



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108840790 A

(43)申请公布日 2018. 11. 20

(21)申请号 201810855219.8

(22)申请日 2018.07.31

(71)申请人 盐城师范学院

地址 224007 江苏省盐城市希望大道南路2号

(72)发明人 王金 胡晓 卢斌 金文彬

严燧宇 仇永富 张天丽 李琛瑀

(74)专利代理机构 太原倍智知识产权代理事务

所(普通合伙) 14111

代理人 张宏

(51)Int.Cl.

C07C 45/33(2006.01)

C07C 49/403(2006.01)

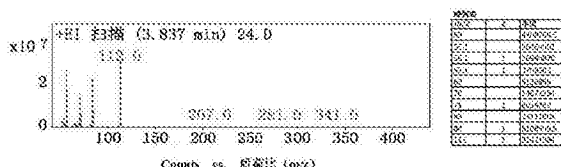
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

1,2-环己二酮的合成方法

(57)摘要

本发明涉及一种1,2-环己二酮的合成方法,将环己酮溶于有机溶剂与水的混合体系中,再加入催化量的碘,在25-80℃反应1~2小时,得到的粗产物经减压蒸馏得到1,2-环己二酮,所述混合体系中有有机溶剂与水的体积比1:1至1:10。本发明使用低毒低害的原料,整个反应过程无有毒有害的废气废渣产生;而且操作简单,产物收率高,有效降低生产成本。与现有技术相比,本发明提供的合成方法更适合工业规模生产。



1. 一种1,2-环己二酮的合成方法,其特征在于:环己酮溶于有机溶剂与水的混合体系中,再加入催化量的碘,在25-80℃反应1~2小时,得到的粗产物经减压蒸馏得到1,2-环己二酮,所述混合体系中有机溶剂与水的体积比1:1至1:10。

2. 根据权利要求1所述的1,2-环己二酮的合成方法,其特征在于:所述的有机溶剂选自DMF、DMSO、THF、丙酮、1,4-二氧六环、乙腈中的任意一种。

3. 根据权利要求1或2所述的1,2-环己二酮的合成方法,其特征在于:环己酮与碘的摩尔比1:0.01至1:0.8。

4. 根据权利要求3所述的1,2-环己二酮的合成方法,其特征在于:反应温度40-60℃。

## 1,2-环己二酮的合成方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及1,2-环己二酮的合成方法,特别是一种更适合工业规模生产1,2环己二酮的合成方法。

### 背景技术

[0002] 1,2-环己二酮是一种重要的化工原料,用于香料的合成和很多杂环化合物的制备。

[0003] 20世纪30年代Riley等发明了环己酮氧化法来制备1,2-环己二酮(Riley et al, Journal of Chemical society,1932,1875),也是目前唯一能用于生产的方法。该法以当量级的二氧化硒为氧化剂,氧化环己酮得到了1,2-环己二酮,收率通常在30~50%之间。由于二氧化硒价格较贵,所以用此方法生产的1,2-环己二酮成本昂贵,超过2000元/公斤。虽然该方法效率较高,但实验所用的二氧化硒有剧毒,且价格昂贵,反应后产生的硒残渣难以处理,造成严重环境污染。1991年,刘宗林等(刘宗林,崔庆华,吴燕凌。香料香精化妆品,1991,1,12)从环己酮出发经硅醚化、溴代和三氯化铁氧化得到环己二酮,虽然避免了二氧化硒的使用,但反应条件苛刻,副产物多,收率较低。2005年,Marziano等(Journal of Molecular Catalysis A:Chemical,2005,235(1):17-25)将环己酮混合于40%的硫酸溶液中,使用NaNO<sub>2</sub>氧化制得1,2-环己二酮,但该法会产生大量有毒气体NO<sub>2</sub>,不利于工业化生产。2014年,王维等(王维等,浙江化工,2014,45(12):16)报道了酸性条件下亚硝酸异戊酯氧化环己酮合成1,2-环己二酮的方法,但其原料亚硝酸异戊酯不易得,需要自备且反应条件苛刻。用亚硝酸异戊酯氧化环己酮需要低温-15℃条件下反应,且用到大量乙醚和酸造成三废污染,不利于清洁生产。

[0004] 综上所述,目前尚未有一种环境友好的工业化生产1,2-环己二酮的方法。

### 发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是提供一种1,2-环己二酮的合成方法,该方法具有反应过程无有毒有害的废气废渣产生,产物收率高等优点,更加适合工业规模生产。

[0006] 为解决以上技术问题,本发明采用的技术方案是:一种1,2-环己二酮的合成方法,环己酮溶于有机溶剂与水的混合体系中,再加入催化量的碘,在25-80℃反应1~2小时,得到的粗产物经减压蒸馏得到1,2-环己二酮,所述混合体系中有有机溶剂与水的体积比1:1至1:10。

[0007] 进一步地,所述的有机溶剂选自DMF、DMSO、THF、丙酮、1,4-二氧六环、乙腈中的任意一种。

[0008] 进一步地,环己酮与碘的摩尔比1:0.01至1:0.8。

[0009] 进一步地,反应温度40-60℃。

[0010] 本发明使用低毒低害的原料,整个反应过程无有毒有害的废气废渣产生;而且操作简单,产物收率高,有效降低生产成本。与现有技术相比,本发明提供的合成方法更适合

工业规模生产。

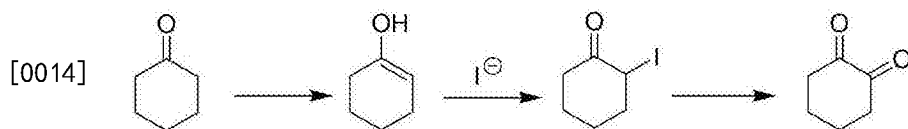
### 附图说明

[0011] 图1为本发明获得的1,2-环己二酮的质谱图。

### 具体实施方式

[0012] 针对现有技术中存在的原料价格昂贵、反应条件苛刻、生产中造成环境污染等问题,本发明一种典型的实施方式提供了1,2-环己二酮的合成方法,环己酮溶于有机溶剂与水的混合体系中,再加入催化量的碘,在25-80℃反应1~2小时,得到的粗产物经减压蒸馏得到1,2-环己二酮,所述混合体系中有机溶剂与水的体积比1:1至1:10,如可以选择其体积比为1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6、1:7、1:8、1:9、1:10。

[0013] 以上实施方式的反应过程如下:



[0015] 以上实施方式由环己酮形成烯醇结构,在碘的催化下得到 $\alpha$ 取代的碘代环己酮,氧化得到1,2-环己二酮。未使用金属催化剂,以环己酮为原料,廉价易得的碘和有机溶剂为反应试剂,一步法制备1,2-环己二酮,反应后处理简单,产品易纯化,有效降低了生产成本,整个反应过程无有毒有害的废气废渣产生。反应条件温和,操作简单,产物收率高,其收率可达90%以上。

[0016] 在一种优选的实施方式中,所述的有机溶剂选自DMF(N,N-二甲基甲酰胺)、DMSO(二甲基亚砷)、THF(四氢呋喃)、丙酮、1,4-二氧六环、乙腈中的任意一种。

[0017] 在一种优选的实施方式中,环己酮与碘的摩尔比1:0.01至1:0.8,如1:0.01、1:0.02、1:0.03、1:0.04、1:0.05、1:0.06、1:0.07、1:0.08。

[0018] 在另一种优选的实施方式中,反应温度40-60℃。

[0019] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面结合一些实施例进行清楚、完整的描述。

#### [0020] 实施例1

[0021] 在50ml圆底烧瓶中加入0.98g(10mmol)环己酮,然后配制四氢呋喃和水的混合溶剂10ml(四氢呋喃和水体积比为1:5),加入到环己酮中,随后加入碘0.25g,加热25℃反应2h,TLC监测反应进程,减压蒸馏得到1,2-环己二酮0.76g,收率为78%。<sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>):2.3-2.4(m,2H),1.9-1.8(m,2H);GC-MS(EI):m/z=112。

#### [0022] 实施例2

[0023] 在50ml圆底烧瓶中加入1.18g(12mmol)环己酮,然后配制乙腈和水的混合溶剂12ml(乙腈和水体积比为1:1),加入到环己酮中,随后加入碘0.15g,加热40℃反应2h,TLC监测反应进程,减压蒸馏得到1,2-环己二酮0.95g,收率为81%。<sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>):2.3-2.4(m,2H),1.9-1.8(m,2H);GC-MS(EI):m/z=112。

#### [0024] 实施例3

[0025] 在50ml圆底烧瓶中加入1.57g(16mmol)环己酮,然后配制四氢呋喃和水的混合溶

剂12ml (四氢呋喃和水体积比为1:2), 加入到环己酮中, 随后加入碘0.32g, 加热60℃反应2h, TLC监测反应进程, 减压蒸馏得到1,2-环己二酮1.2g, 收率为77%。<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.3-2.4 (m, 2H), 1.9-1.8 (m, 2H); GC-MS (EI): m/z=112。

[0026] 实施例4

[0027] 在50ml圆底烧瓶中加入1.27g (13mmol) 环己酮, 然后配制丙酮和水的混合溶剂12ml (丙酮和水体积比为1:10), 加入到环己酮中, 随后加入碘0.66g, 25℃反应2h, TLC监测反应进程, 减压蒸馏得到1,2-环己二酮0.89g, 收率为70%。<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.3-2.4 (m, 2H), 1.9-1.8 (m, 2H); GC-MS (EI): m/z=112。

[0028] 实施例5

[0029] 在50ml圆底烧瓶中加入1.18g (12mmol) 环己酮, 然后配制DMSO和水的混合溶剂12ml (DMSO和水体积比为1:4), 加入到环己酮中, 随后加入碘0.06g, 加热80℃反应2h, TLC监测反应进程, 减压蒸馏得到1,2-环己二酮0.94g, 收率为80%。<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.3-2.4 (m, 2H), 1.9-1.8 (m, 2H); GC-MS (EI): m/z=112。

[0030] 实施例6

[0031] 在50ml圆底烧瓶中加入1.47g (15mmol) 环己酮, 然后配制DMF和水的混合溶剂12ml (DMF和水体积比为1:6), 加入到环己酮中, 随后加入碘1.9g, 加热25℃反应3h, TLC监测反应进程, 减压蒸馏得到1,2-环己二酮1.06g, 收率为72%。<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.3-2.4 (m, 2H), 1.9-1.8 (m, 2H); GC-MS (EI): m/z=112。

[0032] 实施例7

[0033] 在50ml圆底烧瓶中加入1.76g (18mmol) 环己酮, 然后配制DMF和水的混合溶剂12ml (DMF和水体积比为1:9), 加入到环己酮中, 随后加入碘0.27g, 加热80℃反应1h, TLC监测反应进程, 减压蒸馏得到1,2-环己二酮1.35g, 收率为77%。<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.3-2.4 (m, 2H), 1.9-1.8 (m, 2H); GC-MS (EI): m/z=112。

[0034] 实施例8

[0035] 在50ml圆底烧瓶中加入1.47g (15mmol) 环己酮, 然后配制DMSO和水的混合溶剂12ml (DMSO和水体积比为1:5), 加入到环己酮中, 随后加入碘0.34g, 加热60℃反应2h, TLC监测反应进程, 减压蒸馏得到1,2-环己二酮1.15g, 收率为78%。<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.3-2.4 (m, 2H), 1.9-1.8 (m, 2H); GC-MS (EI): m/z=112。

[0036] 实施例9

[0037] 在50ml圆底烧瓶中加入1.08g (11mmol) 环己酮, 然后配制1,4-二氧六环和水的混合溶剂12ml (1,4-二氧六环和水体积比为1:7), 加入到环己酮中, 随后加入碘1.39g, 加热40℃反应2h, TLC监测反应进程, 减压蒸馏得到1,2-环己二酮0.79g, 收率为73%。<sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.3-2.4 (m, 2H), 1.9-1.8 (m, 2H); GC-MS (EI): m/z=112。



图1