

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 47/544

C07C 45/85



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97122766.7

[43] 授权公告日 2003 年 7 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1116268C

[22] 申请日 1997.10.29 [21] 申请号 97122766.7

[30] 优先权

[32] 1996.10.30 [33] AT [31] 1890/1996

[71] 专利权人 DSM 林茨化学有限公司

地址 奥地利林茨

[72] 发明人 K·H·吉塞尔布里彻特 K·赖特

E·波恩多弗 R·赫曼斯德

[56] 参考文献

CANDAIAJOURNAL OF CHEMISTRY, 49 1971. 01.

01 STURROCK

审查员 宗 琦

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 孙 爱

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 纯化邻苯二醛的方法

[57] 摘要

用于纯化邻苯二醛的方法，包括在温度 0 ~ 60℃将含有粗制的未纯化的邻苯二醛的醇溶液的 pH 值调节至 0 ~ 3，然后加入碱溶液，并从有机相中萃取相应的二烷氧基苯并 [c] 氧杂环戊烷，和通过蒸馏纯化，若需要，采用水解法将它转化为纯的邻苯二醛。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种用于纯化邻苯二醛的方法，包括在温度 0~60°C 将含有粗制的未纯化的邻苯二醛的醇溶液的 pH 值调节至 0~3，然后加入碱溶液，从有机相中萃取相应的二烷氧基苯并[c]氧杂环戊烷，并通过蒸馏纯化之，若需要，采用水解法将它转化为纯的邻苯二醛。

2、如权利要求 1 所述的方法，其中所述粗制的未纯化的邻苯二醛是溶于有 1~4 个碳原子的醇里。

3、如权利要求 1 所述的方法，其中通过加入一种无机酸、有机酸或酸性离子交换剂将所述醇溶液的 pH 值调节到 0~3 之间。

4、如权利要求 3 所述的方法，其中所使用的无机酸是 HCl、H₂SO₄、H₃PO₄，所使用的有机酸是甲酸、乙酸、对甲苯磺酸或甲磺酸。

5、如权利要求 1 所述的方法，其中所使用的碱溶液是氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液。

6、如权利要求 1 所述的方法，其中所述的水解是在 pH 为 0~3、使用一种无机酸或有机酸进行的。

7、如权利要求 1 所述的方法，其中使用二乙醚、二异丙醚、甲基叔-丁基醚、乙酸乙酯或甲苯从有机相中萃取所述的二烷氧基苯并[c]氧杂环戊烷。

8、如权利要求 1 所述的方法，其中，通过臭氧分解在甲醇中的萘然后还原生成的过氧化物并除去氢化催化剂所得到的溶液用作含有粗制的未纯化的邻苯二甲醛醇溶液。

纯化邻苯二醛的方法

在很多领域中使用苯二醛，例如在染料、光学增白剂或特殊聚合物的制备中作为中间体。由于这个原因，已经描述了几种不同的制备的方法。例如，邻苯二醛(OPA)可以例如根据 AT 380 008，通过臭氧分解萘并随后萃取而得到。这种方法的缺点是作为副产品生成的酯虽然能从 OPA 中除去，但却很困难并且不充分。此外，OPA 还是一种热和氧化不稳定的反应性化合物。

为了将醛与不希望的反应分离开，EP-A1-0 522 312 描述了使用邻苯二醛四烷基醛缩醇作为储存化合物的可能性。根据 EP-A1-0 522 312，这些储存化合物是采用电化学氧化反应制备的。然而邻苯二醛四烷基醛缩醇结合的醇的量比较大，因此要求有大的储存容积。

本发明的目的是找到一种借助于储存化合物制备高纯度邻-苯二醛的方法，这种储存化合物结合较少的醇，因而要求较少的储存容积和较短的皂化时间，并且其熔点也低。

令人惊异的是，采用一种借助于以二烷氧基苯并[c]氧杂环戊烷(dialkoxyphtalan)为中间体的纯化步骤来制备 OPA 的方法，已经达到了这个目的。

因此，本发明涉及用于纯化邻苯二醛的方法，包括在温度 0~60°C 将含有粗制的未纯化的邻苯二醛的醇溶液的 pH 值调节至 0~3，然后加入碱溶液，从有机相中萃取相应的二烷氧基苯并[c]氧杂环戊烷，和通过蒸馏纯化之，若需要，采用水解法将它转化为纯的邻-苯二醛。

为了实施根据本发明的方法，首先在有 1~4 个碳原子的醇中制成 OPA 溶液，OPA 通过任一所要求的制备方法得到。有 1~4 个碳原子的醇是甲醇、乙醇、丙醇和丁醇。优选甲醇和乙醇，特别优选甲醇。

要纯化的 OPA 可以采用例如电化学路线或采用臭氧分解萘由二甲氧基

苯制备。优选采用臭氧分解法制备 OPA，例如根据奥地利专利 380 008。如果使用臭氧分解萘制备的 OPA 作为原料，臭氧分解、将过氧化物还原并随之除去了催化剂之后，它已经是醇溶液形态。除了未纯化的 OPA 之外，这种溶液还含有萘、2-苯并[c]呋喃酮、甲氧基苯并[c]氧杂环戊烷和醛酸和醛酸酯，例如乙二醛、甘醇醛酯或乙醛酯，或它们的碎块或它们的钠盐，杂质含量在 5~90%之间，并且取决于氢化催化剂的量。本发明的纯化方法与杂质的性质和含量无关。

然后，通过酸化将含有未提纯 OPA 的醇溶液的 pH 值调节到 0~3 之间，优选 0.5~2。适合的酸化剂是无机酸，例如 HCl、H₂SO₄、H₃PO₄；有机酸，例如甲酸、乙酸、对甲苯磺酸或甲磺酸；或酸离子交换剂。优选无机酸，特别优选 H₂SO₄。在这个步骤中的温度是 0~60℃，优选 15~30℃。酸化作用将待纯化的 OPA 转化为相应的二烷氧基苯并[c]氧杂环戊烷。

生成的任何硫酸钠沉淀都要除去而生成的苯并[c]氧杂环戊烷(phthalan)的剩余溶液在下一个步骤中与最高 50%的碱的水溶液混合。适合的碱溶液的例子是氢氧化钠溶液和氢氧化钾溶液。优选氢氧化钠溶液。

随后或同步将用作溶剂的醇蒸馏掉。选用的压力和温度取决于所使用的醇。蒸馏掉醇，留下了含有苯并[c]氧杂环戊烷的盐溶液。如果在这种溶液中存在固体盐，用水稀释以便溶解这些盐。

当在含水相中仍然含有诸如酯、酸之类的杂质作为钠盐存在时，使用常规的萃取剂从有机相中萃取相应的二烷氧基苯并[c]氧杂环戊烷，常规的萃取剂诸如醚类，例如二乙醚、二异丙醚、甲基叔丁基醚等，或使用乙酸乙酯或甲苯等。

优选的萃取剂是甲基叔丁基醚、乙酸乙酯和甲苯。在萃取过程中选用的温度取决于所用的萃取剂，优选在室温至 80℃之间。生成的二烷氧基苯并[c]氧杂环戊烷可以采用蒸馏法纯化，纯化之后它呈一种无色液体状，可以在室温下无限期地储存。

为了再得到 OPA，二烷氧基苯并[c]氧杂环戊烷可以或者立即皂化或者在需要的时候皂化。这按照常规的方式，在 pH 值 0~7，优选 0~3 之间、使用诸如 HCl、H₂SO₄、H₃PO₄之类的无机酸或者诸如乙酸、甲酸和对苯

磺酸或甲磺酸之类的有机酸通过水解反应进行,。

反应温度取决于苯并[c]氧杂环戊烷的烷氧基团,优选在室温~100°C之间。然后在减压下蒸馏掉要除去的醇,如果必要在减压下蒸馏掉酸。如果必要,也可以结晶 OPA,例如从二异丙醚、乙酸乙酯、甲苯、甲基叔丁基醚或二乙醚中重结晶。根据本发明的方法能够提供高纯度(最高达 99.7%,根据 GC 测定)不含有氧化副产品的 OPA,从而比现有技术中已知方法制备的 OPA 具有更长的贮存时期。

实施例 1:

原料溶液是从 DSM Chemoe Linz 的臭氧分解设备通过臭氧分解萘得到的甲醇氢化溶液。接下来除去催化剂,该溶液含有以下的化合物:

	(%GC 面积)
萘	16.2
甲氧基苯并[c]氧杂环戊烷	8.3
邻苯二醛(OPA)	69.0
二甲氧基苯并[c]氧杂环戊烷	1.3
邻苯二甲酸酯	3.9
乙缩醛酯	0.4
邻苯二醛四甲基醛缩醇	1.0

使用 7 ml 浓硫酸将 pH 值为 6.05 的上述组成的 4000 ml 氢化溶液调整到 pH 为 1.35。然后过滤掉硫酸钠沉淀(2.18 克),将 150 克 20%浓度的氢氧化钠溶液加入到含有乙酰化的 OPA 的滤液中。为了去掉要除去的醇,将生成物溶液在 50°C 和 150 毫巴蒸发,留下了 306 克的残余物。然后将残余物用 60 克的水和 160 克的甲苯萃取并再用 250 克甲苯萃取。然后将合并的甲苯相在一个旋转蒸发器上在 50°C 和 20 毫巴蒸发。

粗二甲氧基邻苯二甲酰产量	129.1 克
含水相: 产量:	261 克

实施例 2:

如实施例 1 那样使用 7 ml 浓硫酸将 4000 ml 氢化溶液(pH6.08)调整到 pH 为 1.32 并且搅拌过夜。过滤掉沉淀后,将 150 克 40%浓度的 NaOH 加

到滤液中然后将混合物在一个旋转蒸发器上蒸发以便除去不需要的醇。将 200 毫升的水和 200 毫升的甲苯加到剩余的釜底部产物中,萃取二甲氧基邻苯二甲酰。为此,首先过滤掉生成的中间相,在 50°C 和 20 毫巴蒸发掉甲苯。

粗二甲氧基苯并[c]氧杂环戊烷产量 109.9 克

实施例 3:

将实施例 1 和 2 的二甲氧基苯并[c]氧杂环戊烷的产物混合在一起。

二甲氧基苯并[c]氧杂环戊烷的总量: 239.0 克。

通过真空分馏进行混合:

馏份	油浴 T (°C)	蒸馏 温度(°C)	塔顶 温度(°C)	RR To:Rx	真空度 (毫巴)	最终重量 (克)
1	20-79	26-88	最高 22.8	1:2	13	9.9.
2	*				13	7.2
3	**	125	102		13	8.2
4	160	125	84-109.5		13	8.2
5	160	125	109.5-111.6	1:2	13	18.7
6	160-170	125-141	111.6-117.6	To	13	124.1
釜底产物				To		29.0

RR: 回流比

To: 取出馏份量 Rx: 回流

*: 分馏塔上部被萘堵塞,分馏中断并清洗

** : 在重新开始之后,上部再次被堵塞。当加热时固体溶解。

将 300 ml 乙酸/水混合物(1:1)加到馏份 6 中,混合物在 50°C 和 100~20 毫巴在一个旋转蒸发器上蒸发。产量: 125 克。

然后在所剩的塔底产物中加入 300 毫升丙酮,由于尚未达到完全去乙酰作用,再将 200 ml 乙酸/水混合物(1:1)加到剩余物中,再在 50°C 和 20 毫巴蒸发。产量: 123 克。

使用 200 ml 乙酸/水混合物(1:1) 在 60°C 和 100 毫巴重复这个步骤。产

率： 98 克。

由于仍存在约 5% 的乙缩醛，还要加入 100 ml 乙酸乙酯/水混合物，并在 60°C 和 100 毫巴蒸发出混合物。

OPA 的产率： 95.8 克。

然后将生成的 OPA 从加入 1 克活性碳的 300 ml 二异丙醚(DIPE)中重结晶，并放置在 4°C 的冰箱中。然后将形成的固体用抽取过滤并用 50 ml 冷 DIPE 洗涤。

OPA 的产量： 75.1 克

纯度： 99.96%(%面, GC)