



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102351663 B

(45) 授权公告日 2015.03.04

(21) 申请号 201110290860.X

(22) 申请日 2011.09.29

(73) 专利权人 南京林业大学

地址 210037 江苏省南京市龙蟠路 159 号

(72) 发明人 朱凯

(51) Int. Cl.

C07C 43/215(2006.01)

C07C 41/16(2006.01)

(56) 对比文件

US 4192949 A, 1980.03.11, 实施例 5, 25.

Samedy Ouk et al..Dimethyl carbonate and phenols to alkyl aryl ethers via clean synthesis. 《Green Chemistry》.2002, 第 4 卷第 432 页图 1 和第 3 段, 第 433 页倒数第 2 段, 第 434 页表 3, .

审查员 罗小亮

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种丁香酚甲醚的合成方法

(57) 摘要

本发明公开了一种丁香酚甲醚的合成方法。本方法以丁香酚和碳酸二甲酯 (DMC) 为原料, 在碱性催化下, 通过加压下的液固相反应制备丁香酚甲醚。本发明利用绿色有机化学原料 DMC 替代传统的硫酸二甲酯、溴甲烷、光气等有毒有害的甲基化试剂, 选择固体碱为催化体系。这是一条环境友好, 制备经济、后处理方便、对设备腐蚀性小的丁香酚甲醚的清洁合成路线。此方法有很好的工业化应用前景。

1. 一种丁香酚甲醚的合成方法,其特征在于包括如下步骤:在装有热电偶、压力计、电磁搅拌的釜式气液反应实验装置中分别加入含量为 98.5%的丁香酚 50g、DMC40.5g、KF 催化剂 12g,充入氮气,加压至 0.25MPa;搅拌状态下加热升温,在 200℃下,用柱塞泵向反应釜中以 0.45g/min 的速度加入 27g(0.3mol)DMC,反应 3 小时后,停止加热,结束反应;通入冷却水降至室温,打开背压阀放空至设备处于常压,将物料从反应釜底部放出,过滤分离出固体碱催化剂,产物用稀盐酸调至中性,加入 40mL 甲苯,静置后分去下层液;有机相用 30mL 蒸馏水洗 3 次,水相合并,用 20mL×2 的甲苯萃取后与有机相合并;蒸馏回收出有机溶剂 75mL,得丁香酚甲基醚 55.1g。

一种丁香酚甲醚的合成方法

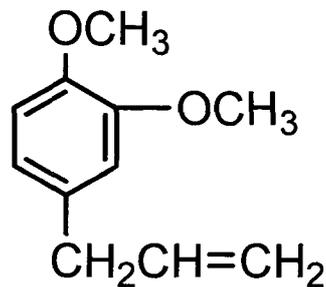
技术领域

[0001] 本发明属有机化工技术领域。具体涉及一种由碳酸二甲酯和丁香酚合成丁香酚甲醚的方法。

背景技术

[0002] 丁香酚甲醚又名甲基丁香酚,英文名 (Eugenol methyl ether),化学名称为 1,2-二甲氧基-4-(2-丙烯基)苯,分子式为 $C_{11}H_{14}O_2$,结构式为:

[0003]



[0004] 分子量为:178.23,沸点:244-245℃,相对密度:1.032-1.036,折射率:1.532-1.536,闪点:99℃。无色至微黄色液体,几乎不溶于水,以1:2溶于70%乙醇中。天然存在于欧黑莓、胡椒、圆叶当归子、细叶芹、柠檬香膏等高山植物中。

[0005] 丁香酚甲醚具有清甜的丁香-茴香辛香气,似香石竹气息,香气较透发而持久,有茶样的温和辛香味,可作为丁香香气的提调剂;在花香型或药草香型或东方香型中产生温和的底蕴,可少量用于玫瑰、香石竹、依兰、紫丁香、梔子、风信子、白兰、金合欢、晚香玉、香紫苏、薰衣草、月桂朗姆、男用古龙等香型中。中国 GB 2760-96 规定为允许使用的食品用香料,主要用于配制混合型香辛料,提供姜样香味;因挥发度低,适用于焙烤食品及烟草。另外,丁香酚甲醚还可以作为多种实蝇成虫的引诱剂;在医学中有明显的镇咳、祛痰、镇静、镇痛作用;也可以作为合成藜芦醚的反应原料。

[0006] 丁香酚甲醚的合成通常采用硫酸二甲酯、溴甲烷、光气等为甲基化试剂,这些试剂毒性很大,并具有很强的腐蚀性,会给环境带来严重的污染。目前工业化最常用的方法是硫酸二甲酯为甲基化试剂,主要以强碱性的金属氢氧化物为催化剂,首先使酚类和碱液反应生成酚盐,再通过亲核取代反应合成丁香酚甲醚。硫酸二甲酯属于有机剧毒品,并且在反应过程中会产生硫酸,这样对设备会造成严重的腐蚀。另外,在合成及后处理过程中均要使用大量的无机酸和无机碱进行中和,会生成大量的无机盐,增加产品的消耗及处理的负担。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于利用 DMC 替代传统的硫酸二甲酯、溴甲烷、光气等有毒有害的甲基化试剂,通过亲核取代反应合成丁香酚甲醚,并且选择适宜的催化体系,从而提供一种环境友好,合成经济、后处理方便、对设备腐蚀性小、清洁的丁香酚甲醚的制备方法。

[0008] 所述的碳酸二甲酯 (dimethyl carbonate, DMC),是一种无毒、环保性能优异、成本

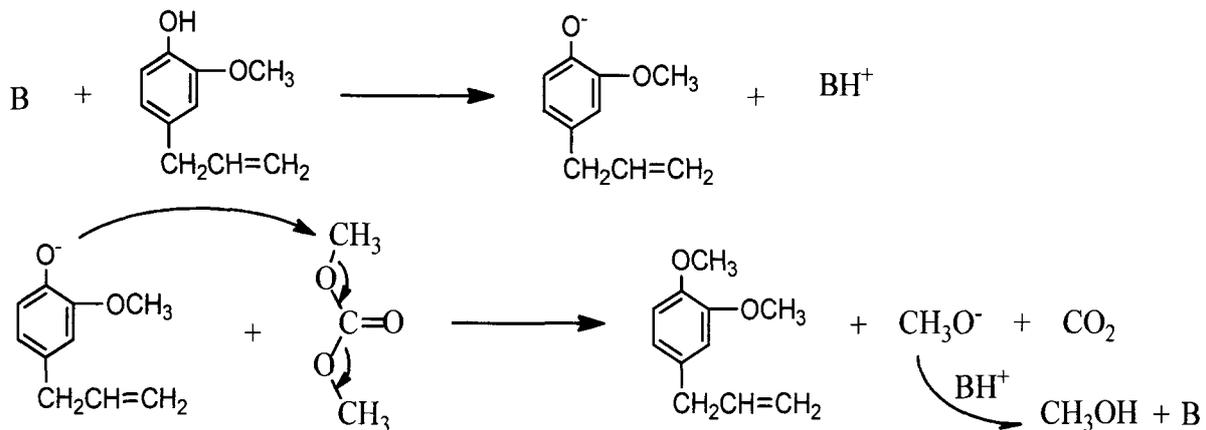
低廉、用途广泛的化工原料,分子结构中含有羰基、甲基和甲氧基等官能团,具有多种反应性能,并且成本比较低廉,是一种具有发展前景的“绿色”化工产品。采用碳酸二甲酯作为甲基化试剂合成丁香酚甲醚,可以解决传统合成的环境污染的问题,符合低污染、低排放的环境友好型经济的发展方向。

[0009] 本发明采用的技术方案是:

[0010] 一种丁香酚甲醚的合成方法,所述方法是以丁香酚和 DMC 为原料,在固体碱催化剂作用下,碱首先与酚反应生成酚氧负离子,然后酚氧负离子进攻 DMC 上的甲基碳原子进行亲核取代反应,制备得到丁香酚甲醚,还有副产物甲醇和 CO_2 。

[0011] 反应通式如下:

[0012]



[0013] 丁香酚与 DMC 在碱催化作用下,在压力釜内进行亲核取代反应。把丁香酚、部分 DMC 及催化剂投入到压力釜中,加热,并电磁搅拌,达到一定的温度后,用柱塞泵把另一部分 DMC 加入到反应釜中,保温反应一定的时间后,停止加热,结束反应。冷却后,过滤分离出固体碱催化剂,将反应物进行中和洗涤,用甲苯萃取后,进行蒸馏回收甲苯,最终进行减压蒸馏制备得到丁香酚甲醚产品。

[0014] 本发明所述的合成体系中没有加入溶剂,其中 DMC 即是反应物,又起着溶剂的作用,使整个反应体系在均相中完成,后处理省去这部分的溶剂回收工序。

[0015] 本发明所述合成体系中催化剂为固相催化体系,所以反应结束后经冷却,就直接过滤或离心分离,实现催化剂和反应物的分离,节约了这部分的中和洗涤工序。

[0016] 本发明所述固体碱催化剂为 KOH 、 KF 、 K_2CO_3 、 KNO_3 及固载碱催化剂 $\text{KNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{KF}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等中的一种或多种,适宜的催化剂为 KOH 、 KF 、 K_2CO_3 、 $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,最佳的催化剂为 KF 。

[0017] 催化剂用量对反应有较大的影响,固体碱催化剂用量为反应物质量的 1 ~ 20%,适宜催化剂用量为反应物质量的 6 ~ 15%,最适宜反应用量为反应物质量的 9 ~ 12%。

[0018] 本发明所述的丁香酚来源于天然的丁香油或丁香罗勒油,通常通过精馏的方法来提高丁香酚的纯度。产品的纯度对产品的制备有较大的影响,丁香酚尽可能纯度高些,这样可减少副反应的发生,有利于提高产品的产率。要求丁香酚含量为 80-100%,最好为 95 ~ 98%。

[0019] 本发明所述的反应的原料配比为:丁香酚与 DMC 的摩尔配比为 1 : 1 ~ 5,适宜的摩尔配比为 1 : 1.5 ~ 3。DMC 用量增加可以提高丁香酚的转化率及丁香酚甲醚的选择性,

从而提高丁香酚甲醚的得率,但 DMC 用量过多会增加 DMC 蒸馏回收的负担,导致 DMC 的损失增加、能耗增加。

[0020] 本发明所述的反应是在压力釜中进行。反应温度控制在 120-240℃,适宜的反应温度为 160-220℃;反应的压力要满足温度的变化要求,适宜的压力为 0.2-0.3MPa。压力本来对反应没有什么意义,但是由于甲基化反应温度较高,而 DMC 的沸点只有 90.1℃,在这样高的温度下液相中的 DMC 基本上完全汽化,这样反应就无法进行,所以反应釜中要保证一定的压力。

[0021] 本发明所述的反应时间为 1-8 小时,适宜的反应时间为 2-6 小时。

[0022] 本发明的优点是:以环境友好的 DMC 替代有毒有害的化学物质作为甲基化试剂,采用固体碱为催化剂,在压力釜中进行液固相反应合成丁香酚甲醚。该制备工艺过程中原料无毒、无害、对设备腐蚀性小,后处理简便,是一种新型高效、绿色环保的生产方法。

具体实施方式:

[0023] 下面通过实施例进一步描述本发明,但本发明并不限于此。

[0024] 本发明使用的丁香酚为香料级,其它原料为工业级,固载碱催化剂自制。产物纯度和原料含量采用气相色谱仪分析,固载催化剂的碱性采用 CO₂ 程序升温脱附 (TPD) 进行表征。

[0025] 实施例 1

[0026] 在装有热电偶、压力计、电磁搅拌的釜式气液反应实验装置中分别加入含量为 98.5% 的丁香酚 50g (0.3mol)、DMC 40.5g (0.45mol)、KF 催化剂 12g,充入氮气,加压至 0.25MPa。搅拌状态下加热升温,在 200℃ 下,用柱塞泵向反应釜中以 0.45g/min 的速度加入 27g (0.3mol) DMC,反应 3 小时间后,停止加热,结束反应。通入冷却水降至室温,打开背压阀放空至设备处于常压,将物料从反应釜底部放出。过滤分离出固体碱催化剂,产物用稀盐酸调至中性,加入 40mL 甲苯,静置后分去下层液;有机相用 30mL 蒸馏水洗 3 次,水相合并,用 20mL×2 的甲苯萃取后与有机相合并。蒸馏回收出有机溶剂 75mL,得丁香酚甲基醚 55.1g,气相色谱分析丁香酚甲醚含量为 95%,丁香酚甲基醚得率达到了 98%,丁香酚的转化率为 98.9%。经减压精馏得到香料级丁香酚甲醚产品。

[0027] 实施例 2

[0028] 在装有热电偶、压力计、电磁搅拌的釜式气液反应实验装置中分别加入含量为 98.5% 的丁香酚 50g (0.3mol)、DMC 40.5g (0.45mol)、KCO₃ 催化剂 12g,充入氮气,加压至 0.25MPa;搅拌状态下加热升温,在 200℃ 下,用柱塞泵向反应釜中以 0.45g/min 的速度加入 27g (0.3mol) DMC,反应 3 小时间后,停止加热,结束反应;通入冷却水降至室温,打开背压阀放空至设备处于常压,将物料从反应釜底部放出;过滤分离出固体碱催化剂,产物用稀盐酸调至中性,加入 40mL 甲苯,静置后分去下层液;有机相用 30mL 蒸馏水洗 3 次,水相合并,用 20mL×2 的甲苯萃取后与有机相合并;蒸馏回收出有机溶剂 75mL,得丁香酚甲基醚 54.6g,气相色谱分析丁香酚甲醚含量为 92%,甲基醚得率达到了 94%,丁香酚的转化率为 95%。经减压精馏得到香料级丁香酚甲醚产品。

[0029] 实施例 3

[0030] 在装有热电偶、压力计、电磁搅拌的釜式气液反应实验装置中分别加入含量为

98.5%的丁香酚 50g(0.3mol)、DMC 40.5g(0.45mol)、KOH 催化剂 12g, 充入氮气, 加压至 0.25MPa; 搅拌状态下加热升温, 在 200℃下, 用柱塞泵向反应釜中以 0.45g/min 的速度加入 27g(0.3mol)DMC, 反应 3 小时间后, 停止加热, 结束反应; 通入冷却水降至室温, 打开背压阀放空至设备处于常压, 将物料从反应釜底部放出; 过滤分离出固体碱催化剂, 产物用稀盐酸调至中性, 加入 40mL 甲苯, 静置后分去下层液; 有机相用 30mL 蒸馏水洗 3 次, 水相合并, 用 20mL×2 的甲苯萃取后与有机相合并。蒸馏回收出有机溶剂 75mL, 得丁香酚甲基醚 55g, 气相色谱分析丁香酚甲醚含量为 90.4%, 得率为 93%, 丁香酚的转化率为 97.5%。经减压精馏得到香料料级香酚甲醚产品。

[0031] 实施例 4

[0032] 在装有热电偶、压力计、电磁搅拌的釜式气液反应实验装置中分别加入含量为 98.5%的丁香酚 50g(0.3mol)、DMC 40.5g(0.45mol)、 $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂 12g, 充入氮气, 加压至 0.25MPa。搅拌状态下加热升温, 在 200℃下, 用柱塞泵向反应釜中以 0.45g/min 的速度加入 27g(0.3mol)DMC, 反应 3 小时间后, 停止加热, 结束反应; 通入冷却水降至室温, 打开背压阀放空至设备处于常压, 将物料从反应釜底部放出; 过滤分离出固体碱催化剂, 产物用稀盐酸调至中性, 加入 40mL 甲苯, 静置后分去下层液; 有机相用 30mL 蒸馏水洗 3 次, 水相合并, 用 20mL×2 的甲苯萃取后与有机相合并。蒸馏回收出有机溶剂 75mL, 得丁香酚甲基醚 54.8g, 气相色谱分析丁香酚甲醚含量为 89%, 得率为 82.9%, 丁香酚的转化率为 95.9%。经减压精馏得到香料级丁香酚甲醚产品。

[0033] 实施例 5

[0034] 在装有热电偶、压力计、电磁搅拌的釜式气液反应实验装置中分别加入含量为 98.5%的丁香酚 75g(0.45mol)、DMC 40.5g(0.45mol)、KF 催化剂 16g, 充入氮气, 加压至 0.25MPa; 搅拌状态下加热升温, 在 200℃下, 用柱塞泵向反应釜中以 0.68g/min 的速度加入 40.5g(0.45mol)DMC, 反应 3 小时间后, 停止加热, 结束反应; 通入冷却水降至室温, 打开背压阀放空至设备处于常压, 将物料从反应釜底部放出。过滤分离出固体碱催化剂, 产物用稀盐酸调至中性, 加入 50mL 甲苯, 静置后分去下层液; 有机相用 50mL 蒸馏水洗 3 次, 水相合并, 用 30mL×2 的甲苯萃取后与有机相合并。蒸馏回收出有机溶剂 103mL, 得丁香酚甲基醚 82g, 气相色谱分析丁香酚甲醚含量为 94%, 得率为 96.2%, 丁香酚的转化率为 97.2%。经减压精馏得到香料级丁香酚甲醚产品。

[0035] 实施例 6

[0036] 在装有热电偶、压力计、电磁搅拌的釜式气液反应实验装置中分别加入含量为 90%的丁香酚 73g(0.4mol)、DMC 36g(0.4mol)、KF 催化剂 15g, 充入氮气, 加压至 0.25MPa; 搅拌状态下加热升温, 在 180℃下, 用柱塞泵向反应釜中以 0.6g/min 的速度加入 36g(0.4mol)DMC, 反应 3 小时间后, 停止加热, 结束反应; 通入冷却水降至室温, 打开背压阀放空至设备处于常压, 将物料从反应釜底部放出; 过滤分离出固体碱催化剂, 产物用稀盐酸调至中性, 加入 50mL 甲苯, 静置后分去下层液; 有机相用 50mL 蒸馏水洗 3 次, 水相合并, 用 30mL×2 的甲苯萃取后与有机相合并。蒸馏回收出有机溶剂 103mL, 得丁香酚甲基醚 79g, 气相色谱分析丁香酚甲醚含量为 82.1%, 得率为 91%, 丁香酚的转化率为 92.8%。经减压精馏得到香料级丁香酚甲醚产品。