



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112876359 B

(45) 授权公告日 2022.11.01

(21) 申请号 202110172977.1

(22) 申请日 2021.02.08

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112876359 A

(43) 申请公布日 2021.06.01

(73) 专利权人 上海中化科技有限公司
地址 201203 上海市浦东新区自由贸易试
验区沈括路581号1幢101室、102室
专利权人 中化国际新材料(河北)有限公司
中国中化股份有限公司

(72) 发明人 李志坚 崔磊明 商建 王涛
李永刚

(74) 专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283
专利代理师 王卫彬 陈卓

(51) Int. Cl.

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 69/76 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 2015140811 A2, 2015.09.24

审查员 卢志花

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

一种2,6-萘二甲酸二甲酯的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种2,6-萘二甲酸二甲酯的制备方法。具体地,本发明公开的2,6-萘二甲酸二甲酯的制备方法包括以下步骤:在加压条件下,在催化剂的存在下,将2,6-萘二甲酸和甲醇进行酯化反应,过滤,无需进一步纯化,即得所述的2,6-萘二甲酸二甲酯;所述的甲醇与所述的2,6-萘二甲酸的质量比为3:1-25:1;所述的反应的温度为100-150℃。本发明的制备方法简化了操作,提高了2,6-萘二甲酸二甲酯的产率,同时维持了2,6-萘二甲酸二甲酯的纯度。

1. 一种2,6-萘二甲酸二甲酯的制备方法,其特征在于,其包括以下步骤:

(1) 有机溶剂中,在催化剂的存在下,将2-甲基萘和酰化试剂进行傅克酰基化反应,得2-甲基-6-酰基萘粗品;所述的傅克酰基化反应结束后,无需进一步纯化,即得所述的2-甲基-6-酰基萘粗品;

(2) 溶剂中,在催化剂和氧化剂的存在下,将步骤(1)制得的未经纯化的2-甲基-6-酰基萘粗品进行氧化反应,得2,6-萘二甲酸粗品;所述的氧化反应结束后,无需进一步纯化,即得所述的2,6-萘二甲酸粗品;该步骤中,所述的溶剂为乙酸、丙酸或两者的混合溶剂;所述的溶剂和所述的2-甲基-6-酰基萘粗品的质量比为5:1-30:1;

(3) 在加压条件下,在催化剂的存在下,将步骤(2)制得的未经纯化的2,6-萘二甲酸粗品和甲醇进行酯化反应,过滤,无需进一步纯化,即得所述的2,6-萘二甲酸二甲酯;所述的甲醇与所述的2,6-萘二甲酸粗品的质量比为3:1-25:1;所述的反应的温度为100-150℃。

2. 如权利要求1所述的2,6-萘二甲酸二甲酯的制备方法,其特征在于,

步骤(1)中,所述的有机溶剂为芳香类溶剂和/或含硫溶剂;

和/或,步骤(1)中,所述的催化剂为路易斯酸;

和/或,步骤(1)中,所述的酰化试剂为乙酰氯、乙酸酐、乙酸、丙酰氯、丙酸酐或丙酸;

和/或,步骤(1)中,所述的2-甲基-6-酰基萘为2-甲基-6-乙酰基萘和/或2-甲基-6-丙酰基萘;

和/或,步骤(1)中,所述的酰化试剂和所述的2-甲基萘的摩尔比为1:1-3:1;

和/或,步骤(1)中,所述的催化剂和所述的2-甲基萘的摩尔比为1:1-4:1;

和/或,步骤(1)中,所述的有机溶剂和所述的2-甲基萘的质量比为3:1-30:1;

和/或,步骤(1)中,所述的傅克酰基化反应的温度为-10~60℃;

和/或,步骤(1)中,所述的傅克酰基化反应的时间为0.5-5h;

和/或,步骤(1)中,所述的傅克酰基化反应的后处理包括以下步骤:加入溶剂淬灭,分离得有机相,除去有机溶剂,得所述的2,6-萘二甲酸粗品;

和/或,步骤(2)中,所述的催化剂为Co-Mn-Br体系;

和/或,步骤(2)中,所述的氧化剂为空气;

和/或,步骤(2)中,所述的催化剂和所述的2-甲基-6-酰基萘粗品的质量比为0.1:1-0.7:1;

和/或,步骤(2)中,所述的氧化反应的温度为150~240℃;

和/或,步骤(2)中,所述的氧化反应的时间为1-10h;

和/或,步骤(2)中,所述的氧化反应的后处理包括以下步骤:过滤反应液即得所述的2,6-萘二甲酸粗品;

和/或,步骤(3)中,所述的2,6-萘二甲酸二甲酯的纯度为99%及以上;

和/或,步骤(3)中,所述的催化剂为无机酸和/或有机酸;

和/或,步骤(3)中,所述的甲醇和所述的2,6-萘二甲酸粗品的质量比为3:1-20:1;

和/或,步骤(3)中,所述的加压条件的压力为0.1-3Mpa;

和/或,步骤(3)中,所述的酯化反应的温度为100℃、120℃、140℃或150℃;

和/或,步骤(3)中,所述的酯化反应的时间为3-7h;

和/或,步骤(3)中,在所述的过滤之前,还包括将反应液降温的操作。

3. 如权利要求2所述的2,6-萘二甲酸二甲酯的制备方法,其特征在于,
步骤(1)中,所述的催化剂为三氯化铝、三氯化铁和氯化锌中的一种或多种;
和/或,步骤(3)中,所述的加压条件的压力为0.5-3MPa。
4. 如权利要求3所述的2,6-萘二甲酸二甲酯的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,所述的加压条件的压力为1-3Mpa。
5. 如权利要求2-4任一项所述的2,6-萘二甲酸二甲酯的制备方法,其特征在于,
步骤(1)中,当所述的有机溶剂选自芳香类溶剂时,所述的芳香类溶剂为硝基苯;
和/或,步骤(1)中,当所述的有机溶剂选自含硫溶剂时,所述的含硫溶剂为二硫化碳;
和/或,步骤(2)中,所述的催化剂为乙酸钴-醋酸锰-溴化钾体系;
和/或,步骤(2)中,所述的氧化剂为压缩空气;
和/或,步骤(3)中,所述的催化剂为硫酸、三氟甲磺酸和磷钨酸中的一种或多种。
6. 如权利要求5所述的2,6-萘二甲酸二甲酯的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述的催化剂为四水合乙酸钴-醋酸锰四水合物-溴化钾体系;
和/或,步骤(2)中,所述的氧化剂为压缩空气,所述的压缩空气的压力为0.5-3.5Mpa。
7. 如权利要求6所述的2,6-萘二甲酸二甲酯的制备方法,其特征在于,所述的乙酸钴、醋酸锰和溴化钾的质量比为1:(1-2):(0.2-0.6)。

一种2,6-萘二甲酸二甲酯的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种2,6-萘二甲酸二甲酯的制备方法。

背景技术

[0002] 2,6-萘二甲酸二甲酯(NDC)是高端特种聚酯PEN的关键中间体,主要用途是用于生产聚2,6-萘二甲酸乙二醇酯(PEN)薄膜,而PEN材料是新兴的一种性能优越的功能聚合物树脂材料,是聚萘二甲酸乙二醇酯的简称,主要由2,6-萘二甲酸(2,6-NDA)经过酯化,然后高温高真空缩聚而得,该聚合物材料与广泛使用的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚对苯二甲酸亚丁酯(PBT)相比,具有更好的气密性、机械性能、染色性能、回弹性能、抗污性能和化学稳定性。因此,PEN聚酯材料广泛应用于纤维纺织材料、薄膜材料、包装材料、工程塑料等领域。我国PEN市场潜力巨大,仅以啤酒瓶为例,用PEN或PEN合金为材料代替玻璃瓶,由于PEN瓶的回收率高,成本将低于现有玻璃瓶,仅此一项,我国每年也需要PEN万吨以上,产值数十亿元,效益相当显著,考虑到PEN聚酯材料的在其它包装、电器、胶卷等行业的应用,PEN具有很大的市场开发前景。

[0003] 专利申请CN110105191A以 β -甲基萘为原料,经过傅克酰基化反应,反应液要经过减压精馏提纯得到粗品后,再以甲醇水混合溶剂进行重结晶纯化得到纯品2-甲基-6-酰基萘,再与Co-Mn-Br催化氧化生成2,6-萘二甲酸,不足之处在于后处理过程复杂。

[0004] 硕士学位论文(2-甲基-6-酰基萘的合成研究,李书利,大连理工大学)中明确提出酰化产物需要提纯后才能满足氧化反应的需要,同时提出2-甲基-6-乙酰基萘与异构体的沸点、物性相差很小,在工业化过程中很难通过减压精馏实现完全提纯,且消耗能耗较高,提纯成本较高。

[0005] 专利申请US4764638以2-烷基-6-酰基萘为原料,以Co-Mn-Br为催化剂在空气中催化氧化,生成2,6-萘二甲酸,主要的缺陷是反应后处理过程复杂,造成反应周期长,收率偏低。

[0006] 文献(2,6-萘二甲酸合成和提纯技术进展,焦宁宁,石化技术与应用,2002,20(6):410-416.)详细介绍了2,6-萘二甲酸的合成方法和纯化方法,由于2,6-萘二甲酸溶解性很差,蒸汽压低,很难通过常规的纯化方法获得纯品,造成纯化过程复杂,成本高,需要消耗多的物耗和能耗,生成的产品缺乏市场竞争力。

[0007] 文献(2,6-萘二甲酸提纯方法,张春荣,化学与黏合,2012.)中也很明确地提出2,6-萘二甲酸由于本身的物性参数,溶解性差、熔点高、蒸汽压低等特点,很难通过常规方法纯化,同时提出,2,6-萘二甲酸很难分离,是目前尚未使用直接酯化法实现工业化的主要原因。

[0008] 博士学位论文(2,6-萘二甲酸的合成及含二氮杂萘酮结构新型聚芳酰胺的制备,王沛,大连理工大学)中明确指出酰化产物纯度不够达不到氧化反应的要求,说明酰化产物是需要分离提纯的,文中还详细介绍合成的2,6-萘二甲酸需要经过碱溶-酸析化学法提纯以及重结晶法提纯2,6-萘二甲酸,工艺复杂,消耗较多的物料和能耗,并且不可避免地会造成2,

6-萘二甲酸的物料损失,收率偏低。

[0009] 硕士学位论文(2-甲基萘酰化氧化反应合成2,6-萘二甲酸的研究,刘亮,2012.)中明确提出氧化反应所需的原料纯度最好大于99%,至少也要98%,因此,实验制得的酰化产物需要通过提纯而满足氧化反应的要求,由于异构体的物性参数接近,需要通过减压精馏和重结晶两种纯化方法来纯化,就会消耗较大的能耗和溶剂,很难实现工业化;而氧化产物2,6-萘二甲酸几乎不溶于所有的溶剂,很难通过重结晶方法纯化,同时由于2,6-萘二甲酸熔点高,蒸汽压比较低,很难通过精馏和升华方法提纯,目前常用化学法提纯,就会使用到酸碱,会造成消耗大量的物耗,产生过多的工业三废,不利于环境保护。

[0010] 文献(2,6-萘二甲酸的合成探讨,吴红辉,上海化工,1999.)中合成2-甲基-6-丙酰基萘78.4g,反应收率94.2%,2-甲基-6-丙酰基萘纯度89.6%,该酰化产物采用90%甲醇水溶液重结晶后,得到白色结晶56.7g,收率为81.2%。

[0011] 文献收率对比:

No.	丙酰化反应收率
粗品收率	94.2%
重结晶后	81.2%

发明内容

[0013] 本发明所要解决的技术问题在于克服现有的2,6-萘二甲酸二甲酯的制备方法的操作过于复杂的缺陷,而提供了一种2,6-萘二甲酸二甲酯的制备方法。本发明的制备方法简化了操作,提高了2,6-萘二甲酸二甲酯的产率,同时维持了2,6-萘二甲酸二甲酯的纯度。

[0014] 本发明通过以下技术方案解决上述技术问题。

[0015] 本发明提供了一种2,6-萘二甲酸二甲酯的制备方法,其包括以下步骤:

[0016] 在加压条件下,在催化剂的存在下,将2,6-萘二甲酸和甲醇进行酯化反应,过滤,无需进一步纯化,即得所述的2,6-萘二甲酸二甲酯;

[0017] 所述的甲醇与所述的2,6-萘二甲酸的质量比为3:1-25:1;

[0018] 所述的反应的温度为100-150℃。

[0019] 在某一方案中,所述的2,6-萘二甲酸二甲酯的纯度可为99%及以上。

[0020] 在某一方案中,所述的催化剂可为无机酸和/或有机酸,又可为硫酸、三氟甲磺酸和磷钨酸中的一种或多种,例如硫酸,又例如质量分数为98%的硫酸。

[0021] 在某一方案中,所述的甲醇和所述的2,6-萘二甲酸的质量比可为3:1-20:1,例如3:1、4:1、6:1、10:1或20:1。

[0022] 在某一方案中,所述的加压条件的压力可为本领域常规的压力,又可为0.1-3MPa(例如1MPa、1.5MPa或3MPa),优选0.5-3MPa,进一步优选1-3MPa。

[0023] 在某一方案中,所述的酯化反应的温度可为100℃、120℃、140℃或150℃。

[0024] 在某一方案中,所述的酯化反应的进程可通过本领域常规的手段(例如TLC、HPLC等)进行监控,以所述的2,6-萘二甲酸消失为准。所述的酯化反应的时间可为3-7h,例如3h、5h、6h或7h。

[0025] 在某一方案中,在所述的过滤之前,还可包括将反应液降温的操作。

[0026] 在某一方案中,所述的2,6-萘二甲酸可为未经纯化的2,6-萘二甲酸粗品。所述的2,6-萘二甲酸粗品的纯度可为60%以上,优选80%以上。

[0027] 所述的2,6-萘二甲酸粗品的制备方法可包括以下步骤:以2-甲基-6-酰基萘为原料,经氧化反应得到包含副产物的2,6-萘二甲酸粗品。所述的副产物可为本领域该类反应常规的副产物,所述的副产物可包含氧化反应中生成的其他异构体。

[0028] 在某一方案中,当所述的2,6-萘二甲酸为未经纯化的2,6-萘二甲酸粗品时,所述的2,6-萘二甲酸粗品的制备方法可包括以下步骤:溶剂中,在催化剂和氧化剂的存在下,将2-甲基-6-酰基萘进行氧化反应,即得所述的2,6-萘二甲酸粗品。

[0029] 在某一方案中,所述的溶剂可为本领域常规的溶剂,又可为酸性溶剂,又可为有机酸,例如乙酸、丙酸或两者的混合溶剂。

[0030] 在某一方案中,所述的催化剂可为本领域常规的催化剂,又可为Co-Mn-Br体系,又可为乙酸钴-醋酸锰-溴化钾体系,又可为四水合乙酸钴-醋酸锰四水合物-溴化钾体系。所述的乙酸钴、醋酸锰和溴化钾的质量比可为1:(1-2):(0.2-0.6),例如1.9:1.9:0.5、2:2:0.5、3:3:0.8或2.5:2.5:0.6。

[0031] 在某一方案中,所述的氧化剂可为本领域常规的氧化剂,又可为空气,例如压缩空气。所述的压缩空气的压力可为0.5-3.5MPa,例如1MPa、2MPa、2.5MPa或3MPa。

[0032] 在某一方案中,所述的催化剂和所述的2-甲基-6-酰基萘的质量比可为本领域常规的质量比,又可为0.1:1-0.7:1,例如0.32:1、0.36:1、0.62:1或0.65:1。

[0033] 在某一方案中,所述的溶剂和所述的2-甲基-6-酰基萘的质量比可为本领域常规的质量比,又可为10:1-30:1,例如13:1、14:1、23:1或25:1。

[0034] 在某一方案中,所述的氧化反应的温度可为本领域常规的温度,又可为150~240℃,例如170℃、180℃、190℃或220℃。

[0035] 在某一方案中,所述的氧化反应的进程可通过本领域常规的方法(例如TLC、HPLC等)进行监控,以所述的2,6-萘二甲酸的浓度不再变化为准。所述的氧化反应的时间可为本领域常规的时间,又可为1-10h,例如3h、5h或7h。

[0036] 在某一方案中,所述的氧化反应结束后,无需进一步纯化,即得所述的2,6-萘二甲酸粗品。

[0037] 在某一方案中,所述的氧化反应的后处理可包括以下步骤:过滤反应液,即得所述的2,6-萘二甲酸粗品。

[0038] 在某一方案中,所述的2-甲基-6-酰基萘可为未经纯化的2-甲基-6-酰基萘粗品。所述的2-甲基-6-酰基萘粗品的纯度可为60%以上。

[0039] 所述的甲基-6-酰基萘粗品的制备方法可包括以下步骤:以2-甲基萘为原料,经过傅克酰基化反应得到包含副产物的2-甲基-6-酰基萘粗品;所述的副产物可为本领域该类反应常规的副产物,所述的副产物可包含傅克酰基化反应生成的其他异构体。

[0040] 在某一方案中,当所述的2-甲基-6-酰基萘为2-甲基-6-酰基萘粗品时,所述的2-甲基-6-酰基萘粗品的制备方法可进一步包括以下步骤:有机溶剂中,在催化剂的存在下,将2-甲基萘和酰化试剂进行傅克酰基化反应,得所述的2-甲基-6-酰基萘粗品。

[0041] 在某一方案中,所述的傅克酰基化反应的条件和操作与本领域该类反应常规的条件和操作相同。

[0042] 在某一方案中,所述的有机溶剂可为本领域常规的有机溶剂,又可为芳香类溶剂和/或含硫溶剂。所述的芳香类溶剂可为硝基苯。所述的含硫溶剂可为二硫化碳。

[0043] 在某一方案中,所述的催化剂可为本领域常规的催化剂,又可为路易斯酸,又可为三氯化铝、三氯化铁和氯化锌中的一种或多种,例如三氯化铝和/或三氯化铁。

[0044] 在某一方案中,所述的酰化试剂可为本领域常规的酰化试剂,又可为乙酰氯、乙酸酐、乙酸、丙酰氯、丙酸酐或丙酸,例如乙酰氯、乙酸酐、丙酰氯或乙酸。

[0045] 在某一方案中,所述的2-甲基-6-酰基萘可为2-甲基-6-乙酰基萘和/或2-甲基-6-丙酰基萘。

[0046] 在某一方案中,所述的酰化试剂和所述的2-甲基萘的摩尔比可为本领域常规的摩尔比,又可为1:1-3:1,例如1.1:1、1.6:1、2.1:1或2.5:1。

[0047] 在某一方案中,所述的催化剂和所述的2-甲基萘的摩尔比可为本领域常规的摩尔比,又可为1:1-4:1,例如1.2:1、1.6:1、2.5:1或3.0:1。

[0048] 在某一方案中,所述的有机溶剂和所述的2-甲基萘的质量比可为本领域常规的质量比,又可为3:1-30:1,例如6.7:1、12:1、15.0:1或21.7:1。

[0049] 在某一方案中,所述的傅克酰基化反应的温度可为本领域常规的温度,又可为-10~60℃,例如-5℃、5℃、20℃或50℃。

[0050] 在某一方案中,所述的傅克酰基化反应的可通过本领域常规的手段(例如TLC、GC等)进行监控,以所述的2-甲基萘的浓度不再变化为准。所述的傅克酰基化反应的时间可为本领域常规的时间,又可为0.5-5h,例如0.5h、1h、3h或4h。

[0051] 在某一方案中,所述的傅克酰基化反应结束后,无需进一步纯化,即得所述的2-甲基-6-酰基萘粗品。

[0052] 在某一方案中,所述的傅克酰基化反应的后处理可包括以下步骤:加入溶剂淬灭,分离得有机相,除去有机溶剂,即得所述的2-甲基-6-酰基萘粗品。所述的溶剂可为常规的溶剂,又可为醇类溶剂和水的混合溶剂,例如乙醇水溶液。所述的除去有机溶剂的方式可为本领域常规的方式,例如减压蒸馏。

[0053] 本发明提供了一种2,6-萘二甲酸二甲酯的制备方法,其包括以下步骤:

[0054] (1) 有机溶剂中,在催化剂的存在下,将2-甲基萘和酰化试剂进行傅克酰基化反应,得2-甲基-6-酰基萘粗品;

[0055] (2) 溶剂中,在催化剂和氧化剂的存在下,将步骤(1)制得的2-甲基-6-酰基萘粗品进行氧化反应,得2,6-萘二甲酸粗品;

[0056] (3) 在加压条件下,在催化剂的存在下,将步骤(2)制得的2,6-萘二甲酸粗品和甲醇进行酯化反应,过滤,无需进一步纯化,即得所述的2,6-萘二甲酸二甲酯;

[0057] 所述的甲醇与所述的2,6-萘二甲酸的质量比为3:1-25:1;

[0058] 所述的反应的温度为100-150℃。

[0059] 在某一方案中,步骤(1)中,所述的傅克酰基化反应的条件和操作与本领域该类反应常规的条件和操作相同。

[0060] 在某一方案中,步骤(1)中,所述的有机溶剂可为本领域常规的有机溶剂,又可为芳香类溶剂和/或含硫溶剂。所述的芳香类溶剂可为硝基苯。所述的含硫溶剂可为二硫化碳。

[0061] 在某一方案中,步骤(1)中,所述的催化剂可为本领域常规的催化剂,又可为路易斯酸,又可为三氯化铝、三氯化铁和氯化锌中的一种或多种,例如三氯化铝和/或三氯化铁。

[0062] 在某一方案中,步骤(1)中,所述的酰化试剂可为本领域常规的酰化试剂,又可为乙酰氯、乙酸酐、乙酸、丙酰氯、丙酸酐或丙酸,例如乙酰氯、乙酸酐、丙酰氯或乙酸。

[0063] 在某一方案中,步骤(1)中,所述的2-甲基-6-酰基萘可为2-甲基-6-乙酰基萘和/或2-甲基-6-丙酰基萘。

[0064] 在某一方案中,步骤(1)中,所述的酰化试剂和所述的2-甲基萘的摩尔比可为本领域常规的摩尔比,又可为1:1-3:1,例如1.1:1、1.6:1、2.1:1或2.5:1。

[0065] 在某一方案中,步骤(1)中,所述的催化剂和所述的2-甲基萘的摩尔比可为本领域常规的摩尔比,又可为1:1-4:1,例如1.2:1、1.6:1、2.5:1或3.0:1。

[0066] 在某一方案中,步骤(1)中,所述的有机溶剂和所述的2-甲基萘的质量比可为本领域常规的质量比,又可为3:1-30:1,例如6.7:1、12:1、15.0:1或21.7:1。

[0067] 在某一方案中,步骤(1)中,所述的傅克酰基化反应的温度可为本领域常规的温度,又可为-10~60℃,例如-5℃、5℃、20℃或50℃。

[0068] 在某一方案中,步骤(1)中,所述的傅克酰基化反应的可通过本领域常规的手段(例如TLC、GC等)进行监控,以所述的2-甲基萘的浓度不再变化为准。所述的傅克酰基化反应的时间可为本领域常规的时间,又可为0.5-5h,例如0.5h、1h、3h或4h。

[0069] 在某一方案中,步骤(1)中,所述的傅克酰基化反应结束后,无需进一步纯化,即得所述的2-甲基-6-酰基萘粗品。

[0070] 在某一方案中,步骤(1)中,所述的2-甲基-6-酰基萘粗品包含副产物。所述的副产物可为本领域该类反应常规的副产物,所述的副产物可包含傅克酰基化反应生成的其他异构体。

[0071] 在某一方案中,步骤(1)中,所述的傅克酰基化反应的后处理可包括以下步骤:加入溶剂淬灭,分离得有机相,除去有机溶剂,得所述的2,6-萘二甲酸粗品。所述的溶剂可为常规的溶剂,又可为醇类溶剂和水的混合溶剂,例如乙醇水溶液。所述的除去有机溶剂的方式可为本领域常规的方式,例如减压蒸馏。

[0072] 在某一方案中,步骤(2)中,所述的溶剂可为本领域常规的溶剂,又可为酸性溶剂,又可为有机酸,例如乙酸、丙酸或两者的混合溶剂。

[0073] 在某一方案中,步骤(2)中,所述的催化剂可为本领域常规的催化剂,又可为Co-Mn-Br体系,又可为乙酸钴-醋酸锰-溴化钾体系,又可为四水合乙酸钴-醋酸锰四水合物-溴化钾体系。所述的乙酸钴、醋酸锰和溴化钾的质量比可为1:(1-2):(0.2-0.6),例如1.9:1.9:0.5、2:2:0.5、3:3:0.8或2.5:2.5:0.6。

[0074] 在某一方案中,步骤(2)中,所述的氧化剂可为本领域常规的氧化剂,又可为空气,例如压缩空气。所述的压缩空气的压力可为0.5-3.5MPa,例如1MPa、2MPa、2.5MPa或3MPa。

[0075] 在某一方案中,步骤(2)中,所述的催化剂和所述的2-甲基-6-酰基萘粗品的质量比可为本领域常规的质量比,又可为0.1:1-0.7:1,例如0.26:1、0.28:1、0.29:1、0.39:1或0.46:1。

[0076] 在某一方案中,步骤(2)中,所述的溶剂和所述的2-甲基-6-酰基萘粗品的质量比可为本领域常规的质量比,又可为5:1-30:1,又可为9:1-20:1,例如9.7:1、10:1或20:1。

[0077] 在某一方案中,步骤(2)中,所述的氧化反应的温度可为本领域常规的温度,又可为150~240℃,例如170℃、180℃、190℃或220℃。

[0078] 在某一方案中,步骤(2)中,所述的氧化反应的进程可通过本领域常规的方法(例如TLC、HPLC等)进行监控,以所述的2,6-萘二甲酸的浓度不再变化为准。所述的氧化反应的时间可为本领域常规的时间,又可为1-10h,例如3h、5h或7h。

[0079] 在某一方案中,步骤(2)中,所述的氧化反应结束后,无需进一步纯化,即得所述的2,6-萘二甲酸粗品。

[0080] 在某一方案中,步骤(2)中,所述的2,6-萘二甲酸粗品可包含副产物。所述的副产物可为本领域该类反应常规的副产物,所述的副产物可包含氧化反应生成的其他异构体。

[0081] 在某一方案中,步骤(2)中,所述的氧化反应的后处理可包括以下步骤:过滤反应液即得所述的2,6-萘二甲酸粗品。

[0082] 在某一方案中,步骤(3)中,所述的2,6-萘二甲酸二甲酯的纯度可为99%及以上。

[0083] 在某一方案中,步骤(3)中,所述的催化剂可为无机酸和/或有机酸,又可为硫酸、三氟甲磺酸和磷钨酸中的一种或多种,例如硫酸,又例如质量分数为98%的硫酸。

[0084] 在某一方案中,步骤(3)中,所述的甲醇和所述的2,6-萘二甲酸粗品的质量比可为3:1-20:1,例如3:1、4:1、6:1、10:1或20:1。

[0085] 在某一方案中,步骤(3)中,所述的加压条件的压力可为本领域常规的压力,又可为0.1-3MPa(例如1MPa、1.5MPa或3MPa),优选0.5-3MPa,进一步优选1-3MPa。

[0086] 在某一方案中,步骤(3)中,所述的酯化反应的温度可为100-150℃,例如100℃、120℃、140℃或150℃。

[0087] 在某一方案中,步骤(3)中,所述的酯化反应的进程可通过本领域常规的手段(例如TLC、HPLC等)进行监控,以所述的2,6-萘二甲酸的浓度不再变化为准。所述的酯化反应的时间可为3-7h,例如3h、5h、6h或7h。

[0088] 在某一方案中,步骤(3)中,所述的过滤之前,还可包括将反应液降温的操作。

[0089] 本发明发现,步骤(1)中傅克酰基化反应生成的副产物会参与步骤(2)的氧化反应,部分杂质会溶解在溶剂(例如醋酸)中被除去,在氧化反应的过程中,相当于利用溶剂对氧化产物进行了一次重结晶(反应结晶过程),因此,氧化产物中的杂质会减少。在之后的酯化反应步骤中,氧化产物与甲醇进行酯化反应的同时,生成的酯化产物利用反应溶剂甲醇进行了一次重结晶(反应结晶过程),使得最终得到的2,6-萘二甲酸二甲酯的纯度可达99%。

[0090] 本发明还发现,并非文献所述,傅克酰基化反应的产物即使不经过提纯,也可以用于后续的氧化反应,并不会影响氧化反应的发生。并且,氧化反应不进行提纯也不影响后续的酯化反应。本发明的前两步未经纯化直接用于酯化反应,利用反应重结晶过程,除去其中所含的杂质,最终制得的2,6-萘二甲酸二甲酯的纯度可达99%。

[0091] 在符合本领域常识的基础上,上述各优选条件,可任意组合,即得本发明各较佳实例。

[0092] 本发明所用试剂和原料均市售可得。

[0093] 本发明的积极进步效果在于:本发明的制备方法简化了操作,提高了2,6-萘二甲酸二甲酯的产率,同时维持了2,6-萘二甲酸二甲酯的纯度。

具体实施方式

[0094] 下面通过实施例的方式进一步说明本发明,但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,按照常规方法和条件,或按照商品说明书选择。

[0095] 下述实施例1-5中,化合物的纯度通过HPLC测得,其参数为本领域常规的参数。

[0096] 实施例1

[0097] 称取原料2-甲基萘(12.0g,0.0845mol)溶解在硝基苯(48.0g,0.39mol)中,控温0℃,配制成原料的硝基苯溶液,在另外一个反应瓶中控温在5℃,将催化剂无水三氯化铝(13.5g,0.1mol)溶解在硝基苯(96.0g,0.78mol)中,待溶解澄清后加入乙酰氯(7.3g,0.093mol)在5℃搅拌0.5h配制成酰化试剂,之后将酰化试剂用蠕动泵以一定的流速滴入到原料的溶液中,滴加过程控制温度0℃,反应1h,将反应液加入到乙醇水溶液中淬灭,分层将得到的硝基苯相减压蒸馏回收溶剂硝基苯,得到粗产物2-甲基-6-乙酰基萘14.9g(含有异构体副产物),2-甲基-6-乙酰基萘的纯度为79.0%。

[0098] 将该粗品2-甲基-6-乙酰基萘(14.9g)直接加入到乙酸(300.0g,5mol)中溶解澄清,加入催化剂四水合乙酸钴、醋酸锰四水合物、溴化钾=1.9g:1.9g:0.5g(7.6mmol:7.7mmol:4.2mmol),空气初始压力2MPa,升温至180℃反应5h,停止反应,降温至室温后,过滤即得到粗品2,6-萘二甲酸(2,6-NDA)粗产物15.8g,纯度91%。

[0099] 将上述粗产物2,6-萘二甲酸15.8g(约0.073mol)加入甲醇(158.0g,4.9mol),加入催化剂98%的浓硫酸(1.4g,0.014mol),氮气维持初始压力1MPa,升温至120℃反应5h,反应完,降温,过滤,即可得到纯产物2,6-萘二甲酸二甲酯(2,6-NDC)13.5g,纯度99.1%。¹H NMR(400MHz,CDCl₃) δ8.70(d,2H),8.17(m,2H),7.99(m,2H),4.02(s,6H)。

[0100] 以2-甲基萘为原料,经过傅克酰基化反应-氧化反应-酯化反应三步反应的收率为64.8%。

No	傅克酰基化反应		氧化反应	酯化反应	总收率
[0101] 实施 例 1	酰化产物质量	酰化产物收率	-	酯化产物质量	64.8%
	14.9*79%=11.77g	11.77/15.55=75.7%	-	13.5*99%=13.4g	
备注	酰化产物理论质量为: 12/142*184=15.55g, 2,6-萘二甲酸二甲酯(2,6-NDC)理论质量为 20.6g				

[0102] 对比例1

[0103] 称取原料2-甲基萘(12.0g,0.0845mol)溶解在硝基苯(48.0g,0.39mol)中,控温0℃,配制成原料的硝基苯溶液,在另外一个反应瓶中控温在5℃,将催化剂无水三氯化铝(13.5g,0.1mol)溶解在硝基苯(96.0g,0.78mol)中,待溶解澄清后加入乙酰氯(7.3g,0.093mol)在5℃搅拌0.5h配制成酰化试剂,之后将酰化试剂用蠕动泵以一定的流速滴入到原料的溶液中,滴加过程控制温度0℃,反应1h,将反应液加入到乙醇水溶液中淬灭,分层将得到的硝基苯相减压蒸馏回收溶剂硝基苯,得到粗品2-甲基-6-乙酰基萘14.9g,纯度为

79.0%。

[0104] 上述2-甲基-6-乙酰基萘粗品14.9g经过减压蒸馏后得到纯度为84.0%的2-甲基-6-乙酰基萘12.4g,2-甲基-6-乙酰基萘损失1.36g,蒸馏造成目标产物损失为11.5%。

[0105] 该纯度为84%的2-甲基-6-乙酰基萘12.4g再用64.0g正己烷重结晶,可以得到纯度为99.0%的2-甲基-6-乙酰基萘7.70g,重结晶损失产物2.79g。

[0106] 将该纯品2-甲基-6-乙酰基萘(7.70g,0.042mol)直接加入到乙酸(154.0g,2.5mol)中溶解澄清,加入催化剂四水合乙酸钴、醋酸锰四水合物、溴化钾=0.9:0.9g:0.2g(3.6mmol:3.7mmol:1.7mmol),空气初始压力2MPa,升温至180℃反应5h,停止反应,降温至室温后,过滤即得到粗品2,6-萘二甲酸8.5g。

[0107] 将该粗产物2,6-萘二甲酸(8.5g,约0.04mol)溶解在40.0mL氢氧化钠浓度为2mol/L的溶液中,待溶解澄清后,用20.0ml乙酸乙酯反萃取,过滤,将过滤后的水相在40.0mL用2mol/L的稀盐酸调节成强酸性,过滤得到纯度为99.0%的2,6-萘二甲酸8.0g,氧化反应纯化步骤损失产品1.0g。

[0108] 将上述纯品2,6-萘二甲酸8.0g加入甲醇(80.0g,2.5mol),加入催化剂浓硫酸(0.7g,0.007mol),氮气维持初始压力1MPa,升温至120℃反应5h,反应完,降温,过滤,即可得到固体2,6-萘二甲酸二甲酯8.6g,纯度99.0%;

[0109] 以2-甲基萘为原料,经过傅克酰基化反应-氧化反应-酯化反应三步反应的收率为41.3%。

No	傅克酰基化反应			氧化反应	
[0110] 对比例 1	2-甲基-6-乙酰基萘纯化后质量	精馏 2-甲基-6-乙酰基萘损失质量	重结晶 2-甲基-6-乙酰基萘损失质量	2,6-萘二甲酸纯化后质量	纯化 2,6-萘二甲酸损失质量
	7.7g	1.36g	2.79g	8.0g	1.0g
	理论质量 14.9*79%=11.77g			理论质量 (7.7/142)*216=9.0g	
备注	酰化产物理论质量为: 12/142*184=15.55g, 2,6-萘二甲酸二甲酯(2,6-NDC)理论质量为 20.6g				

[0111] 实施例1和对比1例收率对比

No.	酰化产物收率	氧化产物收率	酯化产物收率	总收率	收率增加
[0112] 实施例 1	75.7%	两步 85.6%		64.8%	23.6%
对比例 1	49.7%	87.4%	94.2%	41.2%	

[0113] 实施例2

[0114] 称取原料2-甲基萘(12.0g,0.0845mol)溶解在硝基苯(60.0g,0.49mol)中,控温20℃,配制成原料的硝基苯溶液,在另外一个反应瓶中控温在20℃,将催化剂无水三氯化铝(18g,0.135mol)溶解在硝基苯(120g,0.97mol)中,待溶解澄清后加入丙酰氯(12.4g,0.135mol)在20℃搅拌0.5h配制成酰化试剂,之后将酰化试剂用蠕动泵以一定的流速滴入到原料的溶液中,滴加过程控制温度20℃,反应0.5h,将反应液加入到乙醇水溶液中淬灭,分层将得到的硝基苯相减压蒸馏回收溶剂硝基苯,得到粗产物2-甲基-6-丙酰基萘15.8g,纯度为88.0%。

[0115] 将该粗品2-甲基-6-丙酰基萘(15.8g,约0.08mol)直接加入到乙酸(316.0g,5.3mol)中溶解澄清,加入催化剂四水合乙酸钴、醋酸锰四水合物、溴化钾=2g:2g:0.5g(8mmol:8.2mmol:4.2mmol),空气初始压力2.5MPa,升温至190℃反应3h,停止反应,降温至室温后,过滤即得到粗产物2,6-萘二甲酸16.7g。

[0116] 将上述粗产物2,6-萘二甲酸(16.7g,约0.077mol)加入甲醇(334g,10.4mol),加入催化剂98%的浓硫酸(0.1g,0.001mol),氮气维持初始压力1.5MPa,升温至140℃反应3h,反应完,降温,过滤,即可得到固体2,6-萘二甲酸二甲酯15.2g,纯度99.0%。2,6-萘二甲酸二甲酯的核磁与实施例1基本相同。

[0117] 以2-甲基萘为原料,经过傅克酰基化反应-氧化反应-酯化反应三步反应的收率为73.0%。

[0118] 对比例2

[0119] 该对比例以2-甲基萘(12.0g,0.0845mol)为原料,硝基苯(180g,1.46mol)为反应溶剂,酰化试剂为丙酰氯(12.4g,0.135mol),催化剂采用三氯化铝(18g,0.135mol),反应温度为20℃,按照对比例1方法进行反应,反应时间0.5h,反应完,蒸馏回收溶剂,得到粗产物2-甲基-6-丙酰基萘15.8g,纯度为88%,收率85.5%,该粗产物经过减压精馏、重结晶两种纯化操作后得到纯度为99%的2-甲基-6-丙酰基萘10.5g,纯化后2-甲基-6-丙酰基萘的收率为62.8%;

[0120] 以纯品2-甲基-6-丙酰基萘(10.5g,0.054mol)为原料,乙酸(316.0g,5.3mol)为氧化反应溶剂,催化剂四水合乙酸钴、醋酸锰四水合物、溴化钾=1g:1g:0.5g(4mmol:4.1mmol:4.2mmol),压力2.5MPa,190℃反应3h,得到粗产物2,6-萘二甲酸11.2g;

[0121] 以粗产物2,6-萘二甲酸(11.2g,0.052mol)为原料,加入甲醇(224g,7.17mol),在浓硫酸(0.5g,0.005mol)催化下,在压力1.5MPa下,温度140℃,反应时间3h,反应结束后,过滤即可得到纯度99%的纯产物2,6-萘二甲酸二甲酯12.1g,三步反应总收率为58.7%。

[0122] 实施例3

[0123] 该实施例以2-甲基萘(12.0g,0.0845mol)为原料,硝基苯(260g,2.1mol)为反应溶剂,酰化试剂为乙酸酐(21.5g,0.21mol),催化剂采用三氯化铝(33.8g,0.25mol),反应温度为-5℃,反应时间3h,按照实施例1中方法进行傅克酰基化反应,反应完蒸馏回收溶剂后得到粗产物2-甲基-6-乙酰基萘14.7g,纯度75.5%,收率为71.6%;

[0124] 以该酰化粗产物2-甲基-6-乙酰基萘(14.7g,约0.08mol)为氧化反应的原料,以丙酸(147g,2mol)为溶剂,催化剂四水合乙酸钴、醋酸锰四水合物、溴化钾=3g:3g:0.8g(12mmol:12.2mmol:6.7mmol),反应温度220℃,空气为氧化源,压力1MPa,反应时间7h后反应完全,过滤得到粗产物2,6-萘二甲酸16g。

[0125] 以该粗产物2,6-萘二甲酸(16g,约0.074mol)为酯化反应的原料,在甲醇(64g,2.0mol)为溶剂,催化剂98%的浓硫酸(0.6g,0.006mol),在压力3MPa,温度150℃,反应时间6h,反应结束后,过滤即可得到纯度为99%的纯产物2,6-萘二甲酸二甲酯12.1g,三步反应总收率为58.1%。2,6-萘二甲酸二甲酯的核磁与实施例1基本相同。

[0126] 对比例3

[0127] 该对比例以2-甲基萘(12.0g,0.0845mol)为原料,硝基苯(260g,2.1mol)为反应溶剂,酰化试剂为乙酸酐(21.5g,0.21mol),催化剂采用三氯化铝(33.8g,0.25mol),反应温度为-5℃,按照对比例1方法进行反应,反应时间3h,反应完,蒸馏回收溶剂,得到粗产物2-甲基-6-乙酰基萘14.7g,纯度为75.5%,收率71.6%;

[0128] 该粗产物经过减压精馏、重结晶两种纯化操作后得到纯度为99%的2-甲基-6-乙酰基萘7.1g,纯化后2-甲基-6-乙酰基萘的收率为45%;

[0129] 以纯品2-甲基-6-乙酰基萘(7.1g,0.039mol)为原料,丙酸(147g,2mol)为氧化反应溶剂,催化剂四水合乙酸钴、醋酸锰四水合物、溴化钾=1g:1g:0.2g(4mmol:4.1mmol:1.7mmol),在220℃,压力1MPa,反应7h,得到粗产物2,6-萘二甲酸,再经过碱溶-酸析纯化后,得到纯品2,6-萘二甲酸7.3g;

[0130] 以该纯品2,6-萘二甲酸(7.3g,0.034mol)为原料,在甲醇(29.4g,0.92mol)为溶剂,催化剂浓硫酸(0.6g,0.006mol)在压力3MPa下,温度150℃,反应时间6h,反应结束后,过滤即可得到纯度99%的纯产物2,6-萘二甲酸二甲酯7.7g,三步反应总收率为36.8%。

[0131] 实施例4

[0132] 该实施例以2-甲基萘(12.0g,0.0845mol)为原料,硝基苯(80g,0.65mol)为反应溶剂,酰化试剂为乙酸(10.6,0.18mol),催化剂采用三氯化铁(34g,0.21mol),反应温度为50℃,反应时间4h,按照实施例1中方法进行傅克酰基化反应,反应完蒸馏回收溶剂后得到粗产物2-甲基-6-乙酰基萘14.4g,纯度68%,收率为63%;

[0133] 以该酰化粗产物2-甲基-6-乙酰基萘(14.4g,约0.078mol)为氧化反应的原料,以乙酸(140g,2.3mol)为溶剂,催化剂四水合乙酸钴、醋酸锰四水合物、溴化钾=2.5g:2.5g:0.6g(10mmol:10.2mmol:5mmol),反应温度170℃,空气为氧化源,压力3MPa,反应时间7h后反应完全,过滤得到粗产物2,6-萘二甲酸15.4g,纯度81%。

[0134] 以该粗产物2,6-萘二甲酸(15.4g,约0.07mol)为酯化反应的原料,在甲醇(96g,3mol)为溶剂,催化剂浓硫酸(1g,0.01mol),在压力1MPa,温度100℃,反应时间7h,反应结束后,过滤即可得到纯度为99%的纯产物2,6-萘二甲酸二甲酯10.6g,三步反应总收率为51%。2,6-萘二甲酸二甲酯的核磁与实施例1基本相同。

[0135] 对比例4

[0136] 该对比例以2-甲基萘(12.0g,0.0845mol)为原料,硝基苯(80g,0.65mol)为反应溶剂,酰化试剂为乙酸(10.6,0.18mol),催化剂采用三氯化铁(34g,0.21mol),反应温度为50℃,按照对比例1方法进行反应,反应时间4h,反应完,蒸馏回收溶剂,得到粗产物2-甲基-6-乙酰基萘14.4g,纯度为68%,收率63%,该粗产物经过减压精馏、重结晶两种纯化操作后得到纯度为99%的2-甲基-6-乙酰基萘5.6g,纯化后2-甲基-6-乙酰基萘的收率为35.7%;

[0137] 以纯品2-甲基-6-乙酰基萘为原料,乙酸(140g,2.3mol)为氧化反应溶剂,催化剂四水合乙酸钴、醋酸锰四水合物、溴化钾=0.5g:0.5g:0.1g(2mmol:2mmol:0.084mmol),在

170℃,压力3MPa,反应7h,得到粗产物2,6-萘二甲酸,再经过碱溶-酸析纯化后,得到纯品2,6-萘二甲酸6.2g;

[0138] 以该纯品2,6-萘二甲酸(6.2g,0.03mol)为原料,甲醇(38.6g,1.21mol)为溶剂,催化剂浓硫酸(1g,0.01mol),在压力1MPa下,温度100℃,反应时间7h,反应结束后,过滤即可得到纯度99%的纯产物2,6-萘二甲酸二甲酯6g,三步反应总收率为28.8%。

[0139] 实施例5

[0140] 按照实施例1进行酰化氧化,改变酯化反应甲醇的用量;

[0141] 粗产物2,6-萘二甲酸15.8g(约0.073mol)加入甲醇(47.4g,1.48mol),加入催化剂98%的浓硫酸(1.4g,0.014mol),氮气维持初始压力1MPa,升温至120℃反应5h,反应完,降温,过滤,即可得到纯产物2,6-萘二甲酸二甲酯(2,6-NDC)13.2g,纯度99.1%,总收率63.5%。2,6-萘二甲酸二甲酯的核磁与实施例1基本相同。

[0142] 对比例5

[0143] 按照实施例1进行酰化氧化,改变酯化反应甲醇的用量;

[0144] 粗产物2,6-萘二甲酸15.8g(约0.073mol)加入甲醇(31.6g,0.99mol),加入催化剂98%的浓硫酸(1.4g,0.014mol),氮气维持初始压力1MPa,升温至120℃反应5h,反应完,降温,过滤,即可得到纯产物2,6-萘二甲酸二甲酯(2,6-NDC)12.3g,纯度92.5%,总收率55.2%。纯度明显下降,导致后续工业化应用需要进一步纯化。