2, 3 - 二氯蒽醌及其他杂质，滤液及全部洗液收集起来进行氰化反应。用浓碱调整 PH 值在 7 ~ 11 之间，加入 1.0 克氰化钠，在 80 - 100 °C 保温反应 4 - 6 小时。之后加入 1.0 克大苏打分解未反应的氰化钠，搅拌 1 小时后，过滤、水洗、干燥，得到 2.8 克 1, 4 - 二氨基 - 2, 3 - 二氰基蒽醌，总收率 90 %，产品纯度 94 %。

实施例 3，

其余同实施例 1，不同之处在于，所用的季铵盐为十二烷基三甲基氯化铵，用量为 1.5 克。

实施例 4，

其余同实施例 1，不同之处在于，所用的季铵盐为苄基三甲基氯化铵，用量为 1 克。

实施例 5，

其余同实施例 1，不同之处在于，所用的季铵盐为四丁基溴化铵，用量为 0.7 克。

实施例 6，

其余同实施例 1，不同之处在于，所用的季铵盐为三苯甲基氯化铵，用量为 0.6 克。