

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C07C229/18

C07C227/02

C07C227/26

# [12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97104054.0

[45]授权公告日 2000年11月1日

[11]授权公告号 CN 1057996C

[22]申请日 1997.4.23 [24]颁证日 2000.10.14

[21]申请号 97104054.0

[73]专利权人 李明威

地址 100011 北京市朝阳区安华西里1区4幢  
904室

[72]发明人 李明威

[56]参考文献

EP0036161A 1981.9.23 C07C99/10

JP59-210052A 1984.11.28 C07C99/12

审查员 王 静

[74]专利代理机构 北京市第一轻工业总公司专利事务所

代理人 何佩英

权利要求书1页 说明书3页 附图页数0页

[54]发明名称 N-苯氨基乙酸盐制造工艺

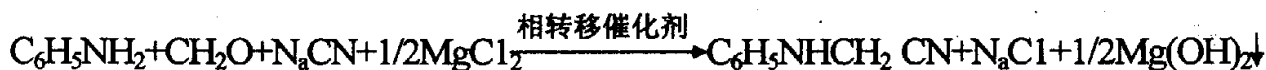
[57]摘要

本发明涉及一种制造合成染料靛蓝的中间体即N-苯氨基乙酸盐新工艺,属于精细化工领域。本发明系用苯胺、氰化钠、甲醛在镁盐(氯化镁或硫酸镁)存在下,先生成N-苯氨基乙腈,然后进行碱性水解而得N-苯氨基乙酸盐。

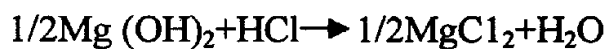
本发明收率高、成本低,且无污染。

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

1、N-苯氨基乙酸盐制造工艺，其特征在于：在相转移催化剂存在下，将苯胺、甲醛、氰化钠与氯化镁进行反应，得到苯氨基乙腈：



然后加入盐酸中和至中性：



静置后分出水相，内含氯化镁与氯化钠，经蒸发浓缩后，回收氯化镁，循环使用；苯氨基乙腈再以例行方法与苛性碱溶液进行水解，最后得到N-苯氨基乙酸盐，

苯胺、甲醛、氰化钠与氯化镁的摩尔比例为 1.00-1.10:1.00-1.05:0.95-1.00:0.45-0.50，反应温度为 80-100℃；

苯氨基乙腈与苛性碱摩尔比例为 1.00:1.05-1.10，水解温度为 100-110℃；

相转移催化剂用量为 0.02-0.05 摩尔/每摩尔苯胺，采用季铵型、冠醚型或聚乙二醇。

## N - 苯氨基乙酸盐制造工艺

本发明涉及一种制造合成染料靛蓝 (Indigo Blue, 染色牛仔布用) 的中间体, 即 N-苯氨基乙酸盐 (N-phenylglycine) 的新工艺, 属于精细化工领域。

N-苯氨基乙酸盐又名苯基甘氨酸盐, 是合成靛蓝的重要中间体, 国内年用量超过 1 万吨。现有的生产工艺有:

1. 德国方法 (BIOS 986 即 PB77764), 由过量 100% 的苯胺与甲醛、氰化钠混合, 在压力下通入二氧化碳气, 然后于 85-90 °C 反应, 生成苯氨基乙腈 (又名 ω 氰甲基苯胺) 与碳酸氢钠, 分出油状腈胺混合物, 再与苛性碱水溶液在 110 °C 进行水解, 即得 N-苯氨基乙酸盐。产品纯度高, 理论收率为 95-96%。其缺点是苯胺过量多, 故回收工艺复杂, 且生成含碳酸氢钠的废液。

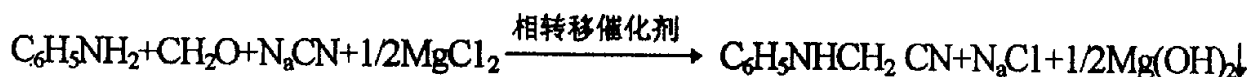
2. 英国专利方法 (Brit 1119256), 将过量 30-50% 的苯胺与含量 47% 的羟基乙腈水溶液在 100-110 °C 反应, 生成苯氨基乙腈, 不经分离, 降温后加入苛性碱水溶液, 加热至沸, 进行水解。过剩苯胺以纯苯萃取, 最后得到 N - 苯氨基乙酸盐。理论收率为 96.3-97.0%。其优点是操作简便, 产品收率高, 且无废水产生。缺点是羟基乙腈原料不易获得, 且贮存与运输时不稳定。

3. 前苏联方法 (阿米安托夫: 中间体及染料的化学与工艺学), 取苯胺与一氯乙酸、氢氧化钠及硫酸亚铁进行反应, 先生成 N-苯氨基乙酸亚铁盐沉淀, 经过滤洗涤后再与苛性碱溶液复分解, 再经过滤洗涤, 分离出稀 N-苯氨基乙酸盐溶液, 最后浓缩。此工艺收率较低, 约为 70-80%, 且产生大量含氯化钠及铁盐的废水, 以及大量的铁泥, 因此污染十分严重。

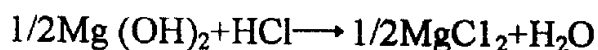
本发明的目的在于克服现有生产工艺的缺点, 提出一种无污染且

制造简便的 N-苯氨基乙酸盐生产工艺方法。

本发明的内容是：在相转移催化剂存在下，将苯胺、甲醛、氰化钠与镁盐（氯化镁或硫酸镁）进行反应，得到苯氨基乙腈：



然后加入盐酸中和至中性：



静置后分出水相，内含氯化镁与氯化钠，经蒸发浓缩后，回收氯化镁，循环使用。苯氨基乙腈再以例行方法与苛性碱溶液进行水解，最后得到 N-苯氨基乙酸盐。以氰化钠计收率约为 100%，以苯胺计收率  $\geq 98\%$ 。

苯胺、甲醛、氰化钠与镁盐的摩尔比例为 1.00-1.10:1.00-1.05:0.95-1.00:0.45-0.5，反应温度为 80-100 °C。

苯氨基乙腈与苛性碱摩尔比例为 1.00:1.05-1.10，水解温度为 100-110 °C (或保持沸腾)。

相转移催化剂用量为 0.02-0.05 摩尔/每摩尔苯胺，可采用季铵型、冠醚型或聚乙二醇等。

概括起来本发明：N-苯氨基乙酸盐制造工艺，其特征在于用苯胺、氰化钠与甲醛，在镁盐（氯化镁或硫酸镁）存在下，先生成 N-苯氨基乙腈，再进行碱性水解而得 N-苯氨基乙酸盐即制造 N-苯氨基乙腈与 N-苯氨基乙酸盐或二者之一时加入镁盐。

本发明的优点与效果：此新工艺收率高，成本低，且无三废产生，比现行工艺原料费下降约 40-50%，无有害废水及废渣生成。

下面举出二实施例：

实施例 1:取 99 克工业级苯胺搅拌下加入相转移催化剂与 163.5 克 30%氰化钠水溶液,加完后保持 20-30 °C,慢慢加入由 85 克 37%甲醛与 106 克氯化镁及 50-100 毫升水配成的溶液。加完后升至 50-60 °C,保温反应 2 小时,再升至 80-90 °C,反应 1 小时,至达终点。反应完全,搅拌下冷至 40-50 °C,慢慢加入 120-125 克 30%盐酸至 PH 为 6.0-6.5,同时水相应清亮透明,无悬浮的氢氧化镁沉淀为止。静置分层,小心分出油状物,即为苯氨基乙腈,约为 135-140 克,苯胺计收率≥98%。(氰化钠转化率 100%)。

实施例 2:取 60.5 克 93%苛性钾,溶于 100 毫升水中,搅拌下加入 135-140 克新制的苯氨基乙腈油状物,保持沸腾,水解至无氨气产生为止。冷却固化即得 N-苯氨基乙酸钾,收率约为 100%。