

精细化工中间体 合成工艺100例

张 跃 主编



中国石化出版社

DF41/106
精细化工中间体合成
工艺 100 例

张跃 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书收集了 100 种精细化工中间体的合成工艺。书中详细介绍了原料配比、反应温度、催化剂种类、反应步骤、操作步骤等,列出了物化性质、质量指标及用途,并提供了工艺流程图。全书内容真实详尽,文字通俗易懂。尤其适于中小型化工厂参考使用,同时也可供大专院校化工、制药等专业师生及科研院所技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

精细化工中间体合成工艺 100 例/张跃主编. — 北京:
中国石化出版社, 1998
ISBN 7-80043-748-5

I. 精… II. 张… III. 中间体—精制—合成—生产工
艺 IV. TQ612

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 23783 号

中国石化出版社出版发行
地址:北京市东城区安定门外大街 58 号
邮编:100011 电话:(010) 64241850
海丰印刷厂排版印刷
新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 32 开本 8 印张 179 千字 印 1-3000

1998 年 11 月第 1 版 1998 年 11 月第 1 次印刷

定价:15.00 元

前 言

《精细化工中间体合成工艺 100 例》翔实地介绍了 100 种中间体的合成方法，是编者多年理论研究和实践探索的结果。书中大部分实例都已经过工业化验证，对化工企业开发新产品和科研院所开发项目有着较高的参考价值。

国内有关精细化工工艺方面的书籍很多，但从工业化角度具体介绍其中间体合成工艺的书籍却很少。编者通过对国内外大量文献的收集、整理并结合多年的工作经验，精心编写了该书。本书由张跃担任主编工作，负责整体方案的设计、内容的确立和审核工作。胡文玺、方永勤、邱滔、严生虎、陈海群分别编写了 20 例内容。在编写过程中，编者得到了中国石化总公司技术开发中心领导、江苏省化工厅领导的大力支持，在此表示衷心感谢！

本书中精细化工中间体按中文笔顺笔画排列。如果中文名称前有英文、希文和数字时，这些英文、希文和数字不计算在内。

由于编者水平有限，书中一定有不少缺点和错误，真诚希望广大读者批评指正。

编 者

目 录

1. 乙酰乙酸乙酯	1
2. 1-乙酰氨基-7-萘酚	3
3. 丁二酰亚胺	5
4. γ -丁内酯	8
5. 2,4-二甲基苯乙酮	10
6. 2,6-二甲基苯胺	13
7. 丁炔二醇	15
8. 2,6-二氨基蒽醌	18
9. 1,4-二羟基蒽醌	20
10. 2,4-二氯甲苯	23
11. 2,4-二氯苯甲酸	26
12. 2,4-二氯苯甲醛	28
13. 2,3-二氯苯甲醚	30
14. 2,6-二氯苯酚	32
15. 3,5-二硝基苯甲酸	33
16. 三乙醇胺	37
17. 1,3,3-三甲基-2-亚甲基吡啶	40
18. 2,4,6-三氯苯胺	43
19. 2,4,6-三氯酚	46
20. 三聚氰胺	48
21. 三聚氯氰	50
22. 六水哌嗪	52

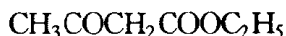
23. 水合肼	55
24. 六溴苯	57
25. 戊二醛	59
26. 对甲苯磺酸	62
27. 对甲氧基苯甲醛	64
28. 对甲基苯乙酮	67
29. 对甲基苯胺	69
30. 对苯二甲酸	72
31. 对苯二胺	75
32. 四氢呋喃	77
33. 对氨基水杨酸	80
34. 对氨基苯乙醚	82
35. 对氨基苯磺酰胺	85
36. 对氨基苯甲酸	87
37. β -甲氧基萘	89
38. 甘氨酸	92
39. <i>N</i> -甲基-2-苯基吡啶	94
40. 对羟基苯甲醚	97
41. 对羟基苯甲醛	99
42. 对羟基苯胺	101
43. 对乙酰氨基苯甲醚	104
44. 对氯苯乙腈	106
45. 对氯苯胺	108
46. 对硝基苯甲酸	111
47. 对硝基邻氯苯胺	113
48. 四氯苯醌	116
49. 吗啉	118

50. 间二甲氨基酚·····	120
51. 邻苯二甲酰亚胺·····	122
52. 间苯二酚·····	124
53. 邻苯甲酰苯甲酸 (BB 酸) ·····	127
54. 间苯氧基苯甲醛·····	129
55. 没食子酸 (3,4,5 - 三羟基苯甲酸) ·····	131
56. 间氨基乙酰苯胺·····	134
57. 间氨基三氟甲苯·····	137
58. 邻氨基苯磺酰胺·····	139
59. 间氨基苯磺酸·····	141
60. 邻氨基苯甲醚·····	144
61. 间氨基酚·····	146
62. 间氯苯胺·····	148
63. 间硝基苯胺·····	151
64. 邻硝基苯甲醛·····	154
65. 间硝基苯甲醛·····	156
66. 间甲基苯甲醚·····	158
67. 苯乙酰胺·····	160
68. 苯乙酸·····	162
69. 苯甲酰氯·····	165
70. 苯肼·····	167
71. 乳酸·····	170
72. 1,4 - 苯醌 ·····	176
73. 季戊四醇·····	178
74. 香豆素·····	181
75. 扁桃酸·····	184
76. 草酸二乙酯·····	186

77. 钛酸四丁酯·····	188
78. 原甲酸三乙酯·····	190
79. 2-氨基苯并噻唑·····	193
80. 1-氨基-4-萘磺酸钠·····	195
81. 1-氨基蒽醌·····	198
82. 盐酸羟胺·····	201
83. α -萘乙酸·····	203
84. 喹啉·····	206
85. α -萘酚·····	208
86. 2-羟基-3-萘甲酸·····	211
87. 氯乙醛·····	214
88. 氯乙酰氯·····	216
89. 氰乙酸乙酯·····	218
90. 氰乙酸甲酯·····	220
91. 3-氯丙二醇·····	222
92. 3-氯-4-氟苯胺·····	225
93. 硝基甲烷·····	227
94. 1-硝基蒽醌·····	229
95. 1-氯蒽醌·····	232
96. 硝酸胍·····	234
97. 1-溴丙烷·····	236
98. 溴氨酸·····	239
99. 6-溴-2,4-二硝基苯胺·····	241
100. DSD 酸 (4,4'-二氨基芪-2,2'-二磺酸)·····	244
参考文献·····	247

1. 乙酰乙酸乙酯

(Ethyl acetoacetate)



一、物化性质

本品为无色透明液体，熔点 -45°C ，沸点 180.8°C ， 118.5°C (101.3kPa)， 96.2°C (40.5kPa)， 81.1°C (20.3kPa)， 74°C (14.2kPa)， 67.3°C (10.1kPa)， 28.5°C (1.01kPa)。相对密度 1.0213 ($25/4^{\circ}\text{C}$)，折光率 1.4194，闪点 84°C 。能与乙醇、乙醚、苯等有机溶剂相混溶；微溶于水，有水果香味。乙酰乙酸乙酯是酮式和烯醇式互变异构体的平衡混合物，酮式 92.3%，烯醇式 7.7%。

二、质量指标

外观：无色透明液体

沸程： $178^{\circ}\text{C} \sim 182^{\circ}\text{C}$

含量：98.5%

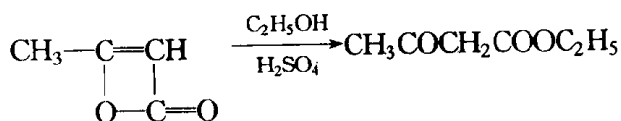
三、用途

本品可用于合成吡啶、吡咯、吡唑酮、嘧啶、嘌呤和环内酯等杂环化合物。还广泛用于合成 4-甲基-7-羟基香豆素， α -乙酰基苯丙酸乙酯、苯甲酰乙酸乙酯、甲硫氧嘧啶、4-羟基香豆素，双氯苯唑青霉素钠、羟氨苄青霉素、延通心、唑嘧胺、4-羟基喹哪啶等药物。本品还可用作食

1107749

品着香剂及调香之用。

四、技术路线



五、工艺流程图

见图 1。

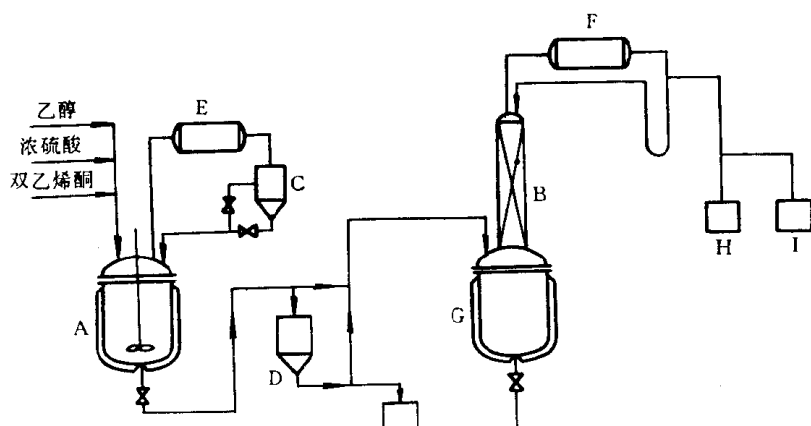


图 1 乙酰乙酸乙酯工艺流程图

A—酯化釜；B—精馏塔；
C, D—油水分离器；E, F—冷凝器；
G—废酸罐；H—前馏分槽；I—产品槽。

六、操作步骤

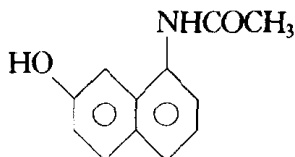
将 450kg 无水乙醇, 10kg 浓硫酸加入 1000L 搪瓷反应釜内。通过搅拌并开启蒸汽加热, 将温度升至 80℃ 时, 开始滴加

双乙烯酮, 进行酯化反应。酯化温度控制在 130°C 以下, 将 750kg 双乙烯酮在 3h 左右加完。加毕继续回流, 以气相色谱跟踪分析。当无双乙烯酮时, 将釜温降至 120°C , 分去浓硫酸, 将料液移至精馏釜内。首先蒸去低沸物(乙酸乙酯、乙醇、丙酮), 然后抽空, 回流液中产品含量至 96% 以上时, 开始收集产品, 约得 1000kg 含量 98.5% 的乙酰乙酸乙酯。

七、其它

本品以铁桶包装, 贮存于通风处。

2. 1-乙酰氨基-7-萘酚 (1-Acetylamino-7-naphthol)



一、物化性质

本品为片状结晶, 熔点 $164\sim 165^{\circ}\text{C}$, 溶于乙醇、乙醚、乙酸和苯。有升华作用。毒性低于苯酚。

二、质量指标

外观: 浅灰色粉末状结晶

熔点: $\geq 190^{\circ}\text{C}$

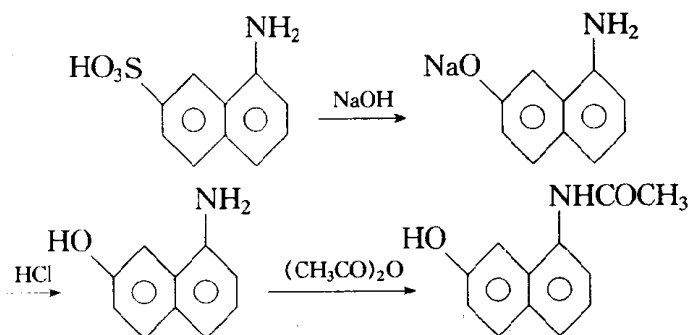
含量: $\geq 95\%$

碱不溶物: $\leq 2\%$

三、用途

本品是中性染料灰棕、黑、卡其等偶合组分的中间体。

四、技术路线



五、工艺流程图

见图2。

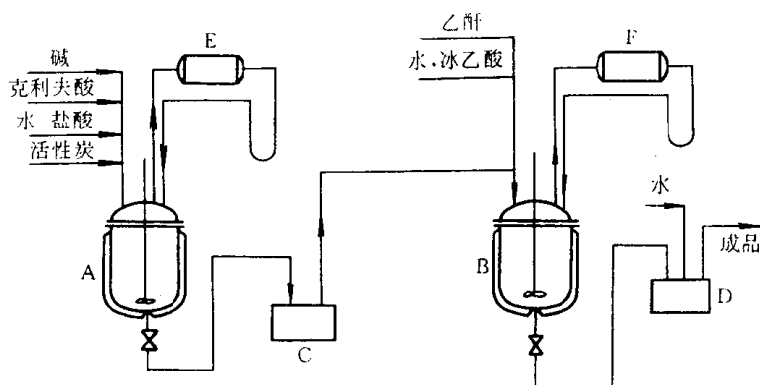


图2 1-乙酰氨基-7-萘酚工艺流程图

A, B—反应釜; C, D—离心机; E, F—冷凝器

六、操作步骤

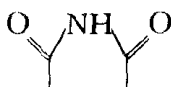
在碱熔锅中投入固碱 170kg, 30% 液碱 50kg。升温至 250℃, 2h 内加入 60kg 克利夫酸, 加料温度在 250~260℃。加料毕, 升温至 280~300℃, 保温 1~1.5h, 直至终点 (终点测定: 取少量碱熔物稀释于水中, 滴在滤纸上, 紫外光下无天蓝色外圈)。停止加热, 加入 150L 水, 搅拌 0.5h, 再加入 800L 水, 搅匀, 加入约 450L 盐酸使 pH 值为 1~2。加 5kg 活性炭, 搅拌 0.5h。过滤, 滤渣以少量水洗涤, 得 1-氨基-7-萘酚。

在酰化锅中加入 100kg 1-氨基-7-萘酚, 以水稀释至含量为 30%。加入 40kg 冰醋酸, 搅拌, 升温至 40℃, 慢慢加入 100kg 醋酐, 温度低于 60℃。加料完毕后在 60℃ 保温 0.5h, 直至反应液中游离胺含量 $\leq 0.5\%$, 加水 250L, 冷却至 30~35℃。过滤, 滤饼水洗至 pH 值为 6~7, 滤干得 1-乙酰氨基-7-萘酚。

七、其它

本品以衬塑纸桶包装, 每桶 50kg。本品易升华, 应贮存在密闭容器中, 置于阴凉通风处。

3. 丁二酰亚胺 (Succinimide)



一、物化性质

本品为无色片状结晶，味甜。熔点 $126^{\circ}\text{C} \sim 127^{\circ}\text{C}$ ，沸点 $287^{\circ}\text{C} \sim 288^{\circ}\text{C}$ （分解）。相对密度 1.412 ($16/4^{\circ}\text{C}$)。易溶于水、醇或氢氧化钠溶液，不溶于醚、氯仿。

二、质量指标

外观：无色晶体

熔点： $124^{\circ}\text{C} \sim 126^{\circ}\text{C}$

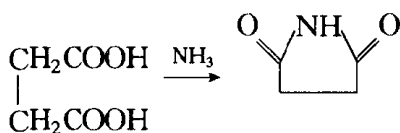
含量：97.5%

水分： $\leq 0.05\%$

三、用途

本品可用于生产溴丁二酰亚胺等医药、农药中间体。

四、技术路线



五、工艺流程图

见图 3。

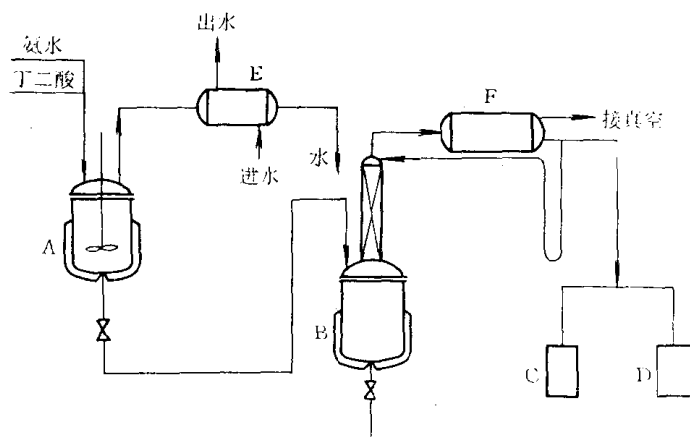


图3 丁二酰亚胺工艺流程图

A—反应釜；B—精馏釜；

C—前馏分罐；D—产品罐；E、F—冷凝器

六、操作步骤

将丁二酸投入反应锅，在冷却条件下，滴加氨水，并搅拌使丁二酸溶解、反应，形成丁二酸铵。加热物料至 100°C ，待蒸出约70%水分时，丁二酸铵开始分解，形成丁二酰亚胺，并同时产出氨，温度降至 97°C 。当温度升至 102°C 时，开始收集 $102^{\circ}\text{C} \sim 275^{\circ}\text{C}$ 的中间馏分。当温度升至 275°C 时，开始收集 $275^{\circ}\text{C} \sim 290^{\circ}\text{C}$ 馏分，即得丁二酰亚胺成品。

七、其它

本品大鼠口服 LD_{50} 为 14g/kg 。

4. γ - 丁内酯

(γ - Butyrolactone)



一、物化性质

本品为无色油状液体。熔点 -42°C ，沸点 $203^{\circ}\text{C} \sim 204^{\circ}\text{C}$ ，相对密度 1.1286 ($16/4^{\circ}\text{C}$)，折光率 1.4341，闪点 98°C 。能与水混溶，能溶于甲醇、乙醇、丙酮、乙醚和苯。能随蒸汽挥发，在热碱溶液中分解。有芳香气味。

二、质量指标

外观：微黄色油状液体

含量：98.0%

水分： $<5\%$

三、用途

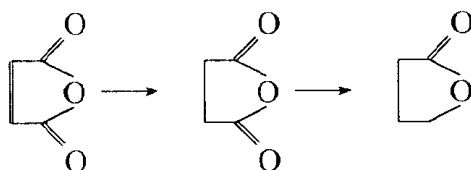
γ - 丁内酯反应性高，目前在香料、医药中间体等精细化学品方面的应用广泛。可以合成 γ - 羟基丁酸、丁二酸、4 - 羟基丁醛、1,4 - 丁二醇、2 - 氯(溴)丁内酯、 γ - 烷氧基丁酸酯、 γ - 卤代丁酸酯、2 - 吡咯烷酮、*N* - 乙烯基吡咯烷酮、*N* - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮、*N* - (2 - 羟基乙基) - 2 - 吡咯烷酮、1 - 氨基 - 2 - 吡咯烷酮、2,2' - 二羟基酮内缩醛、 α - 噻酚烷酮、

4,4'-亚甲基二硫二丁酸、丁内酯-2-磺酸、亚硫基二丁酸、二亚硫基二丁酸、 γ -磺基丁酸钠、4,4'-氧代二丁酸、戊二酸、 α -呋丁酮、二氢-1-萘酮、2-烷基丁内酯、2-乙酰基- γ -丁内酯等有机化合物。

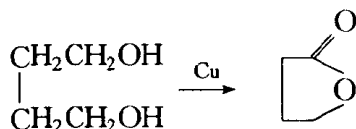
γ -丁内酯是高沸点溶剂，溶解性强，电性能及稳定性好，具有使用安全方便的特点。

四、技术路线

(1) 顺酐加氢法



(2) 1,4-丁二醇脱氢法



五、工艺流程图

见图 4。

六、操作步骤

(1) 顺酐加氢法 该法是 70 年代发展的先进工艺，通过一段加氢反应，能以任意比例生产四氢呋喃和 γ -丁内酯，通常的比例是四氢呋喃： γ -丁内酯=3~4:1。

(2) 1,4-丁二醇脱氢法 反应器为列管式，装填片状