



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103819323 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 28

(21) 申请号 201410068137. 0

(22) 申请日 2014. 02. 27

(71) 申请人 三峡大学

地址 443002 湖北省宜昌市大学路 8 号

(72) 发明人 李德江 张义军 刘义稳 陈义兴

王艳玲 龚大春

(74) 专利代理机构 宜昌市三峡专利事务所

42103

代理人 成钢

(51) Int. Cl.

C07C 49/76 (2006. 01)

C07C 45/46 (2006. 01)

C01F 7/56 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种 1- 苯基 -1- 丙酮合成方法

(57) 摘要

本发明涉及一种 1- 苯基 -1- 丙酮的合成方法。在 25-35℃ 条件下,以苯作原料及溶剂,在 AlCl_3 的催化条件下,将丙酰氯、 AlCl_3 分两次加入,通过 Friedel-Crafts 酰基化反应合成 1- 苯基 -1- 丙酮。该工艺具有合成工艺简单,成本低廉,反应条件温和,收率达 96% 以上,纯度达到 99. 9%,同时最大限度利用废液制得 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。无生态环境风险,经济效益显著,适合大规模工业化生产。

1. 一种 1- 苯基 -1- 丙酮的合成方法,其特征在于包括以下合成步骤:

1) 在 20-25℃ 条件下,向反应器中依次加入苯、催化剂 AlCl_3 ,搅拌 0.5~1h 后缓慢滴加丙酰氯;

2) 向步骤 1) 中再加入催化剂 AlCl_3 ,搅拌 0.5~1h 后再缓慢滴加丙酰氯,滴完后将反应器内反应液升温至 35℃,保温反应 2~3 小时,反应完成后,将反应液冷却至 20~25℃;

3) 将步骤 2) 中的反应液以 60~80d/min 的速度滴加至水溶液中进行水解,滴加完成后静置,分层,上层为棕色有机相,下层为淡黄色水相,水相经苯萃取,萃取的苯液并入有机相;

4) 将步骤 3) 中上层有机相经常压蒸馏分离出苯,再在 -0.1MPa 条件下减压蒸馏,蒸馏温度控制为 180-185℃,分离得到无色的 1- 苯基 -1- 丙酮;

5) 将步骤 3) 中下层黄色水相经蒸发、浓缩、抽滤制得 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的 1- 苯基 -1- 丙酮的合成方法,其特征在于:所述的 1- 苯基 -1- 丙酮的合成方法中以物质的量计,苯 2.5~4.0mol,丙酰氯 1.0~1.25mol,三氯化铝 1.05~1.20mol;

根据权利要求 1 所述的苯丙酮的合成方法,其特征在于:三氯化铝分 2 次加入,步骤 1) 中加入三氯化铝的物质质量为 0.90mol,步骤 2) 中加入三氯化铝的物质质量为 0.15~0.3mol;丙酰氯分 2 次滴加,步骤 1) 中滴加丙酰氯的物质质量为 0.80~0.95mol,2h 滴完,步骤 2) 中滴加丙酰氯的物质质量为 0.20~0.3mol,0.5h 滴完。

3. 根据权利要求 1 所述的 1- 苯基 -1- 丙酮的合成方法,其特征在于:步骤 4) 中分离得到的苯,经脱水、干燥后留作步骤 1) 中的原料循环套用。

一种 1- 苯基 -1- 丙酮合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种 1- 苯基 -1- 丙酮的合成方法,具体为以苯、丙酰氯为原料经 Friedel-Crafts 酰基化反应合成 1- 苯基 -1- 丙酮的绿色合成方法,属于化工合成领域。

背景技术

[0002] 1- 苯基 -1- 丙酮用作药物甲妥因和利胆醇的中间体以及香料定香剂。目前,国内苯丙酮工业化生产的传统工艺,一是采用铁及其氧化物作催化剂,苯甲酸、丙酸缩合得到 1- 苯基 -1- 丙酮,副产物多,收率低,分离技术复杂;二是 Lewis 酸作催化剂,苯、丙酰氯直接缩合得到苯丙酮,催化剂过量 0.1-0.2mol,反应温度高,收率低,同时易产生大量的乳化层,导致生产过程中设备腐蚀严重,造成环境污染,因此寻求生产苯丙酮工艺主要考虑其有无生态环境风险的同时,还要保证制备工艺简单,生产成本低,显著提高产品收率及纯度。

[0003] Friedel-Crafts 酰基化反应常用的催化剂有 Lewis 酸(AlCl_3 、 FeCl_3 、 SnCl_4 、 TiCl_4 等)催化剂、离子液体催化剂、三氟甲磺酸类型的催化剂、沸石类催化剂、负载型催化剂等。离子液体催化剂、三氟甲磺酸类的催化剂、沸石类催化剂、负载型催化剂虽然有催化活性高、用量少、选择性好、反应条件较为温和等优点,但该类催化剂价格比较昂贵以及可回收利用困难等缺点,因此在工业上 Lewis 酸仍然是 Friedel-Crafts 酰基化反应工的主要催化剂,该催化剂具有反应条件温和、廉价易得等优点。

[0004] 本发明以苯既作原料又作溶剂,以 AlCl_3 为催化剂,丙酰氯、 AlCl_3 分两次加入,通过 Friedel-Crafts 酰基化反应合成 1- 苯基 -1- 丙酮。该工艺具有合成工艺简单,成本低廉,反应条件温和,收率达到 95%,纯度达到 99.9%,同时最大限度利用废液制得 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。无生态环境风险,经济效益显著,适合大规模生产。

[0005] 以下是近几年改进的几种生产苯丙酮的方法:

1, AlCl_3 催化合成 1- 苯基 -1- 丙酮

Wieliam T Read 以苯、丙酰氯为原料,以 AlCl_3 为催化剂,反应结束后需水蒸气蒸馏,虽操作简单,但收率只有 84%。

[0006] 2, 格氏试剂合成苯丙酮

Hauser C R 以无水乙醚作溶剂,使用苯基溴化镁与丙腈反应合成苯丙酮,收率达 83%。原料溶剂要求十分严格,操作困难,无工业价值。

[0007] 3, 羧酸缩合合成 1- 苯基 -1- 丙酮

Granto C 以铁作催化剂,使用苯甲酸与丙酸反应合成苯丙酮,该反应副产物多,收率太低,分离技术复杂,无工业价值。

[0008] 4, 水蒸汽蒸馏改为萃取操, AlCl_3 催化合成 1- 苯基 -1- 丙酮

河北医科大学武引文采用 Wieliam T Read 的合成方法,以苯、丙酰氯为原料,以 AlCl_3 为催化剂,并在反应结束后将水蒸汽蒸馏改为萃取操作,该工艺与原工艺相比,虽然收率从 84% 提高到 88.6%,但反应在 50℃ 进行,易产生乳化层,且废水无回收利用,易造成环境污染。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于提供一种苯丙酮的绿色合成方法。

[0010] 具体方法如下：

1) 在 20~25℃ 条件下，向反应器中依次加入苯、催化剂 AlCl_3 ，搅拌 0.5~1h 后缓慢滴加丙酰氯；

2) 向步骤 1) 中再加入催化剂 AlCl_3 ，搅拌 0.5~1h 后再缓慢滴加丙酰氯，滴完后将反应器内反应液升温至 35℃，保温反应 2~3 小时，反应完成后，将反应液冷却至 20~25℃；

3) 将步骤 2) 中的反应液以 60~80d/min 的速度滴加至水溶液中进行水解，滴加完成后静置，分层，上层为棕色有机相，下层为淡黄色水相，水相经苯萃取，萃取的苯液并入有机相；

4) 将步骤 3) 中上层有机相经常压蒸馏分离出苯，再在 -0.1MPa 条件下减压蒸馏，蒸馏温度控制为 180~185℃，分离得到无色的 1-苯基-1-丙酮，分离得到的苯，经脱水、干燥后留作步骤 1) 中的原料循环套用；

5) 将步骤 3) 中下层黄色水相经蒸发、浓缩、抽滤制得 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，实现了废液回收利用。

[0011] 所述的 1-苯基-1-丙酮的合成方法中以物质的量计，苯 2.5~4.0mol，丙酰氯 1.0~1.25mol，三氯化铝 1.05~1.20mol；三氯化铝分 2 次加入，步骤 1) 中加入三氯化铝的物质质量为 0.90mol，步骤 2) 中加入三氯化铝的物质质量为 0.15~0.3mol；丙酰氯分 2 次滴加，步骤 1) 中滴加丙酰氯的物质质量为 0.80~0.95mol，2h 滴完，步骤 2) 中滴加丙酰氯的物质质量为 0.20~0.3mol，0.5h 滴完。

[0012] 第二次缓慢加入三氯化铝、丙酰氯过程中，苯经 Friedel-Crafts 酰基化反应，瓶内溶液依次呈无色-粉红色-红色-紫色。

[0013] 本发明提供的 1-苯基-1-丙酮绿色合成工艺与现有技术相比，具有以下优点：

1, 本发明合成 1-苯基-1-丙酮工艺利用苯既作反应物，又作反应溶剂，使反应在 35℃ 顺利进行，克服了现有技术中经高温回流合成 1-苯基-1-丙酮过程中产生乳化层的缺点，显著提高了产品收率及纯度。

[0014] 2, 本发明合成工艺绿色化，分离的苯经干燥后可循环使用，并最大限度地利用废液制得 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

[0015] 3, 本发明合成工艺简单，成本低廉，反应条件温和，显著提高 1-苯基-1-丙酮收率，达到 96% 以上，纯度达到 99.9%，合成工艺无生态环境风险，经济效益显著，适合大规模生产。

具体实施方式

[0016] 下面结合具体实施例进一步解释本发明的实质。

[0017] 实施例 1

(1) 控制内温 20~25℃，向三颈瓶中依次缓慢加入加入 195g (2.5mol) 苯、120.0g (0.9mol) 三氯化铝，搅拌 1.0 h 后，缓慢滴加 74g (0.80mol) 丙酰氯，2 h 滴完；

(2) 向步骤 (1) 加入 14.7g (0.11mol) 三氯化铝，搅拌 0.5h，再缓慢滴加 18.5g

(0.20mol) 丙酰氯, 升温至 35℃, 保温反应 2h, 反应完成后, ;

(3) 将步骤 2) 的反应液冷却至 25℃, 滴加到水溶液中进行水解, 静置, 分层, 上层为乳白色有机相, 下层为淡黄色水相;

(4) 步骤 (2) 中上层的有机相经常压蒸馏, 分离出苯; 经减压蒸馏, 再在 20mmHg 条件下减压蒸馏, 控制温度至 180-185℃, 分离得到无色的 1- 苯基 -1- 丙酮, 收率达 87.5%, 纯度达 99.9%;

(5) 步骤 (2) 中分离得到的淡黄色水, 经蒸发、浓缩, 抽滤, 制得 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

[0018] 实施例 2

(1) 控制内温 20~25℃, 向三颈瓶中依次缓慢加入加入 195g (2.5mol) 苯、120g (0.9mol) 三氯化铝, 搅拌 1.0 h 后, 缓慢滴加 74g (0.80mol) 丙酰氯, 2 h 滴完;

(2) 向步骤 (1) 加入 17.3g (0.13mol) 三氯化铝, 搅拌 0.5h, 再缓慢滴加剩余的 18.5g (0.20mol) 丙酰氯, 升温至 35℃, 反应 2h;

(3) 步骤 2) 的反应液冷却至 25℃, 滴加到水溶液中进行水解, 静置, 分层, 上层为乳白色有机相, 下层为淡黄色水相;

(4) 步骤 (2) 中上层的有机相经常压蒸馏, 分离出苯; 经减压蒸馏, 再在 20mmHg 条件下减压蒸馏, 控制温度至 180-185℃, 分离得到无色的 1- 苯基 -1- 丙酮, 收率达 90.4%, 纯度达 99.9%;

(5) 步骤 (2) 中分离得到的淡黄色水, 经蒸发、浓缩, 抽滤, 制得 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

[0019] 实施例 3

(1) 控制内温 20~25℃, 向三颈瓶中依次缓慢加入加入 195g (2.5mol) 苯、120g (0.9mol) 三氯化铝, 搅拌 1.0 h 后, 缓慢滴加 78.6g (0.85mol) 丙酰氯, 2 h 滴完;

(2) 向步骤 (1) 加入 20.0g (0.15mol) 三氯化铝, 搅拌 0.5h, 再缓慢滴加剩余的 18.5g (0.20mol) 丙酰氯, 升温至 35℃, 反应 2h;

(3) 步骤 2) 的反应液冷却至 25℃, 滴加到水溶液中进行水解, 静置, 分层, 上层为乳白色有机相, 下层为淡黄色水相;

(4) 步骤 (2) 中上层的有机相经常压蒸馏, 分离出苯; 经减压蒸馏, 再在 20mmHg 条件下减压蒸馏, 控制温度至 180-185℃, 分离得到无色的 1- 苯基 -1- 丙酮, 收率达 92.5%, 纯度达 99.9%;

(5) 步骤 (2) 中分离得到的淡黄色水, 经蒸发、浓缩, 抽滤, 制得 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

[0020] 实施例 4

(1) 控制内温 20~25℃, 向三颈瓶中依次缓慢加入加入 195g (2.5mol) 苯、120g (0.9mol) 三氯化铝, 搅拌 1.0 h 后, 缓慢滴加 78.6g (0.85mol) 丙酰氯, 2 h 滴完;

(2) 向步骤 (1) 加入 22.7g (0.17mol) 三氯化铝, 搅拌 0.5h, 再缓慢滴加剩余的 27.7g (0.30mol) 丙酰氯, 升温至 35℃, 反应 2h;

(3) 步骤 2) 的反应液冷却至 25℃, 滴加到水溶液中进行水解, 静置, 分层, 上层为乳白色有机相, 下层为淡黄色水相;

(4) 步骤 (2) 中上层的有机相经常压蒸馏, 分离出苯; 经减压蒸馏, 再在 20mmHg 条件下减压蒸馏, 控制温度至 180-185℃, 分离得到无色的 1- 苯基 -1- 丙酮, 收率达 93.8%, 纯度达 99.9%;

(5) 步骤(2)中分离得到的淡黄色水,经蒸发、浓缩,抽滤,制得 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

[0021] 实施例 5

(1) 控制内温 $20\sim 25^\circ\text{C}$,向三颈瓶中依次缓慢加入加入 195g (2.5mol) 苯、119.7g (0.9mol) 三氯化铝,搅拌 1.0 h 后,缓慢滴加 83g (0.9mol) 丙酰氯,2 h 滴完;

(2) 向步骤(1)加入 26.7g (0.20mol)三氯化铝,搅拌 0.5h,再缓慢滴加剩余的 18.5g (0.20mol) 丙酰氯,升温至 35°C ,反应 2h;

(3) 步骤(2)的反应液冷却至 25°C ,滴加到水溶液中进行水解,静置,分层,上层为乳白色有机相,下层为淡黄色水相;

(4) 步骤(2)中上层的有机相经常压蒸馏,分离出苯;经减压蒸馏,再在 20mmHg 条件下减压蒸馏,控制温度至 $180\sim 185^\circ\text{C}$,分离得到无色的 1-苯基-1-丙酮,收率达 92.4%,纯度达 99.9%;

(5) 步骤(2)中分离得到的淡黄色水,经蒸发、浓缩,抽滤,制得 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

[0022] 实施例 6

(1) 控制内温 $20\sim 25^\circ\text{C}$,向三颈瓶中依次缓慢加入加入 234g (3.0mol) 苯、120g (0.9mol) 三氯化铝,搅拌 1.0 h 后,缓慢滴加 83g (0.9mol) 丙酰氯,2 h 滴完;

(2) 向步骤(1)加入 22.7g (0.17mol)三氯化铝,搅拌 0.5h,再缓慢滴加剩余的 27.7g (0.30mol) 丙酰氯,升温至 35°C ,反应 2h;

(3) 步骤(2)的反应液冷却至 25°C ,滴加到水溶液中进行水解,静置,分层,上层为乳白色有机相,下层为淡黄色水相;

(4) 步骤(2)中上层的有机相经常压蒸馏,分离出苯;经减压蒸馏,再在 20mmHg 条件下减压蒸馏,控制温度至 $180\sim 185^\circ\text{C}$,分离得到无色的 1-苯基-1-丙酮,收率达 94.1%,纯度达 99.9%;

(5) 步骤(2)中分离得到的淡黄色水,经蒸发、浓缩,抽滤,制得 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

[0023] 实施例 7

(1) 控制内温 $20\sim 25^\circ\text{C}$,向三颈瓶中依次缓慢加入加入 273g (3.5mol) 苯、120g (0.9mol) 三氯化铝,搅拌 1.0 h 后,缓慢滴加 88g (0.95mol) 丙酰氯,2 h 滴完;

(2) 向步骤(1)加入 22.7g (0.17mol)三氯化铝,搅拌 0.5h,再缓慢滴加剩余的 18.5g (0.20mol) 丙酰氯,升温至 35°C ,反应 2h;

(3) 步骤(2)的反应液冷却至 25°C ,滴加到水溶液中进行水解,静置,分层,上层为乳白色有机相,下层为淡黄色水相;

(4) 步骤(2)中上层的有机相经常压蒸馏,分离出苯;经减压蒸馏,再在 20mmHg 条件下减压蒸馏,控制温度至 $180\sim 185^\circ\text{C}$,分离得到无色的 1-苯基-1-丙酮,收率达 96.2%,纯度达 99.9%;

(5) 步骤(2)中分离得到的淡黄色水,经蒸发、浓缩,抽滤,制得 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

[0024] 实施例 8

(1) 控制内温 $20\sim 25^\circ\text{C}$,向三颈瓶中依次缓慢加入加入 312g (4.0mol) 苯、120g (0.9mol) 三氯化铝,搅拌 1.0 h 后,缓慢滴加 74g (0.80mol) 丙酰氯,2 h 滴完;

(2) 向步骤(1)加入 22.7g (0.17mol)三氯化铝,搅拌 0.5h,再缓慢滴加剩余的 18.5g (0.20mol) 丙酰氯,升温至 35°C ,反应 2h;

(3) 步骤 2) 的反应液冷却至 25℃, 滴加到水溶液中进行水解, 静置, 分层, 上层为乳白色有机相, 下层为淡黄色水相;

(4) 步骤 (2) 中上层的有机相经常压蒸馏, 分离出苯; 经减压蒸馏, 再在 20mmHg 条件下减压蒸馏, 控制温度至 180-185℃, 分离得到无色的 1- 苯基 -1- 丙酮, 收率达 96. 1%, 纯度达 99. 9%;

(5) 步骤 (2) 中分离得到的淡黄色水, 经蒸发、浓缩, 抽滤, 制得 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。