



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103319313 A

(43) 申请公布日 2013.09.25

(21) 申请号 201310301140.8

(22) 申请日 2013.07.18

(71) 申请人 辽宁石化职业技术学院

地址 121001 辽宁省锦州市古塔区北京路二段四号

(72) 发明人 杨连成

(74) 专利代理机构 北京远大卓悦知识产权代理
事务所(普通合伙) 11369

代理人 贺持缓

(51) Int. Cl.

C07C 39/06 (2006.01)

C07C 37/055 (2006.01)

权利要求书1页 说明书2页

(54) 发明名称

氧茆开环制备邻苯基苯酚的方法

(57) 摘要

一种氧茆开环制备邻苯基苯酚的合成方法,以氧茆为原料,使用乙二醇二甲醚或者二乙二醇二甲醚作为溶剂,加入金属钠,在氮气保护下进行反应,加入水并用浓盐酸调 PH 小于 3,析出棕色油状物,用乙酸乙酯萃取,无水硫酸钠干燥,减压脱去溶剂,用石油醚重结晶得邻苯基苯酚。具有收率高、成本相对低廉,效果好,具有广泛的引用前景。

1. 一种氧茚开环制备邻苯基苯酚的合成方法,其特征在于:以氧茚为原料,使用乙二醇二甲醚或者二乙二醇二甲醚作为溶剂,加入金属钠,在氮气保护下进行反应,反应混合物进行冷却,再加入乙醇搅拌,蒸馏回收溶剂,然后向残留物中加水,冷却至室温,过滤回收未反应原料,加入水相用浓盐酸调 PH 小于 3,析出棕色油状物,用乙酸乙酯萃取,无水硫酸钠干燥,减压脱去溶剂,用石油醚重结晶得邻苯基苯酚。

2. 根据权利要求 1 所述的合成方法,其特征在于:所述反应是在 80℃下反应 6h。

3. 根据权利要求 3 所述的合成方法,其特征在于:所述冷却温度是 70℃以下。

氧茛开环制备邻苯基苯酚的方法

技术领域

[0001] 本发明属于有机化工领域,更具体而言,特别涉及一种氧茛开环制备邻苯基苯酚的合成方法。

背景技术

[0002] 目前,国内外邻苯基苯酚的生产主要通采用环己酮缩合脱氢法。中国专利公开号 CN1371897A 公开了一种环己酮合成邻苯基苯酚的方法,环己酮在强酸催化下缩合,生成的二聚体在管式反应器内催化脱氢制得邻苯基苯酚。但是,该方法缺点明显,脱氢一般在 290—350℃ 的高温下进行,反应条件苛刻,设备投资较高,能耗大。反应采用负载的贵金属为催化剂,催化剂成本较高,且反应 100 小时后,催化剂的活性和选择性明显下降。

[0003] 氧茛催化加氢可一步生成邻苯基苯酚。如 US4000203,氧茛于 400℃ 在 Pd 催化剂存在下催化加氢,单程转化率 25%,选择性 92%。如 US3989761,氧茛于 400℃ 在 Pt 催化剂存在下加氢,单程转化率 40%,选择性 87%。氧茛催化加氢法对反应设备要求高,催化剂昂贵,反应、原料回收及产品提纯需要耗费大量能源,生产成本较高。

[0004] 日本专利文献公开号 JP56020533A 报道,氧茛与氢化钠在四氢化萘中于 225℃, N₂ 保护下反应 4.5 小时,酸化得邻苯基苯酚,收率 83.4%。文献 JP57095931 (1982) 报道,氧茛与金属钠在四氢化萘中于 225℃ 下加氢,反应 5 小时,酸化得邻苯基苯酚,收率 85.6%。但易生成氧茛苯环加氢副产物。

[0005] 美国专利文献 US2862035 报道,氧茛与金属钠用石油醚作溶剂在高压釜中,于 190℃, 40atm 氢气下反应 6 小时,生成 73.5% 邻苯基苯酚。

[0006] 文献 J. Am. Chem. Soc. ;75 ;1953 ; 2947 报道,氧茛与金属 Li 在二氧六环中回流 12 小时,得到 77.2% 的邻苯基苯酚。金属锂价格昂贵,从生产成本上考虑,无工业化、产业化意义。

[0007] 以上合成工艺,一般需高温高压条件,需要特殊的反应器,使用贵金属催化剂或昂贵的碱金属为原料,都增加了生产成本。

发明内容

[0008] 本发明的目的是提供一种氧茛用金属钠开环制备邻苯基苯酚的方法,具有收率高、成本相对低廉,效果好等优点。

[0009] 一种氧茛开环制备邻苯基苯酚的合成方法,以氧茛为原料,使用乙二醇二甲醚或者二乙二醇二甲醚作为溶剂,加入金属钠,在氮气保护下进行反应,反应混合物进行冷却,再加入乙醇搅拌,蒸馏回收溶剂,然后向残留物中加水,冷却至室温,过滤回收未反应原料,加入水相用浓盐酸调 PH 小于 3,析出棕色油状物,用乙酸乙酯萃取,无水硫酸钠干燥,减压脱去溶剂,用石油醚重结晶得邻苯基苯酚。

[0010] 作为进一步的优选,所述反应是在 80℃ 下反应 6h。

[0011] 作为进一步的优选,所述冷却温度是 70℃ 以下。

[0012] 本申请的合成方法具有收率高、成本相对低廉,效果好,具有广泛的引用前景。

具体实施方式

[0013] 实施例 1

在 500ml 三口瓶中加入氧芴 42.8g(0.25mol, 99%), 乙二醇二甲醚 170ml, 金属钠 11.5g (0.5mol), N_2 保护下, 80℃ 下反应 6h, 反应混合物冷却至 70℃ 以下, 加 10ml 乙醇, 搅拌 30 分钟, 蒸馏回收溶剂, 然后向残留物中加水 100ml, 冷却至室温, 过滤回收未反应原料, 水相用浓盐酸调 PH 小于 3, 析出棕色油状物, 用乙酸乙酯萃取, 无水硫酸钠干燥, 减压脱去溶剂, 用石油醚重结晶得邻苯基苯酚 34.9g, 含量大于 99%, 收率 82.0%。

[0014] 按上述实施例的制备方法, 改变溶剂的种类, 实验结果如下表 1:

表 1 不同溶剂下邻苯基苯酚的收率对比

	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
溶剂	乙二醇二乙醚	二乙二醇二甲醚	二乙二醇二乙醚	1,4-二氧六环	四氢呋喃
溶剂用量, ml	170	170	170	170	170
反应温度, °C	80	80	80	80	80
反应时间, h	6	6	6	24	24
收率, %	72.1	80.2	70.5	30.5	15.4

此实施例只是体现本发明精神的优选特例, 本领域技术人员完全可以根据本发明的主旨, 加以灵活变通, 已达到最佳的实施效果。对本发明进行修改或者等同替换, 而不脱离本发明的精神和范围, 其均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。