



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102408321 A

(43) 申请公布日 2012.04.11

(21) 申请号 201110337578.2

(22) 申请日 2011.10.31

(71) 申请人 中钢集团鞍山热能研究院有限公司
地址 114044 辽宁省鞍山市高新区鞍千路
301 号

(72) 发明人 王广兴 王守凯 赵素娟 刘佳
金丹

(74) 专利代理机构 鞍山嘉讯科技专利事务所
21224

代理人 张群

(51) Int. Cl.

C07C 49/697(2006.01)

C07C 45/36(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种 2,7-二溴茚酮的制取方法

(57) 摘要

本发明涉及芳香化合物 2,7-二溴茚酮生产领域,特别涉及一种 2,7-二溴茚酮的制取方法,其特征在于,包括以下步骤:1) 取工业 2,7-二溴茚、苯系溶剂、氢氧化钾、季铵盐,将上述组分加入四口瓶中;2) 加热到 80-90℃ 反应,通入空气进行氧化;3) 减压蒸馏,浓缩物结晶得黄色 2,7-二溴茚酮晶体;4) 水洗一次,干燥即得 2,7-二溴茚酮产品。所述苯系溶剂为甲苯或二甲苯。与现有技术相比,本发明的有益效果是:1) 反应温度低,操作简便。2) 以廉价的氢氧化钾为催化剂,成本低。3) 苯系溶剂可通过减压蒸馏回收循环使用,洗水量很少容易处理,对环境污染小。4) 产品气相色谱纯度高于 99.2%,收率高于 85%,满足生产要求。

1. 一种 2,7-二溴茚酮的制取方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 取工业 2,7-二溴茚、苯系溶剂、氢氧化钾、季铵盐,将上述四种组分加入到四口瓶中,在四口瓶上安装好温度计、搅拌、回流冷凝管,氢氧化钾作为催化剂,季铵盐作为相转移催化剂;

2) 常压开始搅拌,加热到 80℃以上固体溶解,在 80 ~ 90℃下通入流量为 300-500ml/min 的空气进行氧化,反应进行 4 ~ 6 小时后,停止反应;

3) 釜液过滤后,减压蒸馏回收溶剂,浓缩物结晶,得黄色 2,7-二溴茚酮晶体;

4) 将步骤 3) 所得晶体水洗一次除碱,干燥后,即得黄色 2,7-二溴茚酮晶体产品。

2. 根据权利要求 1 所述的一种 2,7-二溴茚酮的制取方法,其特征在于,所述苯系溶剂为甲苯或二甲苯。

3. 根据权利要求 2 所述的一种 2,7-二溴茚酮的制取方法,其特征在于,所述四种组分的质量比为:

工业 2,7-二溴茚 10 克,甲苯 80 ~ 90 克,氢氧化钾 1.5 ~ 2 克,季铵盐 0.4 ~ 0.5 克。

4. 根据权利要求 2 所述的一种 2,7-二溴茚酮的制取方法,其特征在于,所述四种组分的质量比为:

工业 2,7-二溴茚 10 克,二甲苯 50 ~ 60 克,氢氧化钾 1.5 ~ 2 克,季铵盐 0.4 ~ 0.5 克。

一种 2,7-二溴茚酮的制取方法

技术领域

[0001] 本发明涉及芳香化合物 2,7-二溴茚酮的生产技术领域,特别涉及一种 2,7-二溴茚酮的制取方法。

背景技术

[0002] 2,7-二溴茚酮是一种光导材料的添加剂,同时还可以作为其它重要的精细化学品的原料,被广泛地应用于染料、光电导材料、发光等材料的合成与制备中。因此对其合成方法的研究具有理论意义和广泛的应用前景。

[0003] 国内外有关报道 2,7-二溴茚酮的制备方法主要有以下几个方面:

[0004] 1971 年美国的 Borowitz 等人用茚酮与溴在水中反应制备 2,7-二溴茚酮,产率仅有 51% [[J. Org. Chem., 36(4), 553, 1971];

[0005] 1982 年希腊的 Gallos, John 等人用 F3CCOZBr 作为溴化剂与茚酮反应得到产率为 73% 的 2,7-二溴茚酮 [J. Chem. Res., Synop. 1982, 6, 150, (Eng)], 虽然该方法产率有所提高,但是溴化剂 F3CCOZBr 价格较高,导致产品的成本增高;

[0006] 1982 年日本的 Asahi Glass Co. 用茚和氮溴代丁二酰亚胺 (NBS) 在醋酸和氢溴酸中反应生成 2,7-二溴茚,然后将 2,7-二溴茚在醋酸中用 CrO₃ 氧化制备 2,7-二溴茚酮 (JP 58, 177, 955, 1983, Appl. 82, 160, 409, 13Apr. 1982), 该方法以茚作为原料在有机溶剂中经两步反应制备 2,7-二溴茚酮,但氧化过程采用 CrO₃ 为氧化剂,不仅产品的成本较高,而且不利于环境保护。显然,在上述的制备方法中,存在着产率低、成本高、反应物分离困难等问题。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供一种 2,7-二溴茚酮的制取方法,满足生产中反应条件温和、操作简便、产率高、成本低、环境污染小的要求。

[0008] 本发明是采用以下技术方案实现的:

[0009] 一种 2,7-二溴茚酮的制取方法,包括以下步骤:

[0010] 1) 取工业 2,7-二溴茚、苯系溶剂、氢氧化钾、季铵盐,将上述四种组分加入到四口瓶中,在四口瓶上安装好温度计、搅拌、回流冷凝管,氢氧化钾作为催化剂,季铵盐作为相转移催化剂;

[0011] 2) 常压开始搅拌,加热到 80℃ 以上固体溶解,在 80 ~ 90℃ 下通入流量为 300-500ml/min 的空气进行氧化,反应进行 4 ~ 6 小时后,停止反应;

[0012] 3) 釜液过滤后,减压蒸馏回收溶剂,浓缩物结晶,得黄色 2,7-二溴茚酮晶体;

[0013] 4) 将步骤 3) 所得晶体水洗一次除碱,干燥后,即得黄色 2,7-二溴茚酮晶体产品。

[0014] 所述苯系溶剂为甲苯或二甲苯。

[0015] 当苯系溶剂为甲苯时,所述四种组分的质量比为:

[0016] 工业 2,7-二溴茚 10 克,甲苯 80 ~ 90 克,氢氧化钾 1.5 ~ 2 克,季铵盐 0.4 ~ 0.5

克。

[0017] 当苯系溶剂为二甲苯时,所述四种组分的质量比为:

[0018] 工业 2,7-二溴苎 10 克,二甲苯 50 ~ 60 克,氢氧化钾 1.5 ~ 2 克,季铵盐 0.4 ~ 0.5 克。

[0019] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:1) 反应温度低,操作简便、反应条件温和。2) 以廉价的氢氧化钾为催化剂,成本低。3) 苯系溶剂可通过减压蒸馏回收循环使用,洗水量很少容易处理,对环境污染小。4) 产品气相色谱纯度高于 99.2%,收率高于 85%,满足生产要求。

具体实施方式

[0020] 下面结合实施例对本发明做进一步说明。

[0021] 实施例 1

[0022] 在带有加热、搅拌、温度计、回流冷凝管装置的 250ml 四口烧瓶中加入工业 2,7-二溴苎 19.6g,二甲苯 100g,季铵盐 0.79g,氢氧化钾 3g,然后加热到 80℃ 固体溶解,并控温 80 ~ 90℃,通入流量为 300ml/min 的空气进行氧化,反应进行 4 小时,停止反应,釜液过滤后,减压蒸馏回收溶剂循环使用,浓缩物结晶,得黄色固体,少量水洗一次,干燥即得 2,7-二溴苎酮产品,液相色谱纯度 99.6%,收率 90%。

[0023] 实施例 2

[0024] 在带有加热、搅拌、温度计、回流冷凝管装置的 250ml 四口烧瓶中加入工业 2,7-二溴苎 19.6g,二甲苯 109g,季铵盐 0.9g,氢氧化钾 3.5g,然后加热到 80℃ 固体溶解,并控温 80 ~ 90℃ 通入流量为 300ml/min 的空气进行氧化,反应进行 4 小时,停止反应,釜液过滤后,减压蒸馏回收溶剂循环使用,浓缩物结晶,得黄色固体,少量水洗一次,干燥即得 2,7-二溴苎酮产品,收率 88%,液相色谱纯度 99.2%。

[0025] 实施例 3

[0026] 在带有加热、搅拌、温度计、回流冷凝管装置的 250ml 四口烧瓶中加入工业 2,7-二溴苎 19.6g,二甲苯 117g,季铵盐 0.84g,氢氧化钾 3.9g,然后加热到 80℃ 固体溶解,并控温 80 ~ 90℃ 通入流量为 300ml/min 的空气进行氧化,反应进行 4 小时,停止反应,釜液过滤后,减压蒸馏回收溶剂循环使用,浓缩物结晶,得黄色固体,少量水洗一次,干燥即得 2,7-二溴苎酮产品,收率 87%,液相色谱纯度 99.2%。

[0027] 实施例 4

[0028] 在带有加热、搅拌、温度计、回流冷凝管装置的 250ml 四口烧瓶中加入工业 2,7-二溴苎 19.6g,甲苯 160g,季铵盐 0.79g,氢氧化钾 3g,然后加热到 80℃ 固体溶解,并控温 80 ~ 90℃ 通入流量为 300ml/min 的空气进行氧化,反应进行 4 小时,停止反应,釜液过滤后,减压蒸馏回收溶剂循环使用,浓缩物结晶,得黄色固体,少量水洗一次,干燥即得 2,7-二溴苎酮产品,收率 90%,液相色谱纯度 99.5%。

[0029] 实施例 5

[0030] 在带有加热、搅拌、温度计、回流冷凝管装置的 250ml 四口烧瓶中加入工业 2,7-二溴苎 19.6g,甲苯 167g,季铵盐 0.9g,氢氧化钾 3.5g,然后加热到 80℃ 固体溶解,并控温 80 ~ 90℃ 通入流量为 300ml/min 的空气进行氧化,反应进行 4 小时,停止反应,釜液过

滤后,减压蒸馏回收溶剂循环使用,浓缩物结晶,得黄色固体,少量水洗一次,干燥即得 2,7-二溴芴酮产品,收率 88%,液相色谱纯度 99.2%。

[0031] 实施例 6

[0032] 在带有加热、搅拌、温度计、回流冷凝管装置的 250ml 四口烧瓶中加入工业 2,7-二溴芴 19.6g,甲苯 175g,季铵盐 0.84g,氢氧化钾 3.9g,然后加热到 80℃固体溶解,并控温 80 ~ 90℃通入流量为 300ml/min 的空气进行氧化,反应进行 4 小时,停止反应,釜液过滤后,减压蒸馏回收溶剂循环使用,浓缩物结晶,得黄色固体,少量水洗一次,干燥即得 2,7-二溴芴酮产品,收率 85%,液相色谱纯度 99.3%。