

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 17/08 (2006.01)

C07C 22/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03804543.5

[45] 授权公告日 2006 年 4 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1250497C

[22] 申请日 2003.2.24 [21] 申请号 03804543.5

[30] 优先权

[32] 2002. 2. 25 [33] DE [31] 10207963.3

[86] 国际申请 PCT/EP2003/001877 2003.2.24

[87] 国际公布 WO2003/070674 德 2003.8.28

[85] 进入国家阶段日期 2004.8.25

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 G·朗 S·许弗 A·朗格

H·P·拉斯

审查员 赵凤阁

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 1 页 说明书 4 页

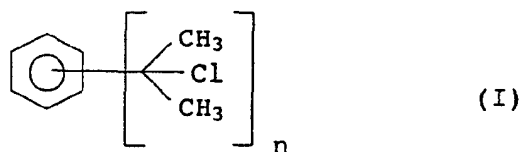
[54] 发明名称

α - 氯异丙基取代的芳族化合物的制备方法

[57] 摘要

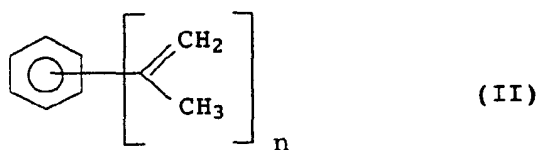
本发明涉及一种以高收率获得 α - 氯异丙基取代的芳族化合物的方法，其中用氯化氢气体在无溶剂存在下处理异丙烯基取代的芳族化合物。 α - 氯异丙基取代的芳族化合物用作异丁烯的阳离子聚合反应的引发剂。

1、一种制备式 I 的 α -氯异丙基取代的芳族化合物的方法:



其中 n 是 2-4 的整数,

其中用氯化氢在无溶剂存在下处理式 II 的异丙烯基取代的芳族化合物



- 2、根据权利要求 1 的方法,其中所述处理在-10 至 50℃的温度下进行。
- 3、根据权利要求 1 或 2 的方法,其中所述处理在 1-10 巴压力下进行。
- 4、根据前述权利要求任一项的方法, 其中 1,3-二异丙烯基苯用作式 II 的异丙烯基取代的芳族化合物。

α -氯异丙基取代的芳族化合物的制备方法

本发明涉及 α -氯异丙基取代的芳族化合物的制备方法。

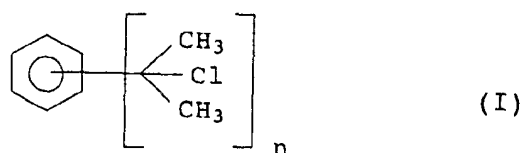
α -氯异丙基取代的芳族化合物，例如间-或对-二枯基氯或1,3,5-三枯基氯，用作用于制备线型或星形遥爪聚异丁烯的引发-转移剂分子。引发-转移剂与路易斯酸的反应得到了具有2或3个碳阳离子中心或阳离子源中心的配合物，其可以加成到异丁烯分子上。线型或星形聚异丁烯的碳阳离子叔丁基末端可以被转化成烯属官能团或其它官能团，参见例如EP-A 0 713 883。

J.P.Kennedy, L.R. Ross, J.E. Lackey, O.Nuyken, Polym. Bull. 1981, 4, 67-74 描述了1,3,5-三(α -氯异丙基苯)的合成，其中使1,3,5-三异丙烯基苯与氯化氢在二氯甲烷中于0℃反应。为了进行处理，二氯甲烷必须被蒸馏除去。

另一方面，O. Nuyken, G.Maier, D. Young, M.B. Leitner, Macromol.Chem., Macromol.Symp.60, (1992)57-63 描述了1,4-二异丙烯基苯在路易斯酸或布朗斯台德酸的作用下形成了具有1,1,3-三甲基二氢化茚或 α -甲基苯乙烯重复单元的聚合物。

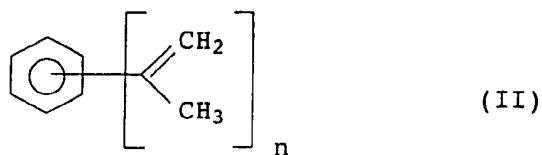
本发明的目的是提供一种以高收率和简单处理工艺获得 α -氯异丙基取代的芳族化合物的方法。

我们已经发现该目的通过一种制备式I的 α -氯异丙基取代的芳族化合物的方法来实现：



其中 n 是 2-4 的整数，

其中用氯化氢在无溶剂存在下处理式 II 的异丙烯基取代的芳族化合物



本发明方法使得 α -氯异丙基取代的芳族化合物以实际上定量的收率获得。这是十分令人惊奇的，因为本领域技术人员将会预见到在无溶剂存在下的反应会导致出现许多不希望的副反应或异丙烯基取代的芳族化合物发生阳离子聚合反应（参见 O. Nuyken 等人，同一出处）。本发明方法的成功是基于在不存在溶剂、特别是极性溶剂情况下的、会引起不希望的副反应或聚合反应的那些碳阳离子的不稳定性。

本发明方法可以以简单的方式进行，通过使氯化氢气体经过异丙烯基取代的芳族化合物或使它们在压力容器中反应进行。这利用了以下事实，即本发明方法的反应物和产物在室温下都是液体和不必要使用溶剂。后处理通常限于从产物中除去多余的氯化氢气体，例如用惰性气体例如氮气进行汽提。从而避免了由后处理步骤引起的收率损失。

本发明方法优选在 -10 至 $+50^\circ\text{C}$ 、特别是 $0-15^\circ\text{C}$ ，和 1-10 巴压力下进行。该方法可以间歇或连续地进行。

该反应可以任选地使用路易斯酸或布朗斯台德酸催化剂来加速。有用的催化剂包括路易斯酸，例如三氯化铝、三溴化铝、三氟化硼、三氟化硼烷氧基化物、三氟化硼醚合物、四氯化钛、四氯化锡、二氯化乙基铝、三氯化铁、五氯化锑或五氟化锑；布朗斯台德酸，例如硫酸、磷酸、三氟甲磺酸等。有机质子酸也可以以聚合物键连的形式存在，例如作为离子交换剂树脂。

在式 I 和 II 中， n 优选是 2 或 3。优选的异丙烯基取代的芳族化合物是 1,3,5-三异丙烯基苯、1,4-二异丙烯基苯和 1,3-二异丙烯基苯，特别优选 1,3-二异丙烯基苯。除了异丙烯基取代基之外，苯环还可以携带其它不会损害本发明反应的取代基，特别是 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基，例如甲基、乙基或叔丁基。

在本发明方法中有用的反应物还包括不同的异丙烯基取代的芳族化合物的混合物。

用作反应物的异丙烯基取代的芳族化合物是公知的，可以例如通过使 α -羟基取代的芳族化合物脱水(参见 DE-A 1 618 449)、乙酰基苯的 Wittig 反应(参见 J.P.Kennedy 等, Polym. Bull. 1981, 4, 67-74)或通过异丙基苯的脱氢(参见 JP-2001026558 和 JP-2000327596)获得。

由本发明方法获得的 α -氯异丙基取代的芳族化合物可以以本身公知的方式用于通过活性阳离子聚合制备异丁烯的均聚物或异丁烯与乙烯基芳族化合物的共聚物。在这方面，参见例如 EP-A 0 713 883、DE-A 199 37 562 或 DE-A 100 61 715。

本发明通过以下实施例说明。

实施例 1:

向 1L 四颈烧瓶中先加入 500g (3.16mol) 的 1,3-二异丙烯基苯。使 290g (7.95mol) 的氯化氢在 7.5 小时内在冷却到 5°C 的内部温度和大气压下通过。未转化的 HCl 然后用氮气汽提除去。715g (98%) 的 1,3-二(α -氯异丙基)苯作为无色液体获得; 氯含量是 29.3%; $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2, 360\text{MHz})$: 2.00 (s, 12H, 甲基), 7.29-7.52 (m, 3H, 芳族 H), 7.82-7.83 (m, 1H, 芳族 H)。

实施例 2

向 500ml 四颈烧瓶中先加入 200g (1.26mol) 的 1,3-二异丙烯基苯。使 135g (3.70mol) 的氯化氢在 8 小时内在冷却到 5°C 的内部温度和大气压下通过。未转化的 HCl 然后在减压下除去。288g (99%) 的 1,3-二(α -氯异丙基)苯作为无色液体获得; 氯含量是 28.6%; $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2, 360\text{MHz})$: 2.00 (s, 12H, 甲基), 7.29-7.52 (m, 3H, 芳族 H), 7.82-7.83 (m, 1H, 芳族 H)。

对比例 3:

向 2L 四颈烧瓶中先加入在 750ml 二氯甲烷中的 200g (1.26mol) 1,3-二异丙烯基苯, 然后将其与约 1ml 乙醇混合。使 125g (3.42mol) 的氯化氢在 7 小时内在冷却到 5℃ 的内部温度和大气压下通过。然后在减压下除去溶剂和未转化的 HCl。264g (90%) 的 1,3-二(α-氯异丙基)苯作为无色液体获得; 氯含量是 29.2%; $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 360MHz): 2.00 (s, 12H, 甲基), 7.29-7.52 (m, 3H, 芳族 H), 7.82-7.83 (m, 1H, 芳族 H)。

实施例 4:

向高压釜中先加入 490g (3.10mol) 的 1,3-二异丙烯基苯。使 200g (5.6mol) 的氯化氢在 3 小时计量加入, 使得内压是 5 巴且内部温度不超过 30℃。剩余的 HCl 通过用氮气汽提除去。705g (99%) 的 1,3-二(α-氯异丙基)苯作为无色液体获得; 氯含量是 30.6%; $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 360MHz): 2.00 (s, 12H, 甲基), 7.29-7.52 (m, 3H, 芳族 H), 7.82-7.83 (m, 1H, 芳族 H)。

实施例 5:

向 40L 的 V4A 钢制搅拌反应器中先加入 18.0kg (114mol) 的 1,3-二异丙烯基苯。使 10.1kg (277mol) 的氯化氢在 8 小时内在 5-10℃ 的内部温度 (盐水冷却) 和 1.1 巴的内部压力下通过。剩余的 HCl 用氮气汽提除去。26kg (99%) 的 1,3-二(α-氯异丙基)苯作为无色液体获得; 氯含量是 30.1%; $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 360MHz): 2.00 (s, 12H, 甲基), 7.29-7.52 (m, 3H, 芳族 H), 7.82-7.83 (m, 1H, 芳族 H)。