



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103755525 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 30

(21) 申请号 201310690042. 8

(22) 申请日 2013. 12. 16

(66) 本国优先权数据

201310638216. 6 2013. 12. 02 CN

(71) 申请人 江苏苏博特新材料股份有限公司

地址 211103 江苏省南京市北京西路 12 号

申请人 南京博特新材料有限公司

(72) 发明人 冉千平 王涛 范士敏 杨勇

吕志锋 张月星 刘加平

(74) 专利代理机构 南京苏高专利商标事务所

(普通合伙) 32204

代理人 沈振涛

(51) Int. Cl.

C07C 33/025(2006. 01)

C07C 29/40(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种不饱和醇的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种不饱和醇的制备方法,包括以下步骤:在惰性气体存在下,异丁烯和烷基锂溶液通过锂交换反应生成 2-甲基烯丙基锂;2-甲基烯丙基锂和甲醛物料或环氧化合物发生亲核加成反应生成不饱和醇锂盐;利用氯化铵水溶液淬灭反应,纯化即得。该不饱和醇的制备方法反应条件温和、工艺简单、原料易得、副产物少、收率高、低能耗、通用性强。

1. 一种不饱和醇的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:
 - (1) 在惰性气体存在下,异丁烯和烷基锂溶液通过锂交换反应生成 2-甲基烯丙基锂;
 - (2) 2-甲基烯丙基锂和甲醛物料或环氧化合物发生亲核加成反应生成不饱和醇锂盐;
 - (3) 利用氯化铵水溶液淬灭反应,纯化即得。
2. 根据权利要求 1 所述的一种不饱和醇的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,烷基锂溶液浓度为 1.5 ~ 2.5M;烷基锂溶液的溶剂为非质子溶剂;烷基锂溶液的溶质烷基锂选自甲基锂、乙基锂、丙基锂、异丙基锂,正丁基锂、异丁基锂和叔丁基锂中的一种或几种的混合物。
3. 根据权利要求 1 所述的一种不饱和醇的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,所述惰性气体为氮气或氩气,反应体系压力为 0.7 ~ 0.8MPa。
4. 根据权利要求 1 所述的一种不饱和醇的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,异丁烯和烷基锂的摩尔比为 1:(1.0 ~ 1.05)。
5. 根据权利要求 1 所述的一种不饱和醇的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,反应温度为室温,反应时间为 2 ~ 3h。
6. 根据权利要求 1 所述的一种不饱和醇的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,甲醛物料为多聚甲醛、三聚甲醛或甲醛气体。
7. 根据权利要求 1 所述的一种不饱和醇的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,环氧化合物为环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、环氧戊烷或环氧己烷。
8. 根据权利要求 1 所述的一种不饱和醇的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,甲醛物料或环氧化合物与异丁烯的摩尔比 (1.0 ~ 1.05):1。
9. 根据权利要求 1 所述的一种不饱和醇的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,反应温度为 -20 ~ 0°C,反应时间为 1 ~ 2h,反应压力为常压。
10. 根据权利要求 1 所述的一种不饱和醇的制备方法,其特征在于:步骤(3)中,氯化铵与异丁烯的摩尔比为 (1.0 ~ 1.05):1,氯化铵水溶液的质量百分比浓度为 10% ~ 30%。

一种不饱和醇的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于化学合成领域,具体涉及一种一元不饱和醇的制备方法。

背景技术

[0002] 不饱和醇是一类重要的化工、医药和环氧树脂的中间体,分子结构中一般含有不饱和双键、羟基等高活性反应基团,可参与氧化、还原、醚化和加成等化学反应,应用领域广泛。近期以 3-甲基-3-丁烯-1-醇(MBOH)为起始剂合成的 TPEG 聚醚,对于混凝土第三代聚羧酸高效减水剂产品的质量和性能具有决定性的作用,使其具有较强的水泥颗粒分散性保持能力、低掺量、减水率高、增强效果好、耐久性、不锈蚀钢筋及对环境友好等优点。此外,3-甲基-3-丁烯-1-醇可以异构化为异戊烯醇,是合成仿生农药拟“除虫菊酯”前驱体-赭亭酸甲(乙)酯的主要原料,也是人工合成柠檬醛的主要原料,并由此可进一步合成 L-薄荷醇及其衍生物、紫罗兰酮类香料、类胡萝卜素及维生素 A 类香料、营养素、医药另剂类那品等。4-甲基-4-戊烯醇为 3-甲基-3-丁烯-1-醇的衍生物,含有不饱和双键和羟基,可作为起始剂合成新一代聚羧酸用聚醚,进而调控聚羧酸的综合性能。

[0003] 国内关于此类不饱和醇的基础研究落后,几乎没有相关新颖结构的不饱和醇开发,同时,国内混凝土聚羧酸外加剂需求大幅上升,混凝土原材料的复杂性要求聚羧酸外加剂的适应性能更强,因而开展不饱和醇的基础研究和工业化生产研究,具有广阔的前景,较大的经济效益和社会效益。

[0004] 国内外关于 3-甲基-3-丁烯-1-醇合成方案通常由普林斯缩合反应制备,工艺要求 200 ~ 250℃ 高温和 20MPa 以上的高压等苛刻条件,同时还需要添加催化剂,设备投入成本较高,生产效率较低,且生产工艺存在安全隐患。

[0005] 专利 US4028424 和国内耿艳霞等报道(工业催化,2005,13,346-348)了由异丁烯和多聚甲醛在 250℃、240 个大气压下用磷酸一氢钠和磷酸二氢钠作催化剂,在叔丁醇或甲醇溶剂中制备目标产物,反应压力较高。

[0006] 英国专利 NO. 1205397 报道了异丁烯和气相的多聚甲醛在低温 20 ~ 80℃ 和四氯化锡催化下制备 3-甲基-3-丁烯-1-醇,但存在反应的转化率、选择性和产品收率低的问题。

[0007] 南京工业大学乔旭等在专利 CN103224444A 中公开了以异丁烯、甲醛和羧酸在高压条件下两步法合成 3-甲基-3-丁烯-1-醇,反应可在较低的压力下进行,反应压力和选择性较好,但需要酯化和水解两步反应,添加固体碱和有机酸,腐蚀反应设备,同时产生废水和废盐,不符合当今绿色化学和化工生产的要求。

[0008] 专利 CN102060658A 及专利 CN1190386A 中公开了在氮气氛围下,以醇铝或醇铝衍生物为催化剂,以锂盐或镁盐为助催化剂,60 ~ 100℃ 条件下把不饱和醛还原成相应的不饱和醇,反应选择性高,但是原料不饱和醛不稳定,且不易制备,需要用异丁烯或相应的 C4 烷烃氧化制得,反应过程中会产生大量的铝盐,不易处理。

[0009] 北京化工大学于波等(化学试剂,2009,31,122 ~ 124)报道了以甲代烯丙基氯为起始原料,通过先制备格氏试剂,然后在低温下和环氧乙烷反应的方案合成了 4-甲

基-4-戊烯醇,产物后处理较为复杂,反应选择性不高。

[0010] 综上,关于3-甲基-3-丁烯-1-醇合成工艺,普遍存在高温高压条件,设备投资成本较大,生产效率低等缺点,而4-甲基-4-戊烯醇及其衍生物却鲜有报道,基础研究薄弱,市场上很难买到相关产品,合成成本较高,故需要加强此类不饱和醇的基础研究,开发工业可行的生产工艺。

发明内容

[0011] 发明目的:为了克服现有技术生产工艺要求高温高压条件的缺陷,本发明的目的在于提供一种反应温和、副产物少、收率高、通用的不饱和醇的制备方法。

[0012] 技术方案:本发明提供的一种不饱和醇的制备方法,包括以下步骤:

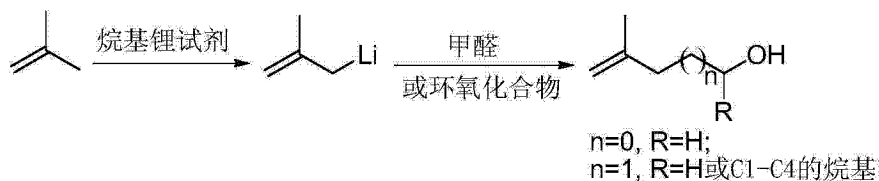
[0013] (1) 在惰性气体存在下,异丁烯和烷基锂溶液通过锂交换反应生成2-甲基烯丙基锂;

[0014] (2) 2-甲基烯丙基锂和甲醛物料或环氧化合物发生亲核加成反应生成不饱和醇锂盐;

[0015] (3) 利用氯化铵水溶液淬灭反应,纯化即得。

[0016] 合成路线如下:

[0017]



[0018] 步骤(1)中,烷基锂溶液浓度为1.5~2.5M;烷基锂溶液的溶剂为非质子溶剂,优选四氢呋喃、乙醚、二甲醚或正己烷,更优选四氢呋喃或乙醚;烷基锂溶液的溶质烷基锂选自甲基锂、乙基锂、丙基锂、异丙基锂,正丁基锂、异丁基锂和叔丁基锂中的一种或几种的混合物,优选正丁基锂或甲基锂。

[0019] 步骤(1)中,所述惰性气体为氮气或氩气;为了降低成本,更优选氮气;为保持物料异丁烯为液态,反应体系压力为0.7~0.8MPa。

[0020] 步骤(1)中,异丁烯和烷基锂的摩尔比为1:(1.0~1.05),优选1:1.02。

[0021] 步骤(1)中,反应温度为室温,反应时间为2~3h。

[0022] 步骤(2)中,甲醛物料为多聚甲醛、三聚甲醛或甲醛气体,优选多聚甲醛。

[0023] 步骤(2)中,环氧化合物为环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、环氧戊烷或环氧己烷。

[0024] 步骤(2)中,甲醛物料或环氧化合物与异丁烯的摩尔比(1.0~1.05):1,优选1.02:1。

[0025] 步骤(2)中,反应温度为-20~0℃,根据甲醛或环氧乙烷活性的不同调整反应温度,反应时间为1~2h,反应压力为常压。

[0026] 步骤(3)中,氯化铵与异丁烯的摩尔比为(1.0~1.05):1,优选1.02:1,氯化铵水溶液的质量百分比浓度为10%~30%。

[0027] 有益效果:本发明提供的不饱和醇的制备方法反应条件温和、工艺简单、原料易得、副产物少、收率高、低能耗、通用性强。

[0028] 具体而言,本发明相对于现有技术具有以下突出的优势:

[0029] (1) 反应条件温和、工艺简单:反应均近似常温常压反应,与现有的普林斯缩合反应制备 3-甲基-3-丁烯-1-醇,无需 200~250℃ 高温和 20MPa 以上的高压等苛刻条件,无需需要添加催化剂,生产安全,该方法制备不饱和醇相对于传统方法是一个突破。

[0030] (2) 反应通用性强:该方法不需要添加催化剂,就能以较高的产率合成一类不饱和醇,应用范围广。

具体实施方式

[0031] 下面通过实例详细地描述本发明,在这些实施例中,各组分的含量分析均采用气相色谱内标法分析,内标物为甲苯。实施例中的三聚甲醛及多聚甲醛的用量均已换算成 100% 含量。

[0032] 反应的收率是基于加入反应体系中的异丁烯的量计算,定义为:

[0033]

$$\text{收率} = \frac{\text{生成的不饱和醇的摩尔量}}{\text{加入物料异丁烯的摩尔量}} \times 100\%$$

[0034] 这些实例仅仅是说明性的,不代表限制本发明的适用范围,本发明所用材料均为市场采购的工业原料。实施例中利用 GC 对目标醇进行纯度测试,利用 GB/T606-2003 中的卡尔费休法对样品的含水率进行测定。

[0035] 实施例 1

[0036] 往 1L 的反应釜中,加入 2.0M 的正丁基锂四氢呋喃溶液 510ml,氮气吹扫 10s,加入异丁烯 56.11g,物料异丁烯:正丁基锂=1.00:1.02,充入氮气至压力为 0.7MPa,室温反应 2.5h,取体系液体样,GC 检测待异丁烯 \leq 1%,表明反应完全,放空氮气至常压,冰浴冷却至 0℃,加入多聚甲醛 30.60g,物料异丁烯:多聚甲醛=1.00:1.02,反应 1.5h,取体系液体样,GC 检测待甲醛 \leq 1%,表明反应完全,加入含 53.49g 氯化铵的 10% 水溶液,淬灭反应,沉降槽分层,无水 Na₂SO₄ 干燥分离出的有机层,过滤,减压蒸馏,收集 42℃,400Pa 左右的馏分,得到 3-甲基-3-丁烯-1-醇纯品 80.02g,收率 93.0%。

[0037] 经 GC 测试纯度在 98.0% 以上,利用卡尔费休法测试的含水率 $<$ 1.0%。

[0038] 实施例 2

[0039] 往 1L 的反应釜中,加入 2.0M 的正丁基锂四氢呋喃溶液 500ml,氮气吹扫 10s,加入异丁烯 56.11g,物料异丁烯:正丁基锂=1.00:1.00,充入氮气至压力为 0.7MPa,室温反应 2.5h,取体系液体样,GC 检测待异丁烯 \leq 1%,表明反应完全,放空氮气至常压,冰浴冷却至 0℃,加入多聚甲醛 30.00g,物料异丁烯:多聚甲醛=1.00:1.00,反应 1.5h,取体系液体样,GC 检测待甲醛 \leq 1%,表明反应完全,加入含 53.49g 氯化铵的 10% 水溶液,淬灭反应,沉降槽分层,无水 Na₂SO₄ 干燥分离出的有机层,过滤,减压蒸馏,收集 42℃,400Pa 左右的馏分,得到 3-甲基-3-丁烯-1-醇纯品 76.54g,收率 89.0%。

[0040] 经 GC 测试纯度在 98.0% 以上,利用卡尔费休法测试的含水率 $<$ 1.0%。

[0041] 实施例 3

[0042] 往 1L 的反应釜中,加入 2.0M 的正丁基锂四氢呋喃溶液 525ml,氮气吹扫 10s,加入异丁烯 56.11g,物料异丁烯:正丁基锂=1.00:1.05,充入氮气至压力为 0.7MPa,室温反应

2.5h,取体系液体样,GC检测待异丁烯 $\leq 1\%$,表明反应完全,放空氮气至常压,冰浴冷却至 0°C ,加入多聚甲醛31.50g,物料异丁烯:多聚甲醛=1.00:1.05,反应1.5h,取体系液体样,GC检测待甲醛 $\leq 1\%$,表明反应完全,加入含53.49g氯化铵的10%水溶液,淬灭反应,沉降槽分层,无水 Na_2SO_4 干燥分离出的有机层,过滤,减压蒸馏,收集 42°C ,400Pa左右的馏分,得到3-甲基-3-丁烯-1-醇纯品77.40g,收率90.0%。

[0043] 经GC测试纯度在98.0%以上,利用卡尔费休法测试的含水率 $<1.0\%$ 。

[0044] 实施例4

[0045] 往1L的反应釜中,加入2.0M的甲基锂四氢呋喃溶液510ml,氮气吹扫10s,加入异丁烯56.11g,物料异丁烯:甲基锂=1.00:1.02,充入氮气至压力为0.8MPa,室温反应3.0h,取体系液体样,GC检测待异丁烯 $\leq 1\%$,表明反应完全,放空氮气至常压,冰盐浴冷却至 -20°C ,加入环氧乙烷44.88g,物料异丁烯:环氧乙烷=1.00:1.02,反应1.0h,取体系液体样,GC检测待环氧乙烷 $\leq 1\%$,表明反应完全,加入53.49g氯化铵的10%水溶液,淬灭反应,沉降槽分层,无水 Na_2SO_4 干燥分离出的有机层,过滤,减压蒸馏,收集 50°C ,400Pa左右的馏分,得到4-甲基-4-戊烯-1-醇纯品92.04g,收率92.0%。

[0046] 经GC测试纯度在98.0%以上,利用卡尔费休法测试的含水率 $<1.0\%$ 。

[0047] 实施例5

[0048] 往1L的反应釜中,加入2.0M的乙基锂乙醚溶液510ml,氮气吹扫10s,加入异丁烯56.11g,物料异丁烯:乙基锂=1.00:1.02,充入氮气至压力为0.8MPa,室温反应2.7h,取体系液体样,GC检测待异丁烯 $\leq 1\%$,表明反应完全,放空氮气至常压,冰盐浴冷却至 -15°C ,加入环氧丙烷59.16g,物料异丁烯:环氧丙烷=1.00:1.02,反应1.2h,取体系液体样,GC检测待环氧丙烷 $\leq 1\%$,表明反应完全,加入53.49g氯化铵的10%水溶液,淬灭反应,沉降槽分层,无水 Na_2SO_4 干燥分离出的有机层,过滤,减压蒸馏,收集 58°C ,400Pa左右的馏分,得到1,4-二甲基-4-戊烯-1-醇纯品103.74g,收率91.0%。

[0049] 经GC测试纯度在98.0%以上,利用卡尔费休法测试的含水率 $<1.0\%$ 。

[0050] 实施例6

[0051] 往1L的反应釜中,加入2.0M的正丙基锂二甲醚溶液510ml,氮气吹扫10s,加入异丁烯56.11g,物料异丁烯:正丙基锂=1.00:1.02,充入氮气至压力为0.7MPa,室温反应2.2h,取体系液体样,GC检测待异丁烯 $\leq 1\%$,表明反应完全,放空氮气至常压,冰盐浴冷却至 -10°C ,加入1-环氧丁烷73.44g,物料异丁烯:1-环氧丁烷=1.00:1.02,反应1.4h,取体系液体样,GC检测待1-环氧丁烷 $\leq 1\%$,表明反应完全,加入53.49g氯化铵的10%水溶液,淬灭反应,沉降槽分层,无水 Na_2SO_4 干燥分离出的有机层,过滤,减压蒸馏,收集 64°C ,400Pa左右的馏分,得到1-乙基-4-甲基-4-戊烯-1-醇纯品115.20g,收率90.0%。

[0052] 经GC测试纯度在98.0%以上,利用卡尔费休法测试的含水率 $<1.0\%$ 。

[0053] 实施例7

[0054] 往1L的反应釜中,加入2.0M的异丙基锂正己烷溶液510ml,氮气吹扫10s,加入异丁烯56.11g,物料异丁烯:异丙基锂=1.00:1.02,充入氮气至压力为0.8MPa,室温反应2.2h,取体系液体样,GC检测待异丁烯 $\leq 1\%$,表明反应完全,放空氮气至常压,冰浴冷却至 -8°C ,加入1-环氧戊烷87.72g,物料异丁烯:1-环氧丁烷=1.00:1.02,反应1.6h,取体系液体样,GC检测待1-环氧戊烷 $\leq 1\%$,表明反应完全,加入53.49g氯化铵的10%水溶液,

淬灭反应,沉降槽分层,无水 Na_2SO_4 干燥分离出的有机层,过滤,减压蒸馏,收集 68°C , 400Pa 左右的馏分,得到 1-丙基-4-甲基-4-戊烯-1-醇纯品 127.23g,收率 89.6%。

[0055] 经 GC 测试纯度在 98.0% 以上,利用卡尔费休法测试的含水率 $<1.0\%$ 。

[0056] 实施例 8

[0057] 往 1L 的反应釜中,加入 2.0M 的异丙基锂乙醚溶液 510ml,氮气吹扫 10s,加入异丁烯 56.11g,物料异丁烯:异丙基锂 = 1.00:1.02,充入氮气至压力为 0.8MPa,室温反应 2.2h,取体系液体样,GC 检测待异丁烯 $\leq 1\%$,表明反应完全,放空氮气至常压,冰浴冷却至 -8°C ,加入 1-环氧异戊烷 87.72g,物料异丁烯:1-环氧丁烷 = 1.00:1.02,反应 1.6h,取体系液体样,GC 检测待 1-环氧异戊烷 $\leq 1\%$,表明反应完全,加入 53.49g 氯化铵的 10% 水溶液,淬灭反应,沉降槽分层,无水 Na_2SO_4 干燥分离出的有机层,过滤,减压蒸馏,收集 66°C , 400Pa 左右的馏分,得到 1-异丙基-4-甲基-4-戊烯-1-醇纯品 126.38g,收率 89.0%。

[0058] 经 GC 测试纯度在 98.0% 以上,利用卡尔费休法测试的含水率 $<1.0\%$ 。

[0059] 实施例 9

[0060] 往 1L 的反应釜中,加入 1.5M 的异丁基锂四氢呋喃溶液 700ml,氮气吹扫 10s,加入异丁烯 56.11g,物料异丁烯:异丁基锂 = 1.00:1.05,充入氮气至压力为 0.8MPa,室温反应 2.0h,取体系液体样,GC 检测待异丁烯 $\leq 1\%$,表明反应完全,放空氮气至常压,冰浴冷却至 -5°C ,加入 1-环氧己烷 102.03g,物料异丁烯:1-环氧丁烷 = 1.00:1.02,反应 1.8h,取体系液体样,GC 检测待 1-环氧异己烷 $\leq 1\%$,表明反应完全,加入 56.16g 氯化铵的 20% 水溶液,淬灭反应,沉降槽分层,无水 Na_2SO_4 干燥分离出的有机层,过滤,减压蒸馏,收集 74°C , 400Pa 左右的馏分,得到 1-正丁基-4-甲基-4-戊烯-1-醇纯品 137.60g,收率 88.2%。

[0061] 经 GC 测试纯度在 98.0% 以上,利用卡尔费休法测试的含水率 $<1.0\%$ 。

[0062] 实施例 10

[0063] 往 1L 的反应釜中,加入 2.5M 的叔丁基锂四氢呋喃溶液 400ml,氮气吹扫 10s,加入异丁烯 56.11g,异丁烯:叔丁基锂 = 1.00:1.00,充入氮气至压力为 0.8MPa,室温反应 2.0h,取体系液体样,GC 检测待异丁烯 $\leq 1\%$,表明反应完全,放空氮气至常压,冰浴冷却至 0°C ,加入 1-环氧-3-甲基戊烷 102.03g,物料异丁烯:1-环氧-3-甲基戊烷 = 1.00:1.02,反应 2.0h,取体系液体样,GC 检测待 1-环氧-3-甲基戊烷 $\leq 1\%$,表明反应完全,加入 54.56g 氯化铵的 30% 水溶液,淬灭反应,沉降槽分层,无水 Na_2SO_4 干燥分离出的有机层,过滤,减压蒸馏,收集 76°C , 400Pa 左右的馏分,得到 1-异丁基-4-甲基-4-戊烯-1-醇纯品 137.28g,收率 88.0%。

[0064] 经 GC 测试纯度在 98.0% 以上,利用卡尔费休法测试的含水率 $<1.0\%$ 。