



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109534975 A

(43)申请公布日 2019.03.29

(21)申请号 201910006414.8

(22)申请日 2019.01.04

(71)申请人 湖南大学

地址 410082 湖南省长沙市岳麓区麓山南路1号

(72)发明人 邱仁华 童舟 唐智 许智慧

(51)Int.Cl.

C07C 45/59(2006.01)

C07C 49/83(2006.01)

C07C 49/84(2006.01)

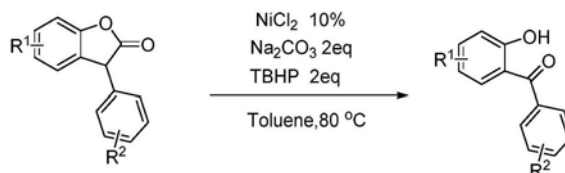
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

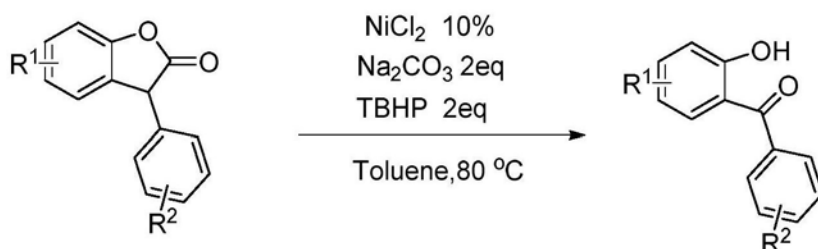
一种2-羟基二苯甲酮类化合物的高效催化合成方法

(57)摘要

本发明揭示了一类2-羟基二苯甲酮类化合物及其绿色催化合成法,该方法以苯并呋喃酮及其衍生物原料,以氯化镍为催化剂,甲苯为溶剂,二叔丁基过氧化物为氧化剂,碳酸钠为碱的条件下,较高产率得到2-羟基二苯甲酮类化合物。本方法具有成本较低,产率高,操作简便、无污染等优点,具有潜在的工业应用前景。该方法为2-羟基二苯甲酮类化合物的制备提供了一条廉价、绿色的途径。

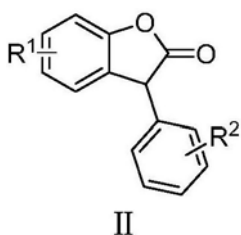


1. 一类2-羟基二苯甲酮类化合物I的合成方法,其中2-羟基二苯甲酮类化合物I结构式如下:



其中所述R¹-R²是选自氢、甲基、乙基、异丙基、叔丁基、甲氧基、苯基、氟、氯、溴;其中化合物I的绿色催化合成法,其特征在于,以氯化镍为催化剂,以苯并呋喃酮II为反应原料,在空气条件下,80℃有效反应,在12h的时间内能得到较高产率的2-羟基二苯甲酮类化合物I。

2. 根据权利要求1所述的合成方法,其中并呋喃酮II结构式如下:



其中所述R¹-R²是选自氢、甲基、乙基、异丙基、叔丁基、甲氧基、苯基、氟、氯、溴。

3. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于,催化剂的用量为10mol%;氧化剂的用量是两个当量;碱的用量是两个当量;溶剂为甲苯;空气下反应;所述反应时间为12h,反应温度为80℃。

一种2-羟基二苯甲酮类化合物的高效催化合成方法

【技术领域】

[0001] 本发明属于催化有机合成领域,具体地说涉及一种2-羟基二苯甲酮类化合物的高效催化合成方法。

【背景技术】

[0002] 2-羟基二苯甲酮类衍生物是一种应用广泛的助剂,它能强烈吸收紫外光,同时也广泛应用于日用化工、医药、农药、塑料、涂料等领域。2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮(UV-9)作为光稳定剂。能有效吸收200~400nm的紫外光,几乎不吸收可见光,可用于油漆和各种塑料制品,特别适用于浅色透明制品,更是良好的化妆品添加剂。2,4-二羟基二苯甲酮为紫外线吸收剂,适用于聚氯乙烯、聚苯乙烯、环氧树脂、纤维素树脂、不饱和树脂、涂料和合成橡胶等。同时还可以作为合成其他紫外线吸收剂的原料。

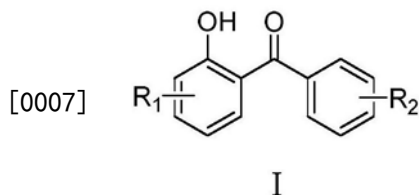
[0003] 2-羟基二苯甲酮类化合物的合成方法按起始原料可分为以下几种:(1)以邻羟基苯甲醛类化合物为起始原料;(2)以二苯甲酮及其衍生物为起始原料;(3)以苯甲酰甲酸为起始原料。以苯并呋喃酮为起始原料合成2-羟基二苯甲酮类化合物具有原料易得、操作简单、反应条件较温和、产品收率及纯度高等优点,且其合成工艺报道较少。目前工业上生产苯并呋喃酮类化合物所用条件比较苛刻,操作复杂且效率不高,故我们改进工艺。以苯并呋喃酮为起始原料,氯化镍为催化剂,二叔丁基过氧化物为氧化剂,碳酸钠为碱,空气下一锅法合成2-羟基二苯甲酮类化合物,此方法原料易得、操作简单、反应条件较温和、产品收率及纯度高,且其合成工艺报道较少。目前,国内外还没有关于以苯并呋喃酮为起始原料,氯化镍为催化剂,二叔丁基过氧化物为氧化剂,空气下一锅法合成2-羟基二苯甲酮类化合物的公开文献和专利申请。

【发明内容】

[0004] 本发明的目的在于提供一种以氯化镍为催化剂,二叔丁基过氧化物为氧化剂,碳酸钠为碱,以苯并呋喃酮为原料,高效合成2-羟基二苯甲酮类化合物的方法。该方法具有成本较低,产率高,操作简便、无污染等优点,对于实现其工业化生产具有一定的可行性。为达到上述发明目的,本发明提出以下的技术方案:

[0005] 为达到上述发明目的,本发明提出以下的技术方案:

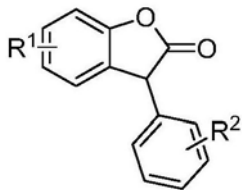
[0006] 一类2-羟基二苯甲酮类化合物I的合成方法,其中2-羟基二苯甲酮类化合物I结构式如下:



[0008] 其中所述R¹-R²是选自氢、甲基、乙基、异丙基、叔丁基、甲氧基、苯基、氟、氯、溴;其中化合物I的绿色催化合成法,其特征在于,以氯化镍为催化剂,以苯并呋喃酮II为反应原

料,在空气条件下,80℃有效反应,在12h的时间内能得到较高产率的2-羟基二苯甲酮类化合物I;

[0009] 上述合成方法中,其中苯并呋喃酮及其衍生物II结构式如下:



[0010]

II

[0011] 其中所述R¹-R²是选自氢、甲基、乙基、异丙基、叔丁基、甲氧基、苯基、氟、氯、溴;

[0012] 上述合成方法中,催化剂的用量为10mol%;氧化剂的用量是两个当量;碱的用量是两个当量;溶剂为甲苯;空气下反应;所述反应时间为12h,反应温度为80℃。

[0013] 本发明所提供的一类2-羟基二苯甲酮类化合物高效催化合成方法开辟了新的低成本“绿色”途径,其优点在于:作为原料的苯并呋喃酮类衍生物来源更广泛,目标产物的选择性和产率均较高,反应条件温和,反应操作简便。

【附图说明】

[0014] 附图所示是本发明所提供的制备2-羟基二苯甲酮类化合物的路线图。

【具体实施方式】

[0015] 本发明所提供的一类2-羟基二苯甲酮类化合物高效催化合成方法,请参见附图:将苯并呋喃酮衍生物、催化剂氯化镍、氧化剂二叔丁基过氧化物,溶剂甲苯置入反应容器内,在80℃的空气环境下反应12小时,反应完成后过柱分离得目标产物。

[0016] 下面结合具体的制备实例对本发明做进一步说明:

[0017] 制备例1

[0018] 在25mL反应管内加入苯并呋喃酮衍生物 (R¹=H, R²=4-甲基) 0.02mmol, 加入氯化镍催化剂10mol%, 二叔丁基过氧化物氧化剂0.04mmol, 溶剂甲苯1ml, 碳酸钠0.04mmol, 80℃空气下反应12h. 反应结束后, 经柱层析分离得到目标化合物2-羟基二苯甲酮类化合物 (R¹=H, R²=4-甲基), 得到黄色液体, 产率为99%。

[0019] 制备例2

[0020] 在25mL反应管内加入苯并呋喃酮衍生物 (R¹=H, R²=H) 0.02mmol, 加入氯化镍催化剂10mol%, 二叔丁基过氧化物氧化剂0.04mmol, 溶剂甲苯1ml, 碳酸钠0.04mmol, 80℃空气下反应12h. 反应结束后, 经柱层析分离得到目标化合物2-羟基二苯甲酮类化合物 (R¹=H, R²=H), 得到黄色液体, 产率为99%。

[0021] 制备例3

[0022] 在25mL反应管内加入苯并呋喃酮衍生物 (R¹=H, R²=2-甲基) 0.02mmol, 加入氯化镍催化剂10mol%, 二叔丁基过氧化物氧化剂0.04mmol, 碳酸钠0.04mmol, 溶剂甲苯1ml, 80℃空气下反应12h. 反应结束后, 经柱层析分离得到目标化合物2-羟基二苯甲酮类化合物 (R¹=H, R²=2-甲基), 得到黄色液体, 产率为89%。

[0023] 制备例4

[0024] 在25mL反应管内加入苯并呋喃酮衍生物 ($R^1=H, R^2=4\text{-乙基}$) 0.02mmol, 加入氯化镍催化剂10mol%, 二叔丁基过氧化物氧化剂0.04mmol, 碳酸钠0.04mmol, 溶剂甲苯1ml, 80℃空气下反应12h。反应结束后, 经柱层析分离得到目标化合物2-羟基二苯甲酮类化合物 ($R^1=H, R^2=4\text{-乙基}$), 得到黄色液体, 产率为94%。

[0025] 制备例5

[0026] 在25mL反应管内加入苯并呋喃酮衍生物 ($R^1=H, R^2=4\text{-异丙基}$) 0.02mmol, 加入氯化镍催化剂10mol%, 二叔丁基过氧化物氧化剂0.04mmol, 碳酸钠0.04mmol, 溶剂甲苯1ml, 80℃空气下反应12h。反应结束后, 经柱层析分离得到目标化合物2-羟基二苯甲酮类化合物 ($R^1=H, R^2=4\text{-异丙基}$), 得到黄色液体, 产率为99%。

[0027] 制备例6

[0028] 在25mL反应管内加入苯并呋喃酮衍生物 ($R^1=H, R^2=4\text{-叔丁基}$) 0.02mmol, 加入氯化镍催化剂10mol%, 二叔丁基过氧化物氧化剂0.04mmol, 碳酸钠0.04mmol, 溶剂甲苯1ml, 80℃空气下反应12h。反应结束后, 经柱层析分离得到目标化合物2-羟基二苯甲酮类化合物 ($R^1=H, R^2=4\text{-叔丁基}$), 得到黄色液体, 产率为99%。

[0029] 制备例7

[0030] 在25mL反应管内加入苯并呋喃酮衍生物 ($R^1=H, R^2=3,5\text{-二甲基基}$) 0.02mmol, 加入氯化镍催化剂10mol%, 二叔丁基过氧化物氧化剂0.04mmol, 碳酸钠0.04mmol, 溶剂甲苯1ml, 80℃空气下反应12h。反应结束后, 经柱层析分离得到目标化合物2-羟基二苯甲酮类化合物 ($R^1=H, R^2=3,5\text{-二甲基基}$), 得到白色固体, 产率为42%。

[0031] 制备例8

[0032] 在25mL反应管内加入苯并呋喃酮衍生物 ($R^1=H, R^2=4\text{-甲氧基}$) 0.02mmol, 加入氯化镍催化剂10mol%, 二叔丁基过氧化物氧化剂0.04mmol, 碳酸钠0.04mmol, 溶剂甲苯1ml, 80℃空气下反应12h。反应结束后, 经柱层析分离得到目标化合物2-羟基二苯甲酮类化合物 ($R^1=H, R^2=4\text{-甲氧基}$), 得到黄色液体, 产率为82%。

[0033] 制备例9

[0034] 在25mL反应管内加入苯并呋喃酮衍生物 ($R^1=H, R^2=4\text{-苯基}$) 0.02mmol, 加入氯化镍催化剂10mol%, 二叔丁基过氧化物氧化剂0.04mmol, 碳酸钠0.04mmol, 溶剂甲苯1ml, 80℃空气下反应12h。反应结束后, 经柱层析分离得到目标化合物2-羟基二苯甲酮类化合物 ($R^1=H, R^2=4\text{-苯基}$), 得到黄色液体, 产率为78%。

[0035] 制备例10

[0036] 在25mL反应管内加入苯并呋喃酮衍生物 ($R^1=H, R^2=4\text{-Cl}$) 0.02mmol, 加入氯化镍催化剂10mol%, 二叔丁基过氧化物氧化剂0.04mmol, 碳酸钠0.04mmol, 溶剂甲苯1ml, 80℃空气下反应12h。反应结束后, 经柱层析分离得到目标化合物2-羟基二苯甲酮类化合物 ($R^1=H, R^2=4\text{-Cl}$), 得到黄色固体, 产率为73%。

[0037] 制备例11

[0038] 在25mL反应管内加入苯并呋喃酮衍生物 ($R^1=H, R^2=4\text{-F}$) 0.02mmol, 加入氯化镍催化剂10mol%, 二叔丁基过氧化物氧化剂0.04mmol, 碳酸钠0.04mmol, 溶剂甲苯1ml, 80℃空气下反应12h。反应结束后, 经柱层析分离得到目标化合物2-羟基二苯甲酮类化合物 ($R^1=H, R^2=4\text{-F}$), 得到黄色液体, 产率为83%。

[0039] 制备例12

[0040] 在25mL反应管内加入苯并呋喃酮衍生物 ($R^1=H, R^2=3\text{-叔丁基}$) 0.02mmol, 加入氯化镍催化剂10mol%, 二叔丁基过氧化物氧化剂0.04mmol, 碳酸钠0.04mmol, 溶剂甲苯1ml, 80°C空气下反应12h。反应结束后, 经柱层析分离得到目标化合物2-羟基二苯甲酮类化合物 ($R^1=H, R^2=3\text{-叔丁基}$), 得到黄色液体, 产率为99%。

[0041] 制备例13

[0042] 在25mL反应管内加入苯并呋喃酮衍生物 ($R^1=H, R^2=\text{邻叔丁基}$) 0.02mmol, 加入氯化镍催化剂10mol%, 二叔丁基过氧化物氧化剂0.04mmol, 碳酸钠0.04mmol, 溶剂甲苯1ml, 80°C空气下反应12h。反应结束后, 经柱层析分离得到目标化合物2-羟基二苯甲酮类化合物 ($R^1=H, R^2=\text{邻叔丁基}$), 得到黄色液体, 产率为92%。

[0043] 制备例14

[0044] 在25mL反应管内加入苯并呋喃酮衍生物 ($R^1=4\text{-Cl}, R^2=H$) 0.02mmol, 加入氯化镍催化剂10mol%, 二叔丁基过氧化物氧化剂0.04mmol, 碳酸钠0.04mmol, 溶剂甲苯1ml, 80°C空气下反应12h。反应结束后, 经柱层析分离得到目标化合物2-羟基二苯甲酮类化合物 ($R^1=4\text{-Cl}, R^2=3\text{-叔丁基}$), 得到黄色液体, 产率为80%。

[0045] 制备例15

[0046] 在25mL反应管内加入苯并呋喃酮衍生物 ($R^1=4\text{-Br}, R^2=H$) 0.02mmol, 加入氯化镍催化剂10mol%, 二叔丁基过氧化物氧化剂0.04mmol, 碳酸钠0.04mmol, 溶剂甲苯1ml, 80°C空气下反应12h。反应结束后, 经柱层析分离得到目标化合物2-羟基二苯甲酮类化合物 ($R^1=4\text{-Cl}, R^2=3\text{-叔丁基}$), 得到黄色液体, 产率为98%。

[0047] 制备例16

[0048] 在25mL反应管内加入苯并呋喃酮衍生物 ($R^1=2, 4\text{-二叔丁基}, R^2=2, 3\text{-二甲基}$) 0.02mmol, 加入氯化镍催化剂10mol%, 二叔丁基过氧化物氧化剂0.04mmol, 碳酸钠0.04mmol, 溶剂甲苯1ml, 80°C空气下反应12h。反应结束后, 经柱层析分离得到目标化合物2-羟基二苯甲酮类化合物 ($R^1=2, 4\text{-二叔丁基}, R^2=2, 3\text{-二甲基}$), 得到黄色固体, 产率为80%。

[0049] 制备例17

[0050] 在25mL反应管内加入苯并呋喃酮衍生物 ($R^1=2\text{-甲基}, R^2=4\text{-溴}$) 0.02mmol, 加入氯化镍催化剂10mol%, 二叔丁基过氧化物氧化剂0.04mmol, 碳酸钠0.04mmol, 溶剂甲苯1ml, 80°C空气下反应12h。反应结束后, 经柱层析分离得到目标化合物2-羟基二苯甲酮类化合物 ($R^1=2\text{-甲基}, R^2=4\text{-溴}$), 得到黄色固体, 产率为99%。

[0051] 制备例18

[0052] 在25mL反应管内加入苯并呋喃酮衍生物 ($R^1=2, 4\text{-二甲基}, R^2=4\text{-溴}$) 0.02mmol, 加入氯化镍催化剂10mol%, 二叔丁基过氧化物氧化剂0.04mmol, 碳酸钠0.04mmol, 溶剂甲苯1ml, 80°C空气下反应12h。反应结束后, 经柱层析分离得到目标化合物2-羟基二苯甲酮类化合物 ($R^1=2, 4\text{-二甲基}, R^2=4\text{-溴}$), 得到黄色固体, 产率为30%。

[0053] 制备例19

[0054] 在25mL反应管内加入苯并呋喃酮衍生物 ($R^1=2\text{-甲基}, R^2=2\text{-氯}$) 0.02mmol, 加入氯化镍催化剂10mol%, 二叔丁基过氧化物氧化剂0.04mmol, 碳酸钠0.04mmol, 溶剂甲苯1ml,

80°C空气下反应12h。反应结束后,经柱层析分离得到目标化合物2-羟基二苯甲酮类化合物($R^1=2\text{-甲基}$, $R^2=2\text{-氯}$),得到黄色固体,产率为71%。

[0055] 制备例20

[0056] 在25mL反应管内加入苯并呋喃酮衍生物($R^1=2\text{-甲基}$, $R^2=4\text{-氯}$)0.02mmol,加入氯化镍催化剂10mol%,二叔丁基过氧化物氧化剂0.04mmol,碳酸钠0.04mmol,溶剂甲苯1ml,80°C空气下反应12h。反应结束后,经柱层析分离得到目标化合物2-羟基二苯甲酮类化合物($R^1=2\text{-甲基}$, $R^2=4\text{-氯}$),得到黄色固体,产率为99%。

[0057] 制备例21

[0058] 在25mL反应管内加入苯并呋喃酮衍生物($R^1=4\text{-叔丁基}$, $R^2=4\text{-氯}$)0.02mmol,加入氯化镍催化剂10mol%,二叔丁基过氧化物氧化剂0.04mmol,碳酸钠0.04mmol,溶剂甲苯1ml,80°C空气下反应12h。反应结束后,经柱层析分离得到目标化合物2-羟基二苯甲酮类化合物($R^1=4\text{-叔丁基}$, $R^2=4\text{-氯}$),得到黄色固体,产率为99%。

[0059] 制备例22

[0060] 在25mL反应管内加入苯并呋喃酮衍生物($R^1=4\text{-叔丁基}$, $R^2=2\text{-氯}$)0.02mmol,加入氯化镍催化剂10mol%,二叔丁基过氧化物氧化剂0.04mmol,碳酸钠0.04mmol,溶剂甲苯1ml,80°C空气下反应12h。反应结束后,经柱层析分离得到目标化合物2-羟基二苯甲酮类化合物($R^1=4\text{-叔丁基}$, $R^2=2\text{-氯}$),得到黄色固体,产率为90%。

[0061] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但不能因此而理解为本发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明专利的保护范围应以所附权利要求。

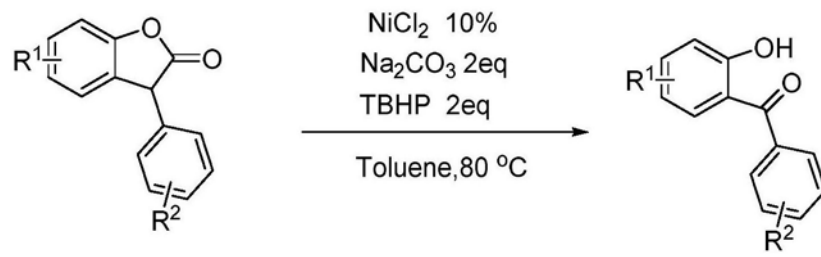


图1