



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108911982 B

(45) 授权公告日 2022.08.26

(21) 申请号 201810797341.4

(22) 申请日 2018.07.19

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108911982 A

(43) 申请公布日 2018.11.30

(73) 专利权人 徐州博康信息化学品有限公司  
地址 221003 江苏省徐州市邳州市经济开  
发区化工聚集区

(72) 发明人 傅志伟 贺宝元

(74) 专利代理机构 上海智晟知识产权代理事务  
所(特殊普通合伙) 31313  
专利代理师 林高锋 张东梅

(51) Int.Cl.

C07C 69/157 (2006.01)

C07C 67/14 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 108129318 A, 2018.06.08

CN 105732864 A, 2016.07.06

CN 106397243 A, 2017.02.15

CN 104418771 A, 2015.03.18

CN 107406374 A, 2017.11.28

CN 104402714 A, 2015.03.11

审查员 安艳妮

权利要求书2页 说明书5页

(54) 发明名称

一种合成酰氧基取代的苯乙烯类化合物的  
环保方法

(57) 摘要

本申请涉及一种合成酰氧基取代的苯乙烯类化合物的环保方法,其包括S1:在小于或等于0℃的温度下,使羟基取代的苯乙烯类化合物、碱性催化剂、第一部分的阻聚剂和酰化试剂在有机溶剂中反应第一预定时间段,得到第一反应混合物;S2:对第一反应混合物进行过滤,洗涤所得滤饼,向所得滤液中加入低碳醇和第二部分的阻聚剂,反应第二预定时间段,得到含酰氧基取代的苯乙烯类化合物的液体混合物,浓缩所述液体混合物并回收至少一部分的有机溶剂,得到酰氧基取代的苯乙烯类化合物。本申请的方法可直接回收有机溶剂,且在合成酰氧基取代的苯乙烯类化合物的过程中,都不使用水,因此不会产生废水,有利于环保。

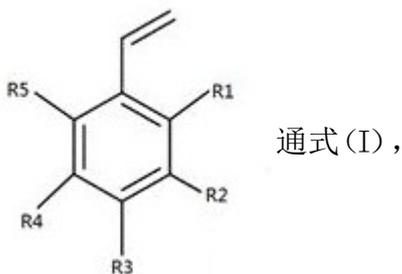
1. 一种合成酰氧基取代的苯乙烯类化合物的环保方法,所述方法包括下述步骤:

S1: 加入羟基取代的苯乙烯类化合物、碱性催化剂、第一部分的阻聚剂和有机溶剂,在-5~0℃的温度下搅拌滴加酰化试剂,滴加结束后,升温10~20℃,继续反应得到第一反应混合物;其中,所述酰化试剂为乙酰氯;所述碱性催化剂为下述中的一种或几种:二乙胺、异丙胺、一甲胺、一丙胺、2-丙烯胺、二丙胺、环丙胺、二异丁胺、正丁胺、己胺、二正丁胺、2-乙基己胺、二异丙胺、异丁胺、己二胺、1,2-二甲基丙胺、仲丁胺、1,5-二甲基己胺、乙二胺、1,2-丙二胺;四氢吡咯、哌啶、4-甲基哌啶、吗啉、哌嗪、降冰片胺、金刚烷胺、环己基胺、环戊基胺;

所述有机溶剂为下述中的一种或几种:DMF、DMSO、NMP、六甲基磷酰三胺、乙二醇二甲醚、丙二醇单甲醚醋酸酯、丙二醇二甲醚、甲基叔丁基醚、醋酸乙酯、醋酸丙酯、醋酸正丁酯、环己烷、苯、甲苯、二甲苯、四氯化碳、二氯乙烷、正庚烷、正辛烷、二硫化碳或石油醚;

S2: 对第一反应混合物进行过滤,用与步骤S1相同的有机溶剂洗涤所得滤饼,向所得滤液中加入低碳醇和第二部分的阻聚剂,反应第二预定时间段,得到含酰氧基取代的苯乙烯类化合物的液体混合物,浓缩所述液体混合物并回收至少一部分的有机溶剂,得到酰氧基取代的苯乙烯类化合物;所述低碳醇为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇或异丁醇中的一种或几种;所述阻聚剂为4-叔丁基邻苯二酚、氢醌、对羟基苯甲醚、4-叔丁基儿茶酚、吩噻嗪、N-氧基(硝基氧化物)阻聚剂、4-羟基TEMPO和1,6-亚己基-二(N-甲酰基-N-(1-氧基-2,2,6,6,-四甲基哌啶)-4-基)胺、或双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯氮氧自由基中的一种;

其中所述羟基取代的苯乙烯类化合物具有通过下述通式(I)表示的结构:



其中R1,R2,R3,R4,和R5基团各自独立地选自下组:氢原子、烷基或羟基,且R1,R2,R3,R4,和R5基团中的至少一种为羟基;

其中所述酰氧基取代的苯乙烯类化合物具有通过下述通式(II)表示的结构:



其中,R21,R22,R23, R24,和R25基团各自独立地选自下组:氢原子、烷基、烷氧基或酰氧基,且R21,R22,R23,R24,和R25基团中的至少一种为酰氧基。

2. 如权利要求1所述的合成酰氧基取代的苯乙烯类化合物的环保方法,其特征在于,以步骤S1和步骤S2中加入的有机溶剂的总重量为基准计,在步骤S2中回收至少80%的有机溶剂。

3. 如权利要求1所述的合成酰氧基取代的苯乙烯类化合物的环保方法,其特征在于,以步骤S1和步骤S2中加入的有机溶剂的总重量为基准计,在步骤S2中回收至少90%的有机溶剂。

4. 如权利要求1所述的合成酰氧基取代的苯乙烯类化合物的环保方法,其特征在于,以步骤S1和步骤S2中加入的有机溶剂的总重量为基准计,在步骤S2中回收至少95%的有机溶剂。

5. 如权利要求1所述的合成酰氧基取代的苯乙烯类化合物的环保方法,其特征在于,所述羟基取代的苯乙烯类化合物为对羟基苯乙烯、3-羟基苯乙烯、3,4-二羟基苯乙烯、3,5-二羟基苯乙烯、3,4,5-三羟基苯乙烯中的一种或几种;所述酰氧基取代的苯乙烯类化合物为对乙酰氧基苯乙烯、3-乙酰氧基苯乙烯、3,4-二乙酰氧基苯乙烯、3,5-二乙酰氧基苯乙烯、3,4,5-三乙酰氧基苯乙烯、对甲基丙烯酰氧基中的一种或几种。

## 一种合成酰氧基取代的苯乙烯类化合物的环保方法

### 技术领域

[0001] 本申请涉及有机合成技术领域,具体来说,本申请涉及一种合成酰氧基取代的苯乙烯类化合物的环保方法。

### 背景技术

[0002] 酰氧基取代的苯乙烯类化合物(例如,对乙酰氧基苯乙烯)是一种重要的芳香族化合物,可作为单体来制备树脂、弹性体、粘合剂、涂料、汽车面漆、墨水、或光致蚀刻剂等。酰氧基取代的苯乙烯类化合物还可用于电子材料中,用作弹性体和树脂配方中的添加剂。但合成酰氧基取代的苯乙烯类化合物的工艺中需要使用大量的有机溶剂和水,导致产生严重的环境污染问题。

[0003] 为此,本领域迫切需要开发一种合成酰氧基取代的苯乙烯类化合物的环保方法。

### 发明内容

[0004] 本申请之目的在于提供一种合成酰氧基取代的苯乙烯类化合物的环保方法,从而解决上述现有技术中的技术问题。具体而言,本文所述的方法包括在合成酰氧基取代的苯乙烯类化合物的过程中,通过过滤来直接除去碱性催化剂反应生成的盐,且加入少量低碳醇来淬灭酰化试剂,从而可直接回收有机溶剂。此外,在合成酰氧基取代的苯乙烯类化合物的过程中,都不使用水,因此不会产生废水,有利于环保。

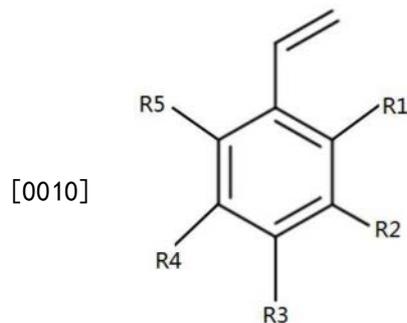
[0005] 为了解决上述技术问题,本申请提供下述技术方案。

[0006] 在第一方面中,本申请提供一种合成酰氧基取代的苯乙烯类化合物的环保方法,所述方法包括下述步骤:

[0007] S1:在小于或等于0℃的温度下,使羟基取代的苯乙烯类化合物、碱性催化剂、第一部分的阻聚剂和酰化试剂在有机溶剂中反应第一预定时间段,得到第一反应混合物;

[0008] S2:对第一反应混合物进行过滤,用与步骤S1相同的有机溶剂洗涤所得滤饼,向所得滤液中加入低碳醇和第二部分的阻聚剂,反应第二预定时间段,得到含酰氧基取代的苯乙烯类化合物的液体混合物,浓缩所述液体混合物并回收至少一部分的有机溶剂,得到酰氧基取代的苯乙烯类化合物;

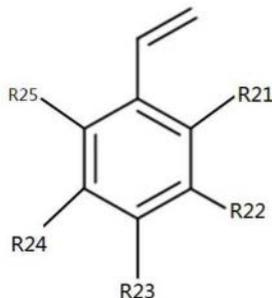
[0009] 其中所述羟基取代的苯乙烯类化合物具有通过下述通式(I)表示的结构:



通式 (I),

[0011] 其中R1,R2,R3,R4,和R5基团各自独立地选自下组:氢原子、烷基或羟基,且R1,R2,R3,R4,和R5基团中的至少一种为羟基;

[0012] 其中所述酰氧基取代的苯乙烯类化合物具有通过下述通式(II)表示的结构:



[0013]

通式(II),

[0014] 其中,R21,R22,R23,R24,和R25基团各自独立地选自下组:氢原子、烷基、烷氧基或酰氧基,且R21,R22,R23,R24,和R25基团中的至少一种为酰氧基。

[0015] 在第一方面的一种实施方式中,所述有机溶剂包括下述中的一种或几种:DMF、DMSO、NMP、六甲基磷酰三胺、乙二醇二甲醚、丙二醇单甲醚醋酸酯、丙二醇二甲醚、甲基叔丁基醚、醋酸乙酯、醋酸丙酯、或醋酸正丁酯;环己烷、苯、甲苯、二甲苯、四氯化碳、二氯乙烷、正庚烷、正辛烷、二硫化碳或石油醚。

[0016] 在第一方面的一种实施方式中,以步骤S1和步骤S2中加入的有机溶剂的总重量为基准计,在步骤S2中回收至少80%的有机溶剂。

[0017] 在第一方面的一种实施方式中,以步骤S1和步骤S2中加入的有机溶剂的总重量为基准计,在步骤S2中回收至少90%的有机溶剂。

[0018] 在第一方面的一种实施方式中,以步骤S1和步骤S2中加入的有机溶剂的总重量为基准计,在步骤S2中回收至少95%的有机溶剂。

[0019] 在第一方面的一种实施方式中,在步骤S1中,所述碱性催化剂为有机碱。

[0020] 在第一方面的一种实施方式中,在步骤S1中,所述有机碱包括下述中的一种或几种:二乙胺、异丙胺、一甲胺、一丙胺、2-丙烯胺、二丙胺、环丙胺、二异丁胺、正丁胺、己胺、二正丁胺、2-乙基己胺、二异丙胺、异丁胺、己二胺、1,2-二甲基丙胺、仲丁胺、1,5-二甲基己胺、乙二胺、1,2-丙二胺;四氢吡咯、哌啶、4-甲基哌啶、吗啉、哌嗪、降冰片胺、金刚烷胺、环己基胺、环戊基胺及其衍生物。

[0021] 在第一方面的一种实施方式中,在步骤S1中,所述酰化试剂包括乙酰氯。

[0022] 在第一方面的一种实施方式中,在步骤S3中,所述低碳醇为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇或异丁醇中的一种或几种。

[0023] 在第一方面的一种实施方式中,所述羟基取代的苯乙烯类化合物包括对羟基苯乙烯、3-羟基苯乙烯、3,4-二羟基苯乙烯、3,5-二羟基苯乙烯、3,4,5-三羟基苯乙烯中的一种或几种;所述酰氧基取代的苯乙烯类化合物包括对乙酰氧基苯乙烯、3-乙酰氧基苯乙烯、3,4-二乙酰氧基苯乙烯、3,5-二乙酰氧基苯乙烯、3,4,5-三乙酰氧基苯乙烯、对甲基丙烯酰氧基中的一种或几种。

[0024] 与现有技术相比,本申请的有益效果在于合成工艺简单,可通过过滤来直接除去碱性催化剂和酰化试剂形成的盐酸盐,且直接回收有机溶剂。此外,在合成酰氧基取代的苯

乙烯类化合物的过程中,都不使用水,因此有利于环保。

### 具体实施方式

[0025] 下面将结合本申请的实施例,对本申请的技术方案进行清楚和完整的描述。如无特别说明,所用原料均为商业购买的,且所述工艺为本领域常规的工艺。

[0026] 酰氧基取代的苯乙烯类产品是一种重要的芳香族化合物,但现有的合成工艺需要使用大量的有机溶剂和水,造成严重的环境问题。

[0027] 本申请之目的在于提供一种合成酰氧基取代的苯乙烯类化合物的环保方法。

#### [0028] 有机溶剂

[0029] 在本申请的合成酰氧基取代的苯乙烯类化合物的环保方法中,没有特别限定所用的有机溶剂。在一种具体实施方式中,所述有机溶剂可包括极性溶剂和非极性或非极性溶剂的混合物。在一种具体实施方式中,有机溶剂可包括极性非质子溶剂,如DMF, DMSO, NMP, 六甲基磷酰三胺, 醋酸正丁酯, 甲基叔丁基醚, 等。在另一种具体实施方式中,有机溶剂可包括非极性或非极性溶剂。所述非极性溶剂或非极性溶剂包括下述一种或几种: 烷烃, 环烷烃, 芳香类, 卤代烃类。在另一种实施方式中,所述非极性溶剂或非极性溶剂包括下述中的一种或几种: 环己烷、正辛烷、苯、甲苯、二甲苯、四氯化碳、二氯乙烷、二硫化碳或石油醚。

#### [0030] 碱性催化剂

[0031] 在本申请的合成酰氧基取代的苯乙烯类化合物的环保方法中,碱性催化剂可包括有机碱。在一种具体实施方式中,所述有机碱可为的含有杂原子有机碱,杂原子可为氮、氧或磷。但在本申请的方法中,不能使用无机碱。

[0032] 在一种特别优选的实施方式中,所述有机碱包括有机仲胺。在另一种具体实施方式中,所述有机碱包括有机胺类,所述有机胺类包括含有或不含有杂原子的链状胺、含有或不含有杂原子的含有环的有机胺、或者含有或不含有杂原子的环胺类。在另一种具体实施方式中,所述有机碱包括下述中的一种或几种: 二乙胺、异丙胺、一甲胺、一丙胺、2-丙烯胺、二丙胺、环丙胺、二异丁胺、正丁胺、己胺、二正丁胺、2-乙基己胺、二异丙胺、异丁胺、己二胺、1,2-二甲基丙胺、仲丁胺、1,5-二甲基己胺、乙二胺、1,2-丙二胺; 四氢吡咯、哌啶、四甲基哌啶、吗啉、哌嗪、降冰片胺、金刚烷胺、环己基胺、环戊基胺及其衍生物。

#### [0033] 酰化试剂

[0034] 在本申请的合成酰氧基取代的苯乙烯类化合物的环保方法中,酰化试剂是实现本申请的环保合成方法的关键因素之一。酰化试剂需要能与碱性催化剂形成盐,且不溶于反应体系中的有机溶剂,从而可以通过过滤来直接除去盐。

[0035] 在一种特别优选地实施方式中,所述酰化试剂为乙酰氯。当碱性催化剂为三乙胺时,在反应过程中,乙酰氯残基可与三乙胺形成三乙胺的盐酸盐。该三乙胺的盐酸盐不溶于有机溶剂如DMF、甲基叔丁基醚等,由此可以直接通过过滤来除去。

#### [0036] 低碳醇

[0037] 如本文所使用,术语“低碳醇”是指碳原子数小于或等于4的一元醇或二元醇。在一种具体实施方式中,所述低碳醇包括下述中的一种或几种: 甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇或异丁醇中的一种或几种。

[0038] 在本文所述的方法中,低碳醇用于淬灭多余的酰化试剂。

[0039] 在一种具体实施方式中,低碳醇的用量不超过酰化试剂使用量的10%。

#### [0040] 阻聚剂

[0041] 本申请没有特别限定所用阻聚剂的类型。在一种具体实施方式中,所述阻聚剂可为4-叔丁基邻苯二酚,氢醌,对羟基苯甲醚,4-叔丁基儿茶酚,吩噻嗪,N-氧基(硝基氧化物)阻聚剂:4-羟基TEMPO和1,6-亚己基-二(N-甲酰基-N-(1-氧基-2,2,6,6,-四甲基哌啶)-4-基)胺,或双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯氮氧自由基。

[0042] 在一种实施方式中,所用原料的物料比如下:羟基取代的苯甲醛:碱性催化剂:阻聚剂=1:(1-50mol%):(500ppm-5%)。

#### [0043] 实施例

##### [0044] 实施例1

[0045] 向2L的四口瓶中加入对羟基苯乙烯(120g),三乙胺(106g),吩噻嗪(1.2g),甲基叔丁基醚(480g),干冰-乙醇浴降温至-5~0℃,搅拌下开始滴加乙酰氯(86g),控制内温在-5~0℃。滴加结束后,升温10-20℃继续反应1h。取样分析(中控1,原料<0.2%)。反应结束后,过滤,滤饼用甲基叔丁基醚(50g×3)淋洗。在滤液中加入4g甲醇淬灭,搅拌反应10分钟。结束后加入吩噻嗪(1.2g),浓缩反应液,回收甲基叔丁基醚(580g),得到粗品160g。粗品经减压蒸馏,得产品对乙酰氧基苯乙烯(142g),收率87.7%,取样分析(主含量>99%)。

##### [0046] 实施例2

[0047] 向2L的四口瓶中加入3,4-二羟基苯乙烯(136g),三乙胺(212g),吩噻嗪(1.4g),甲基叔丁基醚(544g),干冰-乙醇浴降温至-5~0℃,搅拌下开始滴加乙酰氯(168g),控制内温在-5~0℃。滴加结束后,升温10-20℃继续反应1h。取样分析(中控1,原料<0.2%)。反应结束后,过滤,滤饼用甲基叔丁基醚(50g×3)淋洗。在滤液中加入8g甲醇淬灭,搅拌反应10分钟。结束后加入吩噻嗪(1.4g),浓缩反应液,回收甲基叔丁基醚(580g),得到粗品220g。粗品经低温重结晶,得产品3,4-二乙酰氧基苯乙烯(192g),收率87.3%,取样分析(主含量>97%)。

##### [0048] 实施例3

[0049] 向2L的四口瓶中加入对羟基苯乙烯(120g),四甲基哌啶(145g),吩噻嗪(1.2g),DMF(480g),干冰-乙醇浴降温至-5~0℃,搅拌下开始滴加乙酰氯(86g),控制内温在-5~0℃。滴加结束后,升温10-20℃继续反应1h。取样分析(中控1,原料<0.2%)。反应结束后,过滤,滤饼用DMF(50g×3)淋洗。在滤液中加入4g乙醇淬灭,搅拌反应10分钟。结束后加入吩噻嗪(1.2g),浓缩反应液,回收DMF(600g),得到粗品158g。粗品经减压蒸馏,得产品对乙酰氧基苯乙烯(140g),收率86.4%,取样分析(主含量>99%)。

##### [0050] 实施例4

[0051] 向2L的四口瓶中加入对羟基苯乙烯(120g),吗啉(106g),吩噻嗪(1.2g),环己烷(480g),干冰-乙醇浴降温至-5~0℃,搅拌下开始滴加乙酰氯(84g),控制内温在-5~0℃。滴加结束后,升温10-20℃继续反应1h。取样分析(中控1,原料<0.2%)。反应结束后,过滤,滤饼用环己烷(50g×3)淋洗。在滤液中加入4g甲醇淬灭,搅拌反应10分钟。结束后加入吩噻嗪(1.2g),浓缩反应液,回收环己烷(560g),得到粗品155g。粗品经减压蒸馏,得产品对乙酰氧基苯乙烯(138g),收率85.2%,取样分析(主含量>99%)。

##### [0052] 对比例1

[0053] 向2L的四口瓶中加入对羟基苯乙烯(120g),三乙胺(106g),吩噻嗪(1.2g),甲基叔丁基醚(480g)和,干冰-乙醇浴降温至-5~0℃,搅拌下开始滴加醋酐(110g),控制内温在-5~0℃。滴加结束后,升温10-20℃继续反应1h。取样分析(中控1,原料<0.2%)。加入水(300g),搅拌30分钟,分去水层,除去大部分乙酸。有机层再次加入0.5%碳酸氢钠溶液(100g),搅拌30分钟,分去水层,除去乙酸。有机层加入水(100g),搅拌30分钟,分去水层。有机层加入硫酸钠(20g)干燥4小时。结束后加入吩噻嗪(1.2g),浓缩反应液,回收甲基叔丁基醚(300g),得到粗品112g。粗品经减压蒸馏,得产品对乙酰氧基苯乙烯(95g),收率58.6%,取样分析(主含量>99%)。产生废水总计400g,含盐废水100g,废固硫酸钠20g。

[0054] 上述的对实施例的描述是为了便于本技术领域的普通技术人员能理解和应用本申请。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改,并把在此说明的一般原理应用到其它实施例中而不必付出创造性的劳动。因此,本申请不限于这里的实施例,本领域技术人员根据本申请披露的内容,在不脱离本申请范围和精神的条件下做出的改进和修改都本申请的范围之内。