



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113582817 A

(43) 申请公布日 2021. 11. 02

(21) 申请号 202110934868.9

(22) 申请日 2021.08.16

(71) 申请人 常州大学

地址 213164 江苏省常州市武进区滆湖路1号

(72) 发明人 纪俊玲 王子璇 朱玉岚 高玲枫 黄险峰

(74) 专利代理机构 常州市英诺创信专利代理事务所(普通合伙) 32258

代理人 李楠

(51) Int. Cl.

C07C 37/055 (2006.01)

C07C 39/24 (2006.01)

C07C 41/01 (2006.01)

C07C 43/225 (2006.01)

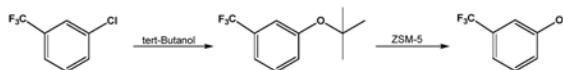
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

间三氟甲基苯酚的合成方法

(57) 摘要

本发明属于有机合成领域,具体涉及一种间三氟甲基苯酚的合成方法,包括如下步骤:(1)在溶剂中,间氯三氟甲苯和叔丁醇在氢氧化钠和金属醋酸盐催化下,进行威廉姆森反应,制备中间体间三氟甲基苯叔丁醚;(2)于溶剂中,将步骤(1)制得的间三氟甲基苯叔丁醚在ZSM-5分子筛作用下脱叔丁基,制备得到三氟甲基苯酚。本发明合成步骤简单,成本低廉,工艺较为环保。



1. 一种间三氟甲基苯酚的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

(1) 在溶剂中,间氯三氟甲苯和叔丁醇在氢化钠和金属醋酸盐催化下,进行威廉姆森反应,制备中间体间三氟甲基苯叔丁醚;

(2) 于溶剂中,将步骤(1)制得的间三氟甲基苯叔丁醚在ZSM-5分子筛作用下脱叔丁基,制备得到三氟甲基苯酚。

2. 根据权利要求1所述的间三氟甲基苯酚的制备方法,其特征在于:步骤(1)所述金属醋酸盐是醋酸钠、醋酸镁、醋酸铁、醋酸锌、醋酸铜、醋酸钾、醋酸锰及醋酸钴中的任意一种。

3. 根据权利要求1所述的间三氟甲基苯酚的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述溶剂选自四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、石油醚、环己烷、苯、甲苯及乙苯中的一种或几种。

4. 根据权利要求1所述的间三氟甲基苯酚的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述威廉姆森反应温度为0-200℃反应1-36小时。

5. 根据权利要求1所述的间三氟甲基苯酚的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述溶剂选自四氢呋喃、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、乙酸乙酯、石油醚及环己烷中的一种或几种。

6. 根据权利要求1所述的间三氟甲基苯酚的制备方法,其特征在于:步骤(2)中脱叔丁基反应的温度为20-80℃,反应时间为1-12小时。

7. 根据权利要求1所述的间三氟甲基苯酚的制备方法,其特征在于:

步骤(1)具体为:将间氯三氟甲苯及叔丁醇溶于溶剂中,加入氢化钠及金属醋酸盐,间氯三氟甲苯、叔丁醇的摩尔比为1:1-1:3,叔丁醇、氢化钠的摩尔比为1:1-1:2,金属醋酸盐占间氯三氟甲苯的摩尔百分比为0.1-10%,威廉姆森反应完毕后,减压蒸去溶剂,反应物倒入冰的稀盐酸中,乙酸乙酯萃取,减压蒸去甲苯得到间三氟甲基苯叔丁醚;

步骤(2)具体为:将步骤(1)制得的间三氟甲基苯叔丁醚溶于溶剂中,加入相当于间三氟甲基苯叔丁醚质量的0.5-10%的ZSM-5分子筛,反应完毕,过滤,减压蒸去溶剂,继续精馏,即得到间三氟甲基苯酚。

间三氟甲基苯酚的合成方法

技术领域

[0001] 本发明属于有机合成领域,具体涉及一种间三氟甲基苯酚的合成方法。

背景技术

[0002] 间三氟甲基苯酚是一种重要的化工产品,用作农药、药物和染料中间体。自20世纪80年代以来,以间三氟甲基苯酚为主体,研制出了大量作为杀虫剂、除草剂、昆虫信息素等使用的农药和用于抗惊厥、抗抑郁症、抗关节炎、抗艾滋蛋白酶等的化学药物。目前,间三氟甲基苯酚的工业化合成方法主要是重氮化水解法,环境污染严重。其中醚水解法所使用的原料便宜易得,反应条件温和,产品的收率和纯度高。本发明以间氯三氟甲苯为原料,在氢化钠和不同的金属醋酸盐催化下,先与叔丁醇(*tert*-Butanol)发生威廉姆森反应,合成中间体间三氟甲基苯叔丁醚,再用酸型阳离子交换树脂水解脱叔丁基,合成目标产物间三氟甲基苯酚。该合成方法条件温和、操作简单、收率较高、避免了环境污染,是一条绿色环保的合成方法。

发明内容

[0003] 本发明针对现有技术不足,提供了一种低成本、安全性高、工艺环保的间三氟甲基苯酚的制备方法。

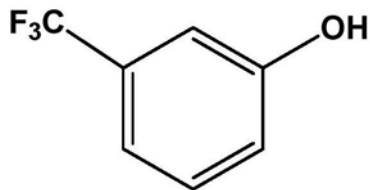
[0004] 为了实现本发明目的,所采用的技术方案为:

[0005] 一种间三氟甲基苯酚的制备方法,包括如下步骤:

[0006] (1) 在溶剂中,间氯三氟甲苯和叔丁醇在氢化钠和金属醋酸盐催化下,进行威廉姆森反应,制备中间体间三氟甲基苯叔丁醚;

[0007] (2) 于溶剂中,将步骤(1)制得的间三氟甲基苯叔丁醚在ZSM-5分子筛作用下脱叔丁基,制备得到三氟甲基苯酚。

[0008] 本发明所述三氟甲基苯酚结构如下:



[0009]

[0010] 作为优选,本发明所述的制备方法,步骤(1)所述金属醋酸盐是醋酸钠、醋酸镁、醋酸铁、醋酸锌、醋酸铜、醋酸钾、醋酸锰及醋酸钴中的任意一种。

[0011] 作为优选,步骤(1)中所述溶剂选自四氢呋喃、*N,N*-二甲基甲酰胺、*N*-甲基吡咯烷酮、石油醚、环己烷、苯、甲苯及乙苯中的一种或几种。

[0012] 作为优选,步骤(1)中所述威廉姆森反应温度为0-200℃反应1-36小时。

[0013] 作为优选,步骤(2)中所述溶剂选自四氢呋喃、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、乙酸乙酯、石油醚及环己烷中的一种或几种。

[0014] 作为优选,步骤(2)中脱叔丁基反应的温度为20-80℃,反应时间为1-12小时。

[0015] 作为优选,具体限定了三氟甲基苯酚的制备方法,包括以下步骤:

[0016] (1) 将间氯三氟甲苯及叔丁醇溶于溶剂中,加入氢化钠及金属醋酸盐,间氯三氟甲苯、叔丁醇的摩尔比为1:1-1:3,叔丁醇、氢化钠的摩尔比为1:1-1:2,金属醋酸盐占间氯三氟甲苯的摩尔百分比为0.1-10%,威廉姆森反应完毕后,减压蒸去溶剂,反应物倒入冰的稀盐酸中,乙酸乙酯萃取,减压蒸去甲苯得到间三氟甲基苯叔丁醚。

[0017] (2) 将步骤(1)制得的间三氟甲基苯叔丁醚溶于溶剂中,加入相当于间三氟甲基苯叔丁醚质量的0.5-10%的ZSM-5分子筛,反应完毕,过滤,减压蒸去溶剂,继续精馏,即得到间三氟甲基苯酚。

[0018] 与现有技术相比,本发明优点:合成步骤简单,成本低廉,工艺较为环保。

附图说明

[0019] 图1为本发明三氟甲基苯酚的制备方法的反应路线图。

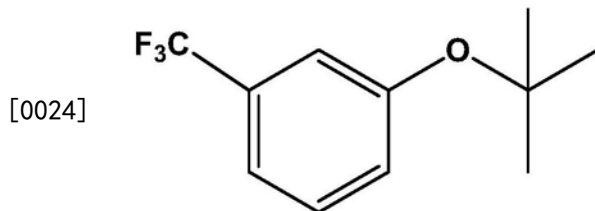
具体实施方式

[0020] 本发明不局限于下列具体实施方式,本领域一般技术人员根据本发明公开的内容,可以采用其他多种具体实施方式实施本发明的,或者凡是采用本发明的设计结构和思路,做简单变化或更改的,都落入本发明的保护范围。需要说明的是,在不冲突的情况下,本发明中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。

[0021] 本发明下面结合实施例作进一步详述:

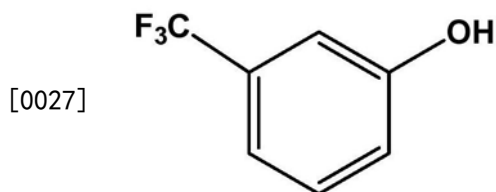
[0022] 实施例1

[0023] (1) 间三氟甲基苯叔丁醚的制备



[0025] 将间氯三氟甲苯180克(1.0mol)及叔丁醇148.2克(2.0mol)溶于600毫升四氢呋喃中,加入氢化钠36.0克(1.5mol)及醋酸铜2.0克(0.01mol)。80℃反应12小时,反应完毕,减压蒸去溶剂。反应物倒入1500毫升冰的10%的稀盐酸中,乙酸乙酯萃取,减压蒸去甲苯得到间三氟甲基苯叔丁醚192.6克,产率88.3%。

[0026] (2) 间三氟甲基苯酚的制备



[0028] 将间三氟甲基苯叔丁醚218.2克(1.0mol)溶于500毫升二氯甲烷中,加入10.9克ZSM-5分子筛,常温下反应6小时,反应完毕,过滤,减压蒸去溶剂,继续精馏,即得到间三氟甲基苯酚138.7克,纯度99.8%(GC),产率85.6%。

[0029] 实施例2

[0030] (1) 间三氟甲基苯叔丁醚的制备

[0031] 将间氯三氟甲苯180克(1.0mol)及叔丁醇111.2克(1.5mol)溶于600毫升四氢呋喃中,加入氢化钠48.0克(2.0mol)及醋酸铜2.0克(0.01mol)。80℃反应24小时,反应完毕,减压蒸去溶剂。反应物倒入1500毫升冰的10%的稀盐酸中,乙酸乙酯萃取,减压蒸去甲苯得到间三氟甲基苯叔丁醚188.7克,产率86.5%。

[0032] (2) 间三氟甲基苯酚的制备

[0033] 将间三氟甲基苯叔丁醚218.2克(1.0mol)溶于500毫升二氯甲烷中,加入17.5克ZSM-5分子筛,常温下反应12小时,反应完毕,过滤,减压蒸去溶剂,继续精馏,即得到间三氟甲基苯酚149.6克,纯度99.2%(GC),产率92.3%。

[0034] 实施例3

[0035] (1) 间三氟甲基苯叔丁醚的制备

[0036] 将间氯三氟甲苯180克(1.0mol)及叔丁醇89.0克(1.2mol)溶于600毫升四氢呋喃中,加入氢化钠48.0克(2.0mol)及醋酸铜4.0克(0.02mol)。80℃反应18小时,反应完毕,减压蒸去溶剂。反应物倒入1500毫升冰的10%的稀盐酸中,乙酸乙酯萃取,减压蒸去甲苯得到间三氟甲基苯叔丁醚179.5克,产率82.3%。

[0037] (2) 间三氟甲基苯酚的制备

[0038] 将间三氟甲基苯叔丁醚218.2克(1.0mol)溶于500毫升二氯甲烷中,加入6.5克ZSM-5分子筛,常温下反应12小时,反应完毕,过滤,减压蒸去溶剂,继续精馏,即得到间三氟甲基苯酚132.3克,纯度99.3%(GC),产率81.6%。

[0039] 实施例4分子筛重复利用考察

[0040] 实施例1中的分子筛,200℃烘5小时。用于本实施例的脱叔丁基反应。

[0041] 将间三氟甲基苯叔丁醚218.2克(1.0mol)溶于500毫升二氯甲烷中,加入8.5克ZSM-5分子筛,常温下反应12小时,反应完毕,过滤,减压蒸去溶剂,继续精馏,即得到间三氟甲基苯酚130.0克,纯度99.3%(GC),产率80.2%。

[0042] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,根据本发明的技术方案及其构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

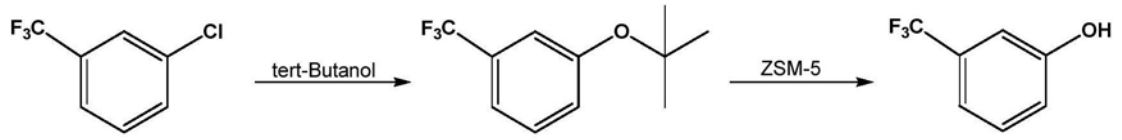


图1