



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104193612 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 10

(21) 申请号 201410393909. 8

(22) 申请日 2014. 08. 12

(71) 申请人 深圳市道尔顿电子材料有限公司

地址 518000 广东省深圳市宝安区沙井街道
黄埔洪田小山工业区第八栋第二层北
面

(72) 发明人 王胜林 王建新 黎厚明

(74) 专利代理机构 深圳市嘉宏博知识产权代理
事务所 44273

代理人 李杰

(51) Int. Cl.

C07C 51/31 (2006. 01)

C07C 61/06 (2006. 01)

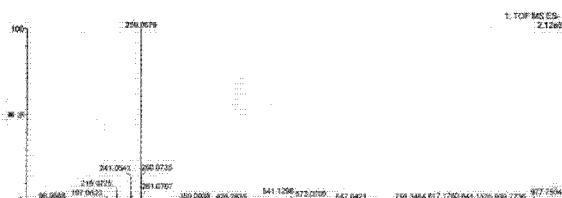
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种 2, 3, 5- 三羧基环戊基乙酸的制备方法

(57) 摘要

一种 2, 3, 5- 三羧基环戊基乙酸的制备方法，其包括如下步骤：步骤 1：将双环戊二烯溶于四氢呋喃和水的混合溶剂中；步骤 2：加入催化量的四氧化锇；步骤 3：加入高碘酸钠；步骤 4：搅拌一定时间；步骤 5：倒入水中，过滤；步骤 6：固体加入一种有机溶剂和水的混合溶剂中；步骤 7：搅拌，加入双氧水，缓慢加热至一定温度，分批加入双氧水；步骤 8：搅拌一定时间；步骤 9：蒸馏得到透明粘稠液；所述步骤 1 中四氢呋喃和水的重量比为 1 : 1 ~ 10 : 1，该混合溶剂与双环戊二烯的重量比为 40 : 1 ~ 100 : 1；所述步骤 2 中四氧化锇和双环戊二烯的重量比为 1 : 500。本发明 2, 3, 5- 三羧基环戊基乙酸制备方法，反应速度快，产品纯度较高，适合于大规模工业生产。



1. 一种 2, 3, 5- 三羧基环戊基乙酸的制备方法, 其特征在于, 其包括如下步骤 :

步骤 1 : 将双环戊二烯溶于四氢呋喃和水的混合溶剂中 ;

步骤 2 : 加入催化量的四氧化锇 ;

步骤 3 : 加入高碘酸钠 ;

步骤 4 : 搅拌一定时间 ;

步骤 5 : 倒入水中, 过滤 ;

步骤 6 : 固体加入一种有机溶剂和水的混合溶剂中 ;

步骤 7 : 搅拌, 加入双氧水, 缓慢加热至一定温度, 分批加入双氧水 ;

步骤 8 : 搅拌一定时间 ;

步骤 9 : 蒸馏得到透明粘稠液 ;

所述步骤 1 中四氢呋喃和水的重量比为 1 :1 ~ 10 :1, 该混合溶剂与双环戊二烯的重量比为 40 :1 ~ 100 :1 ;

所述步骤 2 中四氧化锇和双环戊二烯的重量比为 1 :500 ;

所述步骤 3 中高碘酸钠与双环戊二烯的重量比为 6 :1 ~ 20 :1 ;

所述步骤 6 中有机溶剂为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇, 甲酸、乙酸或丙酸, 有机溶剂和水的重量比为 2 :1 ~ 1 :2 ;

所述步骤 7 中温度为 50°C 到溶液回流温度, 双氧水与双环戊二烯的当量比为 4 :1 ~ 20 :1。

2. 根据权利要求 1 所述的 2, 3, 5- 三羧基环戊基乙酸的制备方法, 其特征在于, 所述步骤 4 中搅拌时间为 10 ~ 70 小时。

3. 根据权利要求 1 所述的 2, 3, 5- 三羧基环戊基乙酸的制备方法, 其特征在于, 所述步骤 8 中搅拌时间为 2 ~ 50 小时。

4. 根据权利要求 1 所述的 2, 3, 5- 三羧基环戊基乙酸的制备方法, 其特征在于, 所述步骤 9 中蒸馏为减压蒸馏。

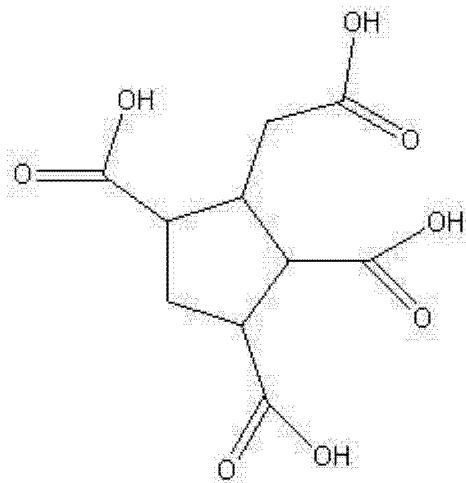
一种 2, 3, 5- 三羧基环戊基乙酸的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种 2, 3, 5- 三羧基环戊基乙酸的制备方法。

背景技术

[0002] 2, 3, 5- 三羧基环戊基乙酸的正丁醇脂可以用于润滑剂, 2, 3, 5- 三羧基环戊基乙酸的二酐可用于胶黏剂。2, 3, 5- 三羧基环戊基乙酸的二酐同时是一种重要的聚酰亚胺原料, 可以用于 TFT LCD 的液晶取向膜的制备。2, 3, 5- 三羧基环戊基乙酸的结构式为 :



在 J. Chem. soc., 1936, 142–153 中公布了一种合成 2, 3, 5- 三羧基环戊基乙酸的方法。这种方法通过 2,2,4,4,5,5- 六羧基甲酯环戊基 -1- 丙二酸脂在氢氧化钾的溶液中回流得到。2,2,4,4,5,5- 六羧基甲酯环戊基 -1- 丙二酸脂不是市售商品。英国专利 GB872355 中介绍了一种用臭氧、双环戊二烯、双氧水制备 2, 3, 5- 三羧基环戊基乙酸的方法, 这种方法中臭氧氧化很难反应完全, 产物纯度不高, 并且臭氧氧化速度慢, 很难大规模生产。

发明内容

[0003] 本发明要解决的技术问题是 : 克服了现有技术存在的缺陷, 提供了一种简便的 2, 3, 5- 三羧基环戊基乙酸制备方法, 反应速度快, 产品纯度较高, 适合于大规模生产。

[0004] 为了解决上述技术问题, 本发明提出以下技术方案 : 一种 2, 3, 5- 三羧基环戊基乙酸的制备方法, 其包括如下步骤 :

步骤 1 : 将双环戊二烯溶于四氢呋喃和水的混合溶剂中 ;

步骤 2 : 加入催化量的四氧化锇 ;

步骤 3 : 加入高碘酸钠 ;

步骤 4 : 搅拌一定时间 ;

步骤 5 : 倒入水中, 过滤 ;

步骤 6 : 固体加入一种有机溶剂和水的混合溶剂中 ;

步骤 7 : 搅拌, 加入双氧水, 缓慢加热至一定温度, 分批加入双氧水 ;

步骤 8 : 搅拌一定时间 ;

步骤 9 :蒸馏得到透明粘稠液；

所述步骤 1 中四氢呋喃和水的重量比为 1 :1 ~ 10 :1, 该混合溶剂与双环戊二烯的重量比为 40 :1 ~ 100 :1；

所述步骤 2 中四氧化锇和双环戊二烯的重量比为 1 :500；

所述步骤 3 中高碘酸钠与双环戊二烯的重量比为 6 :1 ~ 20 :1；

所述步骤 6 中有机溶剂为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇，甲酸、乙酸或丙酸，有机溶剂和水的重量比为 2 :1 ~ 1 :2；

所述步骤 7 中温度为 50℃ 到溶液回流温度，双氧水与双环戊二烯的当量比为 4 :1 ~ 20 :1。

[0005] 上述技术方案的进一步限定在于，所述步骤 4 中搅拌时间为 10 ~ 70 小时。

[0006] 上述技术方案的进一步限定在于，所述步骤 8 中搅拌时间为 2 ~ 50 小时。

[0007] 上述技术方案的进一步限定在于，所述步骤 9 中蒸馏为减压蒸馏。

相比现有技术，本发明具有如下有益效果：本发明 2,3,5- 三羧基环戊基乙酸制备方法，反应速度快，产品纯度较高，适合于大规模生产。

附图说明

[0008] 图 1 为 2,3,5- 三羧基环戊基乙酸负离子质谱。2,3,5- 三羧基环戊基乙酸分子量为 260，负离子质谱为 259。

具体实施方式

[0009] 本发明提出一种 2,3,5- 三羧基环戊基乙酸的制备方法，其由以下步骤组成：

步骤 1 :将双环戊二烯溶于四氢呋喃和水的混合溶剂中；

步骤 2 :加入催化量的四氧化锇；

步骤 3 :加入高碘酸钠；

步骤 4 :搅拌一定时间；

步骤 5 :倒入水中，过滤；

步骤 6 :固体加入一种有机溶剂和水的混合溶剂中；

步骤 7 :搅拌，加入双氧水，缓慢加热至一定温度，分批加入双氧水；

步骤 8 :搅拌一定时间；

步骤 9 :蒸馏得到透明粘稠液。

[0010] 所述步骤 1 中四氢呋喃和水的重量比为 1 :1 ~ 10 :1, 该混合溶剂与双环戊二烯的重量比为 40 :1 ~ 100 :1。

[0011] 所述步骤 2 中四氧化锇和双环戊二烯的重量比为 1 :500。

[0012] 所述步骤 3 中高碘酸钠与双环戊二烯的重量比为 6 :1 ~ 20 :1。

[0013] 所述步骤 4 中搅拌时间为 10 ~ 70 小时。

[0014] 所述步骤 6 中有机溶剂为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇，甲酸、乙酸、丙酸等。有机溶剂和水的重量比为 2 :1 ~ 1 :2。

[0015] 所述步骤 7 中温度为 50℃ 到溶液回流温度。双氧水与双环戊二烯的当量比为 4 :1 ~ 20 :1。

[0016] 所述步骤 8 中搅拌时间为 2 ~ 50 小时。

[0017] 所述步骤 9 中蒸馏为减压蒸馏。

[0018] 反应中用的四氧化锇可以是固体,也可以是四氧化锇的叔丁醇或其它溶剂的溶液。分批加入双氧水后,加热搅拌到减压蒸馏的时间,最好是由双氧水分解程度确定,可以用双氧水试纸或者其它方法检测,如果残留的双氧水量过高,得到的产品很容易变呈灰色或者黑色。

[0019] 制备实施例 1

双环戊二烯 10g 加入四氢呋喃 200ml 和水 200ml 的混合溶液中,加入高碘酸钠 70g、四氧化锇 0.02g,室温搅拌 20 小时,倒入 2000ml 水中,析出固体,过滤。固体加入乙酸 100ml、水 100ml、50% 双氧水 20ml,缓慢升温至回流,反应 3 小时。加入 50% 双氧水 10ml 反应 2 小时,再加入双氧水 10ml,反应 20 小时。减压蒸馏溶液,得透明粘稠液 17.1g,即产品 2,3,5-三羧基环戊基乙酸。

[0020] 制备实施例 2

双环戊二烯 10g 加入四氢呋喃 900ml 和水 100ml 的混合溶液中,加入高碘酸钠 200g、四氧化锇 0.02g,室温搅拌 20 小时,倒入 4000ml 水中,析出固体,过滤。固体加入丙酸 200ml、水 100ml、50% 双氧水 20ml,缓慢升温至回流,反应 3 小时。加入 50% 双氧水 10ml 反应 2 小时,再加入双氧水 10ml,反应 20 小时。减压蒸馏溶液,得透明粘稠液 16.3g,即产品 2,3,5-三羧基环戊基乙酸。

[0021] 制备实施例 3

双环戊二烯 10g 加入四氢呋喃 200ml 和水 200ml 的混合溶液中,加入高碘酸钠 60g、四氧化锇 0.02g,室温搅拌 20 小时,倒入 2000ml 水中,析出固体,过滤。固体加入乙醇 100ml、水 200ml、50% 双氧水 20ml,缓慢升温至回流,反应 3 小时。加入 50% 双氧水 10ml 反应 2 小时,再加入双氧水 10ml,反应 20 小时。减压蒸馏溶液,得透明粘稠液 15.2g,即产品 2,3,5-三羧基环戊基乙酸。

[0022] 制备实施例 4

双环戊二烯 10g 加入四氢呋喃 200ml 和水 200ml 的混合溶液中,加入高碘酸钠 70g、四氧化锇 0.02g,室温搅拌 10 小时,倒入 2000ml 水中,析出固体,过滤。固体加入甲酸 100ml、水 100ml、50% 双氧水 20ml,缓慢升温至回流,反应 3 小时。加入 50% 双氧水 10ml 反应 2 小时,再加入双氧水 10ml,反应 20 小时。减压蒸馏溶液,得透明粘稠液 16.8g,即产品 2,3,5-三羧基环戊基乙酸。

[0023] 制备实施例 5

双环戊二烯 10g 加入四氢呋喃 200ml 和水 200ml 的混合溶液中,加入高碘酸钠 70g、四氧化锇 0.02g,室温搅拌 70 小时,倒入 2000ml 水中,析出固体,过滤。固体加入异丙醇 100ml、水 100ml、50% 双氧水 20ml,缓慢升温至回流,反应 3 小时。加入 50% 双氧水 10ml 反应 2 小时,再加入双氧水 10ml,反应 20 小时。减压蒸馏溶液,得透明粘稠液 16.0g,即产品 2,3,5-三羧基环戊基乙酸。

[0024] 制备实施例 6

双环戊二烯 10g 加入四氢呋喃 200ml 和水 200ml 的混合溶液中,加入高碘酸钠 70g、四氧化锇 0.02g,室温搅拌 20 小时,倒入 2000ml 水中,析出固体,过滤。固体加入甲醇 100ml、

水 100ml、50% 双氧水 20ml, 缓慢升温至 50℃, 反应 3 小时。加入 50% 双氧水 10ml 反应 2 小时, 再加入双氧水 10ml, 反应 50 小时。减压蒸馏溶液, 得透明粘稠液 16.3g, 即产品 2,3,5-三羧基环戊基乙酸。

[0025] 制备实施例 7

双环戊二烯 10g 加入四氢呋喃 200ml 和水 200ml 的混合溶液中, 加入高碘酸钠 70g、四氧化锇 0.02g, 室温搅拌 20 小时, 倒入 2000ml 水中, 析出固体, 过滤。固体加入乙酸 100ml、水 100ml、50% 双氧水 50ml, 缓慢升温至回流, 反应 3 小时。加入 50% 双氧水 25ml 反应 2 小时, 再加入双氧水 25ml, 反应 50 小时。减压蒸馏溶液, 得透明粘稠液 16.5g, 即产品 2,3,5-三羧基环戊基乙酸。

[0026] 制备实施例 8

双环戊二烯 1000g 加入四氢呋喃 20000ml 和水 20000ml 的混合溶液中, 加入高碘酸钠 7000g、四氧化锇 2g, 室温搅拌 20 小时, 倒入 200000ml 水中, 析出固体, 过滤。固体加入丙醇 10000ml、水 10000ml、50% 双氧水 1000ml, 缓慢升温至回流, 反应 3 小时。加入 50% 双氧水 500ml 反应 2 小时, 再加入双氧水 500ml, 反应 20 小时。减压蒸馏溶液, 得浅黄色粘稠液 1450g, 即产品 2,3,5-三羧基环戊基乙酸。



图 1