



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115819194 A

(43) 申请公布日 2023.03.21

(21) 申请号 202310061954.2

(22) 申请日 2023.01.17

(71) 申请人 山东润科化工股份有限公司

地址 262737 山东省潍坊市滨海开发区临
港化工园

(72) 发明人 吴多坤 秦善宝 曲禹颖 葛彩霞
张夕杰

(74) 专利代理机构 威海恒誉润达专利代理事务
所(普通合伙) 37260

专利代理师 戚笑颐

(51) Int. Cl.

C07C 41/22 (2006.01)

C07C 43/225 (2006.01)

C07C 41/16 (2006.01)

权利要求书2页 说明书7页

(54) 发明名称

一种1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯的合成方法

(57) 摘要

本发明提供了一种1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯的合成方法,其解决了现有1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯的合成方法未公开的技术问题,其制备步骤包括:(1)将2,4,6-三溴苯酚钠加入有机醇溶剂,再加入相转移催化剂,滴加3-氯-2-甲基丙烯反应,滴完保温,降温抽滤烘干,得到1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯;(2)将季铵盐相转移催化剂加入第一氯代烷溶剂,滴加溴素制成溴化剂;(3)将步骤(1)制得产物加入第二氯代烷溶剂,滴加所述步骤(2)溴化剂反应,滴完保温加水,用亚硫酸钠除溴,纯碱调pH至中性,分水,水洗有机层,有机层加水蒸溶剂,降温抽滤,烘干即得1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯,可广泛应用于溴系阻燃剂合成技术领域。

1. 一种1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯的合成方法,其特征在于,其制备步骤包括:

(1) 合成1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯:

将2,4,6-三溴苯酚钠加入到有机醇溶剂中,再加入相转移催化剂升温至反应温度,滴加3-氯-2-甲基丙烯发生反应,滴完保温,反应结束后,降温、抽滤、烘干,得到1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯;

(2) 制备溴化剂:

将季铵盐相转移催化剂加入到第一氯代烷溶剂中,搅拌溶解,再滴加溴素制成溴化剂;

(3) 合成1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯:

将所述步骤(1)得到的1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯加入到第二氯代烷溶剂中,搅拌溶解,升温至反应温度,然后滴加所述步骤(2)制成的溴化剂发生反应,滴完保温,反应结束后加入适量水,再用亚硫酸钠除溴,用纯碱调pH至中性,分液,水洗有机层,然后有机层加水蒸出溶剂,得白色油状物,降温抽滤,烘干即得1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯。

2. 根据权利要求1所述的一种1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯的合成方法,其特征在于,在所述步骤(1)中,所述2,4,6-三溴苯酚钠与3-氯-2-甲基丙烯的反应温度为45~65℃,3-氯-2-甲基丙烯的滴加时间为1小时或2个小时,滴完3-氯-2-甲基丙烯的保温时间为10~18小时。

3. 根据权利要求1所述的一种1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯的合成方法,其特征在于,在所述步骤(1)中,所述2,4,6-三溴苯酚钠与3-氯-2-甲基丙烯的摩尔比为1:1.1~1.3,所述2,4,6-三溴苯酚钠与相转移催化剂的质量之比为52.9~105.8:1,所述2,4,6-三溴苯酚钠与有机醇溶剂的质量之比为1:1.9~2.4。

4. 根据权利要求1所述的一种1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯的合成方法,其特征在于,在所述步骤(1)中,所述相转移催化剂为18-冠醚-6、15-冠醚-5、环糊精,聚乙二醇-400、聚乙二醇-600中的一种,所述有机醇溶剂为乙醇、异丁醇、甲醇、正丁醇、正庚醇中的一种。

5. 根据权利要求1所述的一种1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯的合成方法,其特征在于,在所述步骤(2)中,所述溴素与第一氯代烷溶剂的质量之比为1:1.5~1.8。

6. 根据权利要求1所述的一种1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯的合成方法,其特征在于,在所述步骤(2)中,所述季铵盐相转移催化剂为四丁基溴化铵、四乙基溴化铵、四丁基硫酸氢铵、四乙基氢氧化铵中的一种,所述第一氯代烷溶剂为二氯甲烷、二氯乙烷、三氯甲烷、三氯乙烷中的一种。

7. 根据权利要求1所述的一种1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯的合成方法,其特征在于,在所述步骤(3)中,所述1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯与溴化剂的反应温度为25~40℃,滴完溴化剂的保温时间为8~15小时。

8. 根据权利要求1所述的一种1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯的合成方法,其特征在于,在所述步骤(3)中,所述1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯与溴素的摩尔比为1:1.05~1.16,所述1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯与季铵盐相转移催化剂摩尔之比为5.5~16.8:1,所述1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯与第二氯代烷溶剂质量之比

为1:2.5~3.3。

9. 根据权利要求1所述的一种1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯的合成方法,其特征在于,在所述步骤(3)中,所述第二氯代烷溶剂为二氯甲烷、二氯乙烷、三氯甲烷、三氯乙烷中的一种。

10. 根据权利要求9所述的一种1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯的合成方法,其特征在于,所述第一氯代烷溶剂和所述第二氯代烷溶剂为同一种氯代烷溶剂。

一种1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯的合成方法

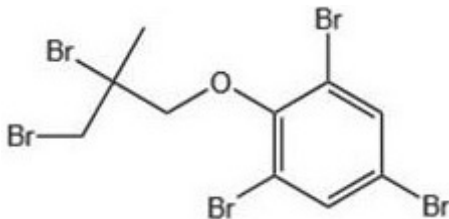
技术领域

[0001] 本申请涉及溴系阻燃剂合成技术领域,特别涉及一种1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯的合成方法。

[0002]

背景技术

1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯,分子式为 $C_{10}H_9Br_5O$,分子量544.698,CAS号:36065-30-2,密度: $2.289g/cm^3$,熔点: $79.5^{\circ}C$,沸点: $450.7^{\circ}C$ at 760mmHg,闪点: $187.4^{\circ}C$,折射率:1.636;1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯是一种溴系阻燃剂,理论溴含量达到73.39%,其化学结构式如下:



日本专利(专利号:特开平7-102135;特开平5-140389)公开了该溴系阻燃剂添加到阻燃苯乙烯树脂中,可以显著提高其耐热性,耐光性,同时还不会腐蚀加工模具;也有日本专利(专利号:平3-140363)公开了该溴系阻燃剂可以用于制备阻燃聚氨酯泡沫。但上述专利均未提及该溴系阻燃剂的合成方法,且国内也没有关于该产品的研究报道。

发明内容

[0003] 本发明的目的是为了解决上述技术的不足,提供一种产品收率高,质量稳定达标,操作技术安全稳定的1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯的合成方法,从而填补国内关于该产品研究的空白,打破国外技术封锁。

[0004] 为此,本发明提供一种1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯的合成方法,其制备步骤包括:

(1)合成1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯:

将2,4,6-三溴苯酚钠加入到有机醇溶剂中,再加入相转移催化剂升温至反应温度,滴加3-氯-2-甲基丙烯发生反应,滴完保温,反应结束后,降温、抽滤、烘干,得到1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯。

[0005] 其反应方程式为:



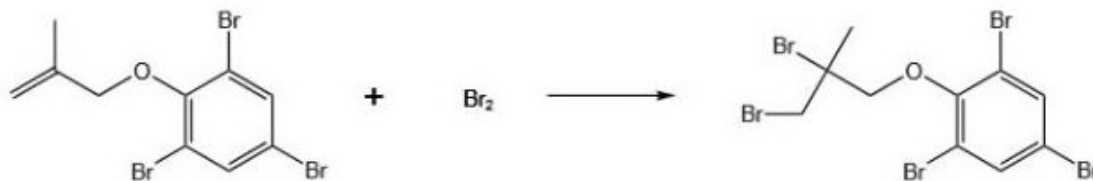
(2)制备溴化剂:

将季铵盐相转移催化剂加入到第一氯代烷溶剂中,搅拌溶解,再滴加溴素制成溴化剂;溴素在季铵盐相转移催化剂的作用下,以弱活性溴化剂的形式存在于溶液中。

[0006] (3)合成1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯:

将步骤(1)得到的1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯加入到第二氯代烷溶剂中,搅拌溶解,升温至反应温度,然后滴加步骤(2)制成的溴化剂发生反应,滴完保温,反应结束后加入适量水,再用亚硫酸钠除溴,用纯碱调pH至中性,分液,水洗有机层,然后有机层加水蒸出溶剂,得白色油状物,降温抽滤,烘干即得1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯。

[0007] 其反应方程式为:



优选的,在步骤(1)中,2,4,6-三溴苯酚钠与3-氯-2-甲基丙烯的反应温度为45~65℃,3-氯-2-甲基丙烯的滴加时间为1小时或2个小时,滴完3-氯-2-甲基丙烯的保温时间为10~18小时。

[0008] 优选的,在步骤(1)中,2,4,6-三溴苯酚钠与3-氯-2-甲基丙烯的摩尔比为1:1.1~1.3,2,4,6-三溴苯酚钠与相转移催化剂的质量之比为52.9~105.8:1,2,4,6-三溴苯酚钠与有机醇溶剂的质量之比为1:1.9~2.4。

[0009] 优选的,在步骤(1)中,相转移催化剂为18-冠醚-6、15-冠醚-5、环糊精,聚乙二醇-400、聚乙二醇-600中的一种,有机醇溶剂为乙醇、异丁醇、甲醇、正丁醇、正庚醇中的一种。

[0010] 优选的,在步骤(2)中,溴素与第一氯代烷溶剂的质量之比为1:1.5~1.8。

[0011] 优选的,在步骤(2)中,季铵盐相转移催化剂为四丁基溴化铵、四乙基溴化铵、四丁基硫酸氢铵、四乙基氢氧化铵中的一种,第一氯代烷溶剂为二氯甲烷、二氯乙烷、三氯甲烷、三氯乙烷中的一种。

[0012] 优选的,在步骤(3)中,1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯与溴化剂的反应温度为10~60℃,滴完溴化剂的保温时间为3~25小时。

[0013] 优选的,在步骤(3)中,1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯与溴素的摩尔比为1:1.05~1.16,1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯与季铵盐相转移催化剂摩尔之比为5.5~16.8:1,1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯与第二氯代烷溶剂质量之比为1:2.5~3.3。

[0014] 优选的,在步骤(3)中,第二氯代烷溶剂为二氯甲烷、二氯乙烷、三氯甲烷、三氯乙烷中的一种。

[0015] 优选的,第一氯代烷溶剂和第二氯代烷溶剂为同一种氯代烷溶剂。

[0016] 本发明步骤(1)中,相转移催化剂与2,4,6-三溴苯酚钠中的钠离子络合,使该钠离子可溶在有机醇溶剂中,而2,4,6-三溴苯酚钠中与其钠离子相对应的负离子也随同进入有机醇溶剂内,相转移催化剂不与该负离子络合,使游离或裸露的负离子反应活性很高,能迅速发生反应。

[0017] 本发明步骤(1)中,由于3-氯-2-甲基丙烯在水中会发生水解,因此将2,4,6-三溴苯酚钠加入到有机醇溶剂中,避免3-氯-2-甲基丙烯水解。

[0018] 本发明步骤(2)中,制备溴化剂的步骤是必要的,加入季铵盐相转移催化剂是为了实现季铵盐与溴素结合生成弱活性溴化试剂。以四乙基溴化铵为例,溴素与四乙基溴化铵结合得到三溴化四乙基铵,三溴化四乙基铵与溴素相比是一种活性较弱的溴化试剂。假如使用溴素直接做溴化试剂参与步骤(3)的反应,由于溴素活性较强,在发生双键加成溴化的同时,易引起侧位甲基的取代反应,势必严重降低最终产品的纯度,影响其阻燃性能及热稳定性能。

[0019] 本发明步骤(2)中,由于溴素与季铵盐相转移催化剂形成的产物溶于氯代烷溶剂,不溶于水、醇、醚类溶剂,为实现物料溶解,以及步骤(3)的均相反应,因此选用氯代烷溶剂。

[0020] 本发明步骤(3)中,加入水的目的在于:步骤(2)季铵盐相转移催化剂与溴素结合生成的弱活性溴化季铵盐试剂和1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)反应后,再次转变为季铵盐相转移催化剂,季铵盐相转移催化剂溶于水,水洗回收季铵盐相转移催化剂可循环使用。季铵盐相转移催化剂在反应前后并无变化,反应过程中仅作为媒介,并未实际参与产品分子结构的合成,实际参与反应的是溴素。

[0021] 本发明步骤(3)中,加入纯碱调pH至中性的目的在于,除去反应生成的氢溴酸。

[0022] 本发明步骤(3)中,水洗有机层的目的在于:除去因还原中和生成的硫酸钠、溴化钠等无机盐,降低产品电导率。

[0023] 本发明步骤(3)中,有机层加水蒸出溶剂的目的在于:向有机层加入适量水,通过共沸蒸馏,实现溶剂回收。

[0024] 本发明步骤(3)中,降温抽滤的目的在于:体系温度较高,降温是实现低温操作,避免烫伤;抽滤是实现水与物料的分。

[0025] 本发明的有益效果是:将2,4,6-三溴苯酚钠加入到有机醇溶剂中,在相转移催化剂的作用下滴加3-氯-2-甲基丙烯,滴加完保温,降温抽滤得到1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯,将得到的1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯加入到氯代烷溶剂后滴加溴化剂,该溴化剂是由季铵盐相转移催化剂与溴素结合生成的弱活性溴化试剂,最终得到最终产品1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯。本发明填补了国内关于该产品合成方法研究的空白,打破国外技术封锁,该方法生产的产品收率高,产品收率可达到95.5%,质量稳定达标,检测产品溴含量为73.27%~73.43%,熔点为79.2~80.8℃,操作技术安全稳定,产生的废水少,有机醇溶剂、氯代烷溶剂作为有机溶剂可以回收利用,三废少,对环境污染小。

具体实施方式

[0026] 为了使本申请所要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白,以下结合实施例,对本申请进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本申请,并不用于限定本申请。本发明中所使用的方法如无特殊规定,均为常规的方法;所使用的原料和装置,如无特殊规定,均为常规的市售产品。

[0027] 实施例1

本发明提供一种1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯的合成方法,其制备步骤包括:

(1)合成1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯:

将105.8 g 2,4,6-三溴苯酚钠加入到200 g异丁醇中,再加入相转移催化剂1.5 g

18-冠醚-6升温至反应温度55℃,滴加30 g 3-氯-2-甲基丙烯发生反应,滴加时间2小时,滴完后55℃保温15小时,反应结束后,降温、抽滤、烘干,得到1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯,称重为109.7 g,收率为95%。

[0028] (2) 制备溴化剂:

将5 g相转移催化剂四丁基溴化铵加入到80 g二氯甲烷中,搅拌溶解,再滴加43.6 g溴素配置成溴化剂。

[0029] (3) 合成1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯:

将100 g步骤(1)得到的1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯加入到280 g二氯甲烷中,搅拌溶解,升温至反应温度,反应温度控制在35~40℃,然后滴加步骤(2)制成的溴化剂发生反应,滴完保温12小时,反应结束后加入适量水,用质量分数为15%的亚硫酸钠除去多余的溴至无色,再用质量分数为10%的碳酸钠溶液调pH至中性,分液,有机层用200g水洗两遍,再向有机层中加入300g水开始蒸溶剂,蒸完后得白色油状物,降温抽滤,烘干即得1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯,称重为134.2 g,收率为94.8%,检测溴含量为73.27%,熔点为79.6~80.4℃。

[0030] 在上述步骤(1)中,2,4,6-三溴苯酚钠与3-氯-2-甲基丙烯的摩尔比为1:1.1,2,4,6-三溴苯酚钠与18-冠醚-6的质量之比为70.5:1,2,4,6-三溴苯酚钠与异丁醇的质量之比为1:1.9。

[0031] 在上述步骤(2)中,溴素与二氯甲烷的质量之比为1:1.8。

[0032] 在上述步骤(3)中,1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯与溴素的摩尔之比为1:1.05,1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯与四丁基溴化铵摩尔之比为16.8:1,1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯与步骤(3)加入的二氯甲烷质量之比为1:2.8。

[0033] 实施例2

本发明提供一种1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯的合成方法,其制备步骤包括:

(1) 合成1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯:

将105.8 g 2,4,6-三溴苯酚钠加入到200 g异丁醇中,再加入相转移催化剂1 g 15-冠醚-5升温至反应温度55℃,滴加36 g 3-氯-2-甲基丙烯发生反应,滴加时间2小时,滴完后55℃保温18小时,反应结束后,降温、抽滤、烘干,得到1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯,称重为110.4 g,收率为95.6%。

[0034] (2) 制备溴化剂:

将10 g相转移催化剂四乙基溴化铵加入到80 g二氯乙烷中,搅拌溶解,再滴加48.3 g溴素配置成溴化剂。

[0035] (3) 合成1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯:

将100 g步骤(1)得到的1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯加入到280 g二氯乙烷中,搅拌溶解,升温至反应温度,反应温度控制在35~40℃,然后滴加步骤(2)制成的溴化剂发生反应,滴完保温10小时,反应结束后加入适量水,用质量分数为15%的亚硫酸钠除去多余的溴至无色,再用质量分数为10%的碳酸钠溶液调pH至中性,分液,有机层用200g水洗两遍,再向有机层中加入300g水开始蒸溶剂,蒸完后得白色油状物,降温抽滤,烘干即得1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯,称重为134.6 g,收率为95.0%,检测溴含量为

73.35%，熔点为79.8~80.4℃。

[0036] 在上述步骤(1)中，2,4,6-三溴苯酚钠与3-氯-2-甲基丙烯的摩尔比为1:1.3，2,4,6-三溴苯酚钠与15-冠醚-5的质量之比为105.8:1，2,4,6-三溴苯酚钠与异丁醇的质量之比为1:1.9。

[0037] 在上述步骤(2)中，溴素与二氯乙烷的质量之比为1:1.7。

[0038] 在上述步骤(3)中，1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯与溴素的摩尔之比为1:1.16，1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯与四乙基溴化铵摩尔之比为5.5:1，1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯与步骤(3)加入的二氯乙烷质量之比为1:2.8。

[0039] 实施例3

本发明提供一种1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯的合成方法，其制备步骤包括：

(1)合成1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯：

将212 g 2,4,6-三溴苯酚钠加入到500 g乙醇中，再加入相转移催化剂3 g环糊精升温至反应温度45℃，滴加70 g 3-氯-2-甲基丙烯发生反应，滴加时间2小时，滴完后45℃保温10小时，反应结束后，降温、抽滤、烘干，得到1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯，称重为221.8 g，收率为95.9%。

[0040] (2)制备溴化剂：

将12 g相转移催化剂四乙基溴化铵加入到100 g三氯甲烷中，搅拌溶解，再滴加65.4 g溴素配置成溴化剂。

[0041] (3)合成1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯：

将150 g步骤(1)得到的1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯加入到500 g三氯甲烷中，搅拌溶解，升温至反应温度，反应温度控制在25~30℃，然后滴加步骤(2)制成的溴化剂发生反应，滴完保温15小时，反应结束后加入适量水，用质量分数为15%的亚硫酸钠除去多余的溴至无色，再用质量分数为10%的碳酸钠溶液调pH至中性，分液，有机层用300g水洗两遍，再向有机层中加入500 g水开始蒸溶剂，蒸完后得白色油状物，降温抽滤，烘干即得1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯，称重为202.8 g，收率为95.5%，检测溴含量为73.43%，熔点为79.5~80.8℃。

[0042] 在上述步骤(1)中，2,4,6-三溴苯酚钠与3-氯-2-甲基丙烯的摩尔比为1:1.3，2,4,6-三溴苯酚钠与环糊精的质量之比为70.7:1，2,4,6-三溴苯酚钠与乙醇的质量之比为1:2.4。

[0043] 在上述步骤(2)中，溴素与三氯甲烷的质量之比为1:1.5。

[0044] 在上述步骤(3)中，1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯与溴素的摩尔之比为1:1.05，1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯与四乙基溴化铵摩尔之比为6.8:1，1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯与步骤(3)加入的三氯甲烷质量之比为1:3.3。

[0045] 实施例4

本发明提供一种1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯的合成方法，其制备步骤包括：

(1)合成1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯：

将105.8 g 2,4,6-三溴苯酚钠加入到200 g正丁醇中，再加入相转移催化剂2 g

聚乙二醇-400升温至反应温度65℃,滴加33 g 3-氯-2-甲基丙烯发生反应,滴加时间1小时,滴完后65℃保温10小时,反应结束后,降温、抽滤、烘干,得到1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯,称重为108.8 g,收率为94.2%。

[0046] (2)制备溴化剂:

将6 g相转移催化剂四丁基硫酸氢铵加入到80 g三氯乙烷中,搅拌溶解,再滴加45.6 g溴素配置成溴化剂。

[0047] (3)合成1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯:

将100 g步骤(1)得到的1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯加入到250 g三氯乙烷中,搅拌溶解,升温至反应温度,反应温度控制在25~30℃,然后滴加步骤(2)制成的溴化剂发生反应,滴完保温8小时,反应结束后加入适量水,用质量分数为15%的亚硫酸钠除去多余的溴至无色,再用质量分数为10%的碳酸钠溶液调pH至中性,分液,有机层用200g水洗两遍,再向有机层中加入300g水开始蒸溶剂,蒸完后得白色油状物,降温抽滤,烘干即得1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯,称重为134.6 g,收率为95.1%,检测溴含量为73.37%,熔点为79.2~80.2℃。

[0048] 在上述步骤(1)中,2,4,6-三溴苯酚钠与3-氯-2-甲基丙烯的摩尔比为1:1.2,2,4,6-三溴苯酚钠与聚乙二醇-400的质量之比为52.9:1,2,4,6-三溴苯酚钠与正丁醇的质量之比为1:1.9。

[0049] 在上述步骤(2)中,溴素与三氯乙烷的质量之比为1:1.8。

[0050] 在上述步骤(3)中,1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯与溴素的摩尔之比为1:1.10,1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯与四丁基硫酸氢铵摩尔之比为14.7:1,1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯与步骤(3)加入的三氯乙烷质量之比为1:2.5。

[0051] 本发明提供一种1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯的合成方法,将2,4,6-三溴苯酚钠加入到有机醇溶剂中,在相转移催化剂的作用下滴加3-氯-2-甲基丙烯,滴加完保温,降温抽滤得到1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯,将得到的1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯加入到氯代烷溶剂后滴加溴化剂,该溴化剂是由另一种相转移催化剂与溴素结合生成的弱活性溴化试剂,最终得到最终产品1,3,5-三溴-2-(2,3-二溴-2-甲基丙氧基)苯。本发明填补了国内关于该产品合成方法研究的空白,打破国外技术封锁,该方法生产的产品收率高,产品收率可达到95.5%,质量稳定达标,检测产品溴含量为73.27%~73.43%,熔点为79.2~80.8℃,操作技术安全稳定,产生的废水少,有机醇溶剂、氯代烷溶剂作为有机溶剂可以回收利用,三废少,对环境污染小。

[0052] 需要说明的是:

(1)在步骤(1)合成1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯过程中,2,4,6-三溴苯酚钠、3-氯-2-甲基丙烯、相转移催化剂、有机醇溶剂的添加质量,3-氯-2-甲基丙烯的滴加时间,反应温度,滴完3-氯-2-甲基丙烯的保温时间可根据实际生产情况进行调整。

[0053] (2)在步骤(2)制备溴化剂过程中,使溴素溶解于第一氯代烷溶剂,溴素与第一氯代烷溶剂的质量可根据实际生产情况进行调整。

[0054] (3)在所述步骤(3)中,1,3,5-三溴-2-(2-甲基烯丙氧基)苯、溴化剂、第二氯代烷溶剂的添加量,反应温度、滴完溴化剂的保温时间、亚硫酸钠溶液的质量分数、碳酸钠溶液的质量分数、有机层用水洗重量及次数、向有机层中加水重量可根据实际生产情况进行调

整。

[0055] 以上所述仅为本申请的较佳实施例而已,并不用以限制本申请,凡在本申请的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本申请的保护范围之内。