



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101397246 B

(45) 授权公告日 2011.08.03

(21) 申请号 200710175282.9

(22) 申请日 2007.09.28

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

专利权人 中国石油化工股份有限公司北京
化工研究院

(72) 发明人 谢伦嘉 李志强 田宇 赵思源

亢宇 冯华升

(74) 专利代理机构 北京思创毕升专利事务所

11218

代理人 韦庆文

(51) Int. Cl.

C07C 55/02 (2006.01)

C07C 51/38 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1313869 A, 2001.09.19,

Yoshihiro Matsumura, et al..

stereoselective homocoupling of
phenylacetic acid derivatives utilizing
electrochemically generated base.
《Electrochimica Acta》. 1997, 2233-2239.

审查员 王影

权利要求书 5 页 说明书 13 页 附图 1 页

(54) 发明名称

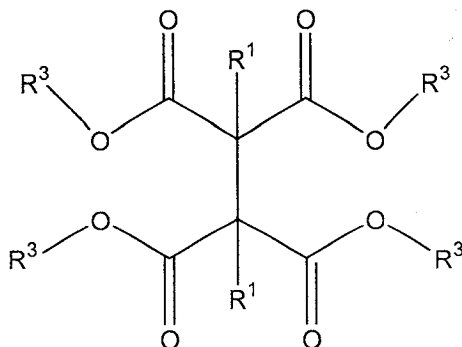
一种 2,3-二烷基琥珀酸及其酯类化合物的
制备方法

(57) 摘要

本发明涉及 2,3-二烷基琥珀酸及其酯类化
合物的制备方法。通过 2-烷基-丙二酸酯类化
合物发生二聚偶联反应制备出 1,2-二烷基-1,1,2,
2-四(烷基氧基羰基)乙烷,再进行水解和脱羧反
应制备出 2,3-二烷基琥珀酸,进一步酯化制备出
2,3-二烷基琥珀酸酯类化合物。本发明的制备方
法有利于商业化生产 2,3-二烷基琥珀酸酯,并作
为内给电子体化合物用于 Ziegler-Natta 聚丙烯
催化剂的制备。本发明可用于石油化工聚丙烯技
术领域。

1. 一种 2,3-二烷基琥珀酸的制备方法;其特征是,包括以下步骤:

以结构通式为(II)式的 1,2-二烷基-1,1,2,2-四(烷氧基羰基)乙烷为原料;

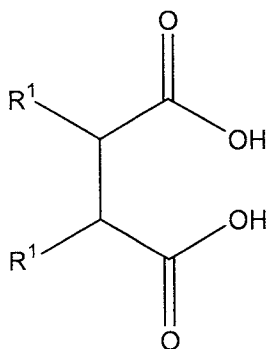


(II)

所述原料的结构通式(II)中的 4 个酯基在酸性条件或碱性条件下,都发生水解反应,上述 4 个酯基中与不同碳原子连接的任意两个酯基,经水解得到羧基后又发生了脱羧反应,生成结构通式为(III)的 2,3-二烷基琥珀酸;

所述的酸性水解条件是:在强酸条件下,在室温至 100°C 温度下,发生所述的水解和脱羧反应;生成结构通式为(III)的 2,3-二烷基琥珀酸;

所述的碱性水解条件是:用乙醇溶剂溶解,在回流条件下,与碱金属的氢氧化物或碱土金属的氢氧化物反应,反应时间 1 小时~20 小时;然后蒸发脱去反应液中的溶剂,向剩余反应液中加入水,再用难溶于水的有机溶剂萃取反应液,分离出水相;将上述水相用质子酸中和,得到含结构通式为(III)的 2,3-二烷基琥珀酸的混合物;经过分离纯化,得到 2,3-二烷基琥珀酸产品;



(III)

在结构通式(II)、(III)中:

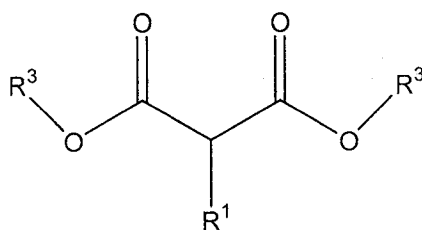
R¹ 基团选自下列中的一种:直链的 C₁~C₂₀ 烷基、支链的 C₁~C₂₀ 烷基、C₃~C₂₀ 环烷基、C₄~C₂₀ 烷基环烷基、C₄~C₂₀ 环烷基烷基、C₆~C₂₀ 芳基、C₇~C₂₀ 烷芳基、C₇~C₂₀ 芳烷基;

R³ 基团选自下列中的一种:直链的 C₁~C₂₀ 烷基、支链的 C₁~C₂₀ 烷基、C₄~C₂₀ 环烷基、C₇~C₂₀ 芳烷基。

2. 根据权利要求 1 所述的 2,3-二烷基琥珀酸的制备方法,其特征是:

所述结构通式为(II)式的化合物通过下述方式制备:

以结构通式为 (I) 式的 2- 烷基 - 丙二酸酯类化合物先与活泼金属或碱发生反应, 并在非质子性溶剂中溶解为反应液, 将氧化剂溶于非质子溶剂后, 加入到所述反应液中, 发生二聚偶联反应, 生成结构通式为 (II) 式的 1, 2- 二烷基 -1, 1, 2, 2- 四 (烷氧基羰基) 乙烷;



(I)

在结构通式 (I) 中:

R^1 基团选自下列中的一种: 直链的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 烷基、支链的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ 环烷基、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{20}$ 烷基环烷基、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{20}$ 环烷基烷基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ 芳基、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{20}$ 烷芳基、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{20}$ 芳烷基;

R^3 基团选自下列中的一种: 直链的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 烷基、支链的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{20}$ 环烷基烷基、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{20}$ 芳烷基;

所述的非质子性溶剂选自下列溶剂中的一种: 四氢呋喃、二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、乙腈;

所述的活泼金属或碱选自下列中的一种: 碱金属、碱土金属、碱金属氢化物、碱土金属氢化物、碱金属的醇盐、碱土金属的醇盐、碱金属碳酸盐、碱土金属碳酸盐;

所述的氧化剂选自下列中的一种: 卤素、过氧化物、过渡金属氧化态化合物。

3. 根据权利要求 2 所述的 2, 3- 二烷基琥珀酸的制备方法, 其特征是:

所述的非质子性溶剂选自下列溶剂中的一种: 四氢呋喃、二甲基甲酰胺、二甲基亚砜;

所述的活泼金属或碱选自下列中的一种: 金属钠、金属钾、乙醇钾、乙醇钠、氢化钠;

所述的氧化剂选自下列中的一种: 过氧化物、过渡金属氧化态化合物。

4. 根据权利要求 2 所述的 2, 3- 二烷基琥珀酸的制备方法, 其特征是:

所述的非质子性溶剂选自下列溶剂中的一种: 四氢呋喃、二甲基甲酰胺、二甲基亚砜;

所述的活泼金属或碱选自下列中的一种: 乙醇钾、氢化钠;

所述的氧化剂是: 碘。

5. 根据权利要求 1 所述的 2, 3- 二烷基琥珀酸的制备方法, 其特征是:

所述的结构通式为 (II) 式的化合物, 在浓盐酸或 50% ~ 90% 硫酸的条件下, 在 $90^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 温度下, 发生所述的水解和脱羧反应, 生成结构通式为 (III) 的 2, 3- 二烷基琥珀酸。

6. 根据权利要求 1 至 5 之一所述的 2, 3- 二烷基琥珀酸的制备方法, 其特征是:

在结构通式 (I)、(II)、(III) 中:

R^1 基团选自下列中的一种: 直链的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 烷基、支链的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 烷基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_9$ 环烷基、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_9$ 烷基环烷基、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_9$ 环烷基烷基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 芳基、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{10}$ 烷芳基、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{10}$ 芳烷基;

R^3 基团选自下列中的一种: 直链的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 烷基、支链的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 烷基、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_9$ 环烷基

烷基、 $C_7 \sim C_{10}$ 芳烷基。

7. 根据权利要求 6 所述的 2,3-二羟基琥珀酸的制备方法,其特征是:

在结构通式 (I)、(II)、(III) 中:

R^1 基团选自下列中的一种:直链的 $C_3 \sim C_8$ 烷基、支链的 $C_3 \sim C_8$ 烷基、 $C_3 \sim C_9$ 环烷基、 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基、 $C_7 \sim C_{10}$ 烷芳基、 $C_7 \sim C_{10}$ 芳烷基;

R^3 基团选自下列中的一种:直链的 $C_1 \sim C_8$ 烷基、支链的 $C_1 \sim C_8$ 烷基、 $C_7 \sim C_{10}$ 芳烷基。

8. 根据权利要求 7 所述的 2,3-二羟基琥珀酸的制备方法,其特征是:

在结构通式 (I)、(II)、(III) 中:

R^1 基团选自下列中的一种:异丙基、异丁基、仲丁基、异戊基、仲戊基、新戊基、异己基、仲己基、5-甲基己基、环丙基、环戊基、环己基、苯基、对甲苯基;

R^3 基团选自下列中的一种:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、苯甲基。

9. 根据权利要求 8 所述的 2,3-二羟基琥珀酸的制备方法,其特征是:

在结构通式 (I)、(II)、(III) 中:

R^1 基团选自下列中的一种:异丙基、异丁基、环戊基、环己基、苯基、对甲苯基;

R^3 基团选自下列中的一种:甲基、乙基、苯甲基。

10. 根据权利要求 9 所述的 2,3-二羟基琥珀酸的制备方法,其特征是:

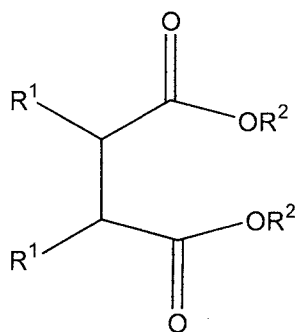
在结构通式 (I)、(II)、(III) 中:

R^1 基团选自下列中的一种:苯基、异丙基;

R^3 基团选自下列中的一种:甲基、乙基。

11. 一种 2,3-二羟基琥珀酸酯类化合物的制备方法;其特征是:

按照权利要求 1 所述的方法制备结构通式为 (III) 的 2,3-二羟基琥珀酸;所述的结构通式为 (III) 的 2,3-二羟基琥珀酸,在质子酸催化条件下,再与 R^2OH 反应,生成结构通式为 (IV) 的 2,3-二羟基琥珀酸酯类化合物;



(IV)

在结构通式 (IV) 中:

R^1 基团选自下列中的一种:直链的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、支链的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、 $C_3 \sim C_{20}$ 环烷基、 $C_4 \sim C_{20}$ 烷基环烷基、 $C_4 \sim C_{20}$ 环烷基烷基、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基、 $C_7 \sim C_{20}$ 烷芳基、 $C_7 \sim C_{20}$ 芳烷基;

R^2 基团选自下列中的一种:直链的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、支链的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、 $C_3 \sim C_{20}$ 环烷基、 $C_4 \sim C_{20}$ 烷基环烷基、 $C_4 \sim C_{20}$ 环烷基烷基、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基、 $C_7 \sim C_{20}$ 烷芳基、 $C_7 \sim C_{20}$ 芳烷基;

R^2OH 中的 R^2 基团与 (IV) 式 R^2 基团相同。

12. 根据权利要求 11 所述的 2,3-二羟基琥珀酸酯类化合物的制备方法,其特征是:按照权利要求 2 所述的方法制备结构通式为(III)的 2,3-二羟基琥珀酸。

13. 根据权利要求 12 所述的 2,3-二羟基琥珀酸酯类化合物的制备方法,其特征是:所述的非质子性溶剂选自下列溶剂中的一种:四氢呋喃、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷;所述的活泼金属或碱选自下列中的一种:金属钠、金属钾、乙醇钾、乙醇钠、氢化钠;所述的氧化剂选自下列中的一种:过氧化物、过渡金属氧化态化合物。

14. 根据权利要求 12 所述的 2,3-二羟基琥珀酸酯类化合物的制备方法,其特征是:所述的非质子性溶剂选自下列溶剂中的一种:四氢呋喃、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷;所述的活泼金属或碱选自下列中的一种:乙醇钾、氢化钠;所述的氧化剂是:碘。

15. 根据权利要求 11 所述的 2,3-二羟基琥珀酸酯类化合物的制备方法,其特征是:所述的结构通式为(II)式的化合物,在浓盐酸或 50%~90%硫酸的条件下,在 90°C~100°C 温度下,发生所述的水解和脱羧反应,生成结构通式为(III)的 2,3-二羟基琥珀酸。

16. 根据权利要求 11 至 15 之一所述的 2,3-二羟基琥珀酸酯类化合物的制备方法,其特征是:

在结构通式(I)、(II)、(III)、(IV)中:

R¹ 基团选自下列中的一种:直链的 C₁~C₈ 烷基、支链的 C₁~C₈ 烷基、C₃~C₉ 环烷基、C₄~C₉ 烷基环烷基、C₄~C₉ 环烷基烷基、C₆~C₁₀ 芳基、C₇~C₁₀ 烷芳基、C₇~C₁₀ 芳烷基;

R² 基团选自下列中的一种:直链的 C₁~C₈ 烷基、支链的 C₁~C₈ 烷基、C₃~C₉ 环烷基、C₄~C₉ 烷基环烷基、C₄~C₉ 环烷基烷基、C₆~C₁₀ 芳基、C₇~C₁₀ 烷芳基、C₇~C₁₀ 芳烷基;

R³ 基团选自下列中的一种:直链的 C₁~C₈ 烷基、支链的 C₁~C₈ 烷基、C₄~C₉ 环烷基、C₇~C₁₀ 芳烷基。

17. 根据权利要求 16 所述的 2,3-二羟基琥珀酸酯类化合物的制备方法,其特征是:

在结构通式(I)、(II)、(III)、(IV)中:

R¹ 基团选自下列中的一种:直链的 C₃~C₈ 烷基、支链的 C₃~C₈ 烷基、C₃~C₉ 环烷基、C₆~C₁₀ 芳基、C₇~C₁₀ 烷芳基、C₇~C₁₀ 芳烷基;

R² 基团选自下列中的一种:直链的 C₁~C₈ 烷基、支链的 C₁~C₈ 烷基、C₇~C₁₀ 芳烷基;

R³ 基团选自下列中的一种:直链的 C₁~C₈ 烷基、支链的 C₁~C₈ 烷基、C₇~C₁₀ 芳烷基。

18. 根据权利要求 17 所述的 2,3-二羟基琥珀酸酯类化合物的制备方法,其特征是:

在结构通式(I)、(II)、(III)、(IV)中:

R¹ 基团选自下列中的一种:异丙基、异丁基、仲丁基、异戊基、仲戊基、新戊基、异己基、仲己基、5-甲基己基、环丙基、环戊基、环己基、苯基、对甲苯基;

R² 基团选自下列中的一种:苯甲基、对甲苯甲基、苯乙基、甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丁基、正戊基、异戊基、正己基、异己基、5-甲基己基;

R³ 基团选自下列中的一种:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、苯甲基。

19. 根据权利要求 18 所述的 2,3-二羟基琥珀酸酯类化合物的制备方法,其特征是:

在结构通式(I)、(II)、(III)、(IV)中:

R¹ 基团选自下列中的一种:异丙基、异丁基、环戊基、环己基、苯基、对甲苯基;

R^2 基团选自下列中的一种：苯甲基、甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丁基；

R^3 基团选自下列中的一种：甲基、乙基、苯甲基。

20. 根据权利要求 17 至 19 之一所述的 2,3-二羟基琥珀酸酯类化合物的制备方法,其特征是:

所述的结构通式为 (III) 的 2,3-二羟基琥珀酸,在浓硫酸催化条件下,再与 R^2OH 反应,生成结构通式为 (IV) 的 2,3-二羟基琥珀酸酯类化合物。

一种 2,3-二羟基琥珀酸及其酯类化合物的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机化合物的制备方法,具体涉及 2,3-二羟基琥珀酸及其酯类化合物的制备方法。

背景技术

[0002] 寻找理想的给电子体化合物一直是新型聚丙烯催化剂研究的热点。现有文献 CN1313869A 公开了琥珀酸酯类化合物作为催化剂组分之一,用于烯烃聚合的固体催化剂的制备。其中,结构式 (IV) 的琥珀酸酯是一种特别优选的内给电子体化合物。该系列琥珀酸酯为 Ziegler-Natta 催化剂的内给电子体,改进了催化剂对烯烃聚合物的相对分子质量分布、等规度和低聚物含量的控制能力。采用这种催化剂,既能提高产品的抗冲击强度,同时又能保持弯曲模量;或者在提高弯曲模量(弯曲模量高于 2100MPa)的同时又保持冲击强度;甚至可以做到二者同时提高。据报道(当代石油化工,2003,11(10),4-11),用这种以琥珀酸酯作给电子体的新型丙烯聚合催化剂生产的抗冲共聚物具有平衡的刚性和冲击性能,比老牌号高 20%~30%。

[0003] CN1313869A 文献还公开了结构式 (IV) 的琥珀酸酯的制备方法,以 2-羟基乙酸酯为原料,按引用的现有文献方法氧化偶合制备,其中实施例 18 说明了戊酸乙酯在二异丙基氨基锂和 $TiCl_4$ 作用下氧化偶合得到 2,3-二丙基琥珀酸二乙酯。但是现有技术合成方法较为困难。大多需要使用通过危险物品正丁基锂制备的二异丙基氨基锂(LDA),而且温度要求是 $-70^{\circ}C$ 。所以不宜实现工业化。CN1313869A 文献虽然公开了 2,3-二环己基琥珀酸二乙酯实施例和它可以通过 2,3-二苯基琥珀酸的酯化反应和还原反应来制备,但是没有公开 2,3-二苯基琥珀酸的具体制备方法。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是:

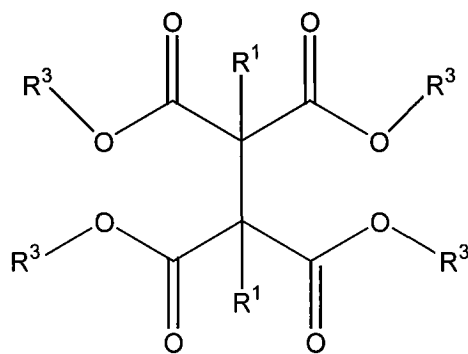
[0005] 本发明的目的是提供一种便于工业化生产结构通式为 (III) 的 2,3-二羟基琥珀酸、及其结构通式为 (IV) 的酯类化合物的制备方法,这有利于商业化生产 2,3-二羟基琥珀酸酯,并作为内给电子体化合物用于 Ziegler-Natta 聚丙烯催化剂的制备。

[0006] 本发明的技术方案是:

[0007] 一种 2,3-二羟基琥珀酸的制备方法;包括以下步骤:

[0008] 以结构通式为 (II) 式的 1,2-二羟基-1,1,2,2-四(羟基羰基)乙烷为原料;

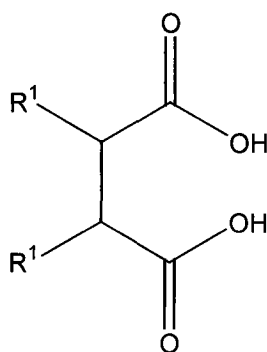
[0009]



(II)

[0010] 所述原料的结构通式 (II) 中的 4 个酯基在酸性条件或碱性条件下, 都发生水解反应, 上述 4 个酯基中与不同碳原子连接的任意两个酯基, 经水解得到羧基后又发生了脱羧反应, 生成结构通式为 (III) 的 2,3-二烷基琥珀酸;

[0011]



(III)

[0012] 在结构通式 (II)、(III) 中:

[0013] R^1 基团选自下列中的一种: 直链的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、支链的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、 $C_3 \sim C_{20}$ 环烷基、 $C_4 \sim C_{20}$ 烷基环烷基、 $C_4 \sim C_{20}$ 环烷基烷基、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基、 $C_7 \sim C_{20}$ 烷芳基、 $C_7 \sim C_{20}$ 芳烷基;

[0014] R^3 基团选自下列中的一种: 直链的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、支链的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、 $C_4 \sim C_{20}$ 环烷基烷基、 $C_7 \sim C_{20}$ 芳烷基。

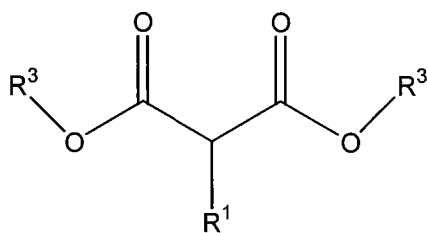
[0015] 在上述基本技术方案基础上, 进一步增加包括原料 (II) 制备步骤的

[0016] 技术方案:

[0017] 所述结构通式为 (II) 式的化合物通过下述方式制备:

[0018] 以结构通式为 (I) 式的 2-烷基-丙二酸酯类化合物先与活泼金属或碱发生反应, 并在非质子性溶剂中溶解为反应液, 将氧化剂溶于非质子溶剂后, 加入到所述反应液中, 发生二聚偶联反应, 生成结构通式为 (II) 式的 1,2-二烷基-1,1,2,2-四(烷氧基羰基)乙烷;

[0019]



[0020] (I)

[0021] 在结构通式 (I) 中：

[0022] R¹ 基团选自下列中的一种：直链的 C₁ ~ C₂₀ 烷基、支链的 C₁ ~ C₂₀ 烷基、C₃ ~ C₂₀ 环烷基、C₄ ~ C₂₀ 烷基环烷基、C₄ ~ C₂₀ 环烷基烷基、C₆ ~ C₂₀ 芳基、C₇ ~ C₂₀ 烷芳基、C₇ ~ C₂₀ 芳烷基；

[0023] R³ 基团选自下列中的一种：直链的 C₁ ~ C₂₀ 烷基、支链的 C₁ ~ C₂₀ 烷基、C₄ ~ C₂₀ 环烷基烷基、C₇ ~ C₂₀ 芳烷基。

[0024] 即先从结构通式 (I) 的化合物制备出结构通式 (II) 的化合物，再制备出结构通式 (III) 的化合物。

[0025] 对于从 (I) 式化合物制备 (II) 式化合物的步骤，可以有两种方式，第一种上述是用非质子性溶剂溶解 (I) 式化合物与活泼金属或碱反应的产物，并在氧化剂作用下发生二聚偶联反应，生成结构通式为 (II) 式的 1,2-二羟基-1,1,2,2-四(烃氧基羰基)乙烷；第二种是用电化学氧化。

[0026] 其中第一种方案的限定是：

[0027] 所述的非质子性溶剂选自下列溶剂中的一种：四氢呋喃、二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、乙腈；

[0028] 所述的活泼金属或碱选自下列中的一种：碱金属、碱土金属、碱金属氢化物、碱土金属氢化物、碱金属的醇盐、碱土金属的醇盐、碱金属碳酸盐、碱土金属碳酸盐；

[0029] 所述的氧化剂选自下列中的一种：卤素、过氧化物、过渡金属氧化态化合物。

[0030] 进一步优选方案是：

[0031] 所述的非质子性溶剂选自下列溶剂中的一种：四氢呋喃、二甲基甲酰胺、二甲基亚砜；

[0032] 所述的活泼金属或碱选自下列中的一种：金属钠、金属钾、乙醇钾、乙醇钠、氢化钠；

[0033] 所述的氧化剂选自下列中的一种：过氧化物、过渡金属氧化态化合物。

[0034] 另一种优选方案是：

[0035] 所述的非质子性溶剂选自下列溶剂中的一种：四氢呋喃、二甲基甲酰胺、二甲基亚砜；

[0036] 所述的活泼金属或碱选自下列中的一种：乙醇钾、氢化钠；

[0037] 所述的氧化剂是：碘。

[0038] 对于从 (I) 式化合物制备 (II) 式化合物的步骤，还可以采用现有技术电化学氧化的方案：

[0039] 所述结构通式为 (II) 式的化合物通过下述方式制备：

[0040] 以结构通式为 (I) 式的 2-烃基-丙二酸酯类化合物，通过电化学氧化的方法（参

烷基烷基、 $C_7 \sim C_{10}$ 芳烷基。

[0057] 进一步优选,在结构通式 (I)、(II)、(III) 中:

[0058] R^1 基团选自下列中的一种:直链的 $C_3 \sim C_8$ 烷基、支链的 $C_3 \sim C_8$ 烷基、 $C_3 \sim C_9$ 环烷基、 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基、 $C_7 \sim C_{10}$ 烷芳基、 $C_7 \sim C_{10}$ 芳烷基;

[0059] R^3 基团选自下列中的一种:直链的 $C_1 \sim C_8$ 烷基、支链的 $C_1 \sim C_8$ 烷基、 $C_7 \sim C_{10}$ 芳烷基。

[0060] 再进一步优选,在结构通式 (I)、(II)、(III) 中:

[0061] R^1 基团选自下列中的一种:异丙基、异丁基、仲丁基、异戊基、仲戊基、新戊基、异己基、仲己基、5-甲基己基、环丙基、环戊基、环己基、苯基、对甲苯基;

[0062] R^3 基团选自下列中的一种:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、苯甲基。

[0063] 再进一步优选,在结构通式 (I)、(II)、(III) 中:

[0064] R^1 基团选自下列中的一种:异丙基、异丁基、环戊基、环己基、苯基、对甲苯基;

[0065] R^3 基团选自下列中的一种:甲基、乙基、苯甲基。

[0066] 特别优选,在结构通式 (I)、(II)、(III) 中:

[0067] R^1 基团选自下列中的一种:苯基、异丙基;

[0068] R^3 基团选自下列中的一种:甲基、乙基;

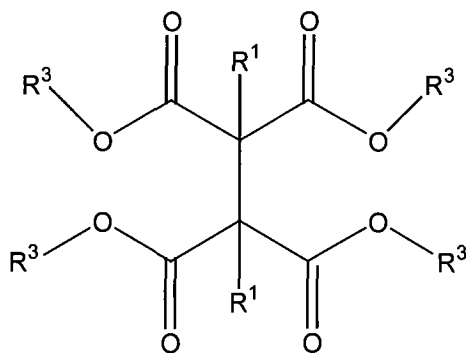
[0069] 即制备出:2,3-二苯基琥珀酸、2,3-二异丙基琥珀酸。

[0070] 对于 2,3-二羟基琥珀酸酯类化合物的制备方法,是在上述 2,3-二羟基琥珀酸的制备方法基础上,增加了酯化步骤,从结构通式 (III) 的化合物制备出结构通式 (IV) 的化合物。

[0071] 基本技术方案是:

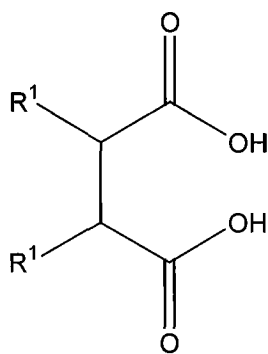
[0072] 以结构通式为 (II) 式的 1,2-二羟基-1,1,2,2-四(烃氧基羰基)乙烷为原料;

[0073]



[0074] 所述原料的结构通式 (II) 中的 4 个酯基在酸性条件或碱性条件下,都发生水解反应,上述 4 个酯基中与不同碳原子连接的任意两个酯基,经水解得到羧基后又发生了脱羧反应,生成结构通式为 (III) 的 2,3-二羟基琥珀酸;

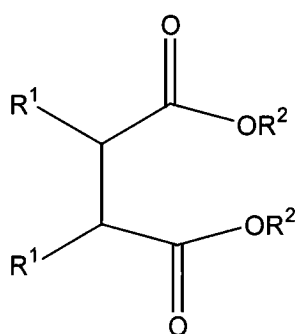
[0075]



(III)

[0076] 所述的结构通式为 (III) 的 2,3-二烷基琥珀酸,在质子酸催化条件下,再与 R^2OH 反应,生成结构通式为 (IV) 的 2,3-二烷基琥珀酸酯类化合物;

[0077]



(IV)

[0078] 在结构通式 (II)、(III)、(IV) 中:

[0079] R^1 基团选自下列中的一种:直链的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、支链的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、 $C_3 \sim C_{20}$ 环烷基、 $C_4 \sim C_{20}$ 烷基环烷基、 $C_4 \sim C_{20}$ 环烷基烷基、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基、 $C_7 \sim C_{20}$ 烷芳基、 $C_7 \sim C_{20}$ 芳烷基;

[0080] R^2 基团选自下列中的一种:直链的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、支链的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、 $C_3 \sim C_{20}$ 环烷基、 $C_4 \sim C_{20}$ 烷基环烷基、 $C_4 \sim C_{20}$ 环烷基烷基、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基、 $C_7 \sim C_{20}$ 烷芳基、 $C_7 \sim C_{20}$ 芳烷基;

[0081] R^3 基团选自下列中的一种:直链的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、支链的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、 $C_4 \sim C_{20}$ 环烷基烷基、 $C_7 \sim C_{20}$ 芳烷基;

[0082] R^2OH 中的 R^2 基团与 (IV) 式 R^2 基团相同。

[0083] 在上述 2,3-二烷基琥珀酸酯类化合物的制备方法基本技术方案基础上,进一步增加包括原料 (II) 制备步骤的技术方案:

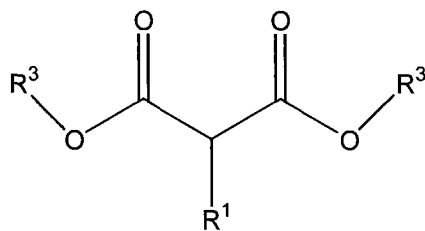
[0084] 所述结构通式为 (II) 式的化合物通过下述方式制备:

[0085] 以结构通式为 (I) 式的 2-烷基-丙二酸酯类化合物先与活泼金属或碱发生反应,并在非质子性溶剂中溶解为反应液,将氧化剂溶于非质子溶剂后,加入到所述反应液中,发生二聚偶联反应,生成结构通式为 (II) 式的 1,2-二烷基-1,1,2,2-四(烷氧基羰基)乙烷;

[0086]

[0106] 以结构通式为 (I) 式的 2- 烷基 - 丙二酸酯类化合物, 通过电化学氧化的方法 (参见 Chem. Ber. , 127 (7) , 1257-1262, 1994.) , 生成结构通式为 (II) 式的 1, 2- 二烷基 - 1, 1, 2, 2- 四 (烷氧基羰基) 乙烷 ;

[0107]



(I)

[0108] 在结构通式 (I) 中 :

[0109] R^1 基团选自下列中的一种 : 直链的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、支链的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、 $C_3 \sim C_{20}$ 环烷基、 $C_4 \sim C_{20}$ 烷基环烷基、 $C_4 \sim C_{20}$ 环烷基烷基、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳基、 $C_7 \sim C_{20}$ 烷芳基、 $C_7 \sim C_{20}$ 芳烷基 ;

[0110] R^3 基团选自下列中的一种 : 直链的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、支链的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、 $C_4 \sim C_{20}$ 环烷基烷基、 $C_7 \sim C_{20}$ 芳烷基。

[0111] 对于从 (II) 式化合物制备 (III) 式化合物的步骤, 可以采用两种方式, 一种是酸性水解条件下发生所述的水解和脱羧反应, 另一种是碱性水解条件下发生所述的水解和脱羧反应。

[0112] 其中酸性水解和脱羧反应方案的限定是 :

[0113] 所述的结构通式为 (II) 式的原料, 在强酸条件下, 在室温至 100°C 温度下, 发生所述的水解和脱羧反应, 生成结构通式为 (III) 的 2, 3- 二烷基琥珀酸。

[0114] 进一步优选 :

[0115] 所述的结构通式为 (II) 式的原料, 在浓盐酸或 $50\% \sim 90\%$ 硫酸的条件下, 在 $90^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 温度下, 发生所述的水解和脱羧反应, 生成结构通式为 (III) 的 2, 3- 二烷基琥珀酸。

[0116] 对于从 (II) 式化合物制备 (III) 式化合物的步骤, 碱性水解方案的限定是 :

[0117] 将所述结构通式为 (II) 式的原料, 用低碳醇类溶剂溶解, 在回流条件下, 与碱金属的氢氧化物或碱土金属的氢氧化物反应, 反应时间 1 小时 \sim 20 小时 ;

[0118] 然后蒸发脱去反应液中的溶剂, 向剩余反应液中加入水, 再用难溶于水的有机溶剂萃取反应液, 分离出水相 ; 将上述水相用质子酸中和, 得到含结构通式为 (III) 的 2, 3- 二烷基琥珀酸的混合物 ; 经过分离纯化, 得到 2, 3- 二烷基琥珀酸产品。

[0119] 对于上述 2, 3- 二烷基琥珀酸酯类化合物的制备方法的基本和优选技术方案, 特别是用于下列优选的基团 :

[0120] 在结构通式 (I)、(II)、(III)、(IV) 中 :

[0121] R^1 基团选自下列中的一种 : 直链的 $C_1 \sim C_8$ 烷基、支链的 $C_1 \sim C_8$ 烷基、 $C_3 \sim C_9$ 环烷基、 $C_4 \sim C_9$ 烷基环烷基、 $C_4 \sim C_9$ 环烷基烷基、 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基、 $C_7 \sim C_{10}$ 烷芳基、 $C_7 \sim C_{10}$ 芳烷基 ;

[0122] R^2 基团选自下列中的一种：直链的 $C_1 \sim C_8$ 烷基、支链的 $C_1 \sim C_8$ 烷基、 $C_3 \sim C_9$ 环烷基、 $C_4 \sim C_9$ 烷基环烷基、 $C_4 \sim C_9$ 环烷基烷基、 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基、 $C_7 \sim C_{10}$ 烷芳基、 $C_7 \sim C_{10}$ 芳烷基；

[0123] R^3 基团选自下列中的一种：直链的 $C_1 \sim C_8$ 烷基、支链的 $C_1 \sim C_8$ 烷基、 $C_4 \sim C_9$ 环烷基烷基、 $C_7 \sim C_{10}$ 芳烷基。

[0124] 进一步优选，在结构通式 (I)、(II)、(III)、(IV) 中：

[0125] R^1 基团选自下列中的一种：直链的 $C_3 \sim C_8$ 烷基、支链的 $C_3 \sim C_8$ 烷基、 $C_3 \sim C_9$ 环烷基、 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基、 $C_7 \sim C_{10}$ 烷芳基、 $C_7 \sim C_{10}$ 芳烷基；

[0126] R^2 基团选自下列中的一种：直链的 $C_1 \sim C_8$ 烷基、支链的 $C_1 \sim C_8$ 烷基、 $C_7 \sim C_{10}$ 芳烷基；

[0127] R^3 基团选自下列中的一种：直链的 $C_1 \sim C_8$ 烷基、支链的 $C_1 \sim C_8$ 烷基、 $C_7 \sim C_{10}$ 芳烷基。

[0128] 再进一步优选，在结构通式 (I)、(II)、(III)、(IV) 中：

[0129] R^1 基团选自下列中的一种：异丙基、异丁基、仲丁基、异戊基、仲戊基、新戊基、异己基、仲己基、5-甲基己基、环丙基、环戊基、环己基、苯基、对甲苯基；

[0130] R^2 基团选自下列中的一种：苯甲基、对甲苯甲基、苯乙基、甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丁基、正戊基、异戊基、正己基、异己基、5-甲基己基；

[0131] R^3 基团选自下列中的一种：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、苯甲基。

[0132] 再进一步优选，在结构通式 (I)、(II)、(III)、(IV) 中：

[0133] R^1 基团选自下列中的一种：异丙基、异丁基、环戊基、环己基、苯基、对甲苯基；

[0134] R^2 基团选自下列中的一种：苯甲基、甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丁基；

[0135] R^3 基团选自下列中的一种：甲基、乙基、苯甲基。

[0136] 特别优选，在结构通式 (I)、(II)、(III)、(IV) 中：

[0137] R^1 基团选自下列中的一种：苯基、异丙基；

[0138] R^2 基团选自下列中的一种：乙基、正丙基、正丁基、异丁基；

[0139] R^3 基团选自下列中的一种：甲基、乙基。

[0140] 即制备出：2,3-二苯基琥珀酸二甲酯、2,3-二苯基琥珀酸二乙酯、2,3-二苯基琥珀酸二正丙酯、2,3-二苯基琥珀酸二正丁酯、2,3-二苯基琥珀酸二异丁酯、2,3-二苯基琥珀酸二异戊酯、2,3-二苯基琥珀酸二异己酯、2,3-二苯基琥珀酸二(2-甲基己基)酯、2,3-二异丙基琥珀酸二甲酯、2,3-二异丙基琥珀酸二乙酯、2,3-二异丙基琥珀酸二正丙酯、2,3-二异丙基琥珀酸二正丁酯、2,3-二异丙基琥珀酸二异丁酯、2,3-二异丙基琥珀酸二异戊酯、2,3-二异丙基琥珀酸二异己酯、2,3-二异丙基琥珀酸二(2-甲基己基)酯、2,3-二环己基琥珀酸二甲酯、2,3-二环己基琥珀酸二乙酯、2,3-二环己基琥珀酸二正丙酯、2,3-二环己基琥珀酸二正丁酯、2,3-二环己基琥珀酸二异丁酯、2,3-二环己基琥珀酸二异戊酯、2,3-二环己基琥珀酸二异己酯、2,3-二环己基琥珀酸二(2-甲基己基)酯。

[0141] 对于上述 2,3-二烷基琥珀酸酯类化合物的制备方法，酯化步骤优选：

[0142] 所述的结构通式为 (III) 的 2,3-二烷基琥珀酸，在浓硫酸催化条件下，再与 R^2OH 反应，生成结构通式为 (IV) 的 2,3-二烷基琥珀酸酯类化合物。

[0143] 本发明的有益效果是：

[0144] 本发明的制备方法开辟了一条新的 2,3-二羟基琥珀酸酯类化合物的合成方法, 使得其作为聚丙烯催化剂的内给电子体容易实现工业化, 使该新型聚丙烯催化剂可大规模用于生产高性能聚合物商品, 因而能提高聚丙烯的生产技术水平。

附图说明

[0145] 图 1 是 2,3-二羟基琥珀酸酯类化合物合成路线示意图。

具体实施方式

[0146] 下面结合实施例进一步描述本发明。本发明的范围不受这些实施例的限制, 本发明的范围在权利要求书中提出。

[0147] 实施例 1 ~ 5, 制备 1,2-二羟基-1,1,2,2-四(羟基羰基)乙烷。

[0148] 实施例 1: 制备 1,2-二苯基-1,1,2,2-四(乙氧基羰基)乙烷

[0149] 在 250ml 单口烧瓶中加入 3.0g 氢化钠。然后加入 25ml 的石油醚, 振荡, 使保护氢化钠的矿物油溶于石油醚中。再静置, 使氢化钠沉下来。倾倒入石油醚, 单口瓶再加入 25ml 石油醚。如此洗涤三次。然后用旋转蒸发器把残留的石油醚除去。取下单口瓶, 用差重法称得氢化钠 1.7g 迅速加入 50ml 干燥过的四氢呋喃。

[0150] 称取苯基丙二酸二乙酯 11.8g, 慢慢滴加到盛有氢化钠的单口瓶中。随着滴加的进行, 反应液中有气泡冒出。滴加完毕后, 继续反应 1 小时, 得反应液。

[0151] 称取 6.3g 单质碘溶于 30ml 四氢呋喃中, 颜色呈暗紫红色。然后慢慢滴加到上述反应液中。碘的四氢呋喃溶液滴加到反应液后, 紫红色立即消失。随着碘的不断加入, 颜色开始慢慢加深。等碘溶液滴加完毕后, 颜色变为紫红色。然后加热至回流, 在回流状态下反应 10 小时。

[0152] 反应完毕后, 加入 100ml 水, 再加入亚硫酸氢钠, 振荡, 直至颜色变为浅黄色为止。然后用每次用量 80ml 乙醚萃取三次。合并有机层, 加入无水硫酸镁干燥一夜。

[0153] 过滤除去硫酸镁, 旋转蒸发除去乙醚, 得到棕黄色液体粗产品。再用填有硅胶的层析柱分离。先用石油醚做洗脱溶剂, 接着用摩尔比为 5 : 1 的石油醚和乙酸乙酯混合溶液做洗脱溶剂。最后分离得到液态目标化合物 1,2-二苯基-1,1,2,2-四(乙氧基羰基)乙烷, 收率 58.9%。质谱分析 MS(EI, m/s) : 470 (M^+)。

[0154] IR(cm^{-1}) : 2983, 2939, 2905, 1736, 1497, 1448, 1389, 1367, 1243, 1096, 1031, 861, 739, 698。

[0155] $^1H-NMR(CDCl_3/TMS, 300MHz)$ (δ , ppm) : 1.22 ~ 1.31 (12H, $40CH_2CH_3$), 4.27 ~ 4.33 (8H, $40CH_2CH_3$), 7.11 ~ 7.61 (10H, $10ArH$)。

[0156] 实施例 2: 制备 1,2-二苯基-1,1,2,2-四(乙氧基羰基)乙烷

[0157] 用差重法称金属钾 0.39g, 分三次加入到 10ml 无水乙醇中, 制得乙醇钾的乙醇溶液。

[0158] 在 100ml 单口烧瓶中加入 2.36g 苯基丙二酸二乙酯, 再加入 15ml 无水乙醇。然后在搅拌的情况下用恒压滴液漏斗将乙醇钾的乙醇溶液滴加到苯基丙二酸二乙酯中, 反应 1 小时。然后在减压下除去乙醇, 得到白色固体。向其中加入 15ml 二甲基亚砜 (DMSO), 白色固体完全溶解, 得反应液。

[0159] 称取 1.27g 单质碘,溶解到 10ml 的二甲基亚砷 (DMSO) 中,制成碘的溶液。然后在室温 (约 20℃) 下,由恒压滴液漏斗向上述反应液中慢慢滴加碘的 DMSO 溶液,并不断搅拌。滴加完毕后继续反应 10 小时。然后向反应液中加入 200ml 水,再用 50ml 的乙醚萃取三次。合并乙醚层,用无水硫酸镁干燥一夜。

[0160] 过滤除去干燥用的硫酸镁,减压下脱去乙醚得到棕黄色液体。再用填有硅胶的层析柱分离提纯。用摩尔比为 5 : 1 的石油醚和乙酸乙酯做洗脱溶剂。得到目标化合物 1,2-二苯基 -1,1,2,2-四(乙氧基羰基)乙烷。

[0161] 实施例 3:制备 1,2-二苯基 -1,1,2,2-四(乙氧基羰基)乙烷

[0162] 改变反应溶剂,用 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 代替二甲基亚砷,其他操作同实施例 2,得到目标化合物 1,2-二苯基 -1,1,2,2-四(乙氧基羰基)乙烷。质谱分析:用电喷雾 (ESI) 质谱分析方法,测得其分子量为 470。

[0163] 实施例 4:制备 2,5-二甲基 -3,3,4,4-四(乙氧基羰基)己烷

[0164] 称取异丙基丙二酸二乙酯 1.0g,加入到 100ml 单口烧瓶中。称量金属钾 0.20g,分两次加入到 20ml 无水乙醇中,反应制得乙醇钾的乙醇溶液。将乙醇钾溶液加入到盛有原料异丙基丙二酸二乙酯的单口瓶中,同时开动搅拌。反应 1 小时后,停止搅拌,取出转子。在旋转蒸发器上除去乙醇,得到白色固体物质。

[0165] 取 20ml 经无水处理过的四氢呋喃,加到上面的白色固体中。固体完全溶解,得到无色透明的溶液。加热到 65℃ 使四氢呋喃回流。

[0166] 称取 0.60g 单质碘用 20ml 四氢呋喃溶解,通过恒压滴液漏斗向反应瓶中慢速滴加。碘溶液一经加入,红色快速褪去。随着碘溶液的不断加入,反应液逐渐变浑,有固体生成,反应液颜色逐渐变黄。当碘溶液完全加入后,再在 65℃ 下继续反应 10 小时。

[0167] 停止反应后,静置一段时间,生成的固体物质沉淀下来。反应液为深黄色。加入 50ml 水,开动搅拌,固体消失。用每次用量 30ml 的乙酸乙酯萃取三次。合并有机层,加入无水硫酸镁干燥一夜。

[0168] 过滤,除去硫酸镁。脱去溶剂乙酸乙酯,层析柱分离提纯,得到产品 2,5-二甲基 -3,3,4,4-四(乙氧基羰基)己烷。质谱分析:用电喷雾 (ESI) 质谱分析方法,测得其分子量为 402。

[0169] 实施例 5:制备 1,2-二异丙基 -1,1,2,2-四(甲氧基羰基)乙烷

[0170] 称金属钾 0.27g,分三次加入到 20ml 无水甲醇中,制得甲醇钾的甲醇溶液。在 100ml 单口烧瓶中加入 1.0g 异丙基丙二酸二甲酯,再加入 15ml 无水甲醇。然后在搅拌的情况下,用恒压滴液漏斗将甲醇钾的甲醇溶液滴加到异丙基丙二酸二甲酯中,反应 1h。减压下除去甲醇,得到白色固体,即异丙基丙二酸二甲酯与甲醇钾反应的产物,简称钾盐 1。将 20ml 的四氢呋喃加入上述钾盐 1 中,搅拌后钾盐 1 部分溶解。

[0171] 称取 1.46g 单质碘,溶解到 10ml 的四氢呋喃中,制成碘的四氢呋喃溶液。然后在室温下,由恒压滴液漏斗向装有上述钾盐 1 的反应瓶中,慢慢滴加碘的四氢呋喃溶液,并不断搅拌。滴加完毕后继续反应 1h,之后过滤掉固体,得到含碘反应液。

[0172] 再称量金属钾 0.27g,分三次加入到 20ml 无水甲醇中,制得甲醇钾的甲醇溶液。在 100ml 单口烧瓶中加入 1.0g 异丙基丙二酸二甲酯,再加入 15ml 无水甲醇。然后在搅拌的情况下,用恒压滴液漏斗将甲醇钾的甲醇溶液滴加到异丙基丙二酸二甲酯中,反应 1h。减压

下除去甲醇,得到白色固体,即异丙基丙二酸二甲酯与甲醇钾反应的产物,简称钾盐 2。将 20ml 的四氢呋喃加入上述钾盐 2 中,搅拌后钾盐 2 部分溶解,然后向其中滴加上述含碘反应液,并不断搅拌,滴加完毕后在 65 度油浴下回流反应 12 小时,用电喷雾 (ESI) 质谱分析方法,测得产物液中含有分子量为 346 的化合物,即与 1,2-二异丙基-1,1,2,2-四(甲氧基羰基)乙烷分子量相吻合。

[0173] 本实施例中,钾盐 1 的四氢呋喃溶液与钾盐 2 的四氢呋喃溶液制法完全一样,实际上相当于分别制备两份钾盐的四氢呋喃溶液,先将碘的四氢呋喃溶液滴入其中一份得到含碘反应液,再将含碘反应液滴入另一份。

[0174] 实施例 6~8,制备 1,2-二羟基琥珀酸。

[0175] 实施例 6:制备 2,3-二苯基琥珀酸

[0176] 在 100ml 单口烧瓶中,加入 1,2-二苯基-1,1,2,2-四(乙氧基羰基)乙烷 0.41g。在加入 15ml 无水乙醇,样品完全溶解。再称取 0.25g 氢氧化钾固体,加到单口瓶中,搅拌。加热升温至回流状态下反应 20 小时。

[0177] 反应结束后,降温至室温。再在 30℃ 下旋转蒸发脱去溶剂乙醇。然后加入 50ml 水。用每次用量 15ml 的乙醚萃取。萃取三次后,水相中用 10% 的盐酸溶液酸化,直至 pH 值为 2 为止。然后再每次用量 15ml 的乙醚萃取四次。合并有机层,加入无水硫酸镁干燥一夜。

[0178] 除去硫酸镁,脱去溶剂乙醚,得到固体粗品。粗品用柱层析的方法进行提纯,洗脱溶剂用乙酸乙酯。最后得到产品 2,3-二苯基琥珀酸。收率 85.6%。质谱分析 MS(EI, m/s):270(M⁺)。

[0179] IR(cm⁻¹):2983,1708,1603,1514,1496,1453,1411,1242,1024,936,857,806,700,525。

[0180] ¹H-NMR(CDCl₃/TMS,300MHz)(δ , ppm):12.3(2H,2COOH),7.37~7.46(10H,10ArH),

[0181] 实施例 7:制备 2,3-二苯基琥珀酸

[0182] 在 100ml 单口烧瓶中,加入 1,2-二苯基-1,1,2,2-四(乙氧基羰基)乙烷 0.50g。再量取 15ml 的浓盐酸加到单口瓶中,开动搅拌。加热升温至回流,并在回流状态下反应 20 小时。

[0183] 反应结束后,降温至室温。然后加入 50ml 水。用每次用量 15ml 的乙醚萃取。萃取三次,合并有机层,并用 50ml 饱和的碳酸氢钠水溶液充分洗涤。分出水相,用 10% 的盐酸溶液酸化,直至 pH 值为 2 时为止。然后再用每次用量 15ml 的乙醚萃取四次。合并有机层,加入无水硫酸镁干燥一夜。

[0184] 过滤除去硫酸镁,脱去溶剂乙醚。得到固体粗产品。粗产品通过柱层析的方法进行提纯。洗脱溶剂用乙酸乙酯。最后得到产品 2,3-二苯基琥珀酸。

[0185] 实施例 8:制备 2,3-二异丙基琥珀酸

[0186] 实施例 4 得到的 2,5-二甲基-3,3,4,4-四(乙氧基羰基)己烷,采用其 6 倍质量的 78% 硫酸,在 100℃ 的油浴水解 30 分钟以上,反应完毕后,冷却,将反应液倾入 5 倍体积的水中,用乙醚萃取,浓缩。于浓缩液加入 10 倍质量的 10% 氢氧化钾水溶液,回流加热。冷却,浓盐酸中和至 pH 值为 2 时为止,析出沉淀,分离得到 2,3-二异丙基琥珀酸。质谱分析 MS(EI, m/s):185(M-17)⁺。

[0187] IR(cm^{-1}): 2969, 2695, 1700, 1602.8, 1467, 1426, 1392, 1377, 1289, 1257, 1193, 1113, 943, 745, 649。

[0188] 实施例 9 ~ 10, 制备 1,2-二羟基琥珀酸酯。

[0189] 实施例 9: 制备 2,3-二苯基琥珀酸二乙酯

[0190] 在 100ml 单口烧瓶中加入 2,3-二苯基琥珀酸 0.2g, 再加入 15ml 无水乙醇。再在反应瓶中滴加 0.1ml 的浓硫酸。开动搅拌。升温至回流, 在回流状态下反应 2.5 小时。

[0191] 反应结束后, 降温至室温。加入 100ml 水, 用每次 20ml 的乙醚萃取四次。合并有机层, 然后脱去溶剂乙醚。在残液中加入 50ml 饱和的碳酸氢钠溶液。然后再用每次用量 20ml 的乙醚萃取三次。合并有机层, 加入无水硫酸镁干燥一夜。

[0192] 过滤除去干燥用的硫酸镁。脱去溶剂乙醚, 最后得到目标化合物 2,3-二苯基琥珀酸二乙酯。质谱分析 MS(EI, m/s): 326 (M^+)。

[0193] IR(cm^{-1}): 3061, 3029, 2980, 2934, 2872, 1733, 1601, 1514, 1454, 1367, 1257, 1148, 1096, 1023, 731, 698, 511。

[0194] 实施例 10: 制备 2,3-二苯基琥珀酸二乙酯

[0195] 实施例 7 得到的 2,3-二苯基琥珀酸, 按实施例 9 操作方法得化合物 2,3-二苯基琥珀酸二乙酯。

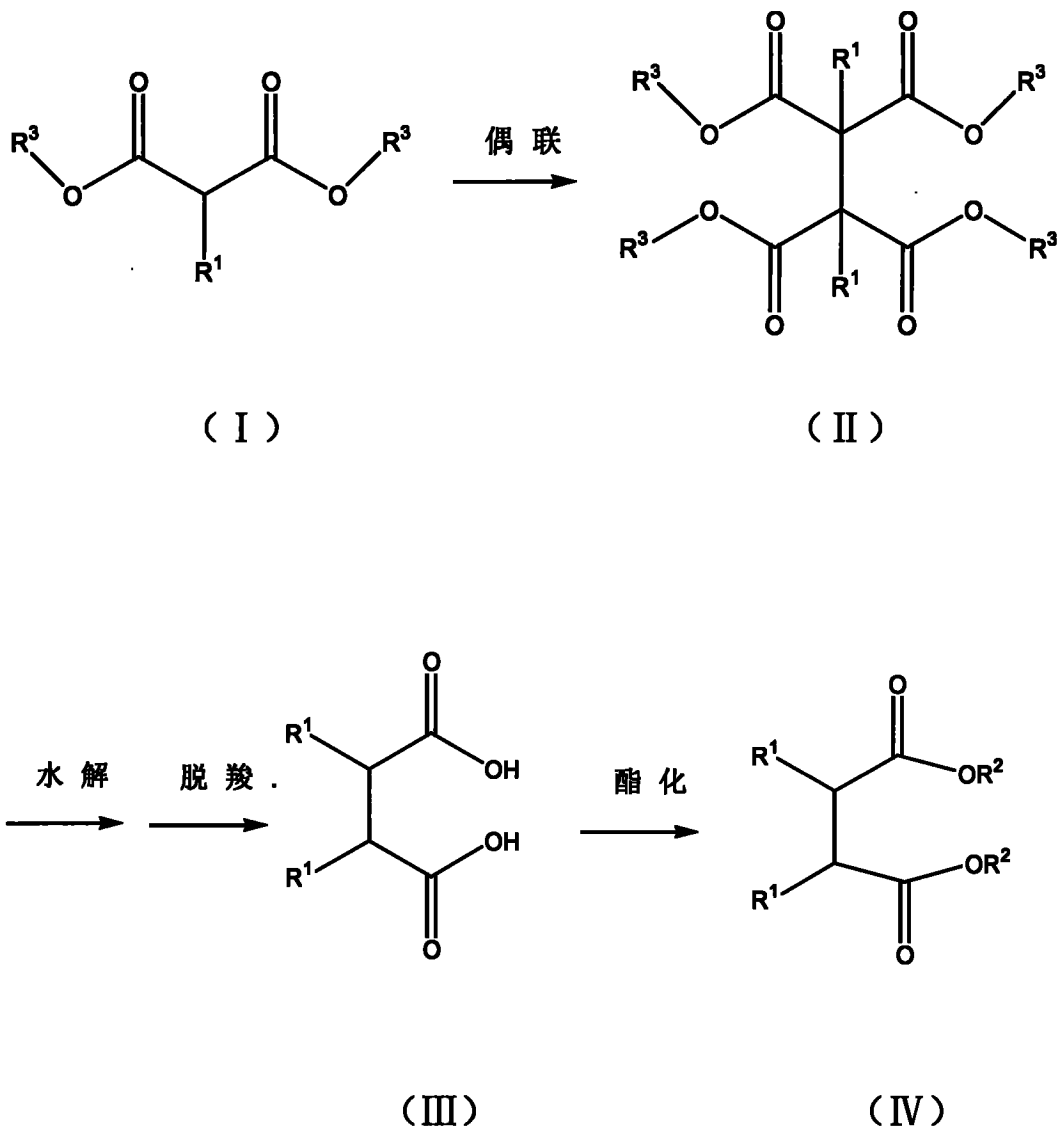


图 1