



(12)发明专利申请



(10)申请公布号 CN 108892617 A

(43)申请公布日 2018. 11. 27

(21)申请号 201810933036.3

(22)申请日 2018.08.16

(71)申请人 青岛科技大学

地址 250014 山东省济南市历下区文化东路80号

(72)发明人 邢文国 岳涛 冯维春 杨旭
魏凤 邢伶

(74)专利代理机构 北京中济纬天专利代理有限公司 11429

代理人 张祥明

(51)Int.Cl.

C07C 201/04(2006.01)

C07C 203/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

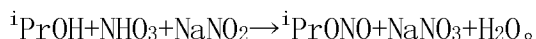
(54)发明名称

一种亚硝酸异丙酯的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种亚硝酸异丙酯的制备方法,具体步骤如下:向反应容器中加入异丙醇,边搅拌边加入亚硝酸钠,控制反应温度为20~50℃,缓慢滴加稀硫酸溶液,滴加完毕后保温反应,分离即得。本发明的制备方法工艺简单,条件容易控制,生产成本低,安全系数高,后处理方便,具有很强的可操作性和可重复性,且本发明的合成方法,产品收率可达到95%以上,便于进行工业化生产,解决了传统工艺存在的反应条件难控制、生产成本低、收率低等诸多问题。

1. 一种亚硝酸异丙酯的制备方法,其特征在于,具体步骤如下:将硝酸溶液搅拌滴加到亚硝酸钠与异丙醇组成的混合体系中,控制反应温度,滴加完后保温反应,从滴加硝酸溶液开始收集液体亚硝酸异丙酯,直至无液体产生,得到亚硝酸异丙酯,反应方程式如下:



2. 根据权利要求1所述的一种亚硝酸异丙酯的制备方法,其特征在于,所述异丙醇、亚硝酸钠和硝酸的摩尔比为1.0:1.05~1.20:0.50~0.70。

3. 根据权利要求2所述的一种亚硝酸异丙酯的制备方法,其特征在于,所述异丙醇、亚硝酸钠和硝酸的摩尔比为1.0:1.05:0.50。

4. 根据权利要求1~3任一项所述的一种亚硝酸异丙酯的制备方法,其特征在于,所述硝酸溶液浓度为30~68%。

5. 根据权利要求4所述的一种亚硝酸异丙酯的制备方法,其特征在于,所述硝酸溶液的浓度为40%~50%。

6. 根据权利要求1或2所述的一种亚硝酸异丙酯的制备方法,其特征在于,所述硝酸滴加时间为1.5~2h,滴加过程的反应温度为25~40℃。

7. 根据权利要求6所述的一种亚硝酸异丙酯的制备方法,其特征在于,所述硝酸滴加过程反应温度为30~35℃。

8. 根据权利要求1或2所述的一种亚硝酸异丙酯的制备方法,其特征在于,所述的保温反应时间为0.5~2小时,保温反应温度为40~50℃。

9. 根据权利要求1或2所述的一种亚硝酸异丙酯的制备方法,其特征在于,反应体系为水体系,以水作溶剂。

一种亚硝酸异丙酯的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种合成方法,具体涉及一种亚硝酸异丙酯的制备方法。属于有机合成技术领域。

背景技术

[0002] 亚硝酸异丙酯属亚硝酸酯类,稳定性不高,易爆炸,难储存,对于使血管扩张,血压下降及心动过速有重要作用,在军事、工程技术和医药等领域具有广泛应用。同时,亚硝酸异丙酯还是一种较好的重氮化试剂。

[0003] 传统的亚硝酸异丙酯的制备方法有3种,一种是由异丙醇-亚硝化法,使用异丙醇、亚硝酸钠、硫酸为原料,在二氯甲烷溶剂下反应制得,且硫酸为原料,副产硫酸钠附加值较低,硫酸浓度在40%以内,耗水量较大,反应收率较低(84%);另一种是2-溴代(碘代)丙烷、亚硝酸银为原料制得;不仅反应收率低(52%),而且对操作条件要求较高,废水量大,生产成本昂贵;还有一种方法是采用二苯甲酮和异丙醇反应进行制备,但是会生成副产物二甲酮,反应不易控制。因此,迫切需要一种能够安全、高效制备硝酸异丙醇的方法。

发明内容

[0004] 本发明的目的是为克服上述现有技术的不足,提供了一种亚硝酸异丙酯的制备方法,该方法改进原有工艺亚硝酸钠-乙醇-硫酸反应体系为亚硝酸钠-异丙醇-硝酸反应体系。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用下述技术方案:

[0006] 一种亚硝酸异丙酯的制备方法,具体步骤如下:将硝酸溶液搅拌滴加到亚硝酸钠与异丙醇组成的混合体系中,控制反应温度,滴加完后保温反应,从滴加硝酸溶液开始收集液体亚硝酸异丙酯,直至无液体产生,得到亚硝酸异丙酯,反应方程式如下:

[0007]
$${}^i\text{PrOH} + \text{HNO}_3 + \text{NaNO}_2 \rightarrow {}^i\text{PrONO} + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}.$$

[0008] 上述方法中,酯化反应物料亚硝酸钠:异丙醇:硝酸(摩尔比)为1.0:1.05~1.20:0.50~0.70;

[0009] 优选的,酯化反应物料配比亚硝酸钠:异丙醇:硝酸(摩尔比)=1.0:1.05:0.50。

[0010] 优选的,制备亚硝酸异丙酯的酯化反应采用的硝酸溶液浓度为30~68%;

[0011] 进一步优选的,所述硝酸溶液的浓度为40%~50%。

[0012] 上述方法中,优选的硝酸溶液滴加时间1.5~2h,滴加过程反应温度为25~40℃;

[0013] 进一步优选的,所述硝酸溶液滴加过程反应温度为30~35℃。

[0014] 上述方法中,优选的保温反应的时间为0.5~2小时,保温反应的温度为40~50℃;

[0015] 上述方法中,反应体系为水体系,以水作溶剂。

[0016] 上述方法中,水为反应体系的反应溶剂,反应体系包括硝酸溶液、亚硝酸钠、异丙醇。其中亚硝酸钠和异丙醇组成的混合体系是亚硝酸钠的异丙醇溶液。

[0017] 本发明的有益效果:

[0018] 本发明以异丙醇、亚硝酸和稀硝酸溶液为原料,通过水相硝酸酸性环境下,异丙醇与亚硝酸的成酯反应制备亚硝酸异丙酯,蒸馏得到亚硝酸异丙酯。

[0019] 本发明的制备方法以水代替二氯甲烷溶剂,工艺清洁环保,以硝酸替代硫酸提供酸性环境,反应更温和,条件容易控制,安全系数高,副反应大大降低,且副产硝酸钠与传统硫酸钠相比,附加高,成本降低,具有很强的可操作性和可重复性,且本发明的合成方法,产品收率可达到92%以上,便于进行工业化生产,解决了传统工艺存在的反应条件难控制、生产成本低、收率低等诸多难题。

具体实施方式

[0020] 下面结合实施例对本发明进行进一步的阐述,应该说明的是,下述说明仅是为了解释本发明,并不对其内容进行限定。

[0021] 实施例1:

[0022] 30%硝酸溶液105ml (0.5mol) 搅拌加入到69克 (1.0mol) 亚硝酸钠与80.4ml (1.05mol) 异丙醇组成的混合体系中,保温25℃反应,1.5h滴加完后再保温40℃反应0.5h,从滴加硝酸开始收集液体亚硝酸异丙酯,不再接收到为止,得到亚硝酸异丙酯82.0g,该反应收率为92.0%。

[0023] 实施例2:

[0024] 30%硝酸溶液105ml (0.5mol) 搅拌加入到69克 (1.0mol) 亚硝酸钠与80.4ml (1.05mol) 异丙醇组成的混合体系中,保温40℃反应,2.0h滴加完后再保温50℃反应2.0h,从滴加硝酸开始收集液体亚硝酸异丙酯,不再接收到为止,得到亚硝酸异丙酯85.6g,该反应收率为96.0%。

[0025] 实施例3:

[0026] 68%硝酸溶液64.9ml (0.7mol) 搅拌加入到69克 (1.0mol) 亚硝酸钠与80.4ml (1.05mol) 异丙醇组成的混合体系中,保温25℃反应,1.5h滴加完后再保温40℃反应2.0h,从滴加硝酸开始收集液体亚硝酸异丙酯,不再接收到为止,得到亚硝酸异丙酯77.5g,该反应收率为87.0%。

[0027] 实施例4:

[0028] 40%硝酸溶液78.8ml (0.5mol) 搅拌加入到69克 (1.0mol) 亚硝酸钠与91.9ml (1.2mol) 异丙醇组成的混合体系中,保温35℃反应,1.5h滴加完后再保温50℃反应2.0h,从滴加硝酸开始收集液体亚硝酸异丙酯,不再接收到为止,得到亚硝酸异丙酯86.2g,该反应收率为96.8%。

[0029] 实施例5:

[0030] 30%硝酸溶液105ml (0.5mol) 搅拌加入到69克 (1.0mol) 亚硝酸钠与80.4ml (1.05mol) 异丙醇组成的混合体系中,保温30℃反应,1.5h滴加完后再保温40℃反应0.5h,从滴加硝酸开始收集液体亚硝酸异丙酯,不再接收到为止,得到亚硝酸异丙酯84.2g,该反应收率为94.6%。

[0031] 实施例6:

[0032] 30%硝酸溶液105ml (0.5mol) 搅拌加入到69克 (1.0mol) 亚硝酸钠与80.4ml (1.05mol) 异丙醇组成的混合体系中,保温25℃反应,1.5h滴加完后再保温40℃反应0.5h,

从滴加硝酸开始收集液体亚硝酸异丙酯,不再接收到为止,得到亚硝酸异丙酯79.5g,该反应收率为89.3%。

[0033] 上述虽然对本发明的具体实施方式进行了描述,但并非对本发明保护范围的限制,在本发明的技术方案的基础上,本领域技术人员不需要付出创造性劳动即可做出的各种修改或变形仍在本发明的保护范围以内。