

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C07C233/44

C07C231/14 C07C231/10



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95112465.X

[43]公开日 1997年4月2日

[11] 公开号 CN 1146450A

[22]申请日 95.9.29

[71]申请人 陈陆武

地址 411202湖南省湘潭县响水乡毛集井湘潭县
环宇精细化工厂

[72]发明人 陈陆武

[74]专利代理机构 湘潭市专利事务所

代理人 宋长珠

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用2,4-二硝基氯苯制备2-氨基-4-乙酰氨基苯甲醚的工艺方法

[57]摘要

一种用 2,4-二硝基氯苯制备 2-氨基-4-乙酰氨基苯甲醚的工艺方法, 该法由 2,4-二硝基氯苯经甲醇醚化、铁粉还原或加氢还原、在保护剂的存在下进行部分酰化, 得 2-氨基-4-乙酰氨基苯甲醚产品, 总收率为 80%, 含量为 96.7%, 该工艺简单, 易于控制, 产品质量高, 收率稳定, 成本低, 为实现工业化生产闯出一条新路, 以它取代现有的传统工艺路线, 可大幅度降低产品成本。该产品是制备分散兰的重要中间体。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种利用 2,4-二硝基氯苯制备 2-氨基-4-乙酰氨基苯甲醚的工艺方法,其结构式为:



其特征在于它按以下次序的三个步骤进行:

(1) 醚化反应:

按现有常用方法将原料 2,4-二硝基氯苯在甲醇作溶剂的条件下进行醚化,得 2,4-二硝基苯甲醚;

(2) 加铁粉还原或加氢还原:

在甲醇水溶液中加入铁粉,再将 2,4-二硝基苯甲醚逐渐加入进行还原反应,反应温度为 65-79°C,在常压下搅拌反应 3-6 小时,得 2,4-二氨基苯甲醚的甲醇溶液,此反应物不需进行铁泥分离,可直接进入部分酰化;

2,4-二硝基苯甲醚在甲醇溶液中,在钨-碳催化剂存在下加氢还原,催化剂加量为 0.5~1%(重量),反应压力为 5-15Kg/cm²,反应温度为 65-79°C,在搅拌下反应至不吸收氢时,反应完毕,将催化剂过滤后,得 2,4-二氨基苯甲醚甲醇溶液,可直接进入部分酰化;

(3) 部分酰化:

将加铁粉还原的反应物或者将加氢还原的反应物进行部分酰化;

将加铁粉还原的反应物,不需将铁泥分离,可直接降温至25℃,加入氧化镁,再降温至0℃,滴入等当量的醋酐进行酰化,反应温度0-5℃,反应时间3-4小时,反应完毕,升温至60℃,过滤与铁泥分离,再蒸馏出甲醇,得2-氨基-4-乙酰氨基苯甲醚产品;

或者将加氢还原的2,4-二氨基苯甲醚甲醇溶液,加入锌粉或铁粉,再加入氧化镁,在反应温度0-5℃,滴入等当量的醋酐进行酰化,反应3-4小时,反应完毕,升温至60℃,蒸馏出甲醇,再过滤得2-氨基-4-乙酰氨基苯甲醚产品。

2. 根据权利要求1所述的工艺方法,其特征在于加氢还原后的部分酰化反应所加锌粉或铁粉为2,4-二氨基苯甲醚的8-15%(重量),最佳量为10%。

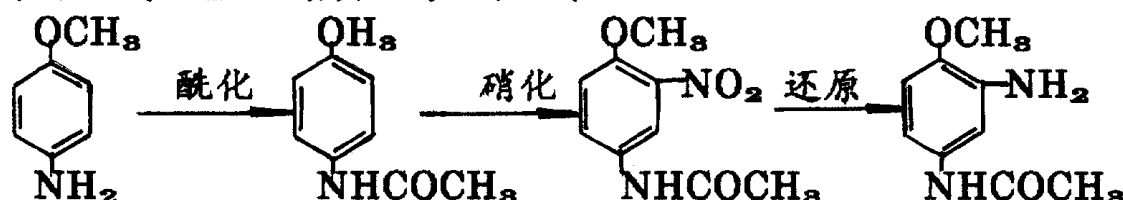
3. 根据权利要求1所述的工艺方法,其特征在于2,4-二硝基氯苯经乙醇或丙醇或丁醇醚化后的2,4-二硝基苯乙醚或2,4-二硝基苯丙醚或2,4-二硝基苯丁醚也可以铁粉还原或加氢还原后进行部分酰化而得相应的中间体。

说 明 书

用 2,4-二硝基氟苯制备 2-氨基-4-乙酰氨基苯甲醚的工艺方法

本发明是采用 2,4-二硝基氟苯为原料制备 2-氨基-4-乙酰氨基苯甲醚的新工艺方法。

2-氨基-4-乙酰氨基苯甲醚为制备分散兰 79, 分散兰 301, 分散兰 270 的重要中间体, 过去和现在, 国内一直采用以对氨基苯甲醚为原料的合成工艺路线, 其化学反应式如下:



此工艺路线成熟, 合成产品纯度高, 但存在的问题是原材料成本高, 产品收率低, 工艺三废量大, 这种传统工艺急待改进。

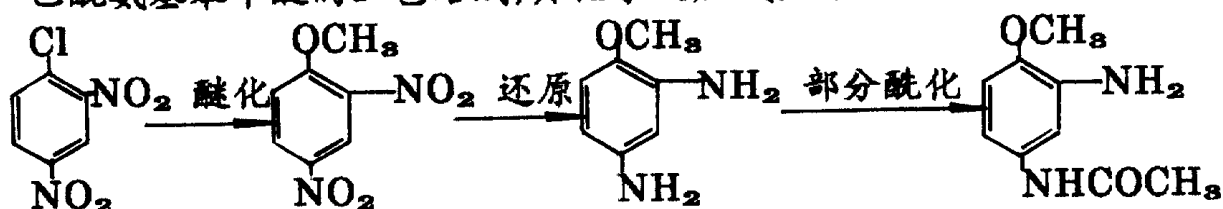
国外自 80 年代初开始, 对采用 2,4-二硝基氟苯合成 2-氨基-4-乙酰氨基苯甲醚这条工艺路线进行研究, 并有不少文献报导, 该工艺由 2,4-二硝基氟苯经甲醇醚化、加氢还原和部分酰化得到 2-氨基-4-乙酰氨基苯甲醚。其中甲醇醚化是成熟的工艺, 主要是对加氢还原和部分酰化二步工艺进行大量的研究, 例如日本住友特开昭 56, 18945 专利中介绍了 2,4-二硝基苯甲醚在 DMF 溶剂中, 在钨-碳催化剂存在下, 于反应温度 $80-85^\circ\text{C}$ 及 $10-30\text{Kg}/\text{cm}^2$ 的压力下进行加氢还原反应, 得 2,4-二氨基苯甲醚。日本住友在特开昭 56, 45445 专利中介绍了经加氢还原所得的 2,4-二氨基苯甲醚反应混合物冷却至 10°C , 在 2 小时滴入醋酐, 搅拌 30 分钟后, 在减压下把溶剂和醋酸蒸出, 得

2-氨基-4-乙酰氨基苯甲醚粗品,由于还原后所得的2,4-二氨基苯甲醚不稳定,易被氧化,所以所得产品尚需进行精制,又如Toms River公司在欧洲专利中(Eur.Pat,Appl 11048=U.S.4,283,5567)介绍了在2,4-二硝基氯苯甲醚加氢还原和部分酰化二步工艺中均充入氮气以保护2,4-二氨基苯甲醚不被氧化,但这种充氮的方法效果不明显,不仅使操作复杂,而且增加产品的成本。

由于2硝基氯苯的价格比对氨基苯甲醚便宜得多,所以国内自90年代初期,对该工艺路线也曾进行过研究,2,4-二硝基氯苯经甲醇醚化后,采用铁粉还原,还原后将2,4-二氨基苯甲醚与铁泥分离,分离后,再去进行部分酰化,但最后所得产品质量总不稳定,色泽发黑,最终也没有找到突破这些问题的适宜工艺而放弃了研究,分析其主要原因是分离后的二氨基苯甲醚极不稳定,很容易在空气中氧化,再继续酰化得到的产品质量低,收率低,因而还原后如何保护2,4-二氨基苯甲醚不被氧化是本工艺的关键。

本发明的目的是利用2,4-二硝基氯苯为原料合成质量高,收率稳定,成本低的2-氨基-4-乙酰氨基苯甲醚产品,以取代现有的传统工艺路线。

本发明是这样实现的:2,4-二硝基氯苯为原料合成2-氨基-4-乙酰氨基苯甲醚的工艺路线,其化学反应式如下:



它按以下次序的三个步骤进行

(1) 甲醇醚化:

按现有常用方法将2,4-二硝基氯苯在甲醇作溶剂的条件下进行醚化反应,得2,4-二硝基苯甲醚;

(2) 加铁粉还原或者加氢还原:

在甲醇水溶液中加入铁粉,再将2,4-二硝基苯甲醚逐渐加入进行还原反应,反应温度65-79℃,常压下搅拌反应3-6小时,得2,4-二氨基苯甲醚的甲醇溶液,反应物不需分离铁泥,即可直接进入部分酰化;

2,4-二硝基苯甲醚在甲醇溶液中,在钨-碳催化剂存在下,加氢还原,反应压力为5-15Kg/cm²,反应温度65-79℃,在搅拌下反应至不吸收氢时,反应完毕,将催化剂过滤后,得2,4-二氨基苯甲醚甲醇溶液,可直接进入部分酰化;

(3) 部分酰化:

将加铁粉还原的反应物或者将加氢还原的反应物进行部分酰化;

将加铁粉还原的反应物,不需分离铁泥,在铁泥存在下的反应物直接降温至25℃,加入氧化镁,再降温至0℃,滴入等当量的醋酐进行部分酰化,反应温度0-5℃,反应时间3-4小时,反应完毕,升温至60℃,过滤与铁泥分离,再蒸出甲醇,得2-氨基-4-乙酰氨基苯甲醚产品;

或者将加氢还原的滤去催化剂的2,4-二氨基苯甲醚甲醇溶液,加入锌粉或铁粉,加入量为2,4-二氨基苯甲醚的8-15%(重量),最佳量为10%,再加入氧化镁,反应温度0-5℃,滴入等当量的醋酐进行部分酰化,反应3-4小时,反应完毕,升温至60℃蒸出甲醇,再过滤,得2-

氨基-4-乙酰氨基苯甲醚产品。

产品从醚化到酰化的总收率达80%，质量如下：

2-氨基-4-乙酰氨基苯甲醚	96.7%
2.4-二乙酰氨基苯甲醚	2.1%
水分	1.0%
熔点	105℃

此产品质量完全符合合成分散兰的要求。

本发明在研究中发现，在有铁粉或有氢气存在的条件下2.4-二氨基苯甲醚很难被氧化，因此在采用铁粉还原时，还原后的反应物不与铁泥分离，在有铁泥存在下直接降温进行酰化，酰化后再与铁泥分离，这样得到了高质量，高收率的产品，而且工艺很稳定，使这条工艺路线更为简单。同样在采用加氢还原后的反应物，滤去催化剂，加入锌粉或铁粉，再进行酰化，同样得到了质量收率稳定的产品。本工艺也同样适用于将2.4-二硝基苯经乙醇或丙醇或丁醇溶剂醚化后的所得2.4-二硝基苯乙醚或2.4-二硝基苯丙醚或2.4-二硝基苯丁醚经铁粉还原或加氢还原后进行部分酰化而得相应的2-氨基-4-乙酰氨基苯乙醚或2-氨基-4-乙酰氨基苯丙醚或2-氨基-4-乙酰氨基苯丁醚等中间体。

本发明突破了2.4-二氨基苯甲醚的保护问题，因而取得了工业化生产的工艺路线的成功，其质量和收率均优于国外公司，该工艺简单，易于控制，所得产品质量高，收率稳定，成本低，为工业化生产闯出一条新路，由于该工艺所用原料的价格比对氨基苯甲醚约低三倍，以它取代现有的传统工艺路线，可大幅度降低产品成本。

实施例 1:

在3000立升反应釜中,加入2,4-二硝基氯苯600公斤,加入甲醇1500立升,在反应温度50-55℃ PH=7下,逐渐加入40%氢氧化钠300公斤进行醚化,加完后保温1小时,降温至0℃,结晶,再离心析出2,4-二硝基苯甲醚,含量为95%(湿品),干品含量为98.5%,收率为95%。

在3000立升搪瓷釜中加入甲醇1000立升,水200立升,铁粉500公斤,盐酸50公斤,升温至70℃,回流30分钟,然后降温至65℃,在搅拌下逐渐加入2,4-二硝基苯甲醚300公斤,反应温度为65-79℃,反应3-6小时,反应完毕,降温至25℃,加入氧化镁27公斤,再降温至0℃,在3-4小时内滴入醋酐155公斤,然后升温至60℃.过滤,放入另一釜中,蒸馏出甲醇,得到产品238公斤,含量96.7%,甲醇回收率85%。或者将醚化完毕后物料,加水500立升,直接升温蒸馏出甲醇,温度升至94℃,然后过滤与铁泥分离,得产品230公斤,含量96.5%,甲醇回收率90%。

实施例 2:

按实施例1的甲醇醚化法进行醚化,得2,4-二硝基苯甲醚

在3000立升高压釜中,加入甲醇1500立升,2,4-二硝基苯甲醚400公斤,钨-碳催化剂3.2公斤,在搅拌下于65-70℃的温度,在5-15Kg/cm²氨气压力下加氢还原,直至氨的吸收停止为还原完全,反应完后利用余压将2,4-二硝基苯甲醚溶液压入另一3000立升釜中,加入锌粉或铁粉50公斤,然后加入氧化镁50公斤,在反应温度0-5℃下在3-4小时内滴加醋酐202公斤,进行部分醚化,完毕后,升温蒸馏出甲醇,然后过滤得产品320公斤,含量为97.2%,甲醇回收率90%。