

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C 37/00

C07C 37/08

C07C 39/14 C07C 39/07

C07C 39/08

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97109616.3

[45]授权公告日 2002 年 3 月 13 日

[11]授权公告号 CN 1080714C

[22]申请日 1997.3.19 [24]颁证日 2002.3.13

[21]申请号 97109616.3

[30]优先权

[32]1996.3.20 [33]PL [31]P313419

[73]专利权人 吕特哥斯库勒哈溶剂有限公司

地址 联邦德国杜伊斯堡

[72]发明人 Z·斯泰克 J·萨瓦迪亚克

U·克尼普斯 R·泽勒霍夫

D·吉尔纳 B·奥林斯卡 P·杰兹

T·维托德 M·索菲亚

[56]参考文献

GB654035 1951. 5.30 C7C37/00

GB654035 1951. 5.30 C07C37/00

US3939211 1976. 2.17 C07C179/02

US3939211 1976. 2.17 C07C179/J02

审查员 侯 曜

[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 王以平

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用于制备羟基芳族物质的方法

[57]摘要

用于羟基芳族物质的制备的方法,用氧气催化氧化异烷基芳族物质并分解由此生成的氢过氧化物,该方法基于这样的原理,即异烷基芳族物质与催化剂水溶液乳化并在 50℃ 直至乳液沸点的范围内加热,随后让氧气与之反应 2—20 小时,在作为催化剂的无机酸存在下生成的氢过氧化物分解为羟基芳族物质和酮。

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

权 利 要 求 书

1. 用于制备 β -萘酚的方法，用氧气催化氧化 2-异丙基萘并将这样生成的氢过氧化物分解，其中 2-异丙基萘与催化剂水溶液乳化，所述催化剂包括铜化合物、无机氰或有机腈，加热到从 50℃ 直至乳浊液沸点的温度，暴露 2—20 小时与氧气反应，生成的氢过氧化物在作为催化剂的一种无机酸存在下分解为 2-异丙基萘和丙酮。

2. 按权利要求 1 的方法，其中作为催化剂，每摩尔 2-异丙基萘使用铜化合物 0.000001—0.01 摩尔。

3. 按权利要求 1 的方法，其中作为催化剂，每摩尔 2-异丙基萘使用 0.00001—0.2 摩尔的无机氰或有机腈。

4. 按权利要求 1—3 中任何一项的方法，其中作为催化剂每摩尔 2-异丙基萘使用氰酸铜 0.000001—0.01 摩尔。

5. 按权利要求 1 的方法，其中催化剂水溶液中含有碱金属氢氧化物或碱金属碳酸盐，其量为每 100 重量份催化剂溶液的 0.001—1 重量份。

6. 按权利要求 1 至 3 中任何一项的方法，其中催化剂水溶液含有表面活性物质，其量为每 100 重量份催化剂溶液的 0.0001 至 0.1 重量份。

7. 按权利要求 6 的方法，其中表面活性剂选自脂肪酸或脂肪酸盐。

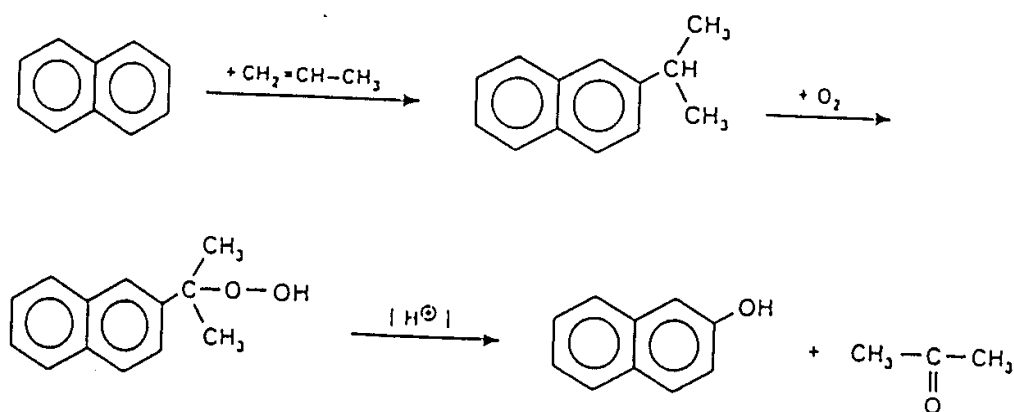
8. 按权利要求 1 至 3 中任何一项的方法，其中 2-异丙基萘与催化剂水溶液以 1:1 的体积比乳化。

说明书

用于制备羟基芳族物质的方法

本发明涉及用于制备羟基芳族物质的方法，尤其是通过对异丙基化的或异丁基化的芳族物质催化氧化并分解产生的氢过氧化物来制备 β -萘酚、枯烯、p-甲酚和间苯二酚。

相关方法用制备 β -萘酚为例用下列反应方程式表示：



这个方法在H. G. Franck, J. W. Stadelhofer, Industrielle Aromatenchemie, Springer publishing house, 1987中有所描述，它不能以工业规模进行，但由于2-异丙基萘(2-IPN)的氧化只能达到非常低的转化，因此最终达到的氢过氧化物的最大含量不超过30%。在本方法操作中另一个干扰是作为起始原料的工业原料是不含或几乎不含1-异丙基萘的。这削弱了2-异丙基萘向2-异丙基萘的氢过氧化物的转化。例如，如果起始原料含10% 1-IPN，氢过氧化物2-IPN在产物中的浓度甚至只有20%。

因此本发明的根本问题是提供一种方法，用于使用未纯化的含1-和2-异丙基萘制备通式为ArOH的化合物，诸如 β -萘酚。

该问题用一种用于羟基芳族物质制备的方法解决，即用氧气催化氧化 2 - 异烷基芳族物质并分解生成的氢过氧化物，其中含异烷基芳族物质的起始物质混合物与催化剂水溶液搅拌直至形成乳浊液，加热到 50℃ 直至乳浊液沸点的温度，暴露 2 - 20 小时与氧气反应，生成的氢过氧化物在无机酸存在下分解为羟基芳族物质和酮。

已惊奇地证明，用本发明的方法，例如 2 - 异丙基萘向氢过氧化物的转化在一个反应阶段可能达到大于 50%，即使工业原料含有 8 - 10% 的 1 - 异丙基萘。例如，在氢过氧化物分解后 β - 萘酚的产率为 86%。

在本发明一个优选的实例中作为催化剂每摩尔 2-异丙基萘使用氰酸铜 0.000001-0.01 摩尔。

根据本发明优选的一个实例，碱金属碳酸盐的碱氢氧化物可以 0.001 - 1 质量% 的量（相对于催化剂溶液的质量）使用。优选烃相对水相催化剂溶液的体积比为 1:5 至 3:1，但根据特别优选的操作形式乳化作用以 1:1 的比例进行。

含的 2-异丙基苯氢过氧化物。该反应优选在丙酮的沸点进行，将有机相引入无机酸的丙酮溶液中。这样生成的 β -萘酚可用碱溶液萃取的方法或用结晶或蒸馏的方法容易地分离，萃取后的烃层在作为催化剂的无机酸存在下用过氧化氢再次氧化，然后额外得到的氢过氧化物被再次分解。

与已知方法相比，根据本发明方法的 β -萘酚的制备有许多优点。根据本发明方法步骤能使起始原料中所含的 2-异丙基苯在一次通过中有 50% 转化为氢过氧化物，在分离了 β -萘酚后进一步用过氧化氢处理混合物，一步转化率可提高到 60-70%。

该方法也可用于由枯烯制备苯酚、由 p-甲基异丙基苯制备甲酚、由 m-二异丙基苯制备间苯二酚，这样，本发明方法的产物在通式 $\Lambda r OH$ 之内， Λr 与前文定义的意义相同。下列实施例解释本发明。

实施例 I

在有磁力搅拌机的恒温玻璃反应器中加入 3 g 纯度 90.2% 的 1-异丙基苯含量 9.0% 的工业 2-异丙基苯 (Rütgers Kureha Solvents GmbH, Duisburg, Germany)、3 cm² 的 0.3% NaOH 水溶液、0.001 g 软脂酸和 0.005 g 氰酸铜，在温室把它们混合 15 分钟以形成乳浊液，然后加热至 90℃。然后提供工业氧气并在此温度将乳浊液加热 13 小时。用离心法分离出水层后，有机层含 54.3% 的 2-异丙基苯氢过氧化物和 9.3% 的 2-异丙基苯醇。

该层然后被滴入到于丙酮中的 1% 硫酸溶液里，同时分离出氢过氧化物分解过程中生成的丙酮。用 15% NaOH 溶液萃取蒸馏残渣，并用 20% 硫酸溶液饱和提出物后，得到 1.18 g β -萘酚，从稀释的乙醇中单次重结晶后，在 121.9℃ 熔化。萃取后，在有机层中再加入 3 cm³ 30% 过氧化氢溶液和硫酸，从中又得到 2-异丙基苯氢过氧化物，将其分解后（如上述方法），产量增加了 0.16 g β -萘酚。

实施例 II 至 IX

在如实施例 I 的相同方法中，采用列在表 1 中的催化剂、活化剂和操作条件，所达到的 2-异丙基萘转化工业 2-异丙基萘氢过氧化物的转化率也列于表 1，其性质可从实施例 I 看出。

在所有这些情况中得到 1.03 - 1.16 g β -萘酚，在用过氧化氢氧化 2-异丙基萘酚醇生成的氢过氧化物分解后， β -萘酚的增量为 0.13 - 0.17 g。

表 1

实施例	水相 (3cm ³)	催化剂+活化剂	表面 活性剂	反应 时间 (小时)	反应 温度 (℃)	2-异丙基萘转化 为氢过氧化物的 转化率%
II	0.3%NaOH	CuCl ₂ · 2H ₂ O NaCN	软脂酸	12	90	50.9
III	0.3%NaOH	铜(II)硬脂酸盐	—	12	92	49.9
		偶氮二环己烷腈				
IV	1%NaOH	铜(II)硬脂酸盐	—	13	92	50.3
		苯腈				
V	1%NaOH	铜(II)硬脂酸盐	—	13	92	50.1
		氯乙腈				
VI	1%KOH	CuCl ₂ · 2H ₂ O KCN	硬脂酸	12	90	50.7
VII	1%KOH	氰酸铜(II)	硬脂酸	12	90	50.9
		四氯乙烯				
VIII	1%KOH	Cu ₂ O 偶氮二异丁腈	软脂酸	10	92	51.3
IX	1%Na ₂ CO ₃	铜(II)硬脂酸盐	软脂酸	12	90	45.0
		偶氮二环己烷腈				