

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C07C 67/343

C07C 69/76



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96193573.1

[43]公开日 1998 年 5 月 27 日

[11] 公开号 CN 1183092A

[22]申请日 96.2.23

[30]优先权

[32]95.3.6 [33]US[31]08 / 398,840

[86]国际申请 PCT / US96 / 02465 96.2.23

[87]国际公布 WO96 / 27578 英 96.9.12

[85]进入国家阶段日期 97.10.28

[71]申请人 伊斯曼化学公司

地址 美国田纳西州

[72]发明人 R · H · S · 王 小 C · A · 布赖安

B · A · 艾勒尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

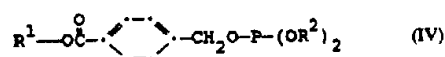
代理人 吴玉和 张元忠

权利要求书 3 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 芪二羧酸酯的制法

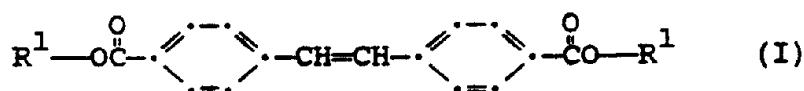
[57]摘要

所公开的是用原料对-甲酰基苯甲酸烷基酯和中间体亚磷酸酯和磷酸酯化合物通过 4 步过程制备 4, 4' -芪二羧酸酯的方法。这些步骤包括: (1) 将对-甲酰基苯甲酸烷基酯氢化制备对-(羟甲基)苯甲酸烷基酯; (2) 使第(1)步的对-(羟甲基)苯甲酸烷基酯同亚磷酸三烷基酯接触, 得到通式(IV)的亚磷酸酯化合物; (3) 使第(2)步的亚磷酸酯同催化量的碘相接触, 将亚磷酸酯重排成相应的磷酸酯; (4) 在碱金属醇盐和惰性溶剂存在下使第(3)步中的磷酸酯化合物同对-甲酰基苯甲酸烷基酯接触, 得到 4, 4' -芪二羧酸二烷基酯。



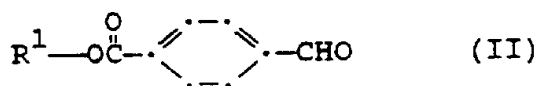
权 利 要 求 书

1. 由对-甲酰基苯甲酸烷基酯化合物制备通式为

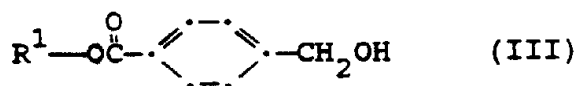


的 4,4'-芪二羧酸二烷基酯的方法, 此法包括如下步骤:

(1) 在镍氢化催化剂存在下, 在氢化的温度和压力条件下, 通过对通式为

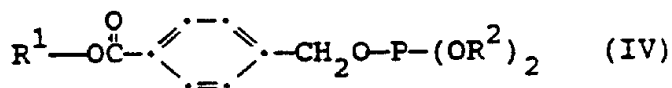


的对-甲酰基苯甲酸烷基酯 进行氢化, 制备通式为



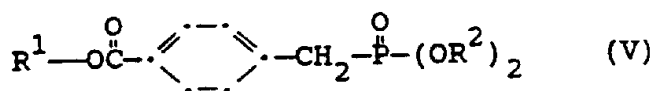
的对-(羟甲基)苯甲酸烷基酯;

(2) 使第(1)步中的对-(羟甲基)苯甲酸烷基酯同通式为 $(R^2O)_3P$ 的亚磷酸三烷基酯接触, 得到通式为



的亚磷酸酯化合物;

(3) 使第(2)步中的亚磷酸酯同催化量的碘接触, 使亚磷酸酯重排成通式为



的磷酸酯；以及

(4)在碱金属醇盐和惰性溶剂的存在下，使第(3)步中的磷酸酯化合物同对-甲酰基苯甲酸烷基酯接触，得到4,4'-芪二羧酸二烷基酯；在通式中， R^1 是含1-6个碳原子的烷基， R^2 是含2-6个碳原子的烷基。

2. 权利要求1的方法，其中，第(1)步包括在阮内镍或载体上的镍催化剂和惰性有机溶剂存在下，在温度40-100℃和绝对压力20-70巴下，将对-甲酰基苯甲酸烷基酯氢化。

3. 权利要求2的方法，其中，第(2)步包括在温度120-160℃下加热对-(羟甲基)苯甲酸烷基酯和过量亚磷酸三烷基酯的混合物，第(3)步包括在催化量的碘和惰性溶剂存在下，在120-180℃加热亚磷酸酯。

4. 权利要求3的方法，其中，第(4)步包括在碱金属醇盐和惰性溶剂存在下，在温度25-35℃使第(3)步中的磷酸酯同对-甲酰基苯甲酸烷基酯接触。

5. 权利要求1的方法，其中，4,4'-芪二羧酸二烷基酯是4,4'-芪二羧酸二甲酯，后者是由对-甲酰基苯甲酸甲酯制备，制法包含如下各步：

(1)在选自阮内镍和载体上的镍催化剂的镍氢化催化剂以及惰性溶剂存在下，在温度60-75℃和绝对压力40-60巴下，使对-甲酰基苯甲酸甲酯氢化，制备对-(羟甲基)苯甲酸甲酯；

(2)使第(1)步中的对-(羟甲基)苯甲酸甲酯同亚磷酸三乙基酯接触，得到对-(甲氧基羰基)苄基亚磷酸二乙基酯；

(3)在惰性溶剂存在下，在温度120-180℃下，使第(2)步中的亚磷酸酯同催化量的碘接触，使亚磷酸酯重排成对-(甲氧基羰基)苄基磷酸二乙酯；

以及

(4)在碱金属醇盐和惰性溶剂存在下，在温度25-35℃下，使第(3)步的磷酸酯化合物同对-甲酰基苯甲酸甲酯接触，得到4,4'-芪二羧酸二甲酯。

6. 权利要求5的方法，其中，第(1)步在阮内镍和选自己烷、庚烷、苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯苯和含2-4个碳原子的羧酸 C_1-

C₄ 烷基酯的惰性溶剂存在下进行；第（2）步在每摩尔对-（羟甲基）苯甲酸甲酯用 2 - 5 摩尔亚磷酸三乙酯下进行；第（3）步在催化量的碘和二甲基甲酰胺存在下和在温度 140 - 150 °C 下进行。

说明书

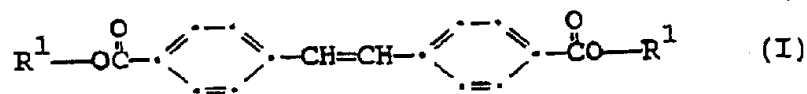
芪二羧酸酯的制法

本发明涉及 4, 4' - 芪二羧酸酯的新制法, 更具体地说, 本发明涉及由对 - 甲酰基苯甲酸烷基酯利用中间体亚磷酸酯和磷酸酯化合物, 分 4 步合成 4, 4' - 芪二羧酸二烷基酯的方法。

4, 4' - 芪二羧酸二烷基酯和 4, 4' - 芪二羧酸用于制备光学增亮剂或增白剂。例如, 美国专利 4, 921, 964 公开了在某些溶剂和催化剂存在下, 通过芪二羧酸二烷基酯同各种 2 - 氨基酚化合物的反应制备双 (2 - 苯并噁唑基) 芪化合物。光学增亮剂广泛用于合成塑料和纤维以改进其外观, 例如外观白度。美国专利 2, 677, 703 公开了通过加热化学计量过量的对 - 甲苯甲酸和硫以制备 4, 4' - 联苄基二羧酸和 4, 4' - 芪二羧酸的混合物。这种生产 4, 4' - 芪二羧酸方法存在的缺点是, (i) 需要 250 - 290 °C 的高温, (ii) 含原料对 - 甲苯甲酸和两种产物 4, 4' - 联苄基二羧酸和 4, 4' - 芪二羧酸的混合物, 很难分离, (iii) 收率低, 例如最高才为 40 % , 以及 (iv) 需要用昂贵的洗涤方法防止产生的硫化氢逃逸。

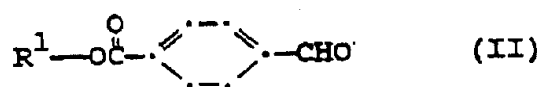
另外还知道, 在 260 °C 和绝对压力约 5.5 巴下, 在氮气存在下, 加热化学计量过量的对 - 甲苯甲酸和硫, 得到的产物 4, 4' - 芪二羧酸的收率以硫的用量计算只有 34 % 。一种合成 4, 4' - 芪二羧酸二甲酯的熟知方法包括 (1) 在盐酸存在下使对 - 甲酰基苯甲酸甲酯同硫化氢在 0 °C 下反应, 得到环状的三硫化合物, 以及 (2) 在铜和二苯醚存在下, 在 220 - 260 °C 加热环状的三硫化物, 得到的 4, 4' - 芪二羧酸二甲酯以原料对 - 甲酰基苯甲酸甲酯计算的总收率只有 37.5 % 。这两种方法和美国专利 2, 677, 703 的方法一样, 会产生硫化氢, 因此需要特殊的专用设备, 不适用于用于通用的设备。在芪的合成 (Synthesis of Stilbenes), Synthesis, May 1983, 341-368 和美国专利 5, 113, 010 中 K.B. Becker 还讨论了制备芪化合物的其它方法。

我们已以开发了一种不需要用硫以及可以在适中方法条件下在通用的化工制造设备中操作的方法。本发明提供了由对 - 甲酰基苯甲酸烷基酯化合物生产通式为



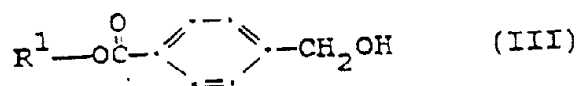
5 的 4,4'- 芪二羧酸二烷基酯的新方法。此法包括如下步骤:

(1) 在镍氢化催化剂存在下和氢化的温度和压力条件下, 将通式为



10

的对-甲酰基苯甲酸烷基酯氢化, 制备通式为

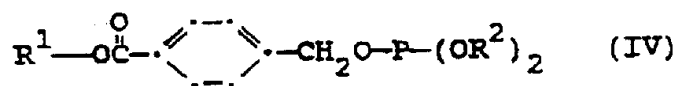


15

的对-(羟甲基)苯甲酸烷基酯;

(2) 使第(1)步中的对-(羟甲基)苯甲酸烷基酯同通式为 $(R^2O)_3P$ 的亚磷酸三烷基酯接触, 得到通式为

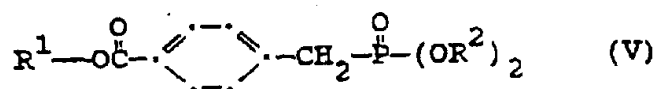
20



的亚磷酸酯化合物;

(3) 使第(2)步中的亚磷酸酯同催化量的碘接触将亚磷酸酯重排成

25 通式为



30 的磷酸酯; 以及

(4) 在碱金属醇盐和惰性溶剂存在下, 使第(3)步的磷酸酯化合物同例如通式(II)的对-甲酰基苯甲酸烷基酯接触, 得到 4,4'- 芪二羧

酸二烷基酯;

式中 R^1 是含 1 - 6 个碳原子的烷基, R^2 是含 2 - 6 个碳原子的烷基。

第 (1) 和 (4) 步所用的对 - 甲酰基苯甲酸烷基酯, 例如对 - 甲酰基苯甲酸甲酯是在制造用于生产聚 (对苯二酸乙二酯) 聚合物所用的对苯二甲酸二甲酯时产生大量的副产物。该 4 步法可以在通用设备中操作, 其中第 (2), (3) 和 (4) 步可以在相同的反应器中进行。

此法的第一步在压力设备中进行, 其中, 在镍氢化催化剂和惰性有机溶剂存在下, 在温度 40 - 110 °C 和绝对压力 20 - 70 巴下, 将对 - 甲酰基苯甲酸烷基酯, 如对 - 甲酰基苯甲酸甲酯, 进行选择性和催化氢化。优选的催化剂是阮内镍或载体上的镍催化剂, 如氧化硅/氧化铝催化剂载体材料上的镍, 其中, 镍占催化剂总重量的 1 - 70 %。氢化一般是在惰性有机溶剂存在下进行, 这些溶剂有例如脂族和芳族烃, 例如己烷、庚烷、苯、甲苯和二甲苯; 氯代的芳烃, 例如氯苯和二氯苯; 以及羧酸烷基酯, 例如含 2 - 4 个碳原子的羧酸的 $C_1 - C_4$ 烷基酯。优选的氢化条件包括温度 60 - 75 °C 和绝对压力 40 - 60 巴。通常, 在分离催化剂, 如通过过滤后, 和用蒸馏除去大多数或实质上全部溶剂后, 第 (1) 步产物无需进一步提纯而用于第 (2) 步。

第 (2) 步只是在温度 120 - 160 °C 将第 (1) 步的对 - (羟甲基) 苯甲酸烷基酯或亚磷酸三烷基酯的混合物加热。第 (2) 步可方便地用过量的亚磷酸三烷基酯作为反应溶剂或介质。例如亚磷酸三烷基酯与对 - (羟甲基) 苯甲酸烷基酯的摩尔比可为 10:1 - 1:1, 优选为 5:1 - 2:1。在第 (2) 步完成后, 过量 (未反应) 的亚磷酸三烷基酯可通过蒸馏从产物中除去。

第 (3) 步的进行是在温度 120 - 180 °C 加热通式 (IV) 的亚磷酸酯同催化量的分子碘的混合物。碘的用量一般是使碘: 亚磷酸酯的重量比为 1:50 - 1:300, 优选为 1:100 - 1:200。尽管不是必须的, 但优选还可用惰性溶剂以分散反应热。可以使用的惰性溶剂包括二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、乙二醇二醚、乙二醇二酯、乙二醇醚酯和卤代芳族化合物。第 (3) 步优选在 140 - 150 °C 下进行。

本发明方法的第四步包括在碱金属醇盐和惰性溶剂存在下使第 (3) 步的磷酸酯化合物同对 - 甲酰基苯甲酸烷基酯接触, 得到 4,4' - 芪二羧酸二烷基酯。在第 (4) 步中可以使用的碱金属醇盐包括含 1 - 4

个碳原子的醇的钠、钾、锂和铯盐。碱金属醇盐的用量一般为每摩尔对-甲酰基苯甲酸烷基酯至少一摩尔碱金属醇盐，优选为每摩尔对-甲酰基苯甲酸烷基酯 1.2 - 2.0 摩尔碱金属醇盐。第 (4) 步的进行条件一般为温度 25 - 35 °C 和在惰性有机溶剂，例如上述的极性、非质子传递溶剂存在下。

作为第 (3) 步的参考，在 *Synthetic Communications*, 20(2), 239-246(1990) 中 V. K. Yadav 讨论了亚磷酸三甲酯碘催化异构化成相应的甲基磷酸二甲酯。作为第 (4) 步的参考，在美国专利 3,586,673 的实施例 22 中讨论了在 DMSO (二甲基亚砷) 和甲醇钠的存在下，对-羧基苄基磷酸二乙酯同对-(2-苯并噁唑基)苯甲醛反应生成 4-(2'-苯并噁唑基)-4'-苄羧酸。在 *Journal of Organic Chemistry*, 26,5243 (1961) 中 Seus 等人讨论了通过加热苄基磷酸二乙酯，苯甲醛或杂环醛，甲醇钠和二甲基甲酰胺的混合物制备苄和杂环的类似物。本发明方法的新颖性和创造性主要在于这些步骤的独特结合，它可在工业规模操作下减少设备使用，并且利用了工业生产对苯二甲酸二甲酯方法的丰富的副产物作为原料。

通过下列实施例可以进一步说明本发明的方法。

步骤 (1)

将 4-甲酰基苯甲酸甲酯 (500 克, 3.05 摩尔)，阮内镍 (25 克) 和甲苯 (1000 毫升) 的混合物在压热釜中和氢气 41 - 44 巴的绝对压力下在 60 - 75 °C 加热 3.5 小时。然后释放氢压，在 40 - 60 °C 过滤除去反应混合物中的催化剂，蒸馏除去甲苯，得到产物 4-(羟甲基)苯甲酸甲酯，收率为 90%，产物不用进一步提纯即可用于下一步骤。

步骤 (2)

在 150 °C 将 4-(羟甲基)苯甲酸甲酯 (16.6 克, 0.1 摩尔) 和亚磷酸三乙酯 (48 克, 50 毫升, 0.29 摩尔) 的混合物加热 2 小时，同时 80 - 85 °C 低沸点物 (主要为乙醇) 被蒸出。在减压 (约 100 托) 和温度不超过 125 °C 下，用 30 分钟时间从反应混合物中将过量的亚磷酸三乙酯蒸出。产物 4-(甲氧基羰基)苄基亚磷酸二乙基酯不需进一步提纯而用于第三步。

步骤 (3)

用 8 分钟时间将第 (2) 步中的产物 (0.1 摩尔) 缓慢加到碘 (0.2

克) 在二甲基甲酰胺 (DMF, 50 毫升) 的热溶液中, 混合物在 140 °C 保持 3 小时。此溶液含有产物 4 - (甲氧基羰基) 苄基膦酸二乙酯, 用于第四步。

步骤 (4)

- 5 在温度 25 - 28 °C 下将 DMF (100 毫升) 和 4 - 甲酰基苯甲酸甲酯 (13.9 克, 0.13 摩尔) 加到第 (3) 步的产物溶液中。在用水浴保持温度 25 - 35 °C 下, 在此溶液中加入甲醇钠 (7 克)。在 25 - 35 °C 将反应混合物再加热 4 小时, 然后在 25 - 35 °C (需要时用水浴冷却) 下慢慢加入水 (100 毫升) 使产物沉淀。搅拌 1 小时后, 过滤收集产物 4,4' - 苳二羧酸二甲酯, 用水洗产物直到滤液的 pH 达到 5 - 7, 然后用甲醇 (2 × 50 毫升) 洗。在 60 °C 和真空下干燥后, 得到 4,4' - 苳二羧酸二甲酯, 以 4 - (羟甲基) 苯甲酸甲酯的用量计算, 收率为 65 %。
- 10