



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102887817 B

(45) 授权公告日 2015.04.01

(21) 申请号 201210333409.6

Polyfluorobenzene Derivatives. 《J. Org. Chem.》. 1991, 第 56 卷第 7350-7353 页.

(22) 申请日 2012.09.11

审查员 滕锦林

(73) 专利权人 浙江永太科技股份有限公司

地址 317016 浙江省台州市化学原料药基地
临海园区

(72) 发明人 邵鸿鸣 罗军辉

(74) 专利代理机构 浙江杭州金通专利事务所有
限公司 33100

代理人 刘晓春

(51) Int. Cl.

C07C 39/27(2006.01)

C07C 37/02(2006.01)

(56) 对比文件

CN 100434410 C, 2008.11.19,

CN 1208398 A, 1999.02.17,

CN 1861554 A, 2006.11.15,

David Feldman. Nucleophilic

Aromatic Substitution by Hydroxide

Ion under Phase-Transfer Catalysis

Conditions: Fluorine Displacement in

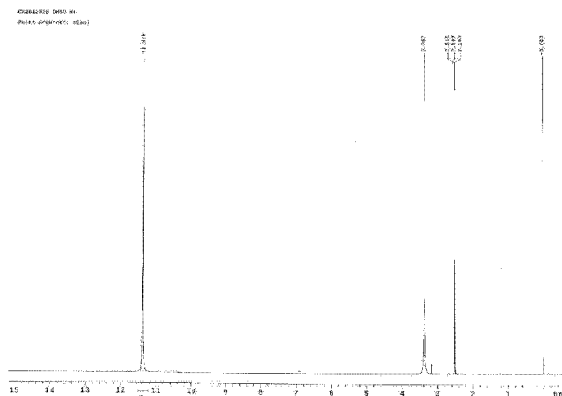
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种合成 2, 3, 4, 5, 6- 五氟苯酚的新方法

(57) 摘要

本发明涉及合成 2, 3, 4, 5, 6- 五氟苯酚的新方法。本发明以 2, 3, 4, 5, 6- 五氟卤苯为原料, 在催化剂和碱性条件下进行水解反应, 再酸化处理得到五氟苯酚。本发明具有原料易得, 反应条件温和, 产品纯度好, 原子经济性高等特点, 完全符合作为液晶中间体和药物中间体的使用要求。



1. 一种合成 2, 3, 4, 5, 6- 五氟苯酚的方法, 其特征在于包括以下步骤:

(1) 将 2, 3, 4, 5, 6- 五氟 -1- 卤代苯在催化剂和碱的存在下水解得到 2, 3, 4, 5, 6- 五氟苯酚钠盐;

(2) 将 2, 3, 4, 5, 6- 五氟苯酚钠进行酸化处理得到 2, 3, 4, 5, 6- 五氟苯酚。

2, 3, 4, 5, 6- 五氟 -1- 卤代苯中的卤素取代基选自 Cl^- 和 Br^- , 所述催化剂选自氧化亚铜, 2, 3, 4, 5, 6- 五氟 -1- 卤代苯与催化剂的摩尔比为 $1 : (0.05 \sim 0.1)$, 步骤(1)中使用的碱使用氢氧化钠和碳酸钠混合物, 氢氧化钠和碳酸钠以总浓度为 $20\% \sim 25\%$ w/w 的水溶液形式使用, 反应中 2, 3, 4, 5, 6- 五氟 -1- 卤代苯与氢氧化钠、碳酸钠的摩尔比为 $1 : (1.0 \sim 1.8) : (0.8 \sim 1.5)$, 步骤(1)的水解反应的温度为 $130 \sim 160^\circ\text{C}$, 步骤(2)中使用的酸为盐酸, 使用的酸为质量浓度为 30% 的盐酸。

一种合成 2, 3, 4, 5, 6- 五氟苯酚的新方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种 TFT 液晶中间体 2, 3, 4, 5, 6- 五氟苯酚的制备方法。

背景技术

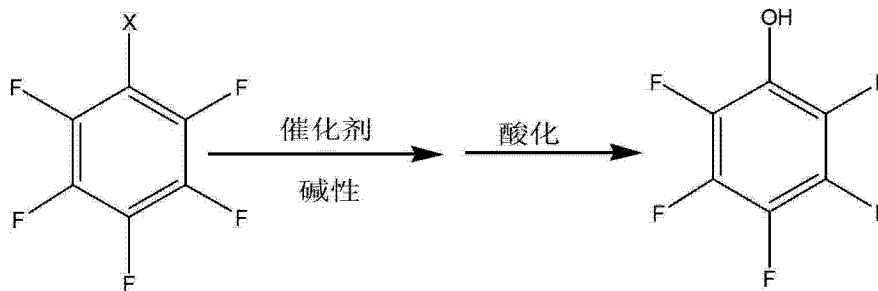
[0002] 作为 TFT 液晶材料中间体, 2, 3, 4, 5, 6- 五氟苯酚特别适用于多氟类单体液晶材料的制备, 多氟类单体液晶材料与低粘度和高介电各向异性向列型液晶材料混合使用后, 可以增大分子的偶极距, 减少响应时间, 改善液晶材料的显示性能, 提高清晰度, 对生产高性能液晶材料具有重要的意义。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种工艺简单, 环境友好, 原子经济性高的合成 2, 3, 4, 5, 6- 五氟苯酚的新方法。为此, 本发明采用以下技术方案:

[0004] 一种合成 2, 3, 4, 5, 6- 五氟苯酚的新工艺, 其特征在于, 是通过以下反应实现的:

[0005]



[0006] 具体步骤为:

[0007] (1) 将 2, 3, 4, 5, 6- 五氟 -1- 卤代苯在催化剂和碱的存在下水解得到 2, 3, 4, 5, 6- 五氟苯酚钠盐;

[0008] (2) 将 2, 3, 4, 5, 6- 五氟苯酚钠进行酸化处理得到 2, 3, 4, 5, 6- 五氟苯酚。其中 2, 3, 4, 5, 6- 五氟 -1- 卤代苯中的卤素取代基 X 选自 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 和 I^- , 优选为 Br^- , 所述催化剂选自氧化铜、氧化亚铜、铜粉、五水硫酸铜、氯化亚铜和氯化铜, 优选为氧化亚铜。

[0009] 作为本发明一个实施方案, 反应中 2, 3, 4, 5, 6- 五氟 -1- 卤代苯与催化剂的摩尔比为 1 : (0.01 ~ 0.2)。

[0010] 作为本发明一个优选实施方案, 反应中 2, 3, 4, 5, 6- 五氟 -1- 卤代苯与催化剂的摩尔比优选为 1 : (0.05 ~ 0.1)。

[0011] 作为本发明的一个实施方案, 水解反应是在碱的存在下进行, 所述的碱为氢氧化钠, 氢氧化钾, 氢氧化钙, 碳酸钠中的一种或几种混合物的水溶液。

[0012] 作为本发明的一个优选实施方案, 所述的碱优选氢氧化钠和碳酸钠混合物的水溶液。

[0013] 作为本发明的一个优选实施方案, 所述的氢氧化钠和碳酸钠总浓度为 10 ~ 30% w/w 的水溶液形式使用, 优选为总浓度 20 ~ 25% w/w 的水溶液形式使用。

[0014] 作为本发明的一个优选实施方案,反应中 2,3,4,5,6-五氟-1-卤代苯与氢氧化钠、碳酸钠的摩尔比为 1:(0.5~3.0):(0.5-2.0),优选 1:(1.0~1.8):(0.8-1.5)。

[0015] 作为本发明的一个优选实施方案,步骤(1)水解反应的反应温度为 100~180℃,优选 130~160℃。

[0016] 作为本发明的一个实施方案,步骤(2)中使用的酸为硫酸、盐酸、磷酸、硝酸。根据本发明申请人的试验研究发现,上述酸均能够较好地实现本发明,出人意料的是,其中盐酸的效果较好。

[0017] 作为本发明的一个实施方案,步骤(2)中使用的酸为质量浓度为 30%的盐酸。

[0018] 由于采用本发明的技术方案,本发明以 2,3,4,5,6-五氟-1-卤代苯为原料,在催化剂和碱的存在下水解得到 2,3,4,5,6-五氟苯酚钠盐,再经过酸化后得到 2,3,4,5,6-五氟苯酚,反应步骤少,收率高,产品纯度高,能够大幅度降低生产成本。

附图说明

[0019] 图 1 为本发明实施例 1 的五氟苯酚核磁共振图谱。

具体实施方式

[0020] 以下典型反应用来举例说明本发明。在本领域内技术人员对发明所做的简单替换或改进等均属于本发明所保护的技术方案之内。

[0021] 实施例 1 :2,3,4,5,6-五氟苯酚的制备

[0022] 在 2L 的高压釜里面加入水 620g,氢氧化钠 50.6g (1.26mol),碳酸钠 105.2g (0.99mol),氧化亚铜 11g (0.076mol),五氟溴苯 222.3g (0.9mol) 密闭高压釜,升温至 140℃,并在 140℃下反应 5 小时后冷却至室温,将 2,3,4,5,6-五氟苯酚钠物料倒出,过滤,将滤液用 188g 质量浓度为 30%的盐酸在 15-20℃下酸化, pH=4-6,酸化后,用 250g*2 的甲基叔丁基醚进行萃取,合并有机相,蒸馏回收溶剂,再将产物上塔精馏,得到 2,3,4,5,6-五氟苯酚 135.8g,含量 99.6%,收率 82.0%。

[0023] 图 1 为将本实施例精馏得到的成品经核磁共振分析, $^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 500Hz) δ : 11.37 (m, 1H), 显示本发明经过上述步骤制得了 2,3,4,5,6-五氟苯酚。

[0024] 实施例 2 :2,3,4,5,6-五氟苯酚的制备

[0025] 按实施例 1,以五氟氯苯代替五氟溴苯,投料量为 182.3g (0.9mol),最后反应得到 2,3,4,5,6-五氟苯酚 125g,含量 99.3%,收率 75.5%。

[0026] 实施例 3 :2,3,4,5,6-五氟苯酚的制备

[0027] 按实施例 1,以氧化铜换成氧化亚铜,投料量为 6.1g (0.076mol),反应得到 2,3,4,5,6-五氟苯酚 115g,含量 99.4%,收率 69.4%。

[0028] 实施例 4 :2,3,4,5,6-五氟苯酚的制备

[0029] 按实施例 1,将氧化亚铜的量改减少为 7.2g (0.05mol),反应得到 2,3,4,5,6-五氟苯酚 121g,含量 99.3%,收率 73.0%。

[0030] 实施例 5 :2,3,4,5,6-五氟苯酚的制备

[0031] 按实施例 1,以 90g (2.25mol) 氢氧化钠代替碳酸钠和氢氧化钠的混合物,反应得到 2,3,4,5,6-五氟苯酚 108g,含量 95.3%,收率 65.2%。

[0032] 实施例 6 :2, 3, 4, 5, 6- 五氟苯酚的制备

[0033] 按实施例 1, 以氢氧化钾 70.56g (1.26mol), 氢氧化钙 73.3g (0.99mol) 代替碳酸钠和氢氧化钠的混合物, 反应得到 2, 3, 4, 5, 6- 五氟苯酚 112g, 含量 95.5%, 收率 67.6%。

[0034] 实施例 7 :2, 3, 4, 5, 6- 五氟苯酚的制备

[0035] 按实施例 1, 将氢氧化钠的投料量减少为 40.0g(1.0mol), 反应得到 2, 3, 4, 5, 6- 五氟苯酚 126g, 含量 99.4%, 收率 76.0%。

[0036] 实施例 8 :2, 3, 4, 5, 6- 五氟苯酚的制备

[0037] 按实施例 1, 将碳酸钠的投料量增加为 143.1g(1.35mol), 反应得到 2, 3, 4, 5, 6- 五氟苯酚 118g, 含量 98.2%, 收率 71.26%。

[0038] 实施例 9 :2, 3, 4, 5, 6- 五氟苯酚的制备

[0039] 按实施例 1, 将水的投料量改为 818g (相应氢氧化钠和碳酸钠总浓度为 16%), 反应得到 2, 3, 4, 5, 6- 五氟苯酚 129g, 含量 99.5%, 收率 77.9%。

[0040] 实施例 10 :2, 3, 4, 5, 6- 五氟苯酚的制备

[0041] 按实施例 1, 将水解反应温度升高至 170℃, 反应得到 2, 3, 4, 5, 6- 五氟苯酚 115g, 含量 98.1%, 收率 69.4%。

[0042] 实施例 11 :2, 3, 4, 5, 6- 五氟苯酚的制备

[0043] 按实施例 1, 77.3g 98% 硫酸代替 188g 30% 盐酸, 反应得到 2, 3, 4, 5, 6- 五氟苯酚 128.5g, 含量 99.3%, 收率 77.6%。

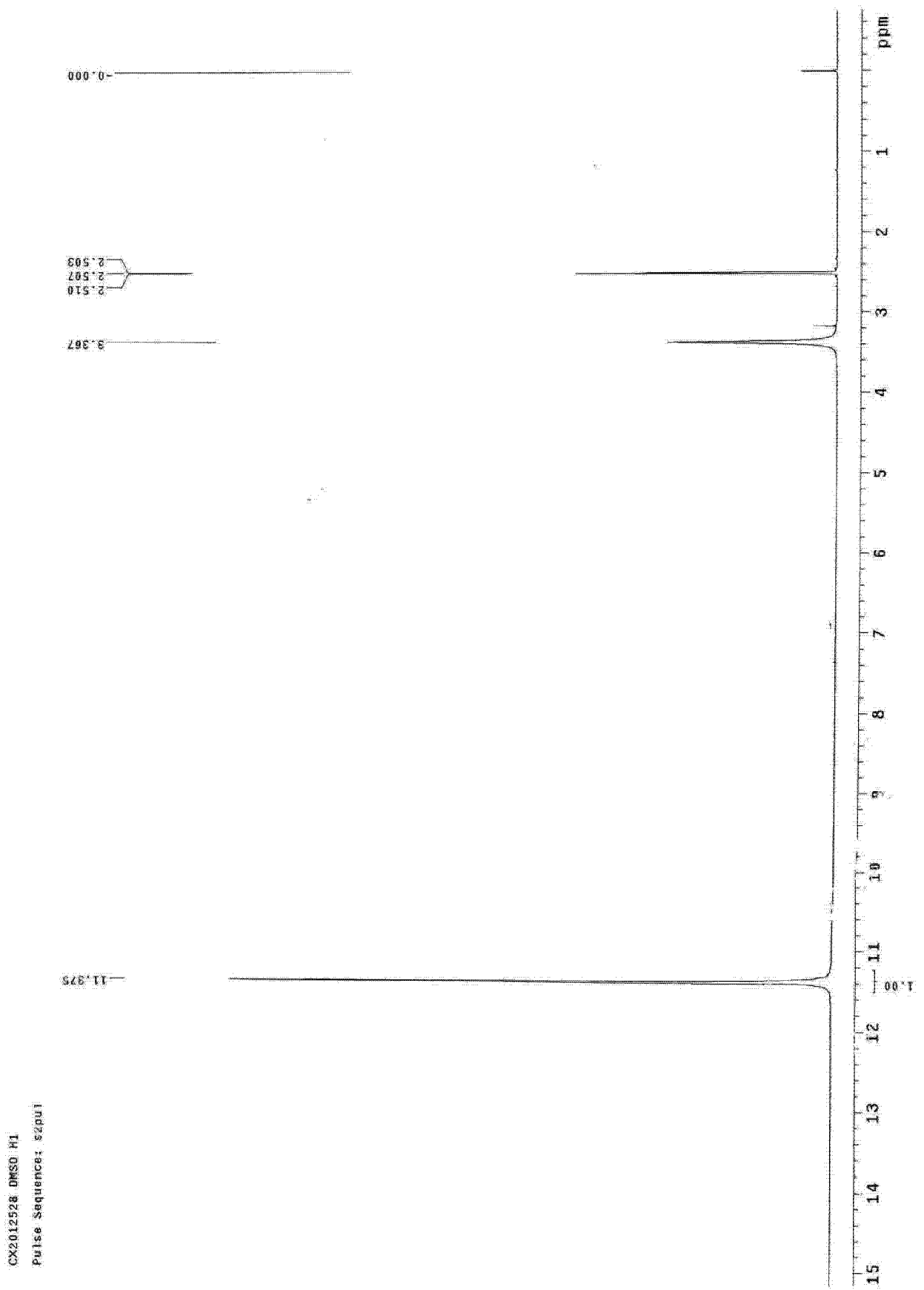


图 1