



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108558599 B

(45) 授权公告日 2021.01.29

(21) 申请号 201810274112.4

(22) 申请日 2018.03.29

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108558599 A

(43) 申请公布日 2018.09.21

(73) 专利权人 浦拉司科技(上海)有限责任公司

地址 200120 上海市浦东新区自由贸易试

验区泰谷路213号(D12地块47号厂房

四层4A2、4E部位)

(72) 发明人 陆电云 漆伟君 蔡伟兵

(51) Int.Cl.

C07C 29/124 (2006.01)

C07C 29/14 (2006.01)

C07C 33/24 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 106883155 A, 2017.06.23

CN 103787874 A, 2014.05.14

EP 1587821 B1, 2008.08.20

审查员 王静平

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

2-联苯基甲醇的合成工艺

(57) 摘要

本发明涉及液晶材料中间体材料合成技术领域,特别涉及一种新型2-联苯基甲醇的合成工艺。本发明先将2-甲基联苯氯化成2-氯甲基联苯,然后水解成2-联苯基甲醇。在合成过程中产生的一氯代中间体与二氯代中间体不经过分离,直接水解成2-联苯基甲醇与2-联苯基甲醛,然后混合物通过硼氢化钾,将其中的2-联苯基甲醛还原成2-联苯基甲醇,再经过精制,得到2-联苯基甲醇成品。该合成工艺具有原料易得,成本低廉,工艺操作简便,环境友好,产品质量好,收率高的特点。

1.2-联苯基甲醇的合成工艺,其特征在于,包括以下步骤:S1:将2-甲基联苯,偶氮二异丁腈加热至一定温度,然后慢慢通入氯气,控温在一定温度,恒温通氯反应,全程GC监控反应,2-甲基联苯小于5%即为反应终点,反应结束后,冷却、备用;S2:在S1的反应液中加入适量水和催化剂,然后升温至回流,回流反应,GC检测反应,原料小于1%即为反应终点,降温至50度,分出下层有机相,备用;S3:将S2分出的有机相加入到三口瓶中,然后加入一定质量的还原反应溶剂,搅拌下降温至10度,分批加入硼氢化钾,控温不超过20度,加完常温反应2小时,GC检测,联苯甲醛小于0.2%即为终点,滴加稀盐酸淬灭反应,然后浓缩出大部分甲醇,残留物中加入水、甲苯,搅拌30分钟,静置分出上层,水相用甲苯萃取一次,合并有机相,水洗一次,分出甲苯层,回收甲苯后,高真空将产品粗蒸出来,得到粗品;S4:取粗品加入105g精制溶剂,活性炭,加热回流脱色,趁热过滤,滤液冷却析晶,经过过滤、烘干,最后得白色固体产品,总收率达到75.3%,纯度在99.5%以上;所述步骤S2中使用的催化剂选自四丁基溴化铵、PEG-400、N,N-二甲基甲酰胺中的任意一种。

2.根据权利要求1所述的2-联苯基甲醇的合成工艺,其特征在于,包括以下步骤:S1:将100g,0.594mol 2-甲基联苯,1g偶氮二异丁腈加热至130度,然后慢慢通入氯气,控温在一定温度,恒温通氯反应20小时,全程GC监控反应,2-甲基联苯小于5%即为反应终点,反应结束后,冷却、备用;S2:在S1的反应液中加入400g水和适量的催化剂,然后升温至回流,回流反应12小时,GC检测反应,原料小于1%即为反应终点,降温至50度,分出下层有机相,备用;S3:将S2分出的有机相加入到1000mL的三口瓶中,然后加入一定质量比的水和甲醇,搅拌下降温至10度,分批加入10g,0.185mol硼氢化钾,控温不超过20度,加完常温反应2小时,GC检测,联苯甲醛小于0.2%即为终点,滴加稀盐酸淬灭反应,然后浓缩出大部分甲醇,残留物中加入200g水,200g甲苯,搅拌30分钟,静置分出上层,水相用100g甲苯萃取一次,合并有机相,水洗一次,分出甲苯层,回收甲苯后,高真空将产品粗蒸出来,得到105克粗品;S4:取粗品105克,加入105g精制溶剂,5.2g,5%活性炭,加热回流脱色0.5小时,趁热过滤,滤液冷却至5度析晶,经过过滤、烘干,最后得白色固体产品82.5克,总收率达到75.3%,纯度在99.5%以上。

3.根据权利要求1所述的2-联苯基甲醇的合成工艺,其特征在于,所述步骤S1中氯化反应温度为80-160度。

4.根据权利要求2所述的2-联苯基甲醇的合成工艺,其特征在于,所述步骤S3中加入水和甲醇的质量比为1:9。

5.根据权利要求1或2所述的2-联苯基甲醇的合成工艺,其特征在于,所述步骤S4中的精制溶剂选自甲醇、乙醇、异丙醇、乙酸乙酯、环己烷、乙腈或甲苯中的任一种。

6.根据权利要求1或2所述的2-联苯基甲醇的合成工艺,其特征在于,所述步骤S4中加入的精制溶剂的质量与粗品的质量相同。

2-联苯基甲醇的合成工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及液晶材料中间体材料合成技术领域,特别涉及一种新型2-联苯基甲醇的合成工艺。

背景技术

[0002] 显示技术是信息技术时代人们每日获取海量信息的必备技术之一。液晶显示(LCD)因具有轻便、环保和低耗等优点,已逐渐取代传统的二极管显示(CRT)而被广泛应用,成为当前的主流显示模式。液晶材料也随着LCD器件的发展而迅速发展,各种液晶材料化合物不断的被开发出来,2-联苯基甲醇作为一种液晶材料中间体,需求也日益增长,开发出一个生产成本低,操作简便且产品质量高的2-联苯基甲醇合成工艺将是市场取胜的关键因素。

[0003] 2-联苯基甲醇,英文名称:2-Biphenylmethanol,CAS:2928-43-0,性状为白色粉末,熔点:46-48℃。目前国内外文献中,主要有三条路线合成2-联苯基甲醇。

[0004] 路线一:苯硼酸与邻溴苯甲醇通过suzuki偶联合成2-联苯基甲醇。该方法主要问题是苯硼酸及钯催化剂等原料成本高,不适合工业化生产,产品缺乏市场竞争力。

[0005] 路线二:以2-甲基联苯原料选择性的氧化成2-联苯基甲醇。该方法主要问题是所用催化剂不易得,只适用于一些附加值较高的产品合成。

[0006] 路线三:以2-联苯甲酸为原料还原成2-联苯基甲醇。该方法主要问题是所用的还原剂氢化锂铝比较危险,不适用工业化生产。

[0007] 针对目前的发展现状,就需要探究一种工艺操作简便,符合环境友好、产品质量好收率高的特点的新型2-联苯基甲醇的合成工艺。

[0008] 除此之外,联苯菊酯是一种高效合成除虫菊酯杀虫、杀螨剂。其具有触杀、胃毒作用,无内吸、熏蒸作用,杀虫谱广,作用迅速,在土壤中不移动,对环境较为安全,残效期长等特点,而联苯醇作为联苯菊酯杀虫剂的中间体,每年生产量都在千吨级以上,目前联苯醇的主流合成方法中会产生一部分副产2-甲基联苯,经过笔者查询,这些副产2-甲基联苯一般只能提纯到90%左右,很少能够再开发利用,通过研究将90%含量左右的2-甲基联苯转化为2-联苯基甲醇将具有非常好的经济和社会效益。

发明内容

[0009] 鉴于以上问题,本发明对合成的关键因素进行优化后,提供了一种具有原料易得,成本低廉,工艺操作简便,环境友好,产品质量好,收率高的特点的新型2-联苯基甲醇的合成工艺,具有非常好的经济和社会效益。

[0010] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0011] 本发明中2-联苯基甲醇的合成工艺,包括以下步骤:

[0012] S1:将2-甲基联苯,偶氮二异丁腈加热至一定度,然后慢慢通入氯气,控温在一定温度,恒温通氯反应,全程GC监控反应,2-甲基联苯小于5%即为反应终点,反应结束后,冷

却、备用；

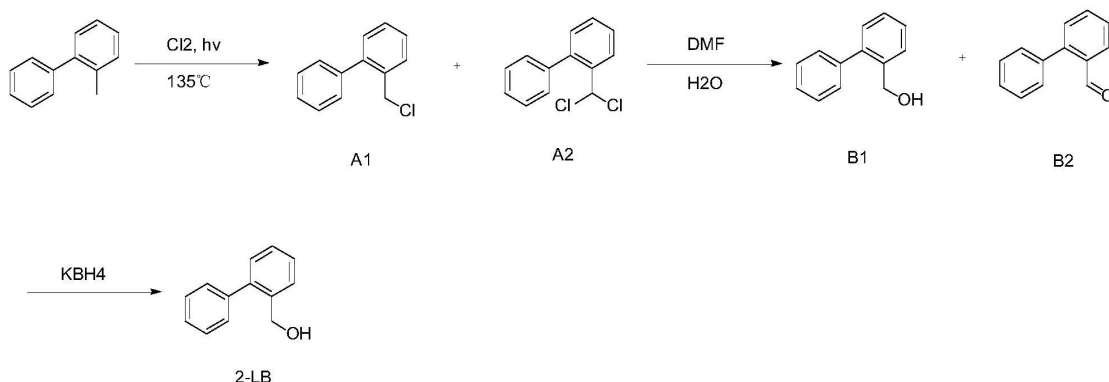
[0013] S2:在S1的反应液中加入适量水和催化剂,然后升温至回流,回流反应,GC检测反应,原料小于1%即为反应终点,降温至50度,分出下层有机相,备用;

[0014] S3:将S2分出的有机相加入到三口瓶中,然后加入一定质量的还原反应溶剂,搅拌下降温至10度,分批加入硼氢化钾,控温不超过20度,加完常温反应2小时,GC检测,联苯甲醛小于0.2%即为终点,滴加稀盐酸淬灭反应,然后浓缩出大部分甲醇,残留物中加入水、甲苯,搅拌30分钟,静置分出上层,水相用甲苯萃取一次,合并有机相,水洗一次,分出甲苯层,回收甲苯后,高真空将产品粗蒸出来,得到粗品;

[0015] S4:取粗品加入105g精制溶剂,活性炭,加热回流脱色,趁热过滤,滤液冷却析晶,经过过滤、烘干,最后得白色固体产品,总收率达到75.3%,纯度在99.5%以上。

[0016] 所述2-联苯基甲醇的合成工艺,优选包括以下步骤:

[0017] S1:将100g,0.594mol 2-甲基联苯,1g偶氮二异丁腈加热至130度,然后慢慢通入氯气,控温在一定温度,恒温通氯反应20小时,全程GC监控反应,2-甲基联苯小于5%即为反应终点,反应结束后,冷却、备用;S2:在S1的反应液中加入400g水和适量的催化剂,然后升温至回流,回流反应12小时,GC检测反应,原料小于1%即为反应终点,降温至50度,分出下层有机相,备用;S3:将S2分出的有机相加入到1000ml的三口瓶中,然后加入一定质量比的水和甲醇,搅拌下降温至10度,分批加入10g,0.185mol硼氢化钾,控温不超过20度,加完常温反应2小时,GC检测,联苯甲醛小于0.2%即为终点,滴加稀盐酸淬灭反应,然后浓缩出大部分甲醇,残留物中加入200g水,200g甲苯,搅拌30分钟,静置分出上层,水相用100g甲苯萃取一次,合并有机相,水洗一次,分出甲苯层,回收甲苯后,高真空将产品粗蒸出来,得到105克粗品;S4:取粗品105克,加入105g精制溶剂,5.2g,5%活性炭,加热回流脱色0.5小时,趁热过滤,滤液冷却至5度析晶,经过过滤、烘干,最后得白色固体产品82.5克,总收率达到75.3%,纯度在99.5%以上。合成路线如下:



[0018] 优选的,所述步骤S1中氯化反应温度为80-160度。

[0020] 优选的,所述步骤S2中使用的催化剂可选择四丁基溴化铵,PEG-400,N,N-二甲基甲酰胺中的任一种。

[0021] 优选的,所述步骤S3中加入水和甲醇的质量比为1:9。

[0022] 优选的,所述步骤S4中的精制溶剂可选择甲醇、乙醇、异丙醇、乙酸乙酯、环己烷、乙腈或甲苯中的任一种。

[0023] 优选的,所述步骤S4中加入的精制溶剂的质量与粗品的质量相同。

[0024] 本发明的优点和有益效果在于:提供了一种具有原料易得,成本低廉,工艺操作简

便,环境友好,产品质量好,收率高特点的新型2-联苯基甲醇的合成工艺,具有非常好的经济和社会效益。

具体实施方式

[0025] 下面结合实施例,对本发明的具体实施方式作进一步描述。以下实施例仅用于更加清楚地说明本发明的技术方案,而不能以此来限制本发明的保护范围。

[0026] 实施例1.原料、试剂及设备的准备

[0027] 2-甲基联苯(90%,GC),盐城科菲特生化技术有限公司;偶氮二异丁腈,上海国药集团化学试剂有限公司;氯气(自制);二氧化锰,上海国药集团化学试剂有限公司;浓盐酸,上海国药集团化学试剂有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),上海沃化化工有限公司;PEG-400,上海国药集团化学试剂有限公司;甲醇,上海沃化化工有限公司;硼氢化钾,山东国邦药业有限公司;甲苯,上海国药集团化学试剂有限公司。熔点用毛细管法测定,FA2004B型电子天平,Agilent 7820型GC色谱仪;1HNMR核磁共振仪为BRUKER AM-400(400MHz)型,TMS为内标。

[0028] 实施例2.2-氯甲基联苯的合成

[0029] 将2-甲基联苯(100g,0.594mol),偶氮二异丁腈(1g)加热至130度,然后慢慢通入氯气,控温在130度左右通氯反应20小时,GC监控反应,2-甲基联苯小于5%即为反应终点。反应结束后,冷却、备用。

[0030] 实施例3.2-联苯基甲醇与2-联苯基甲醛混合物的制备

[0031] 在上步的反应液中加入400g水,40gDMF,然后升温至回流,回流反应12小时,GC检测反应,原料小于1%即为反应终点。降温至50度,分出下层有机相,备用。

[0032] 实施例4.2-联苯基甲醇的制备

[0033] 将上步分出的有机相加入1000ml的三口瓶中,然后加入30g水,270g甲醇。搅拌下降温至10度,分批加入硼氢化钾(10g,0.185mol),控温不超过20度。加完常温反应2小时。GC检测。联苯甲醛小于0.2%即为终点,滴加稀盐酸淬灭反应,然后浓缩出大部分甲醇,残留物中加入200g水,200g甲苯,搅拌30分钟,静置分出上层,水相用100g甲苯萃取一次,合并有机相,水洗一次,分出甲苯层,回收甲苯后,高真空将产品粗蒸出来,得到105克粗品。

[0034] 实施例5.2-联苯基甲醇的精制

[0035] 取粗品105克,加入105g环己烷,活性炭(5.2g,5%),加热回流脱色0.5小时,趁热过滤,滤液冷却至5度析晶,经过过滤、烘干,最后得白色固体产品82.5克,总收率达到75.3%,纯度在99.5%以上。产品结构经1HNMR和MS确认。¹H NMR:(400MHz,DMSO) δ :4.38(d,1H,J=5.6),5.11(t,1H,J=5.2),7.19(d,1H,J=7.6),7.31(m,1H),7.37(m,4H),7.42(m,2H),7.56(d,1H,J=7.6)。MS:184。

[0036] 实施例6.氯化反应温度的探究

[0037]

反应序号	反应温度/度	反应时间/小时	原料含量	一氯代	二氯代	其他杂质
1	80	20	30.1%	53.2%	7.8%	8.9%
2	100	20	15.9%	64.2%	10.8%	9.1%
3	110	20	12.6%	65.9%	12.1%	9.4%
4	120	20	8.3%	68.4%	14.0%	9.3%

5	130	20	3.6%	70.5%	16.3%	9.6%
6	140	20	3.2%	68.6%	18.5%	9.7%
7	150	20	1.5%	67.2%	21.2%	10.1%
8	160	20	0.7%	63.8%	24.0%	11.5%

[0038] 表1氯化反应温度的实验数据

[0039] 经过一系列温度实验的考察,发现温度的提高,有利于氯化反应的进行,但反应到一个平衡点后,2-(二氯甲基)联苯的产生的速度会大于2-(氯甲基)联苯,我们所需要的2-(氯甲基)联苯含量反而会下降,这样也会增加还原时加硼氢化钾的量,不利于成本。反应温度在130℃是一个最佳的反应条件。

[0040] 实施例7.水解反应条件的探究

反应序号	反应条件	2-(氯甲基)联苯	2-(二氯甲基)联苯	苯醚杂质
1	氢氧化钠, 水, 回流	0%	0%	32%
2	碳酸钠, 水, 回流	1.6%	0%	18.5%
3	碳酸氢钠, 水, 回流	2.3%	0%	15.2%
4	水, 回流	12.1%	0%	1.6%
5	四丁基溴化铵, 水, 回流	3.6%	0%	3.6%
6	PEG-400, 水, 回流	2.8%	0%	4.2%
7	N,N-二甲基甲酰胺, 水, 回流	1.9%	0%	2.7%

[0043] 表2水解反应实验数据

[0044] 通过实验发现,2-(二氯甲基)联苯较容易水解,2-(氯甲基)联苯水解较难,而且2-(氯甲基)联苯在水解的过程中容易发生醚化反应,水解碱性条件越强,醚化杂质越多。这个水解反应是个两相反应,单纯用水做水解,2-(氯甲基)联苯会有12%左右反应不完,本文选择了四丁基溴化铵,PEG-400,N,N-二甲基甲酰胺做催化剂进行实验,发现用N,N-二甲基甲酰胺做催化剂得到的结果最好。

[0045] 实施例8.还原反应溶剂的选择探究

[0046] 硼氢化钾还原醛基一般选用醇类做溶剂,考虑到成本,工业上一般选择甲醇。笔者一开始就用甲醇做小试,2-联苯基甲醛也很容易反应完,但总有一个5%左右的杂质产生,通过将杂质分离检测,最后确认杂质为2-联苯基甲醛的二甲缩醛。理论分析,原来水解完的产物中残留了微量的酸,在酸的催化下,一部分2-联苯基甲醛与溶剂甲醇发生反应生成了二甲缩醛,而二甲缩醛不能被硼氢化钾还原。通过分析醛与醇的反应机理,当体系有水存在的条件下,可以抑制缩醛的产生。经过反复试验,最终优化采用90%甲醇和10%水做溶剂,顺利解决了这个问题。

[0047] 实施例9.精制溶剂的选择探究

溶剂	甲醇	乙醇	异丙醇	乙酸乙酯	环己烷	乙腈	甲苯
收率	56.8%	62.5%	68.2%	43.2%	75.3%	35.5%	31.5%
纯度	99.2%	99.6%	99.3%	99.8%	99.5%	99.8%	99.8%

[0049] 表3重结晶溶剂的选择对产品收率的影响

[0050] 通过对精制溶剂的一系列筛选,发现用环己烷作为结晶溶剂收率较高,且产品纯度能达到99%以上,综合考虑,最终选择了环己烷作为精制溶剂。

[0051] 经过发明人的反复试验和对比论证后,成功研发出一条合成2-联苯基甲醇途径,具体途径如下:以市场上的副产2-甲基联苯为起始原料,在130度氯化20小时,然后在N,N-二甲基甲酰胺为催化剂下进行水解,水解得到2-联苯基甲醇和2-联苯基甲醛混合物不经过分离,直接用硼氢化钾还原得到2-联苯基甲醇粗品,粗品再经过脱色,结晶得到白色粉末产品,产品纯度达到99%以上,总收率达到75.3%。

[0052] 本合成工艺以市场上的副产合成出高纯度的液晶材料中间体2-联苯基甲醇,且工艺操作简便、收率高、生产成本低等优点,具有非常好的经济和社会效益。

[0053] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。