



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113527134 B

(45) 授权公告日 2023.05.23

(21) 申请号 202110774898.8	EP 0249969 A2,1987.12.23
(22) 申请日 2021.07.08	GB 1392337 A,1975.04.30
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 113527134 A	GB 1457083 A,1976.12.01
(43) 申请公布日 2021.10.22	JP S5129472 A,1976.03.12
(73) 专利权人 常州大学 地址 213164 江苏省常州市武进区滆湖路1号	JP S5157720 A,1976.05.20
(72) 发明人 蒋梦玉 李明时 张伟 鲁墨弘 张卫红	JP S5225761 A,1977.02.25
(74) 专利代理机构 常州市英诺创信专利代理事 务所(普通合伙) 32258 专利代理师 李楠	JP S5297955 A,1977.08.17
(51) Int. Cl. C07C 239/14 (2006.01)	JP S5671048 A,1981.06.13
(56) 对比文件 CH 611265 A5,1979.05.31	JP S63169394 A,1988.07.13
	SU 548599 A1,1977.02.28
	SU 767089 A1,1980.09.30
	US 3875191 A,1975.04.01
	Morley;John O..Synthesis of aminoanthraquinones by sodium borohydride reductions of nitroanthraquinones. SYNTHESIS.1976, (8), 528-530.
	审查员 黄明辉

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

1-羟氨基蒽醌的合成方法

(57) 摘要

本发明属于染料中间体合成技术领域,具体的说是1-羟氨基蒽醌的合成方法,包括将1-硝基蒽醌溶于N,N-二甲基甲酰胺和水的混合溶液中,再加入硼氢化钠还原,得到目标产物1-羟氨基蒽醌;混合溶液中N,N-二甲基甲酰胺和水的体积比为0.5:1~3:1;N,N-二甲基甲酰胺和水的混合溶液与1-硝基蒽醌的质量比为100:1~600:1;硼氢化钠与1-硝基蒽醌的摩尔比为0.5:1~10:1;反应温度为10~90℃;反应时间为5~60min。该方法反应条件温和,反应时间短,1-羟氨基蒽醌产品收率高,且具有绿色、安全和高效的特点。

1. 一种1-羟氨基蒽醌的合成方法,其特征在于:包括如下步骤:
将1-硝基蒽醌溶于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和水的混合溶液中,再加入硼氢化钠还原,得到目标产物1-羟氨基蒽醌;
混合溶液中DMF和水的体积比为0.5:1~3:1;
DMF和水的混合溶液与1-硝基蒽醌的质量比为100:1~600:1;
反应温度为10~90℃;
所述反应时间为10~40min;
硼氢化钠与1-硝基蒽醌的摩尔比为1:1~5:1。
2. 根据权利要求1所述的1-羟氨基蒽醌的合成方法,其特征在于:还包括如下步骤:在反应后的混合溶液中加入DMF体积5~10倍的水,再加入二氯甲烷萃取三次,分离出下层二氯甲烷相,蒸馏回收二氯甲烷,收集固体产品得到纯化后的1-羟氨基蒽醌。
3. 根据权利要求1所述的1-羟氨基蒽醌的合成方法,其特征在于:所述反应温度为10~60℃。
4. 根据权利要求1所述的1-羟氨基蒽醌的合成方法,其特征在于:DMF和水的混合溶液与1-硝基蒽醌的质量比为150:1~500:1。
5. 根据权利要求1所述的1-羟氨基蒽醌的合成方法,其特征在于:混合溶液中DMF和水的体积比为1:1~3:1。

1-羟氨基蒽醌的合成方法

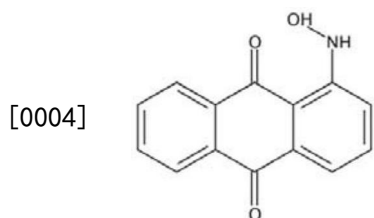
技术领域

[0001] 本发明属于染料中间体制备技术领域,具体的说是1-羟氨基蒽醌的合成方法。

背景技术

[0002] 1-羟氨基蒽醌是一种染料中间体,它可以进一步合成蒽醌型的不同类型染料,广泛应用于油漆、油墨、塑料制品和纺织品的染色中。

[0003] 1-羟氨基蒽醌,CAS:56613-39-9,其结构式如下:



[0005] 目前,文献报道的1-羟氨基蒽醌的合成方法如下:

[0006] 吕荣文等[染料与染色,2005,42,43-46]以1-硝基蒽醌为原料,水合肼为还原剂,加入异丙醇和催化剂,80℃反应,其主产物为1-氨基蒽醌,反应过程中会生成1-羟氨基蒽醌,最高含量可达30%。

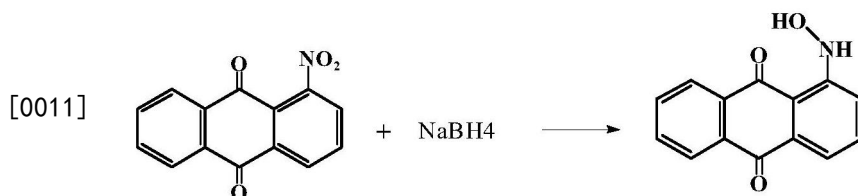
[0007] 日本专利[JP56071048 A 1981-06-13]报道了以1-硝基蒽醌为原料,0.7%Pd/C为催化剂,异丁醇-水为溶剂,加入氢氧化钠,催化加氢制得1-羟氨基蒽醌,收率91%。日本专利[JP51029472 A 1976-03-12]报道了以1-硝基蒽醌为原料,70℃,碳酸氢钠,乙二醇甲醚为还原剂和溶剂,制得1-羟氨基蒽醌。反应后加水,可得1-羟氨基蒽醌沉淀。

发明内容

[0008] 本发明克服了现有技术缺陷,提供了一种合成路线简捷、收率高、污染小和成本低的1-羟氨基蒽醌的合成方法。

[0009] 为此,本发明采用的技术方案是将1-硝基蒽醌溶于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和水的混合溶液中,再加入硼氢化钠还原,得到目标产物1-羟氨基蒽醌。

[0010] 本发明的合成路线如下:



[0012] 上述合成方法,混合溶液中DMF和水的体积比为0.5:1~3:1,优选为1:1~3:1。该量比可进一步减少副产物的生成。

[0013] 上述合成方法中,DMF和水的混合溶液与1-硝基蒽醌的质量比为100:1~600:1,可优化为150:1~500:1,该量比可进一步保证1-硝基蒽醌和硼氢化钠溶解。

[0014] 上述合成方法中,硼氢化钠与1-硝基蒽醌的摩尔比为0.5:1~10:1,优选为1:1~

5:1,该量比可提高1-羟氨基蒽醌的选择性。

[0015] 上述合成方法中,反应温度为10~90℃,可优选为10~60℃,对收率有较大影响。

[0016] 上述合成方法中,反应时间为5~60min,可优化为10~40min。

[0017] 上述合成方法中,在反应后的混合溶液中加入DMF体积5~10倍的水,再加入二氯甲烷萃取三次,分离出下层二氯甲烷相,蒸馏回收二氯甲烷,收集固体产品得到1-羟氨基蒽醌。该方法可有效分离出1-羟氨基蒽醌固体。

[0018] 与现有技术相比,本发明取得了如下有益效果:

[0019] 1.将1-硝基蒽醌溶于DMF和水的混合溶液中,再加入硼氢化钠还原,得到目标产物1-羟氨基蒽醌,该合成路线具有反应步骤少、不需要催化剂、反应温度低、选择性好、收率高等特点,能安全、环保、高效的生1-羟氨基蒽醌,符合当今绿色化工的趋势,具有工业应用前景。

[0020] 2.本发明采用硼氢化钠还原1-硝基蒽醌生成1-羟氨基蒽醌的方法,通过改变DMF和水的体积比、N,N-二甲基甲酰胺和水的混合溶液与1-硝基蒽醌的质量比、硼氢化钠添加量、反应温度、反应时间,可有效降低1-氨基蒽醌的产生,提高1-羟氨基蒽醌的选择性;以硼氢化钠作还原剂,反应条件温和,反应时间短,1-羟氨基蒽醌产品收率高。

具体实施方式

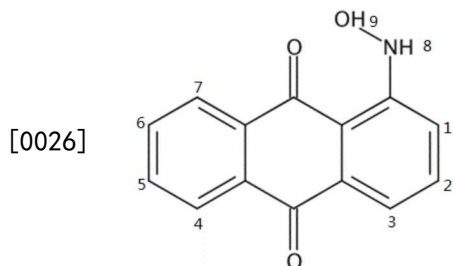
[0021] 本发明不局限于下列具体实施方式,本领域一般技术人员根据本发明公开的内容,可以采用其他多种具体实施方式实施本发明的,或者凡是采用本发明的设计结构和思路,做简单变化或更改的,都落入本发明的保护范围。需要说明的是,在不冲突的情况下,本发明中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。

[0022] 以下结合具体实施方法对本发明作进一步的说明。以下实施例中使用的仪器与设备:核磁共振仪,AVANCE DMX II I400M;液相色谱,Agilent HPLC1200(美国安捷伦公司)。

[0023] 实施例1

[0024] 将0.127g (0.5mmol) 1-硝基蒽醌和30mlDMF加入圆底烧瓶中,1-硝基蒽醌溶解后,在搅拌下加入20ml水,再加入0.038g (1mmol) 硼氢化钠,水浴控温25℃,搅拌反应20min后,结束反应,用高效液相色谱分析各组分含量,结果表明1-硝基蒽醌的转化率为100%,1-羟氨基蒽醌的选择性为98.7%。反应后的混合溶液加入150ml水,再加入二氯甲烷萃取三次,每次二氯甲烷的添加量为20ml,分离出下层二氯甲烷相,转移至单口烧瓶中,蒸馏回收二氯甲烷,收集固体产品得到1-羟氨基蒽醌0.112g,收率93.3%。

[0025] 产物结构确定:



[0027] $^1\text{H NMR}$ (δ_{ppm} , 400MHz, DMSO): 7.55 (d, 1H, H1); 7.63 (d, 1H, H3); 7.74 (t, 1H, H2); 7.84-7.93 (q, 2H, H5、H6); 8.14-8.20 (q, 2H, H4、H7); 9.52 (s, 1H, H8); 10.86 (s, 1H, H9)。

[0028] 实施例2

[0029] 将0.127g (0.5mmol) 1-硝基蒽醌和25ml DMF加入圆底烧瓶中,1-硝基蒽醌溶解后,在搅拌下加入25ml水,再加入0.038g (1mmol) 硼氢化钠,水浴控温25℃,搅拌反应20min后,结束反应,用高效液相色谱分析各组分含量,结果表明1-硝基蒽醌的转化率为100%,1-羟氨基蒽醌的选择性为82.4%。反应后的混合溶液加入150ml水,再加入二氯甲烷萃取三次,每次二氯甲烷的添加量为20ml,分离出下层二氯甲烷相,转移至单口烧瓶中,蒸馏回收二氯甲烷,收集固体产品得到1-羟氨基蒽醌0.090g,收率74.7%。产物的核磁谱图与实施例1相同。

[0030] 实施例3

[0031] 将0.127g (0.5mmol) 1-硝基蒽醌和15ml DMF加入圆底烧瓶中,1-硝基蒽醌溶解后,在搅拌下加入10ml水,再加入0.038g (1mmol) 硼氢化钠,水浴控温25℃,搅拌反应20min后,结束反应,用高效液相色谱检测,分析各组分含量,结果表明1-硝基蒽醌的转化率为100%,1-羟氨基蒽醌的选择性为85.5%。反应后的混合溶液加入150ml水,再加入二氯甲烷萃取三次,每次二氯甲烷的添加量为20ml,分离出下层二氯甲烷相,转移至单口烧瓶中,蒸馏回收二氯甲烷,收集固体产品得到1-羟氨基蒽醌0.095g,收率79.2%。产物的核磁谱图与实施例1相同。

[0032] 实施例4

[0033] 将0.253g (1mmol) 1-硝基蒽醌和30ml DMF加入圆底烧瓶中,1-硝基蒽醌溶解后,在搅拌下加入20ml水,再加入0.038g (1mmol) 硼氢化钠,水浴控温25℃,搅拌反应20min后,结束反应,用高效液相色谱检测,分析各组分含量,结果表明1-硝基蒽醌的转化率为49%,1-羟氨基蒽醌的选择性为91.0%。反应后的混合溶液加入150ml水,再加入二氯甲烷萃取三次,每次二氯甲烷的添加量为20ml,分离出下层二氯甲烷相,转移至单口烧瓶中,蒸馏回收二氯甲烷,收集固体产品得到1-羟氨基蒽醌0.073g,收率30.6%。产物的核磁谱图与实施例1相同。

[0034] 实施例5

[0035] 将0.127g (0.5mmol) 1-硝基蒽醌和30ml DMF加入圆底烧瓶中,1-硝基蒽醌溶解后,在搅拌下加入20ml水,再加入0.095g (2.5mmol) 硼氢化钠,水浴控温25℃,搅拌反应20min后,结束反应,用高效液相色谱分析各组分含量,结果表明1-硝基蒽醌的转化率为100%,1-羟氨基蒽醌的选择性为87.6%。反应后的混合溶液加入150ml水,再加入二氯甲烷萃取三次,每次二氯甲烷的添加量为20ml,分离出下层二氯甲烷相,转移至单口烧瓶中,蒸馏回收二氯甲烷,收集固体产品得到1-羟氨基蒽醌0.100g,收率83.3%。产物的核磁谱图与实施例1相同。

[0036] 实施例6

[0037] 将0.127g (0.5mmol) 1-硝基蒽醌和30ml DMF加入圆底烧瓶中,1-硝基蒽醌溶解后,在搅拌下加入20ml水,再加入0.038g (1mmol) 硼氢化钠,水浴控温50℃,搅拌反应20min后,结束反应,用高效液相色谱分析各组分含量,结果表明1-硝基蒽醌的转化率为100%,1-羟氨基蒽醌的选择性为86.2%。反应后的混合溶液加入150ml水,再加入二氯甲烷萃取三次,每次二氯甲烷的添加量为20ml,分离出下层二氯甲烷相,转移至单口烧瓶中,蒸馏回收二氯甲烷,收集固体产品得到1-羟氨基蒽醌0.098g,收率81.4%。产物的核磁谱图与实施例1相

同。

[0038] 实施例7

[0039] 将0.127g (0.5mmol) 1-硝基蒽醌和30ml DMF加入圆底烧瓶中,1-硝基蒽醌溶解后,在搅拌下加入20ml水,再加入0.038g (1mmol) 硼氢化钠,水浴控温25℃,搅拌反应40min后,结束反应,用高效液相色谱分析各组分含量,结果表明1-硝基蒽醌的转化率为100%,1-羟氨基蒽醌的选择性为92.8%。反应后的混合溶液加入150ml水,再加入二氯甲烷萃取三次,每次二氯甲烷的添加量为20ml,分离出下层二氯甲烷相,转移至单口烧瓶中,蒸馏回收二氯甲烷,收集固体产品得到1-羟氨基蒽醌0.106g,收率88.7%。产物的核磁谱图与实施例1相同。

[0040] 以上实施例测试结果见表1:

[0041] 表1

	DMF/ 水体积比	溶剂/原料 质量比	还原剂 与原料 摩尔比	反应温 度, °C	反应时 间, min	转化 率, %	选择 性, %	收 率, %
[0042] 实施 例 1	3: 2	366: 1	2: 1	25	20	100	98.7	93.3
实施 例 2	1: 1	366: 1	2: 1	25	20	100	82.4	74.7
实施 例 3	3: 2	183: 1	2: 1	25	20	100	85.5	79.2
实施 例 4	3: 2	184: 1	1: 1	25	20	49	91.0	30.6
[0043] 实施 例 5	3: 2	366: 1	5: 1	25	20	100	87.6	83.3
实施 例 6	3: 2	366: 1	2: 1	50	20	100	86.2	81.4
实施 例 7	3: 2	366: 1	2: 1	25	40	100	92.8	88.7

[0044] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,根据本发明的技术方案及其构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明的保护范围之内。