



(21)申請案號：108127832

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 08 月 06 日

(51)Int. Cl. : **C07C67/28 (2006.01)**

C07C69/157 (2006.01)

(30)優先權：2018/12/28 日本

2018-247163

(71)申請人：日商杰富意化學股份有限公司(日本) JFE CHEMICAL CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：木下尚文 KINOSHITA, NAOBUMI (JP)；森浩章 MORI, HIROAKI (JP)

(74)代理人：林志剛

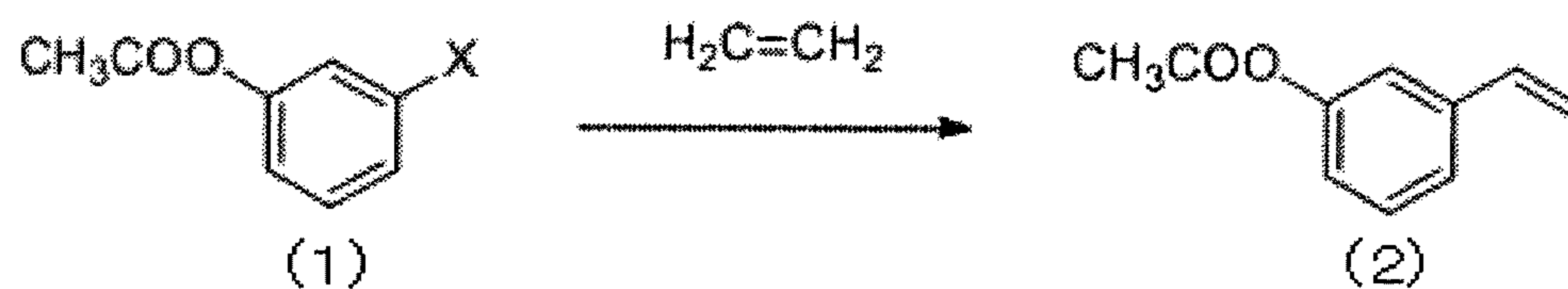
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 9 頁

(54)名稱

3-乙醯氧基苯乙烯之製造方法

(57)摘要

本發明係提供一種 3-乙醯氧基苯乙烯之工業上有利之製造方法。上述製造方法，其係一種下述式(2)表示之 3-乙醯氧基苯乙烯之製造方法，其特徵為使下述式(1)表示之 3-乙醯氧基鹵代苯(X 表示 F、Cl、Br 或 I)進行 Heck 反應。





202012356

【發明摘要】

【中文發明名稱】

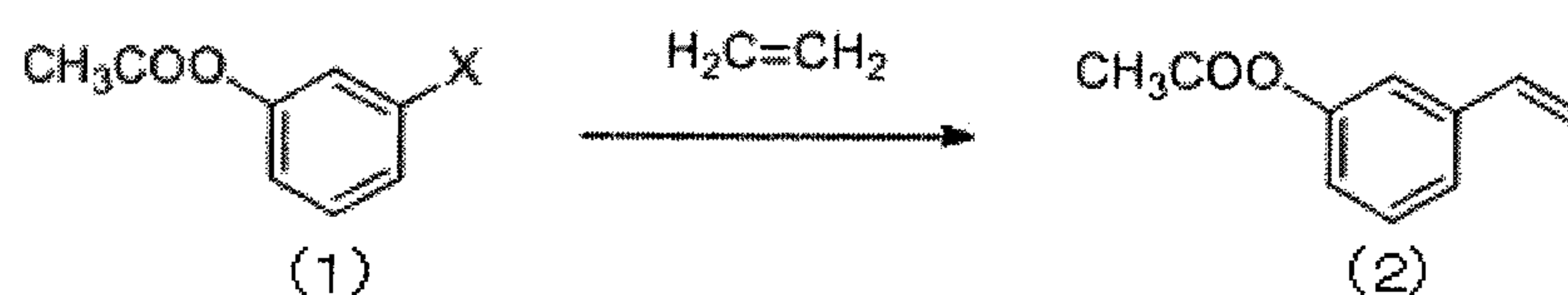
3-乙醯氧基苯乙烯之製造方法

【英文發明名稱】

THE MANUFACTURING METHOD OF 3-ACETOXYSTYRENE

【中文】

本發明係提供一種3-乙醯氧基苯乙烯之工業上有利之製造方法。上述製造方法，其係一種下述式(2)表示之3-乙醯氧基苯乙烯之製造方法，其特徵為使下述式(1)表示之3-乙醯氧基鹵代苯(X表示F、Cl、Br或I)進行Heck反應。



【 指 定 代 表 圖 】 無
【 代 表 圖 之 符 號 簡 單 說 明 】 無

【 特 徵 化 學 式 】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

3-乙醯氧基苯乙烯之製造方法

【英文發明名稱】

THE MANUFACTURING METHOD OF 3-ACETOXYSTYRENE

【技術領域】

【0001】本發明係關於3-乙醯氧基苯乙烯之製造方法。

【先前技術】

【0002】3-乙醯氧基苯乙烯係使用在醫藥中間體或光阻材料等之化合物。針對3-乙醯氧基苯乙烯之合成方法，記載有幾個專利。Chandros等將3-羥基苯甲醛於二氯甲烷溶液中與乙醯氯進行反應，合成3-乙醯氧基苯甲醛，其次藉由與甲基三苯基溴化磷之Wittig反應，而得到3-乙醯氧基苯乙烯(專利文獻1)。惟，此方法由於整體收率低至55.0%，且在第二反應，三苯基氧化磷作為副生成物生成，產生多量的廢棄物，有對其處理負擔較大的課題。

【0003】又，辻本等將3-羥基苯甲醛於甲苯溶液中與乙酸酐進行反應，合成3-乙醯氧基苯甲醛，其次於鋅金屬與活性之氯化物的存在下，藉由與二溴甲烷進行反應，而得到3-乙醯氧基苯乙烯(專利文獻2)。惟，此等之方法亦整

體收率低至48.5%，廢棄物處理之負擔大而成為課題。

【0004】進而，河口等將m-t-丁氧基苯乙烯於甲酸或草酸等之脂肪族羧酸存在下，藉由與乙酸酐進行反應，而得到3-乙醯氧基苯乙烯(專利文獻3)。此方法雖收率高至90%左右，但由於主原料之m-t-丁氧基苯乙烯比較高價，故有成本上變不利的課題。

【0005】其他，竹內等將1-(3-乙醯氧基苯基)乙基羧酸鹽於阻聚劑存在下，藉由與酸性觸媒進行反應，而得到3-乙醯氧基苯乙烯(專利文獻4)。惟，此方法亦將m-羥基苯乙酮作為原料，由於經過還原、乙醯化、脫羧酸3步驟合成，整體收率為70%左右，無法說是滿足的結果。

【0006】另一方面，已知有藉由使4-乙醯氧基鹵代苯進行Heck反應，製造4-乙醯氧基苯乙烯之方法(專利文獻5)。於此方法，使用比較便宜之原料，以90%左右的高收率得到4-乙醯氧基苯乙烯。惟，該文獻中針對3-乙醯氧基苯乙烯之製造並無記載，此方法是否可適應在3-乙醯氧基苯乙烯之製造尚不清楚。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻1]日本特開平7-181691號公報

[專利文獻2]日本特開平8-157410號公報

[專利文獻3]日本特開平10-316618號公報

[專利文獻4]日本特開2004-331515號公報

[專利文獻5]日本特開2002-179621號公報

【發明內容】

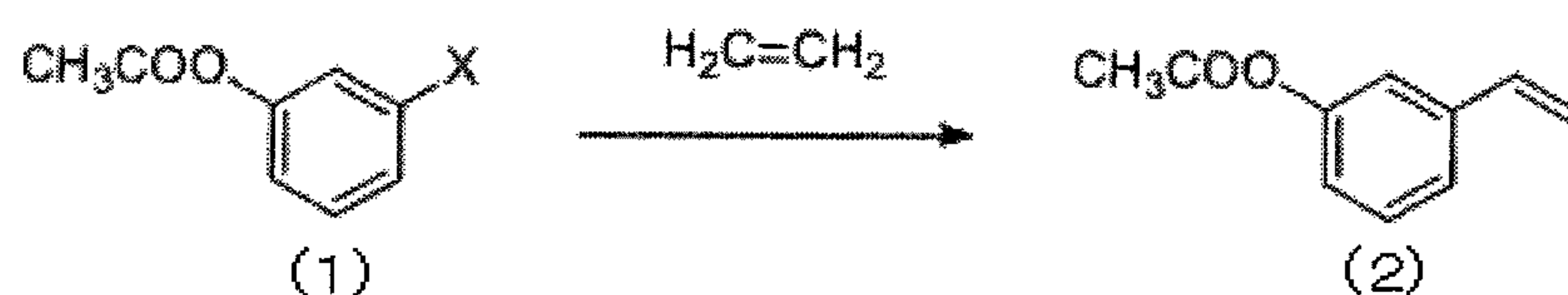
[發明欲解決之課題]

【0008】本發明之目的為提供一種以以往之方法無法滿足之3-乙醯氧基苯乙烯工業上有利之製造方法。

[用以解決課題之手段]

【0009】本發明者們為了解決以往之問題點重複努力研究的結果，而完成本發明。亦即，本發明係一種製造下述式(2)表示之3-乙醯氧基苯乙烯之方法，其特徵為使下述式(1)表示之3-乙醯氧基鹵代苯進行Heck反應。根據本發明，可以便宜且高收率製造3-乙醯氧基苯乙烯。

【化1】



[發明效果]

【0010】如以上，根據本發明，解決以往之諸多問題，且用工業性規模且經濟性優異之方法製造3-乙醯氧基苯乙烯變可能。

【實施方式】

【0011】其次，列舉較佳之實施的形態，進一步詳細說明本發明。

在本發明使用之3-乙醯氧基鹵代苯係由3-鹵代酚合成者，3-鹵代酚並非特別限定者。亦即，作為3-鹵代酚，可列舉3-氟酚、3-氯酚、3-溴酚、3-碘酚。

在本發明使用之3-乙醯氧基鹵代苯，可藉由將3-鹵代酚於三乙基胺的存在下，與乙酸酐進行反應，而輕易合成。

【0012】於在本發明之Heck反應，使用下述之鈀系觸媒。在本發明使用之鈀系觸媒，可列舉氯化鈀(II)、溴化鈀(II)、碘化鈀(II)等之鹵化鈀(II)、乙酸鈀(II)、丙酸鈀(II)等之有機酸鈀(II)、鈀(II)乙醯丙酮酸鹽、氰化鈀(II)、硝酸鈀(II)、硫酸鈀(II)等之2價鈀化合物。

鈀觸媒的使用量相對於3-乙醯氧基鹵代苯1莫耳，較佳為0.001~10莫耳，更佳為0.005~2莫耳。觸媒量過少時，收率降低，另一方面，過多時，由於鈀觸媒高價，而增加製造成本。

【0013】在本發明使用之膦配位子，雖可列舉三苯基膦、三-o-甲苯基膦、三-m-甲苯基膦、三-p-甲苯基膦、二苯基-p-甲苯基膦等之三芳基膦、二乙基苯基膦、乙基二苯基膦、二甲基苯基膦、甲基二苯基膦等之烷基芳基膦類、三丁基膦、三乙基膦等之三烷基膦、1,2-雙(二苯基膦基)乙烷、1,3-雙(二苯基膦基)丙烷、1,4-雙(二苯基膦基)丁烷等之雙牙配位膦等，但以可便宜使用的點來看，較佳

為三苯基膦、三-o-甲苯基膦、三-m-甲苯基膦、三-p-甲苯基膦等。膦配位子係以磷/鈦(原子比)較佳為成為1~50的範圍，更佳為成為1~25的範圍般使用。

【0014】作為在本發明使用之反應溶媒，雖可列舉醚系溶媒、含氧系溶媒、含氮系溶媒、芳香族烴系溶媒、脂肪族烴系溶媒、有機鹵素系溶媒等之單獨及此等之混合物，但尤其是乙腈從反應性的觀點來看較佳。

【0015】在本反應，存在於反應時用以立即中和在系統內產生之鹵化氫的鹼物質。作為使用之鹼物質，雖可列舉三甲基胺、三乙基胺、三丁基胺、二乙基胺、吡啶、DBU(1,8-二氮雜二環[5,4,0]十一碳烯-7)等之有機鹼、強鹼性離子交換樹脂等，但更佳為三乙基胺、三丁基胺等之三烷基胺。

【0016】本發明之方法於乙烯氣體環境中進行，乙烯氣體的壓力雖於常壓以上進行，但考量反應性及裝置上之問題時，較佳為0.3~3MPa之壓力。又，本發明之方法考量3-乙醯氧基苯乙烯之熱穩定性時，較佳為於170℃以下之溫度實施。

【0017】反應結束後，濾除放冷至室溫之反應液中之有機鹼的鹵化氫鹽，將殘渣以與溶媒同組成液洗淨。其次，合併濾液與洗液，將溶媒於減壓下餾除，於濃縮物加入如乙酸乙酯等未與水混和之溶劑並使其溶解。濾除析出之結晶，將濾液以氯化銨水溶液其次以水洗淨。藉由將有機相以無水硫酸鈉乾燥，對此添加第三級丁基鄰苯二酚等

之阻聚劑進行蒸餾，而得到作為目的之3-乙醯氧基苯乙烯。

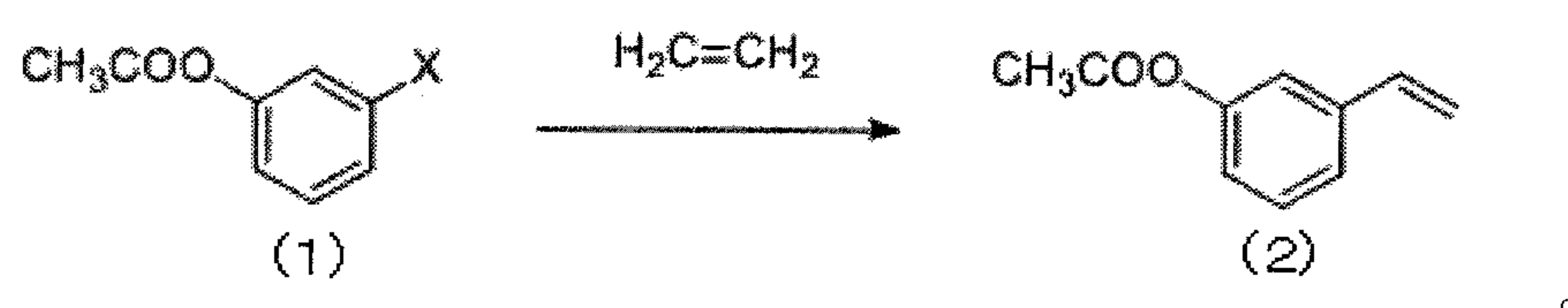
[實施例]

【0018】於具備攪拌機、溫度計、壓力計之300mL高壓滅菌器置入3-乙醯氧基溴苯20.1g(0.0935莫耳)、乙酸鈹0.0722g(0.322毫莫耳)、三-o-甲苯基磷2.20g(7.22毫莫耳)、三乙基胺24.5g(0.242莫耳)及乙腈102g，將系統內以乙烯氣體取代，0.5MPa之加壓下邊攪拌邊於80℃反應6小時。反應結束後，取出反應液，濾除析出物，將過濾殘渣以乙腈25g洗淨。合併濾液與洗液，將乙腈以蒸發餾除，將濃縮物溶解在甲苯，以1%NaOH水溶液其次以離子交換水洗淨。藉由蒸發所得之有機層，餾除甲苯後，添加第三級丁基鄰苯二酚進行減壓蒸餾，而得到3-乙醯氧基苯乙烯14.0g(收率92.4%、GC純度99.4%)。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種下述式(2)表示之3-乙醯氧基苯乙烯之製造方法，其特徵為使下述式(1)表示之3-乙醯氧基鹵代苯(X表示F、Cl、Br或I)進行Heck反應，



【第2項】

如請求項1之製造方法，其係相對於3-乙醯氧基鹵代苯1莫耳，使用0.001~10莫耳之鈀觸媒，以磷/鈀(原子比)1~50使用膦配位子。

【第3項】

如請求項1或2之製造方法，其係使用乙腈作為反應溶媒。

【第4項】

如請求項1~3中任一項之製造方法，其係於反應系統存在三烷基胺。

【第5項】

如請求項1~4中任一項之製造方法，其係於乙烯氣體環境中，將反應於0.3~3MPa的壓力下進行。

【第6項】

如請求項1~5中任一項之製造方法，其係於170℃以下的溫度進行反應。