



(21) 申请号 201811096104.1

(22) 申请日 2018.09.19

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109020915 A

(43) 申请公布日 2018.12.18

(73) 专利权人 九江学院  
地址 332000 江西省九江市前进东路551号

(72) 发明人 王常清 黄家敏

(74) 专利代理机构 南昌新天下专利商标代理有限公司 36115  
专利代理师 谢德珍

(51) Int. Cl.  
C07D 271/12 (2006.01)

审查员 安欣

权利要求书1页 说明书2页

(54) 发明名称

一种提高1,2-重氮氧基萘-4-磺酸的硝化选择性的方法

(57) 摘要

一种提高1,2-重氮氧基萘-4-磺酸的硝化选择性的方法,该方法包括以下步骤:(1)将有机酸酐注入反应釜内,再加入1,2-重氮氧基萘-4-磺酸,降温至一定温度;(2)缓慢加入硝化试剂进行硝化并进行保温反应,反应完毕后再加水稀释,静置结晶后过滤得产品。与以往的反应体系相比,该方法的反应体系具有操作更方便、硝化位置选择性更高、环境更友好等特点。

1. 一种提高1,2-重氮氧基萘-4-磺酸的硝化选择性的方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

将有机酸酐注入反应釜内,再加入1,2-重氮氧基萘-4-磺酸,降温至一定温度,所述的有机酸酐为乙酸酐或丙酸酐或两者的混合物;

缓慢加入硝化试剂进行硝化并进行保温反应,反应完毕后再加水稀释,静置结晶后过滤得产品,所述硝化试剂为硝酸钾与硫酸氢钾重量为1 : 1.4的混合物。

2. 根据权利要求1所述的一种提高1,2-重氮氧基萘-4-磺酸的硝化选择性的方法,其特征在于,所述的有机酸酐的重量与1,2-重氮氧基萘-4-磺酸的重量的比值为1.5 : 1 ~ 3 : 1之间。

3. 根据权利要求1所述的一种提高1,2-重氮氧基萘-4-磺酸的硝化选择性的方法,其特征在于,所述的硝化反应温度为20 °C ~ 30 °C之间。

## 一种提高1,2-重氮氧基萘-4-磺酸的硝化选择性的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种提高1,2-重氮氧基萘-4-磺酸的硝化选择性的方法。

### 背景技术

[0002] 1,2-重氮氧基萘-4-磺酸是合成6-硝基-1,2-重氮氧基萘-4-磺酸的重要中间体,被广泛用于合成酸性络合桃红B、酸性媒介黑R、酸性络合盐GGN、酸性媒介枣红 BN 等染料。该化合物硝化单元反应的传统工艺为用硝酸硫酸组成的混酸对反应物进行硝化,该方法会产生大量酸性废水,对水资源和大气都造成严重的污染,加之该方法的多硝化副反应及区域选择性低,这些都是一直困扰行业的难题。为了提高反应收率、减少副产物,研究者在原有工艺基础上开发出了多种改进方式,包括加入有机溶剂,或加入双氧水与硫酸亚铁配合特定的搅拌方式等等工艺。但这些改进工艺仍然没有脱离硫酸和硝酸的范畴,工业废弃物污染严重的问题并没有得到根本解决,因此对于1,2-重氮氧基萘-4-磺酸高选择性硝化制备6-硝基-1,2-重氮氧基萘-4-磺酸工艺的开发和研究一直未间断。

### 发明内容

[0003] 本发明其目的就在于提供一种提高1,2-重氮氧基萘-4-磺酸的硝化选择性的方法,解决了现有方法存在会产生大量酸性废水,对水资源和大气都造成严重的污染,且存在多硝化副反应及区域选择性低的问题,具有操作更方便、硝化位置选择性更高、环境更友好的特点。

[0004] 为实现上述目的而采取的技术方案是,一种提高1,2-重氮氧基萘-4-磺酸的硝化选择性的方法,该方法包括以下步骤:

[0005] (1)将有机酸酐注入反应釜内,再加入1,2-重氮氧基萘-4-磺酸,降温至一定温度;

[0006] (2)缓慢加入硝化试剂进行硝化并进行保温反应,反应完毕后再加水稀释,静置结晶后过滤得产品。

[0007] 所述的有机酸酐为乙酸酐或丙酸酐或两者的混合物。

[0008] 所述的有机酸酐的重量与1,2-重氮氧基萘-4-磺酸的重量的比值为1.5 : 1 ~ 3: 1之间。

[0009] 所述的硝化反应温度为20 °C ~ 30 °C之间。

[0010] 所述硝化试剂为硝酸钾与硫酸氢钾重量为1 : 1.4的混合物。

[0011] 有益效果

[0012] 与现有技术相比本发明具有以下优点。

[0013] 本发明的优点是,该方法的反应条件不需要浓硫酸和浓硝酸,对环境更加友好,硝化的位置选择性高,产率较好,产品易于纯化等。

### 具体实施方式

[0014] 一种提高1,2-重氮氧基萘-4-磺酸的硝化选择性的方法,该方法包括以下步骤:

- [0015] (1)将有机酸酐注入反应釜内,再加入1,2-重氮氧基萘-4-磺酸,降温至一定温度;
- [0016] (2)缓慢加入硝化试剂进行硝化并进行保温反应,反应完毕后再加水稀释,静置结晶后过滤得产品。
- [0017] 所述的有机酸酐为乙酸酐或丙酸酐或两者的混合物。
- [0018] 所述的有机酸酐的重量与1,2-重氮氧基萘-4-磺酸的重量的比值为1.5 : 1 ~ 3:1之间。
- [0019] 所述的硝化反应温度为20 °C ~ 30 °C之间。
- [0020] 所述硝化试剂为硝酸钾与硫酸氢钾重量为1 : 1.4的混合物。
- [0021] 本发明主要解决的技术问题是彻底摆脱硫酸和硝酸的体系,以对环境相对友好的硝化体系将1,2-重氮氧基萘-4-磺酸高选择性硝化合成6-硝基-1,2-重氮氧基萘-4-磺酸;其工艺条件是以酸酐作为反应溶剂,大阳离子半径的硝酸钾为硝化剂对原料进行硝化,可以高选择性地得到产物6-硝基-1,2-重氮氧基萘-4-磺酸。
- [0022] 本发明的1,2-重氮氧基萘-4-磺酸高选择性硝化合成6-硝基-1,2-重氮氧基萘-4-磺酸的反应式如下:



- [0024] 本发明所述的步骤中,1,2-重氮氧基萘-4-磺酸加入酸酐后,体系温度会上升一定幅度,为了获得更好的反应选择性,我们需要将体系降温至一定温度,此温度为20 °C ~ 30 °C之间;
- [0025] 本发明所述的步骤中,1,2-重氮氧基萘-4-磺酸加入酸酐,将体系降温至一定温度后,缓慢加入硝化剂进行硝化,硝化剂的组成为硝酸钾与硫酸氢钾1:1的混合物,加完硝化剂后保温反应45分钟,加水稀释,此时产物6-硝基-1,2-重氮氧基萘-4-磺酸即可析出。粗产物中6-硝基产物的含量大于93%,远高于传统工艺中80%左右的含量,而且副产物对环境更加友好。
- [0026] 实施例1
- [0027] 称取50 kg乙酸酐投入反应釜中,缓慢加入1,2-重氮氧基萘-4-磺酸25 kg,搅拌至充分溶解,降温到25 °C,缓慢加入10 kg硝酸钾与14 kg硫酸氢钾的混合物,加毕保温反应45分钟,向反应液倒入冷水25 kg,析晶,过滤,得到6-硝基-1,2-重氮氧基萘-4-磺酸28.5 kg,产品的HPLC纯度为93.4%,总收率为95%。
- [0028] 实施例2
- [0029] 称取50 kg乙酸酐投入反应釜中,缓慢加入1,2-重氮氧基萘-4-磺酸25 kg,搅拌至充分溶解,降温到30 °C,缓慢加入10 kg硝酸钾与14 kg硫酸氢钾的混合物,加毕保温反应45分钟,向反应液倒入冷水50 kg,析晶,过滤,得到6-硝基-1,2-重氮氧基萘-4-磺酸26.5 kg,产品的HPLC纯度为95.1%,总收率为90%。