[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[6]
C07C 37/58

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 98124185.9

[43]公开日 1999年6月16日

[11]公开号 CN 1219528A

[22]申请日 98.11.13 [21]申请号 98124185.9
[30]优先权
[32]97.11.17 [33]US [31]971,777
[71]申请人 通用电气公司
地址 美国纽约州
[72]发明人 T·M·巴尔哈尔特
A·W·胡格赫斯

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 魏金玺 罗才希

权利要求书1页 说明书7页 附图页数0页

[54]发明名称 芳香化合物的羟基化方法

[57]摘要

在钒化合物,一般为带有吡啶甲酸或取代吡啶甲酸的五价钒氧螯合物的存在下,使芳香化合物如苯、甲苯、二甲苯通过与氧及氢醌或取代氢醌反应而羟基化。钒化合物可通过四价或五价前体钒化合物与螯合试剂反应来原位制备。

ISSN1008-4274

权　利　要　求　书

1. 将芳香化合物转化为羟基芳香化合物的方法，该方法包括在钒化合物和氢醌或取代氢醌存在下使所述芳香化合物与分子氧接触。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中分子氧为混合物形式，主要包括氮气和氧气，且约含氧气 15－40 重量%。

3. 根据权利要求 2 的方法，其中钒化合物为带有活化配位体的五价钒的氧配合物。

4. 根据权利要求 3 的方法，其中活化配位体为吡啶甲酸或取代吡啶甲酸。

5. 根据权利要求 3 的方法，其中钒化合物是通过用前体四价或五价钒化合物与活化配位体反应原位制备的。

6. 根据权利要求 5 的方法，其中前体钒化合物为 2,4－戊二酮盐或醇盐。

7. 根据权利要求 3 的方法，其中氢醌为未取代或者烷基或卤素取代的氢醌。

8. 根据权利要求 7 的方法，其中氢醌是未取代的。

9. 根据权利要求 3 的方法，其中也存在溶剂。

10. 根据权利要求 9 的方法，其中溶剂为极性非质子传递溶剂。

11. 根据权利要求 10 的方法，其中溶剂为乙腈。

12. 根据权利要求 3 的方法，其中反应温度约为 30－120°C.

13. 根据权利要求 3 的方法，其中芳香烃为苯。

14. 根据权利要求 3 的方法，其中芳香烃为甲苯。

15. 根据权利要求 3 的方法，其中芳香烃为二甲苯。

16. 根据权利要求 3 的方法，其中芳香烃为三甲苯。

17. 根据权利要求 3 的方法，其中钒化合物的比例约占芳香化合物重量的 10－7,500 ppm。

18. 根据权利要求 17 的方法，其中钒化合物的比例约占芳香化合物重量的 10－50 ppm。

19. 根据权利要求 3 的方法，其中压力约为 2－5 MPa。

20. 根据权利要求 19 的方法，其中氢醌或取代氢醌与钒化合物的重量比约为 40－1,000:1。

说　明　书

芳香化合物的羟基化方法

本发明涉及通过氧化反应羟基化芳香化合物。

芳香化合物，特别是芳香烃转化为其羟基化衍生物是具有商业潜力的有意义的方法，因为许多适宜作为前体的芳香化合物可从石油化学原料中容易且便宜地获得。它们通过羟基化反应转化为羟基芳香化合物例如苯酚是有利的，因为该产品可用于多种目的，包括，就苯酚而言，通过与丙酮反应合成双酚 A 或 2，2－双（4－羟基苯基）丙烷。类似地可将间二甲苯转化为 2，6－二甲酚，它是生产热塑性工程塑料聚（2，6－二甲基－1，4－亚苯基醚）的重要中间体。可将三甲基苯转化为多种羟基化合物，用作像维生素 E 这类化合物的中间体。

这些方法用于工业的一个主要障碍是需合成大量用于羟基化反应的含金属的氧化剂。已知氧化羟基化反应可通过使用各种钒的过氧化化合物来完成。例如参考米莫恩（Mimoun）等的美国化学会志（J. Am. Chem. Soc.），105，3101-3110（1983），它公开了使用像 4－羟吡啶－2－甲酸根合过氧化钒二水合物，一种与吡啶甲酸（即吡啶－2－羧酸）的螯合物的这类化合物作为羟基化试剂。该配合物是通过将五氧化钒与吡啶甲酸及过氧化氢水溶液反应而制备的。

公开于此及其它论文中的羟基化反应显然包括由钒作为氧化剂的过氧部分的转移，因此需要与被氧化的芳香化合物大约等摩尔量的钒配合物。为了在工业上可行，需要简单有效的再生钒化合物的方法，以有效地使钒催化反应。

催化剂再生的一个主要困难是钒化合物分解过氧化物比羟基化芳香化合物更有效。因此，通过简单地向其它反应物包括至少一种钒化合物中加入过氧化物以合成钒过氧化配合物的尝试是不成功的，因为所形成的过氧化物立即被钒化合物分解而不是与其反应以形成过氧化配合物。已提出各种克服该困难的方法，包括相转移体系、使用聚合载体及缓慢或多次加入过氧化物。但是，在生产含钒助催化剂方面无一成功，该助催化剂可在较长时间以适当的速率及适当的有效度有效地生产羟基化产品。

已知过氧化氢可通过氧化氢醌同系物如蒽氢醌来制备。例如参考

海德姆（Heydom）等的《CEH 产品综述－过氧化氢》（CEH Product Review－Hydrogen Peroxide），国际 SRI（SRI International）出版，741.5000H-M 页（1996 年 8 月）。但是，该方法由于蒽醌化合物的费用而昂贵，这种反应对芳香化合物羟基化反应的适用性显然从未公开。

本发明基于发现了这样的方法，通过它可使用氢醌作为试剂以有效产生过氧化物产物并将其有效转化为钒配合物，于是该配合物成为有效的芳香化合物的羟基化试剂。该有效的钒产物可以连续再生，结果得到了作为产物的羟基芳香化合物的较高转化率。

因此，本发明是一种将芳香化合物转化为羟基芳香化合物的方法，它包括在钒化合物及氢醌或取代氢醌存在下将所述芳香化合物与分子氧接触。

可用本发明的方法羟基化的芳香化合物包括芳香烃如苯及这类烃的取代衍生物。优选取代基为烷基，尽管也考虑使用带有其它取代基如卤素的芳香化合物。取代芳香化合物的例子为甲苯、二甲苯和三甲苯。

分子氧可使用纯氧气或含氧气的混合物。用于多种目的的优选混合物为主要包含氮气和氧气者，包括空气及一般包含 28% 氧气和约 72% 氮气的“富集空气”。一般，含约 15－40 重量% 氧气的氮气－氧气混合物是特别适用的。

可以使用任何已知的可通过过氧化反应转变成羟基化试剂的钒化合物作为助催化剂。优选化合物多半为五价钒的配合物。特别优选带有像吡啶甲酸及其取代衍生物如 4－氯吡啶甲酸这样的活化配位体的钒氧螯合物。

通过将活化配位体与前体钒化合物反应以原位生产助催化剂是在本发明的范围内。优选的前体化合物为四价和五价钒的含氧盐，它们带有有机阴离子，特别是醇盐和β－二酮阴离子如衍生自 2，4－戊二酮者。

根据本发明可使用的氢醌化合物包括未取代氢醌（即对－二羟基苯）及其取代衍生物。典型的取代基为烷基和卤素基团，且可存在一个或多个这种取代基。取代氢醌的例子为甲基氢醌、叔丁基氢醌、氯氢醌和四氟氢醌。

在本发明的方法中也优选使用溶剂。优选的溶剂包括极性非质子传递溶剂如乙腈、二甲亚砜和 N－甲基吡咯烷酮，由于乙腈的有效性和较低的费用而经常被优选。反应温度并不苛刻；温度约为 30－120°C 通常是有利的。

所用钒化合物的比例并不苛刻。一般约占芳香化合物重量的 10－7，500 ppm。在约 10－50 ppm 范围内的比例通常可提供如下文所定义的优异的转化率。

如果原位制备钒助催化剂，活化配位体与钒前体的重量比通常约为 0.8-5.0:1，优选约为 1.5-3.0:1。氢醌化合物与钒化合物的重量比一般约为 40-1,000:1。

本发明的方法可通过简单地混合非气态物质并用含氧气的气体加压，一般加压至约 2－5 MPa 来完成。例如借助高压泵将所有氢醌化合物在反应开始时引入或在反应期间逐渐引入都在本发明的范围内。羟基化产物可用常规方法回收，包括像蒸馏、分级结晶和色谱分离这些本领域认可的回收操作。

通过以下实施例解释本发明。所有的百分比为重量百分比。实施例中所用的各种化合物标记如下：

VPD－ 氧二(2，4－戊二酮根)合钒(IV) （vanadium(IV) oxybis(2,4-pentanedionate)

VPR－ 氧三（异丙醇根）合钒(V) （vanadium(V) oxytris(isopropoxide)

PIC－ 吡啶甲酸，

CPIC－ 4－氯吡啶甲酸，

BZ－ 苯，

TL－ 甲苯，

OX－ 邻二甲苯，

MX－ 间二甲苯，

PX－ 对二甲苯，

TMB－ 1，2，4－三甲苯，

HQ－ 氢醌，

CHQ－ 氯氢醌，

FHQ－ 全氟氢醌，

MHQ- 甲基氢醌，

BHQ- 叔丁基氢醌。

实施例 1－5

在不锈钢高压釜中加入 20 ml(17.6 g)苯、40 ml 乙腈和各种比例的 VPD、PIC 及不同的氢醌。高压釜用含 28% 氧气和 72% 氮气的混合物加压至 3.45 MPa 并在进行羟基化时保持在 60°C。当吸氧停止显示反应完成时，将高压釜冷却、开启，并分析混合物。

表 I 给出了结果。“转化率”为反应完成时羟基化产物的摩尔数对钒的克原子数的比值。

表 I

	1	2	3	4	5
VPD, mg	100	100	110	110	110
PIC, mg	450	55	100	110	90
氢醌:					
标记	HQ	CHQ	FHQ	BHQ	MHQ
重量	10.00	13.16	4.90	15.45	12.80
形成的苯酚, mg	1,610	280	840	713	208
转化率	45	7.8	21.5	18.3	4.9

实施例 6－8

在实施例 1－5 的高压釜中加入苯、乙腈、钒化合物和活化配位体并用氧气－氮气混合物加压至 2.45 MPa。用高压泵缓慢加入氢醌（未取代）。试验显示，反应基本是与氢醌的加入同时发生的；反应完成后，分析混合物，表 II 给出了结果。

表 II

	6	7	8
苯，g	17.6	17.6	44.0
乙腈，ml	65	50	61
钒化合物:			
标记	VPD	VIP	VPD
重量，mg	100	70	1.2
活化配位体:			
标记	PIC	CPIC	PIC
重量，mg	200	970	2.3
氢醌，g	0.50	15.45	2.00
形成的苯酚，mg	150	580	170
转化率	4.1	21.5	400

尽管每个实施例中获得的转化率均大于 1，但显然是实施例 8 给出了最高的转化率，其中仅使用了相对于苯的 27 ppm 的钒化合物。

实施例 9－11

重复实施例 6－8 的步骤，用甲苯替代苯并使用未取代氢醌、VPD 和各种吡啶甲酸。表 III 给出了结果。每个实施例中获得的邻、间、对甲酚的重量比均为 48: 20: 32。

表 III

	9	10	11
甲苯，g	34.6	43.3	44.2
乙腈，ml	20	31	31
VPD，mg	100	1.5	1.2
活化配位体：			
标记	PIC	PIC	CPIC
重量，mg	179	2.5	2.2
氢醌，g	10.00	0.74	0.56
形成的甲酚，mg	635	250	88
转化率	31.2	410	180

显然实施例 10 和 11 中的转化率值特别高，其钒化合物的量分别为 35 和 27 ppm。

实施例 12－16

重复实施例 6－8 的步骤，用不同的二甲苯和三甲苯化合物替代苯并使用 VPD、苦味酸（picric acid）、未取代氢醌及 25ml 乙腈作溶剂。表 IV 给出了结果。

表 IV

	12	13	14	15	16
烃:					
标记	PX	PX	MX	OX	TMB
重量, g	43.1	43.1	43.4	44.0	43.8
VPD, mg	100	100	100	100	101
PIC, mg	200	200	200	200	201
氢醌, mg	550	970	1,170	1,040	1,020
产物转化率:					
2,5-二甲苯酚	48	104	...	...	...
2,4-二甲苯酚	...	...	115	...	...
2,6-二甲苯酚	...	...	30	...	...
3,5-二甲苯酚	...	...	9	...	...
2,3-二甲苯酚	...	...	...	24	...
3,4-二甲苯酚	...	...	...	43	...
2,3,5-三甲苯酚	...	...	...	...	30