[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07C 51/60 (2006.01)
C07C 65/11 (2006.01)
C07C 65/03 (2006.01)
C08G 63/60 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680025708.6

[43] 公开日 2008 年 9 月 3 日

[11] 公开号 CN 101258124A

[22] 申请日 2006.7.12
[21] 申请号 200680025708.6
[30] 优先权
[32] 2005.7.13 [33] US [31] 11/180,241
[86] 国际申请 PCT/US2006/026873 2006.7.12
[87] 国际公布 WO2007/008888 英 2007.1.18
[85] 进入国家阶段日期 2008.1.14
[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州
[72] 发明人 K·-S·李
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘 冬 范 赤

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

制备芳族二羟基二酰二卤的方法以及由该方法制备的沉淀物

[57] 摘要

本发明提供了一种制备芳族二羟基二酰二卤的方法，所述方法包括：形成芳族二羟基二酸在溶剂中的溶液；将所述芳族二羟基二酸溶液与卤化剂接触；在惰性气氛下加热所述溶液，将 50 - 100% 重量的芳族二羟基二酸转化为芳族二羟基二酰二卤，其中转化时间小于 4 小时，和除去至少一部分所述溶剂。

1. 一种制备芳族二羟基二酰二卤的方法，所述方法包括:

a)形成芳族二羟基二酸在溶剂中的溶液，条件是在步骤(c)中形成的二羟基二酰二氯溶于所述溶剂中;

b)将所述芳族二羟基二酸溶液与卤化剂接触;

c)在惰性气氛下加热所述溶液，将 50-100%重量的芳族二羟基二酸转化为芳族二羟基二酰二卤，其中转化时间小于 4 小时，和

d)除去至少一部分所述溶剂。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述芳族二羟基二酸选自 2,5-二羟基-对苯二甲酸、1,5-二羟基-2,6-萘二甲酸、2,6-二羟基-1,5-萘二甲酸及其混合物。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述溶剂包括环状醚。

4. 权利要求 2 的方法，其中所述溶剂包括四氢呋喃、四氢吡喃或其混合物。

5. 权利要求 1 的方法，其中所述卤化剂选自亚硫酰氯、亚硫酰溴、光气、氯、溴及其混合物。

6. 权利要求 1 的方法，其中基于将 100%的芳族二酸转化为芳族二羟基二酰二卤所需的量，存在的所述卤化剂化学计量过量。

7. 权利要求 1 的方法，所述方法还包括以下步骤:

芳族混合物(a mixture of the aromatic)

e)将得自步骤(c)的二羟基二酰二卤与不溶解至少一部分剩余组分的二羟基二酰二卤的其他溶剂混合;

f)从步骤(e)的溶剂中回收二羟基二酰二卤。

8. 权利要求 7 的方法，其中从步骤(e)的溶液中回收固体形式的所述二羟基二酰二卤。

9. 权利要求 7 的方法，其中步骤(e)的溶剂选自己烷、庚烷及其混合物。

10. 一种沉淀物，所述沉淀物包含占所述芳族二酰二卤和所述溶剂重量的 75-99%的芳族二羟基二酰二卤和 1-25%的所述芳族二羟基二酰二卤的溶剂。

11. 一种纯化的芳族二羟基二酰二卤组合物，所述组合物包含 1-25%重量的溶剂，当于约 25℃、氮气气氛下储存 168 小时时，小于 1%的芳族二羟基二酰二卤自聚合。

制备芳族二羟基二酰二卤的方法以及由该方法制备的沉淀物

发明背景

1. 发明领域

本发明涉及一种合成芳族二羟基二酰二卤的方法以及由所述方法制备的沉淀物。

2. 相关领域的描述

在现有技术中将芳族二羟基二酸转化为可分离的芳族二羟基二酰二卤需要使用溶剂。否则，芳环上的羟基使得化合物自聚合。

美国专利 3,515,695 公开了使用脂族醚作为反应介质，由 2,5-二羟基对苯二酸制备 2,5-二羟基对苯二甲酰氯。但是，芳族二羟基二酸在脂族醚中溶解性有限，需要延迟加热时间以转化为二羟基二酰二卤。

美国专利 3,515,695 公开了通过加热 24 小时将 2,5-二羟基对苯二甲酸转化为 2,5-二羟基对苯二甲酰氯。

需要一种合成芳族二羟基二酰二卤和沉淀物的新型方法。

发明概述

本发明涉及一种制备芳族二羟基二酰二卤的方法，所述方法包括以下步骤:

a)形成芳族二羟基二酸在溶剂中的溶液，条件是在步骤(c)中形成的芳族二羟基二酰二卤溶于所述溶剂中;

b)将所述芳族二羟基二酸溶液与卤化剂接触;

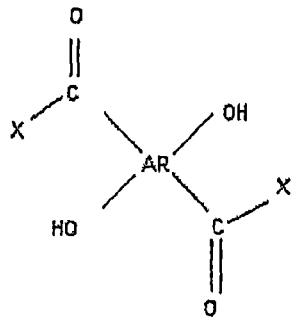
c)在惰性气氛下加热所述溶液，将 50-100%的芳族二羟基二酸转化为芳族二羟基二酰二卤，其中转化所需的时间小于 4 小时; 和

d)除去至少一部分所述溶剂。

当除去至少一部分溶剂时，形成包含占这两种组分重量的 99-75%的芳族二羟基二酰二卤和 1-25%的溶剂的沉淀物。

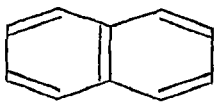
发明详述

在发明概述中所述的由方法步骤(a)、(b)、(c)和(d)制得的芳族二羟基二酰二卤具有以下结构:

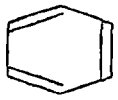


(a)

其中 AR 表示整个芳环体系。优选 AR 为分别用结构(b)和(c)所示的萘基(naphthalenic group)或更优选为苯基(benzoic group)。



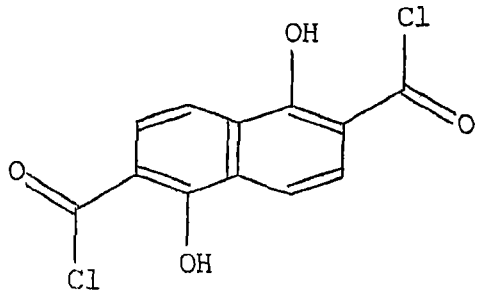
(b)



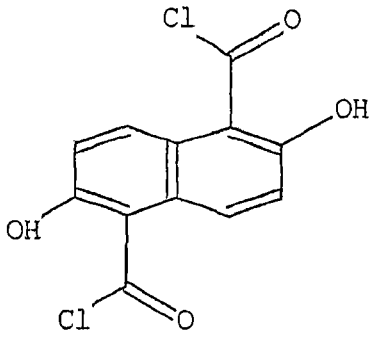
(c)

优选酰卤团(-CXO)在羟基(-OH)的邻位。X 可各自独立为氟、氯、溴或碘。优选 X 各自独立为氯或溴。

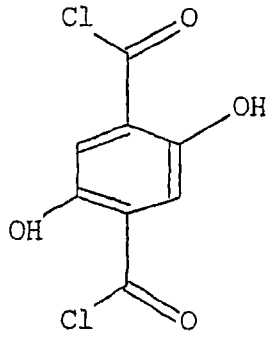
优选的芳族二羟基二酰二卤为分别由结构(d)-(f)所示的 1,5-二羟基-2,6-萘甲酰(二)氯、2,6-二羟基-1,5-萘甲酰(二)氯或 2,5-二羟基对苯二甲酰(二)氯或其混合物。最优选的芳族二羟基二酰二卤为 2,5-二羟基对苯二甲酰(二)氯。



(d)

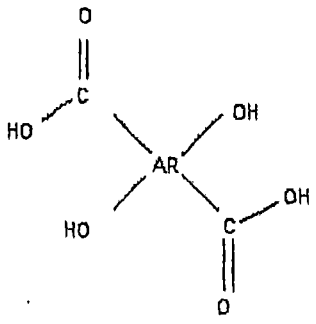


(e)



(f)

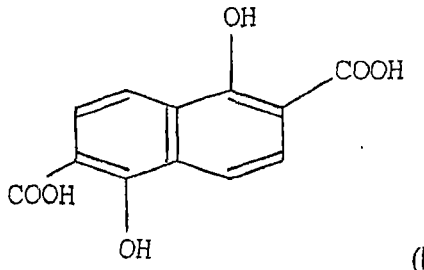
本发明的方法步骤(a)包括形成芳族二羟基二酸在溶剂中的溶液。所述芳族二羟基二酸具有以下结构:



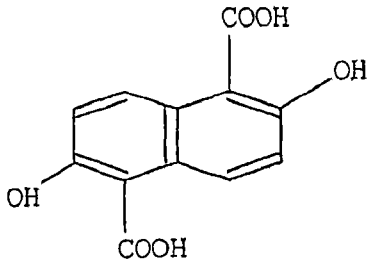
(g)

其中 AR 如上定义，且优选羧基与不同的羟基互为邻位。优选 AR 为萘基或苯基，其中苯基为最优选的芳环体系。

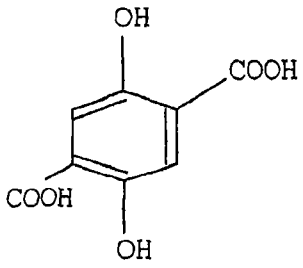
优选的芳族二羟基二酸为以下结构(h)-(j)所示的 1,5-二羟基-2,6-萘二甲酸、2,6-二羟基-1,5-萘二甲酸或 2,5-二羟基对苯二甲酸。最优选的苯基芳族二羟基二酸为 2,5-二羟基对苯二甲酸。



(h)



(i)



(j)

用于方法步骤(a)的合适的溶剂包括环状醚、四氢呋喃、四氢吡喃及其混合物。优选环状醚。通常在与所述溶剂、芳族二羟基二酸或其他反应物基本不起化学反应的惰性气氛下，在机械搅拌下将二羟基二酸加至溶剂中。合适的惰性气氛包括但不局限于氮气、氦气和稀有气体。

优选二羟基二酸溶液的浓度为 0.05-1 摩尔二酸/升溶液。更优选所得到的二羟基二酸溶液的浓度为约 0.1-0.5 摩尔二酸/升溶液。加入

二羟基二酸可在溶剂为液体的温度下进行。在大多数情况下，温度为-5 至 65℃。

方法步骤(b)包括将所述芳族二羟基二酸溶液与卤化剂接触。术语“卤化剂”是指与芳族二羟基二酸反应将芳族二羟基二酸转化为芳族二羟基二酰二卤的物质。典型的卤化剂包括但不局限于亚硫酰氯、亚硫酰溴、光气、氯、溴及其混合物。优选的卤化剂为亚硫酰氯。

可在惰性气氛下将卤化剂加至二羟基二酸的溶液中。在加至二羟基二酸溶液之前，可任选将卤化剂溶解于溶剂中。优选任选的溶剂为用于形成步骤的相同的溶剂。如果卤化剂使用任选的溶剂，则所述溶剂应最好不使二羟基二酸或二羟基二酰二卤不溶于混合溶剂中。

卤化剂和二羟基二酰二卤为活性很高的化合物，暴露于水中可引起不合乎需要的反应发生。因此，可在暴露于最小湿度的环境下进行反应。例如如果卤化剂为液体，可在干燥的惰性气氛例如氮气下，将液体加至芳族二酸溶液。如果卤化剂为气体，可在基本为惰性且低湿气氛下与芳族二酸溶液接触，以避免无用的反应。优选卤化剂为液体。基于将 100%的芳族二羟基二酸转化为芳族二羟基二酰二卤所需的量，优选存在的卤化剂化学计量过量。

所述方法的步骤(c)包括在惰性气氛下加热步骤(b)的溶液，将50-100%的芳族二羟基二酸转化为芳族二羟基二酰二卤。将芳族二羟基二酸转化为芳族二羟基二酰二卤所需的时间小于 4 小时，优选小于 2 小时，最优选小于 1 小时。认为在许多情况下需要至少 3 分钟的反应时间。可将溶液在机械搅拌加热至接近溶剂沸点的温度。

所述方法的步骤(d)为从反应混合物中除去至少一部分溶剂。可在减压下加热反应混合物以通过蒸发除去溶剂。优选在惰性气氛例如氮气下除去溶剂，以限制芳族二羟基二酰二卤自聚合。

在除去全部或部分溶剂的步骤(d)中形成包含芳族二羟基二酰二卤以及芳族二羟基二酰二卤以外的不希望的化合物的沉淀物。所述不希望的化合物可包括但不局限于未卤化的芳族二羟基二酸和单卤化的芳族二羟基二酰基单卤、卤化剂和已反应的卤化剂副产物。

可优选将芳族二羟基二酰二卤溶解于另一种溶剂中，得到更纯形式的芳族二羟基二酰二卤。选择溶剂使得至少一部分得自步骤(c)的不希望的物质不溶解。优选温度保持在低于芳族二羟基二酰二卤自聚合的温度。在大多数情况下，温度保持在 25-65℃。优选该温度低于约 60℃。随后可例如通过过滤除去不溶的不希望的化合物。随后可例如通过重结晶除去溶解的不希望的化合物。典型的溶剂包括但不局限于脂族烃。优选所述溶剂包括己烷、庚烷或其混合物。更优选所述溶剂包含己烷。

可通过各种技术例如重结晶、蒸发溶剂或分馏从溶剂中回收二羟基二酰二卤。优选将芳族二羟基二酰二卤在溶剂中的溶液冷却，使芳族二羟基二酰二卤沉淀。包含溶液的容器通常在冰/水浴中冷却。随后可例如通过过滤分离芳族二羟基二酰二卤沉淀物。

得自方法步骤(d)或其他步骤的沉淀物可包含占溶剂和芳族二酰二卤总重量的 75-99%的芳族二羟基二酰二卤和 1-25%的溶剂。

本发明人发现如果在纯化过程中让残余量的第二种溶剂保留在芳族二羟基二酰二卤的已分离的固体中，则在氮气气氛、25℃下储存时显著降低或消除任何自聚合反应。通常自聚合小于 1%摩尔芳族二羟基二酰二卤/周。优选自聚合小于 1%摩尔芳族二羟基二酰二卤/月。在大多数情况下，残余的第二种溶剂浓度为已回收物质总重量的 1-25%。优选残余的第二种溶剂的量为已回收物质总重量的 15-25%。采用这种方式制备和分离的二羟基二酰二卤贮存期限延长。

本发明制备的二羟基二酰二卤在农业、医药和聚合物化学领域用作化学中间体。

除非另外说明，否则在以下实施例中，所有的份和百分比为重量份和重量百分比，温度为摄氏度。

实施例

在室温下，将 25.0g(0.126mol)2,5-二羟基对苯二甲酸溶解于 1250ml 无水四氢呋喃溶剂中，形成溶液。向该溶液中加入 45g(0.378mol)亚硫酰氯卤化剂。在氮气气氛下，使用加热套(65℃)加热该混合物 2 小时。减压除去四氢呋喃，形成沉淀物。

向该沉淀物中加入 1500ml 无水己烷。在氮气气氛下，将所得到的混合物加热至 60℃下保持 1 小时，滤除不溶的不希望的物质。随后将己烷溶液冷却至室温。随后将该溶液在冰/水浴中冷却。过滤收集沉淀物，放置在真空干燥器中，于室温下减压干燥 15 小时。

随后将沉淀物放置在用氮气吹扫的真空烘箱中，将沉淀物减压干燥。烘箱温度保持在 60℃下 16 小时。由该干燥步骤得到橙黄色固体产物。

通过 NMR 分析该橙黄色固体，发现包含 77.5%重量的 2,5-二羟基-对苯二甲酰二氯和 22.5%重量的己烷。