



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104177275 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 03

(21) 申请号 201410444168. 1

(22) 申请日 2014. 09. 03

(71) 申请人 江西理工大学

地址 341000 江西省赣州市红旗大道 86 号

(72) 发明人 李立清 廖春发 唐云志 杨丽钦

(74) 专利代理机构 赣州凌云专利事务所 36116

代理人 曾上

(51) Int. Cl.

C07C 251/48 (2006. 01)

C07C 249/04 (2006. 01)

C07C 249/12 (2006. 01)

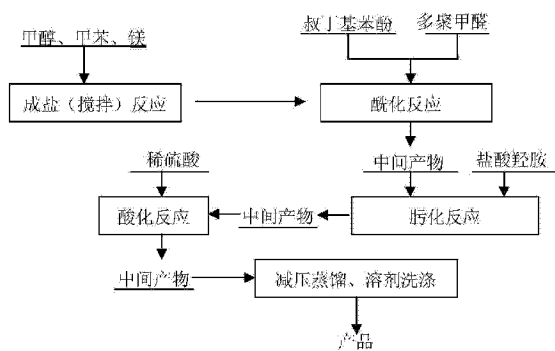
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

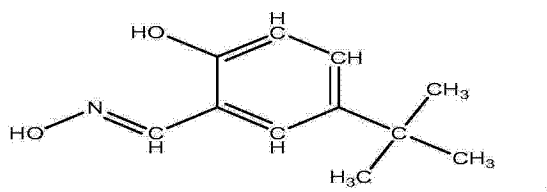
一种叔丁基水杨醛肟及其合成方法

(57) 摘要

本发明涉及一种叔丁基水杨醛肟及其合成方法,合成步骤:将 30mL 甲醇和 20mL 甲苯混合后转至三口瓶中,加热至回流状态,后加 0.58g 金属镁,至金属镁完全溶解,再加 6.01g 对-叔丁基苯酚,继续反应 90 分钟,后在 80-85℃ 蒸馏出甲醇-甲苯共沸物,在此过程每隔 2 分钟加 5mL 甲苯,加 2 次;后加 2.76g 多聚甲醛,控温在 100-110℃ 反应 120 分钟,在这个过程中,每隔 2 分钟加 5mL 甲苯,加 3 次;后升温至 120-125℃,蒸馏出甲苯,降温至 45-47℃ 之间,再慢慢滴加盐酸羟胺水溶液,时间控制在 180 分钟;最后对产物进行酸化、减压蒸馏和石油醚清洗,得目的产物,实际收率和纯度分别为 93.12% 和 97.51%。



1. 一种叔丁基水杨醛肟,其特征是:其分子式为: $C_{11}H_{15}O_2N$,理论分子量为:193.24,结构式为:



2. 一种叔丁基水杨醛肟的合成方法,其特征是:包括如下步骤:将配置体积比为1-1.5:1的甲醇和甲苯的混合溶液转至三口瓶中,加热至温度为63-70℃回流状态,然后向三口瓶中加入摩尔比为0.4-0.7:1的金属镁,金属镁表面将陆续有气泡产生,直至金属镁完全溶解;再向三口瓶中加入对-叔丁基苯酚,继续反应80-100分钟;然后在80-85℃蒸馏出甲醇-甲苯共沸物,在这个过程中每隔2分钟加入5mL甲苯,加2次;之后向三口瓶中加入摩尔比为2.2-2.4:1的多聚甲醛,控温在100-110℃之间反应90-130分钟,在这个过程中,每隔2分钟加入5mL的甲苯,加3次;再升温至120-125℃之间,蒸馏出甲苯;然后降温至45-50℃之间,再慢慢滴加摩尔比为1.3-1.5:1的盐酸羟胺,反应时间控制在150-210分钟;最后对产物进行酸化、减压蒸馏和石油醚清洗,得目的产物。

3. 根据权利要求2所述的一种叔丁基水杨醛肟的合成方法,其特征是:取30毫升甲醇和20毫升甲苯,以对叔丁基苯酚用量为6.01克为例,控制合成工艺条件如下:镁:对-叔丁基苯酚摩尔比为0.6:1,成盐反应时间控制在90分钟,成盐反应温度控制在63℃时回流反应;多聚甲醛:对-叔丁基苯酚摩尔比为2.3:1,酰化温度在103℃,酰化反应时间控制在120分钟;再升温至123℃后蒸馏出甲苯;盐酸羟胺:对-叔丁基苯酚摩尔比为1.4:1,选择肟化反应温度在47℃,肟化反应时间控制在180分钟;在反应过程中,选择甲苯作为反应溶剂。对产物进行酸化、减压蒸馏和石油醚清洗,得目的产物,为白色粉末状物质,实际收率和纯度分别为93.12%和97.51%。

一种叔丁基水杨醛肟及其合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及烷基水杨醛肟的合成技术,特别是一种叔丁基水杨醛肟及其合成方法。

背景技术

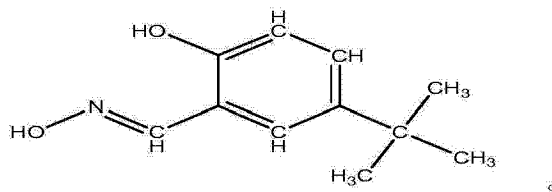
[0002] 因烷基水杨醛肟对铜离子具有很强的螯合作用而被广泛作为选矿捕收剂或湿法冶金萃取剂。烷基水杨醛肟中苯环对位上 R 基团的结构可以不断改变,因此根据不同 R 基团而获得不同种类的烷基水杨醛肟,这些不同 R 基团的水杨醛肟具有不同的疏水性和空间位阻效应,因此对铜离子表现出强弱不一的络合能力。目前已有报道过许多含不同碳原子数的直链烷烃烷基水杨醛肟,包括含有 9、10 和 12 个碳原子的直链烷烃。但 R 基团为 4 个碳原子的叔丁基水杨醛肟未曾有过合成报道。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种叔丁基水杨醛肟及其合成方法。

[0004] 本发明的技术方案:一种叔丁基水杨醛肟,其分子式为 $C_{11}H_{15}O_2N$,理论分子量为:193.24,结构式为:

[0005]

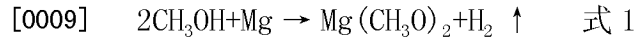


[0006] 一种叔丁基水杨醛肟的合成方法,此合成方法为“一锅法”,所以在合成反应过程中,以对叔丁基苯酚作为基准物,其他反应物质的加入量是与对叔丁基苯酚之比来获得(对叔丁基苯酚的摩尔数为“1”)。实验中各物质量的关系用摩尔比 n 来衡量,包括如下步骤:将配置甲醇和甲苯的混合溶液(体积比范围为 1-1.5:1)转至三口瓶中,加热至回流(63-70℃)状态,然后向三口瓶中加入 n 为 (0.4-0.7):1 的金属镁,金属镁表面将陆续有气泡产生,直至金属镁完全溶解。然后向三口瓶中加入一定量对-叔丁基苯酚,继续反应 80-100 分钟。然后在 80-85℃蒸馏出甲醇-甲苯共沸物,在这个过程中每隔 2 分钟加入 5mL 甲苯,加 2 次。然后向三口瓶中加入 n 为 (2.2-2.4):1 的多聚甲醛(将称量好的多聚甲醛溶于 10 毫升甲苯,形成白色悬浮液),控温在 100-110℃之间反应 90-130 分钟,在这个过程中,每隔 2 分钟加入 5mL 的甲苯,加 3 次。然后升温至 120-125℃之间,蒸馏出甲苯。然后降温至 45-50℃之间,再慢慢滴加 n 为 (1.3-1.5):1 的盐酸羟胺(盐酸羟胺溶解于蒸馏水),反应时间控制在 150-210 分钟。最后对产物进行酸化、减压蒸馏和石油醚清洗,得目的产物。

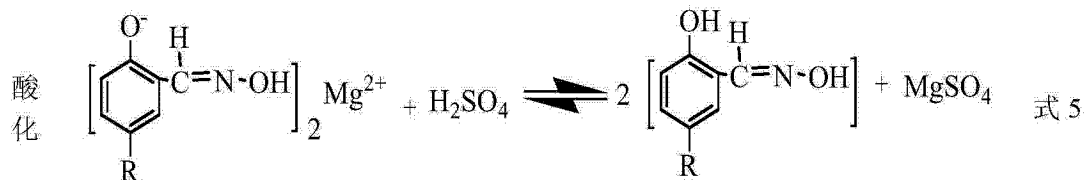
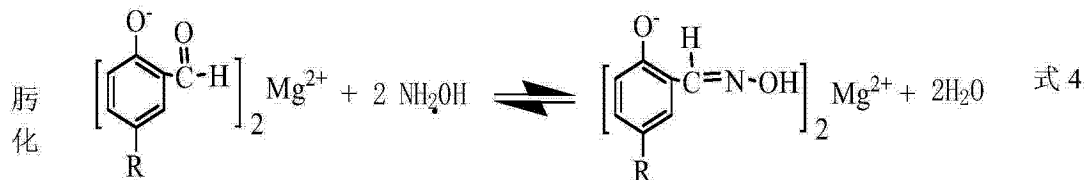
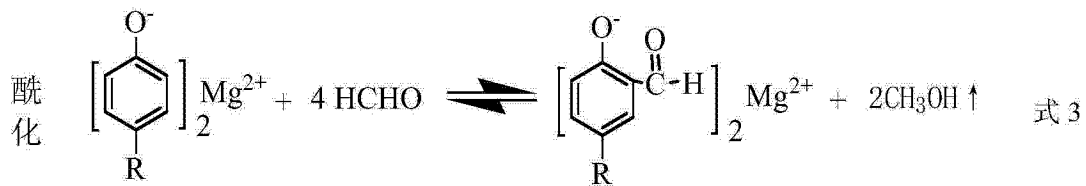
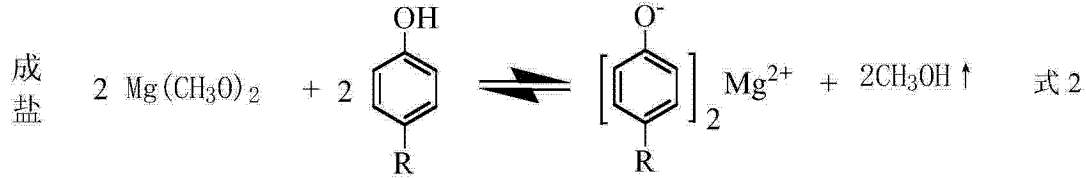
[0007] 本发明的积极效果:本发明首次提出了一种 R 基团为叔丁基的烷基水杨醛肟,利用国产原料,通过“一锅法”首次成功合成了叔丁基水杨醛肟。通过其对铜离子的萃取和氧化铜矿的浮选实验,发现叔丁基水杨醛肟对铜离子和氧化铜矿物都具有一定的络合能力,

尤其是以氧化铜试剂为纯矿物时的最大浮选回收率可达 92.77%。

[0008] 为实现上述目的,本发明中叔丁基水杨醛肟的合成原理如方程式 1-5 所示,其中 R 基团为叔丁基。



[0010]



附图说明

[0011] 图 1 为本发明的叔丁基水杨醛肟合成方法流程图。

[0012] 图 2 为本发明的叔丁基水杨醛肟的红外谱图。

[0013] 图 3 为本发明的叔丁基水杨醛肟的 ^1H NMR 谱图。

具体实施方式

[0014] 本发明重点开展了叔丁基水杨醛肟的合成及表征研究,利用国产原料首次从实验室合成了叔丁基水杨醛肟,为丰富烷基水杨醛肟种类提供物质基础,对选冶药剂的开发研究有重要意义。

[0015] 以下实施例用于说明本发明,但不用来限制本发明的范围。

[0016] 实施例 1

[0017] 取 30 毫升甲醇和 20 毫升甲苯,以对叔丁基苯酚用量为 6.01 克为例,控制合成工艺条件如下:摩尔比 n(镁:对-叔丁基苯酚)为 0.60:1,成盐反应时间控制在 90 分钟,成盐反应温度控制在 63°C 时回流反应;摩尔比 n(多聚甲醛:对-叔丁基苯酚)为 2.30:1,

酰化温度在 103℃, 酰化反应时间控制在 120 分钟;再升温至 123℃后蒸馏出甲苯;摩尔比 n(盐酸羟胺:对-叔丁基苯酚)为 1.40:1,选择脲化反应温度在 47℃,脲化反应时间控制在 180 分钟。在反应过程中,选择甲苯作为反应溶剂,可获得叔丁基水杨醛脲粗产品,对其进行减压蒸馏和洗涤等处理后,得到白色粉末状物质,实际收率为 93.12%,经高效液相色谱检测分析可知其纯度达 97.51%。

[0018] 目的产物的红外光谱如图 2 所示,从图中可知,在 3360cm^{-1} 附近有一个尖锐的吸收峰,为酚羟基的吸收峰;在 2960cm^{-1} 和 2870cm^{-1} 周围出有吸收峰,为 CH_3 基的吸收峰;在 1500cm^{-1} 、 1580cm^{-1} 和 1600cm^{-1} 处有明显的吸收峰,为苯环的吸收峰;在 1620cm^{-1} 处有吸收峰,为脲基 ($\text{C}=\text{N}$) 的吸收峰;在 690cm^{-1} – 770cm^{-1} 处有吸收峰,这说明苯环有两个位置被取代,是由于苯环内 $=\text{C}-\text{H}$ 面外弯曲振动所致。红外谱图信息与叔丁基水杨醛脲的结构信息完全相符合。

[0019] 目的产物的核磁共振氢谱如图 3 所示,从图中可知,1.305ppm 代表第一种氢原子(甲基),积分为 9.20,约等于 9;6.930–7.343ppm 代表第二、三、四种氢原子(苯环上的氢原子),积分分别为 1.00、1.07、1.02,都约等于 1;7.830ppm 代表第五种氢原子(连接氮原子和苯环的碳原子上的氢),积分为 0.96,约等于 1;9.832ppm 代表第六种氢原子(酚羟基上的氢),积分为 0.88,约等于 1;8.242ppm 代表第七种氢原子(脲基上的氢),积分为 1.01,约等于 1。核磁共振氢谱信息与叔丁基水杨醛脲中的氢离子分布完全相符合。

[0020] 目的产物的元素分析计算值如下:C、H、N 的理论计算值分别为 68.37%、7.82%、7.25%,C、H、N 的实际测量值分别为 69.32%、7.93%、7.09%。测量值与叔丁基水杨醛脲的理论值非常相符。

[0021] 目的产物的气质联用测定结果表明该化合物的分子量为 193,与叔丁基水杨醛脲的理论分子量非常接近。

[0022] 实施例 2

[0023] 取 30 毫升甲醇和 20 毫升甲苯,以对叔丁基苯酚用量为 6.01 克为例,控制合成工艺条件如下:摩尔比 n(镁:对-叔丁基苯酚)为 0.50:1,成盐反应时间控制在 90 分钟,成盐反应温度控制在 65℃时回流反应;摩尔比 n(多聚甲醛:对-叔丁基苯酚)为 2.30:1,酰化温度在 103℃,酰化反应时间控制在 120 分钟;再升温至 120℃后蒸馏出甲苯;摩尔比 n(盐酸羟胺:对-叔丁基苯酚)为 1.40:1,选择脲化反应温度在 47℃,脲化反应时间控制在 180 分钟。在反应过程中,选择甲苯作为反应溶剂,可获得叔丁基水杨醛脲粗产品,对其进行减压蒸馏和洗涤等处理后,得到白色粉末状物质,叔丁基水杨醛脲的实际收率为 81.22%。

[0024] 实施例 3

[0025] 取 30 毫升甲醇和 30 毫升甲苯,以对叔丁基苯酚用量为 6.01 克为例,控制合成工艺条件如下:摩尔比 n(镁:对-叔丁基苯酚)为 0.60:1,成盐反应时间控制在 80 分钟,成盐反应温度控制在 65℃时回流反应;摩尔比 n(多聚甲醛:对-叔丁基苯酚)为 2.30:1,酰化温度在 103℃,酰化反应时间控制在 120 分钟;再升温至 120℃后蒸馏出甲苯;摩尔比 n(盐酸羟胺:对-叔丁基苯酚)为 1.40:1,选择脲化反应温度在 47℃,脲化反应时间控制在 180 分钟。在反应过程中,选择甲苯作为反应溶剂,可获得叔丁基水杨醛脲粗产品,对其进行减压蒸馏和洗涤等处理后,得到白色粉末状物质,叔丁基水杨醛脲的实际收率为 86.02%。

[0026] 实施例 4

[0027] 取 30 毫升甲醇和 30 毫升甲苯,以对叔丁基苯酚用量为 6.01 克为例,控制合成工艺条件如下:摩尔比 n(镁:对-叔丁基苯酚)为 0.60:1,成盐反应时间控制在 90 分钟,成盐反应温度控制在 63℃时回流反应;摩尔比 n(多聚甲醛:对-叔丁基苯酚)为 2.20:1,酰化温度在 103℃,酰化反应时间控制在 120 分钟;再升温至 125℃后蒸馏出甲苯;摩尔比 n(盐酸羟胺:对-叔丁基苯酚)为 1.40:1,选择脲化反应温度在 47℃,脲化反应时间控制在 180 分钟。在反应过程中,选择甲苯作为反应溶剂,可获得叔丁基水杨醛脲粗产品,对其进行减压蒸馏和洗涤等处理后,得到白色粉末状物质,叔丁基水杨醛脲的实际收率为 78.12%。

[0028] 实施例 5

[0029] 取 30 毫升甲醇和 30 毫升甲苯,以对叔丁基苯酚用量为 6.01 克为例,控制合成工艺条件如下:摩尔比 n(镁:对-叔丁基苯酚)为 0.60:1,成盐反应时间控制在 90 分钟,成盐反应温度控制在 65℃时回流反应;摩尔比 n(多聚甲醛:对-叔丁基苯酚)为 2.30:1,酰化温度在 97℃,酰化反应时间控制在 120 分钟;再升温至 125℃后蒸馏出甲苯;摩尔比 n(盐酸羟胺:对-叔丁基苯酚)为 1.40:1,选择脲化反应温度在 47℃,脲化反应时间控制在 180 分钟。在反应过程中,选择甲苯作为反应溶剂,可获得叔丁基水杨醛脲粗产品,对其进行减压蒸馏和洗涤等处理后,得到白色粉末状物质,叔丁基水杨醛脲的实际收率为 83.36%。

[0030] 实施例 6

[0031] 取 30 毫升甲醇和 30 毫升甲苯,以对叔丁基苯酚用量为 6.01 克为例,控制合成工艺条件如下:摩尔比 n(镁:对-叔丁基苯酚)为 0.60:1,成盐反应时间控制在 90 分钟,成盐反应温度控制在 70℃时回流反应;摩尔比 n(多聚甲醛:对-叔丁基苯酚)为 2.30:1,酰化温度在 103℃,酰化反应时间控制在 90 分钟;再升温至 123℃后蒸馏出甲苯;摩尔比 n(盐酸羟胺:对-叔丁基苯酚)为 1.40:1,选择脲化反应温度在 47℃,脲化反应时间控制在 180 分钟。在反应过程中,选择甲苯作为反应溶剂,可获得叔丁基水杨醛脲粗产品,对其进行减压蒸馏和洗涤等处理后,得到白色粉末状物质,叔丁基水杨醛脲的实际收率为 86.61%。

[0032] 实施例 7

[0033] 取 30 毫升甲醇和 30 毫升甲苯,以对叔丁基苯酚用量为 6.01 克为例,控制合成工艺条件如下:摩尔比 n(镁:对-叔丁基苯酚)为 0.60:1,成盐反应时间控制在 90 分钟,成盐反应温度控制在 70℃时回流反应;摩尔比 n(多聚甲醛:对-叔丁基苯酚)为 2.30:1,酰化温度在 103℃,酰化反应时间控制在 120 分钟;再升温至 123℃后蒸馏出甲苯;摩尔比 n(盐酸羟胺:对-叔丁基苯酚)为 1.30:1,选择脲化反应温度在 47℃,脲化反应时间控制在 180 分钟。在反应过程中,选择甲苯作为反应溶剂,可获得叔丁基水杨醛脲粗产品,对其进行减压蒸馏和洗涤等处理后,得到白色粉末状物质,叔丁基水杨醛脲的实际收率为 87.56%。

[0034] 实施例 8

[0035] 取 30 毫升甲醇和 30 毫升甲苯,以对叔丁基苯酚用量为 6.01 克为例,控制合成工艺条件如下:摩尔比 n(镁:对-叔丁基苯酚)为 0.60:1,成盐反应时间控制在 90 分钟,成盐反应温度控制在 70℃时回流反应;摩尔比 n(多聚甲醛:对-叔丁基苯酚)为 2.30:1,酰化温度在 103℃,酰化反应时间控制在 120 分钟;再升温至 123℃后蒸馏出甲苯;摩尔比 n(盐酸羟胺:对-叔丁基苯酚)为 1.40:1,选择脲化反应温度在 45℃,脲化反应时间控制在 180 分钟。在反应过程中,选择甲苯作为反应溶剂,可获得叔丁基水杨醛脲粗产品,对其进行减压蒸馏和洗涤等处理后,得到白色粉末状物质,叔丁基水杨醛脲的实际收率为 79.62%。

[0036] 实施例 9

[0037] 取 30 毫升甲醇和 20 毫升甲苯,以对叔丁基苯酚用量为 6.01 克为例,控制合成工艺条件如下:摩尔比 n(镁:对-叔丁基苯酚)为 0.60:1,成盐反应时间控制在 90 分钟,成盐反应温度控制在 63℃时回流反应;摩尔比 n(多聚甲醛:对-叔丁基苯酚)为 2.30:1,酰化温度在 103℃,酰化反应时间控制在 120 分钟;再升温至 123℃后蒸馏出甲苯;摩尔比 n(盐酸羟胺:对-叔丁基苯酚)为 1.40:1,选择脲化反应温度在 47℃,脲化反应时间控制在 150 分钟。在反应过程中,选择甲苯作为反应溶剂,可获得叔丁基水杨醛脲粗产品,对其进行减压蒸馏和洗涤等处理后,得到白色粉末状物质,叔丁基水杨醛脲的实际收率为 89.41%。

[0038] 实施例 10

[0039] 取 30 毫升甲醇和 20 毫升甲苯,以对叔丁基苯酚用量为 6.01 克为例,控制合成工艺条件如下:摩尔比 n(镁:对-叔丁基苯酚)为 0.60:1,成盐反应时间控制在 90 分钟,成盐反应温度控制在 63℃时回流反应;摩尔比 n(多聚甲醛:对-叔丁基苯酚)为 2.30:1,酰化温度在 103℃,酰化反应时间控制在 120 分钟;再升温至 123℃后蒸馏出甲苯;摩尔比 n(盐酸羟胺:对-叔丁基苯酚)为 1.40:1,选择脲化反应温度在 47℃,脲化反应时间控制在 180 分钟。可获得叔丁基水杨醛脲粗产品,产品纯度 65.23%。

[0040] 本发明酸化使用 30-50%的硫酸(体积比),减压蒸馏压强是 0.08MPa,石油醚清洗是使用 AR 级石油醚,其它未作详细描述之内容为本领域专业技术人员公知现有技术。

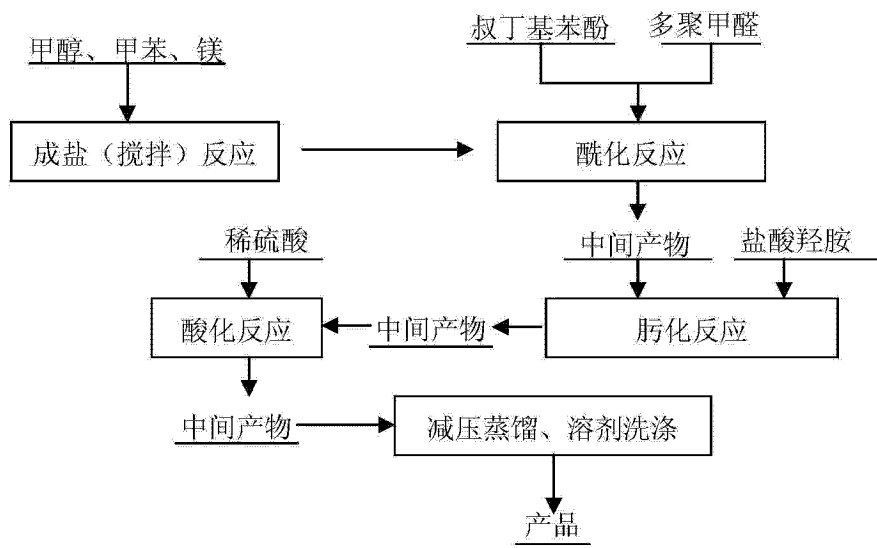


图 1

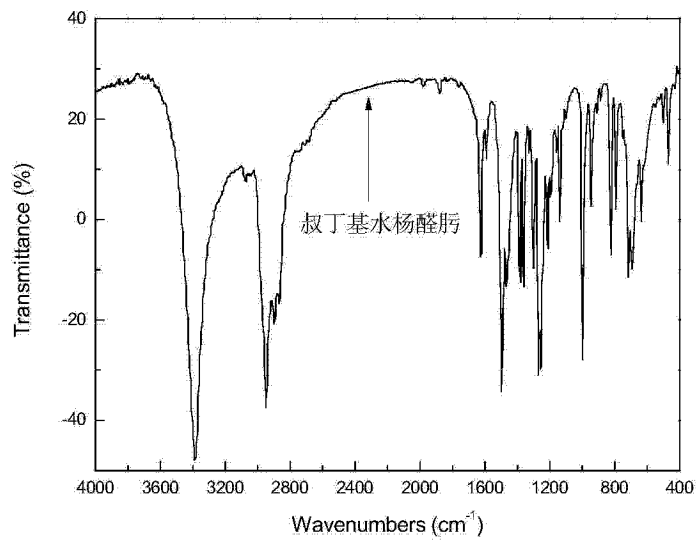


图 2

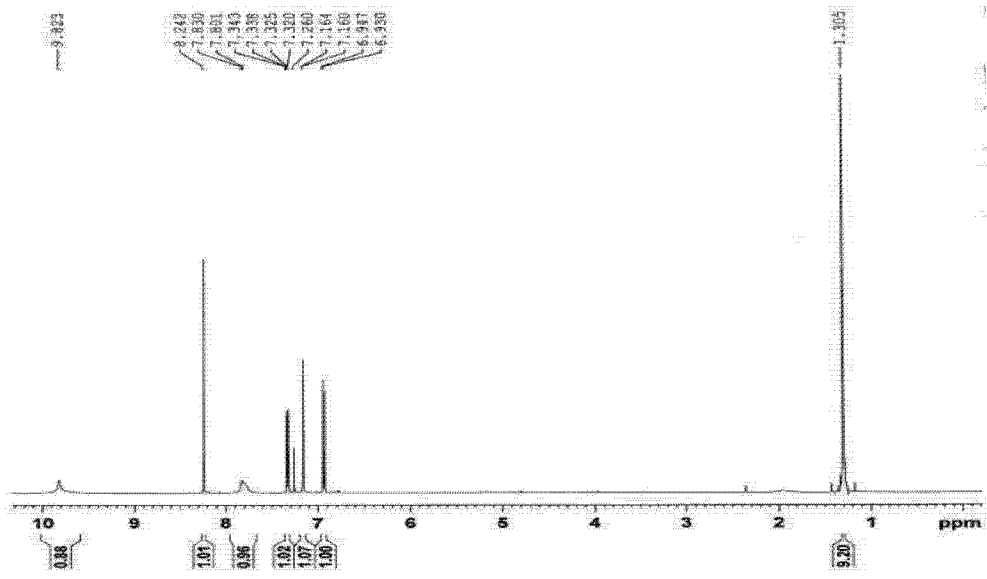


图 3