



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106317031 A

(43)申请公布日 2017.01.11

(21)申请号 201610697540.9

(22)申请日 2016.08.19

(71)申请人 淮阴师范学院

地址 223300 江苏省淮安市长江西路111号

(72)发明人 安礼涛 沈正佳 周叶春

(74)专利代理机构 北京轻创知识产权代理有限公司 11212

代理人 刘洵

(51)Int.Cl.

C07D 405/12(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

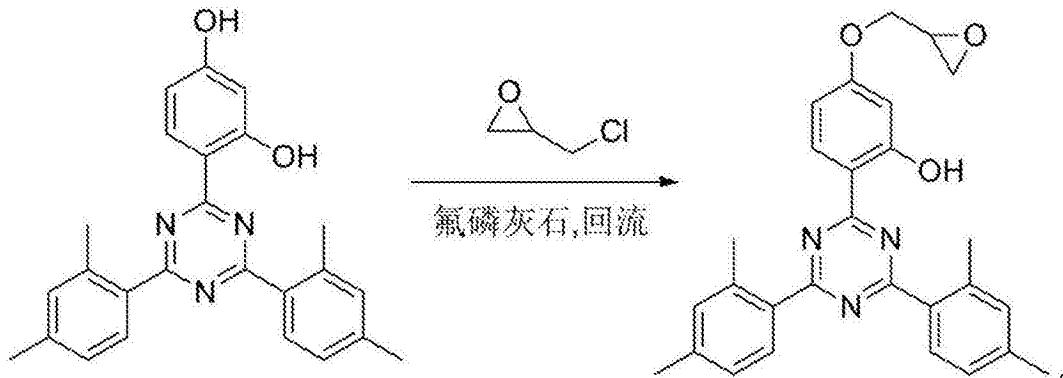
一种合成2-(4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基)-5-缩水甘油醚苯酚的方法

(57)摘要

本发明涉及一种合成2-(4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基)-5-缩水甘油醚苯酚的方法,包括以下步骤:以氟磷灰石为催化剂,在100-118℃下催化环氧氯丙烷与所述4-[4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-1,3-间苯二酚的烷基化反应,得到所述2-(4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基)-5-缩水甘油醚苯酚。本发明使用氟磷灰石催化烷基化反应,并在加热条件下将所产生的HCl从体系中释放,反应充分,产物得率高,反应结束后回收的氟磷灰石经过活化仍可再次用于催化反应,因此在生产过程中不会产生大量固体废弃物,节省了生产成本和废物处理成本。

1. 一种合成2-(4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基)-5-缩水甘油醚苯酚的方法,其特征在于,包括以下步骤:

以氟磷灰石为催化剂,在100-118℃下催化环氧氯丙烷与所述4-[4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-1,3-间苯二酚的烷基化反应,得到所述2-(4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基)-5-缩水甘油醚苯酚,反应式如下:



2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,添加的所述氟磷灰石的量为按4-[4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-1,3-间苯二酚重量计的10-20%。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述烷基化反应在回流的条件下进行。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,通过监测所述4-[4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-1,3-间苯二酚的消耗程度来检测步骤2)的反应完成度,当所述4-[4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-1,3-间苯二酚被消耗完时,停止反应。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,通过薄层层析或液相色谱来监测所述4-[4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-1,3-间苯二酚的消耗程度。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,还包括在所述烷基化反应结束后将所得到的2-(4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基)-5-缩水甘油醚苯酚与所述氟磷灰石分离。

7. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 向反应容器中添加4-[4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-1,3-间苯二酚粉末、氟磷灰石粉末和液体环氧氯丙烷,所述4-[4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-1,3-间苯二酚粉末与所述环氧氯丙烷的质量体积比小于0.1g/mL,所述氟磷灰石的量为按所述4-[4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-1,3-间苯二酚重量计的10-20%,于100-118℃回流下反应至所述4-[4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-1,3-间苯二酚被消耗完,反应过程中释放的HCl气体用HCl吸收剂吸收;

2) 将步骤1)的反应后的混合物冷却至室温,过滤,用氯仿溶解滤渣,然后滤除所述氟磷灰石,得到2-(4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基)-5-缩水甘油醚苯酚的氯仿溶液,蒸发溶剂,即得到所述2-(4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基)-5-缩水甘油醚苯酚。

一种合成2-(4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基)-5-缩水甘油醚苯酚的方法

技术领域

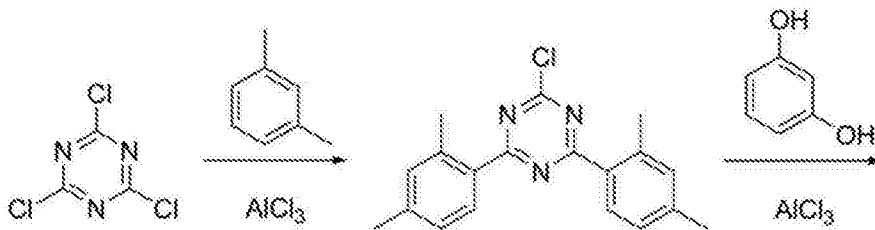
[0001] 本发明涉及有机合成领域,更特别地,涉及一种合成2-(4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基)-5-缩水甘油醚苯酚的方法。

背景技术

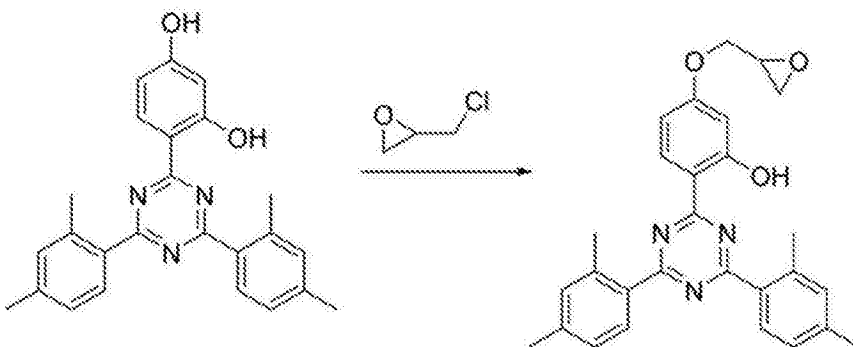
[0002] 2-(4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基)-5-缩水甘油醚苯酚是一种新型三嗪类紫外线吸收剂,可添加至一些护肤品中,以屏蔽紫外线对人体的伤害,也可添加至一些建筑材料、涂料、印刷、油墨、染色品或织物中,以提高物品在光下的持久性。因此,2-(4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基)-5-缩水甘油醚苯酚的应用范围极其广泛,需求量也极大。

[0003] 目前,2-(4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基)-5-缩水甘油醚苯酚的合成主要是以三聚氯氰为起点,然后用间二甲苯分别取代其4位和6位上的氯,然后用间二苯酚取代其2位上的氯,得到4-[4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-1,3-间苯二酚,再用环氧氯丙烷烷基化其上的一个酚羟基来得到目的产物(宋光伟等,2008)。

[0004] 合成路径如下:



[0005]



[0006] 对于最后一步烷基化,目前主要有两种途径。Ciba公司2002年报道了使用1.4当量的 K_2CO_3 为碱,用环氧氯丙烷将4-[4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-1,3-间苯二酚烷基化,在 $110^\circ C$ 条件下反应5小时,得率为85%(粗品得率)。由于碳酸钾价格较高,也有人使用相对经济的氢氧化钠和碳酸钠。如使用N,N-二甲基甲酰胺为溶剂,以1.1当量的氢氧化钠为碱,在 $70^\circ C$ 下反应7小时,重结晶后,得率为79%。后者的反应条件温和,成本低,得率相当。但它使用N,N-二甲基甲酰胺为溶剂,沸点高($152.8^\circ C$),回收套用困难,不适宜工业化

生产。同时N,N-二甲基甲酰胺在强碱的条件下会发生分解反应,在70度左右有二甲胺生成,增加了有害物质的排放。上述两种方法中使用的碱都是作为中和反应中所生成的HCl的消耗品,因此随着所产生的HCl的增多,所消耗的碱越多,在生产过程中会生成大量的固体产物,并且这些固体产物不能被回收用于下一次反应,提高了生产成本和废物处理成本。

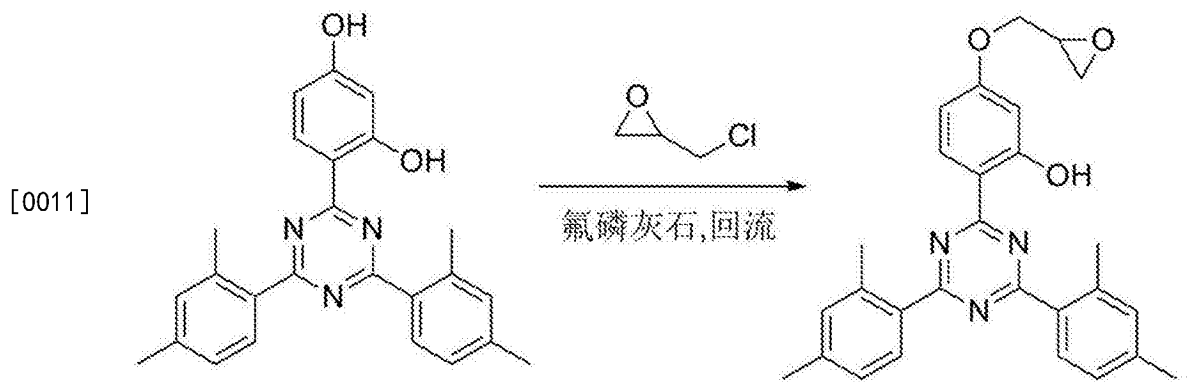
[0007] 因此,需要一种新的烷基化方法,在保证良好的得率的前提下不产生过多的固体废弃物。

发明内容

[0008] 为解决以上技术问题,发明人使用固体碱氟磷灰石来催化该烷基化反应,并且通过提高反应温度,将反应过程中生成的HCl从体系中释放,在反应装置中增加了HCl吸收装置。

[0009] 基于以上原理,本发明提供了一种合成2-(4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基)-5-缩水甘油醚苯酚的方法,包括以下步骤:

[0010] 以氟磷灰石为催化剂,在100-118℃下催化环氧氯丙烷与所述4-[4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-1,3-间苯二酚的烷基化反应,得到所述2-(4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基)-5-缩水甘油醚苯酚,反应式如下:



[0012] 优选地,中添加的所述氟磷灰石的量为按4-[4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-1,3-间苯二酚重量计的10-20%。

[0013] 优选地,所述烷基化反应在回流的条件下进行。

[0014] 优选地,通过监测所述4-[4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-1,3-间苯二酚的消耗程度来检测步骤2)的反应完成度,当所述4-[4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-1,3-间苯二酚被消耗完时,停止反应。

[0015] 优选地,通过薄层层析或液相色谱来监测所述4-[4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-1,3-间苯二酚的消耗程度。

[0016] 优选地,所述方法还包括在所述烷基化反应结束后将所得到的2-(4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基)-5-缩水甘油醚苯酚与所述氟磷灰石分离的步骤。

[0017] 优选地,所述方法包括以下步骤:

[0018] 1)向反应容器中添加4-[4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-1,3-间苯二酚粉末、氟磷灰石粉末和液体环氧氯丙烷,所述4-[4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-1,3-间苯二酚粉末与所述环氧氯丙烷的质量体积比小于0.1g/mL,所述氟磷灰石的量为按所述4-[4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-1,3-间苯二酚重量计的10-20%,

于100-118℃回流下反应至所述4-[4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-1,3-间苯二酚被消耗完,反应过程中释放的HCl气体用HCl吸收剂吸收,所述HCl吸收剂例如水、碱溶液、固体碱等;

[0019] 2)将步骤1)的反应后的混合物冷却至室温,过滤,用氯仿溶解滤渣,然后滤除所述氟磷灰石,得到2-(4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基)-5-缩水甘油醚苯酚的氯仿溶液,蒸发溶剂,即得到所述2-(4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基)-5-缩水甘油醚苯酚。

[0020] 本发明使用氟磷灰石催化烷基化反应,并在加热条件下将所产生的HCl从体系中释放,反应充分,产物获得率高,反应结束后回收的氟磷灰石经过活化仍可再次用于催化反应,因此在生产过程中不会产生大量固体废弃物,节省了生产成本和废物处理成本。

具体实施方式

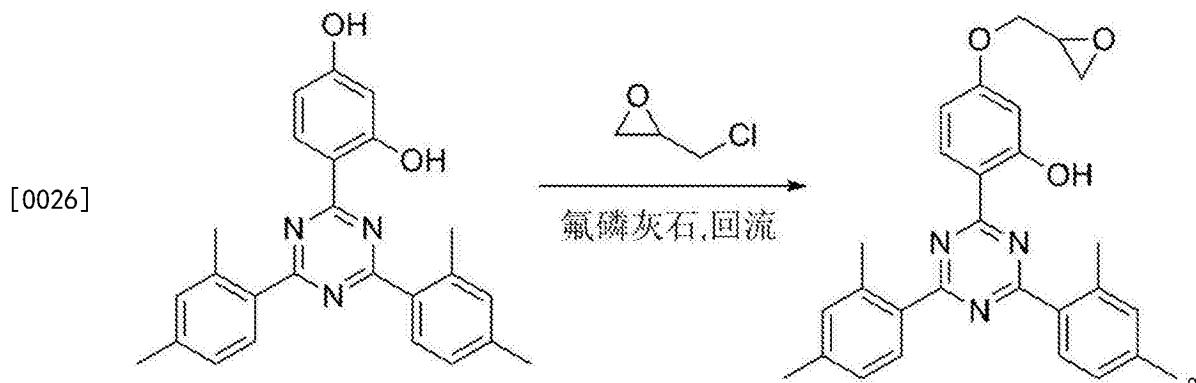
[0021] 以下结合实例对本发明的原理和特征进行描述,所举实例只用于解释本发明,并非用于限定本发明的范围。

[0022] 实施例

[0023] 本发明所有实施例中所用到的氟磷灰石($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$)通过共沉淀法来制备,将含有7.9g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$,1.0g NH_4F ,溶于250mL蒸馏水中,向其中加入15mL氨水使其 $\text{pH}>12$ 。将上述混合液缓慢滴加到含有23.6g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液中,机械搅拌,待滴加完毕,加热回流4小时。过滤出沉淀,用蒸馏水洗三次(50mL \times 3),然后在80℃干燥过夜,得固体10.0g。使用前在马福炉中700℃烘半小时(Tetrahedron Letters 44(2003)2463-2465)。反应式如下:

[0024] $2\text{NH}_4\text{F}+6(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4+10\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}+6\text{NH}_4\text{OH}\rightarrow 20\text{NH}_4\text{NO}_3+\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2+6\text{H}_2\text{O}$

[0025] 实施例中烷基化反应的反应式如下:



[0027] 实施例1 20%的氟磷灰石和100℃的反应温度(氯仿溶解反应产物)

[0028] 将5克4-[4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-1,3-间苯二酚、1克氟磷灰石、50毫升环氧氯丙烷加到100毫升的三颈烧瓶中,安装回流冷凝管和温度计。加热至100℃,在该温度下加热12小时,使用薄层层析跟踪,原料消耗完全。冷却至室温,过滤。将所得固体用5毫升氯仿溶解,过滤,滤出氟磷灰石。所得滤液浓缩至干,真空干燥,得5.25克粗品(得率92%)。

[0029] 实施例2 20%的氟磷灰石和118℃的反应温度(氯仿溶解反应产物)

[0030] 将5克4-[4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-1,3-间苯二酚、1克氟磷灰石、50毫升环氧氯丙烷加到100毫升的三颈烧瓶中,安装回流冷凝管。加热回流(环氧氯丙烷

沸点为117.9℃),在该温度下加热7小时,使用薄层层析跟踪,原料消耗完。冷却至室温,过滤。将所得固体用5毫升氯仿溶解,过滤,滤出氟磷灰石。所得滤液浓缩至干,真空干燥,得5.14克粗品(得率90%)。

[0031] 实施例3 15%的氟磷灰石和118℃的反应温度(氯仿溶解反应产物)

[0032] 将5克4-[4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-1,3-间苯二酚、0.75克氟磷灰石、50毫升环氧氯丙烷加到100毫升的三颈烧瓶中,安装回流冷凝管。加热回流(环氧氯丙烷沸点为117.9℃),在该温度下加热7小时,使用薄层层析跟踪,原料消耗完。冷却至室温,过滤。将所得固体用5毫升氯仿溶解,过滤,滤出氟磷灰石。所得滤液浓缩至干,真空干燥,得5.20克粗品(得率91%)。

[0033] 实施例4 10%的氟磷灰石和118℃的反应温度(氯仿溶解反应产物,氯仿-乙醇重结晶)

[0034] 将5克4-[4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-1,3-间苯二酚、0.50克氟磷灰石、50毫升环氧氯丙烷加到100毫升的三颈烧瓶中,安装回流冷凝管。加热回流(环氧氯丙烷沸点为117.9℃),在该温度下加热8小时,使用薄层层析跟踪,原料消耗完。冷却至室温,过滤。将所得固体用5毫升氯仿溶解,过滤,滤出氟磷灰石。所得滤液浓缩至干,真空干燥,得5.21克粗品(得率90%)。将粗品用氯仿-乙醇(v/v 1:10)重结晶,得纯品4.46克(78%)。

[0035] 实施例5 10%的氟磷灰石和118℃的反应温度(氯仿溶解反应产物)

[0036] 将5克4-[4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-1,3-间苯二酚、0.50克氟磷灰石(回收后在700℃烘半小时)、50毫升环氧氯丙烷加到100毫升的三颈烧瓶中,安装回流冷凝管。加热回流(环氧氯丙烷沸点为117.9℃),在该温度下加热8小时,使用薄层层析跟踪,原料消耗完全。冷却至室温,过滤。将所得固体用5毫升氯仿溶解,过滤,滤出氟磷灰石。所得滤液浓缩至干,真空干燥,得5.16克粗品(得率90%)。

[0037] 实施例6 10%的氟磷灰石和118℃的反应温度(氯仿溶解反应产物,氯仿-乙醇重结晶)

[0038] 本实施例使用放大10倍的体系来合成。将50克4-[4,6-二(2,4-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-1,3-间苯二酚、5克氟磷灰石、500毫升环氧氯丙烷加到1升的三颈烧瓶中,安装回流冷凝管。加热回流(环氧氯丙烷沸点为117.9℃),在该温度下加热8小时,使用薄层层析跟踪,原料消耗完。冷却至室温,过滤。将所得固体用50毫升氯仿溶解,过滤,滤出氟磷灰石。所得滤液浓缩至干,真空干燥,得50.3克粗品(得率88%)。将粗品用氯仿-乙醇(v/v 1:10)重结晶,得纯品42.6克(75%)。

[0039] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。