



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108912043 A

(43)申请公布日 2018.11.30

(21)申请号 201811011295.7

(22)申请日 2018.08.31

(71)申请人 江苏富鼎化学有限公司

地址 223100 江苏省淮安市盐化新材料产
业园郭桥路北侧

(72)发明人 常青 董海龙 张胜山

(74)专利代理机构 南京天华专利代理有限责任
公司 32218

代理人 夏平

(51) Int. Cl.

C07D 213/61(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种2,3,5-三氯吡啶的合成方法

(57)摘要

本发明公开了一种2,3,5-三氯吡啶的合成方法,该方法主要包括以下步骤:(1)2,3,5-三氯6-水合肼基吡啶的合成:以2,3,5,6-四氯吡啶为原料,向所述原料中加入水合肼和反应溶剂,在一定温度下反应一定时间,经过处理,得2,3,5-三氯6-水合肼基吡啶;(2)步骤(1)中得到2,3,5-三氯6-水合肼基吡啶与次氯酸钠水溶液在碱性环境中,一定温度下反应一定时间,经过处理,得到2,3,5-三氯吡啶粗品,通过减压蒸馏,得到目标产品。本发明的合成方法中反应原料价格较低、且无剧毒、无刺激性,产生的工业“三废”少,合成方法绿色环保;反应相对彻底,过程控制简单,产品收率高。

1. 一种2,3,5-三氯吡啶的合成方法,其特征在于,主要包括如下步骤:

(1) 2,3,5-三氯6-水合肼基吡啶的合成:以2,3,5,6-四氯吡啶为原料,向所述原料中加入水合肼和反应溶剂,在一定温度下反应一定时间,经过处理,得2,3,5-三氯6-水合肼基吡啶;

(2) 步骤(1)中得到2,3,5-三氯6-水合肼基吡啶与次氯酸钠水溶液在碱性环境中,一定温度下反应一定时间,经过处理,得到2,3,5-三氯吡啶粗品,通过减压蒸馏,得到目标产品;

(3) 步骤(2)中得到的2,3,5-三氯吡啶粗品,经过减压蒸馏,得到目标产品2,3,5-三氯吡啶。

2. 根据权利要求1所述的2,3,5-三氯吡啶的合成方法,其特征在于,步骤(1)中2,3,5,6-四氯吡啶与水合肼的摩尔比为1:1~1:1.5;优选摩尔比为1:1.1~1:1.15。

3. 根据权利要求1所述的2,3,5-三氯吡啶的合成方法,其特征在于,步骤(1)中的反应溶剂为甲醇、乙醇、丙酮、1,2-二氯乙烷、二氯甲烷、甲苯中的任一种;优选甲醇。

4. 根据权利要求1所述的2,3,5-三氯吡啶的合成方法,其特征在于,步骤(1)中的2,3,5,6-四氯吡啶与反应溶剂的摩尔比为1:3~1:5。

5. 根据权利要求1所述的2,3,5-三氯吡啶的合成方法,其特征在于,步骤(1)中反应温度为25~65℃,反应时间为1小时~3小时;优选反应温度为60~65℃,优选反应时间为2小时。

6. 根据权利要求1所述的2,3,5-三氯吡啶的合成方法,其特征在于,步骤(2)中2,3,5-三氯6-水合肼基吡啶与次氯酸钠水溶液的摩尔比例为1:1~1:2.5;优选摩尔比为1:1.2~1:1.22。

7. 根据权利要求1所述的2,3,5-三氯吡啶的合成方法,其特征在于,步骤(2)中氢氧化钠、氢氧化钾水、碳酸钠、碳酸钾,碳酸氢钠;优选碱性溶液为氢氧化钠。

8. 根据权利要求1所述的2,3,5-三氯吡啶的合成方法,其特征在于,步骤(2)中反应温度为40~100℃,反应时间为1小时~3小时;优选反应温度为70~75℃,优选反应时间为1小时。

9. 根据权利要求1所述的2,3,5-三氯吡啶的合成方法,其特征在于,步骤(1)中的处理步骤为:降温至0~5℃,搅拌1小时,过滤。

10. 根据权利要求1所述的2,3,5-三氯吡啶的合成方法,其特征在于,步骤(2)中的处理步骤为:现将反应温度降至5~10℃,搅拌1小时,过滤。

一种2,3,5-三氯吡啶的合成方法

技术领域

[0001] 本发明属于农药化工领域,具体涉及一种2,3,5-三氯吡啶的合成方法。

背景技术

[0002] 2,3,5-三氯吡啶是重要的精细化工中间体,广泛应用于医药与农药研究领域。2,3,5-三氯吡啶与碱金属氢氧化物反应制备3,5-二氯-2-吡啶酚,是合成杀虫螨以及除草剂噁草醚等系列农药的重要原料。2,3,5-三氯吡啶也可以进一步进行氟化反应合成2,3-二氟-5-氯吡啶,后者是合成除草剂炔草酯的基础原料。

[0003] 目前,关于2,3,5-三氯吡啶的合成方法报道不是很多,主要有以下几种:(1) 专利W00155-11公开了以五氯吡啶为原料,在过量锌粉存在下进行脱氯反应合成2,3,5-三氯吡啶的方法。这种方法存在的缺点是原料不易得,且不具有“原子经济性”。同时,锌粉的大量使用使得该工艺不具有成本优势,金属锌难处理且污染严重。(2) 专利201410669523.5公开了2-氯吡啶在碱催化下与水或者醇类反应生成2-烷氧基吡啶,2-烷氧基吡啶在碱基情况下和氯化剂反应生成3,5-二氯-2-烷氧基吡啶,最后氯化得到2,3,5-三氯吡啶。该合成方法步骤繁琐,产生工业“三废”比较多,不适合工业化生产。(3) 美国专利US 4245098公开了一种催化合环法合成2,3,5-三氯吡啶的技术,主要包括以三氯乙醛和丙烯腈为原料,在催化剂的作用下,制备2,3,5-三氯吡啶。该合成工艺操作较为烦琐,反应条件也较为苛刻,不易控制,且要应用到大量的金属盐,会污染环境,同时产品收率也不理想。

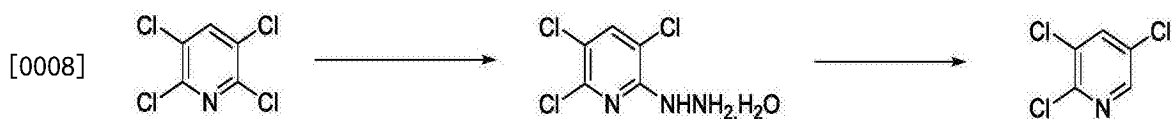
[0004] 本发明提供了一种反应原料无剧毒、无刺激性,反应条件温和、工艺路线绿色环保,且副产物少的合成方法。

发明内容

[0005] 针对现有技术中的不足,本发明目的是提供一种2,3,5-三氯吡啶的合成方法。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 一种2,3,5-三氯吡啶的合成方法,其合成路线如下:



[0009] 主要包括以下步骤:

[0010] (1) 2,3,5-三氯6-水合肼基吡啶的合成:以2,3,5,6-四氯吡啶为原料,向所述原料中加入水合肼和反应溶剂,在一定温度下反应一定时间,经过处理,得2,3,5-三氯6-水合肼基吡啶;

[0011] (2) 步骤(1)中得到2,3,5-三氯6-水合肼基吡啶与次氯酸钠水溶液在碱性环境中,一定温度下反应一定时间,经过处理,得到2,3,5-三氯吡啶粗品;

[0012] (3) 步骤(2)中得到的2,3,5-三氯吡啶粗品,经过减压蒸馏,得到目标产品2,3,5-三氯吡啶。

[0013] 步骤(1)中2,3,5,6-四氯吡啶与水合肼的摩尔比为1:1~1:1.5;优选摩尔比为1:

1.1~1:1.15。

[0014] 步骤(1)中的反应溶剂为甲醇、乙醇、丙酮、1,2-二氯乙烷、二氯甲烷、甲苯中的任一种;优选甲醇。

[0015] 步骤(1)中的2,3,5,6-四氯吡啶与反应溶剂的摩尔比为1:1~1:1.5。

[0016] 步骤(1)中反应温度为25~65℃,反应时间为1小时~3小时;优选反应温度为60~65℃,优选反应时间为2小时。

[0017] 步骤(2)中2,3,5-三氯6-水合肼基吡啶与次氯酸钠水溶液的摩尔比例为1:1~1:2.5;优选摩尔比为1:1.2~1:1.22。

[0018] 步骤(2)中氢氧化钠、氢氧化钾水、碳酸钠、碳酸钾,碳酸氢钠;优选碱性溶液为氢氧化钠。

[0019] 步骤(2)中反应温度为40~100℃,反应时间为1小时~3小时;优选反应温度为70~75℃,优选反应时间为1小时。

[0020] 步骤(1)中的处理步骤为:降温至0~5℃,搅拌1小时,过滤。

[0021] 步骤(2)中的处理步骤为:现将反应温度降至5~10℃,搅拌1小时,过滤。

[0022] 与现有技术相比,本发明具备以下优点:

[0023] 1.本发明的合成方法中原料2,3,5,6-四氯吡啶和水合肼等均易采购,价格较低;

[0024] 2.反应相对彻底,过程控制简单,产品收率高;

[0025] 3.反应原料无剧毒、无刺激性,产生的工业“三废”少,合成方法绿色环保。

具体实施方式

[0026] 下面结合具体实施例对本发明进行进一步描述,但本发明的保护范围并不仅限于此。

[0027] 实施例1

[0028] 向1000mL四口烧瓶内加入60g甲醇,投入100g 2,3,5,6-四氯吡啶,31.7g水合肼,升温至60~65℃,保温反应约2小时,反应结束,降温至0~5℃,搅拌1小时,过滤,固体即为2,3,5-三氯6-水合肼基吡啶,烘干得到白色固体101.6g,收率96%,含量98.5%。

[0029] 向1000ml四口瓶中加入100g 2,3,5-三氯6-水合肼基吡啶,50g含量5%氢氧化钠水溶液,升温至70~75℃,滴加387.6g含量10%的次氯酸钠水溶液,保温70~75℃,反应1小时,反应结束,降温至5~10℃,搅拌1小时,过滤得到2,3,5-三氯吡啶粗品,减压蒸馏,得到产品,为淡黄色固体,收率:95%,含量:98%。

[0030] 实施例2

[0031] 向1000mL四口烧瓶内加入50g甲醇,投入100g 2,3,5,6-四氯吡啶,34.6g水合肼,升温至55~60℃,保温反应约2小时,反应结束,降温至0~5℃,搅拌1.5小时,过滤,固体即为2,3,5-三氯6-水合肼基吡啶,烘干得到白色固体101.5g,收率95.8%,含量98.5%。

[0032] 向1000ml四口瓶中加入100g 2,3,5-三氯6-水合肼基吡啶,45g含量5%氢氧化钠水溶液,升温至70~75℃,滴加355.3g含量10%的次氯酸钠水溶液,保温70~75℃,反应1小时,反应结束,降温至5~10℃,搅拌1小时,过滤得到2,3,5-三氯吡啶粗品,减压蒸馏,得到产品,为淡黄色固体,收率:93%,含量:98%。

[0033] 实施例3

[0034] 向1000mL四口烧瓶内加入60g甲醇,投入100g 2,3,5,6-四氯吡啶,33.1g水合肼,升温至60~65℃,保温反应约2小时,反应结束,降温至0~5℃,搅拌1小时,过滤,固体即为2,3,5-三氯6-水合肼基吡啶,烘干得到白色固体101.6g,收率96%,含量98.4%。

[0035] 向1000ml四口瓶中加入100g 2,3,5-三氯6-水合肼基吡啶,57g含量5%氢氧化钠水溶液,升温至70~75℃,滴加360g含量10%的次氯酸钠水溶液,保温70~75℃,反应1小时,反应结束,降温至5~10℃,搅拌1小时,过滤得到2,3,5-三氯吡啶粗品,减压蒸馏,得到产品,为淡黄色固体,收率:94.5%,含量:98%。

[0036] 实施例4

[0037] 向1000mL四口烧瓶内加入50g甲醇,投入100g 2,3,5,6-四氯吡啶,36.02g水合肼,升温至60~65℃,保温反应约2小时,反应结束,降温至0~5℃,搅拌1.5小时,过滤,固体即为2,3,5-三氯6-水合肼基吡啶,烘干得到白色固体101.5g,收率95.8%,含量98.7%。

[0038] 向1000ml四口瓶中加入100g 2,3,5-三氯6-水合肼基吡啶,45g含量5%氢氧化钠水溶液,升温至70~75℃,滴加345g含量10%的次氯酸钠水溶液,保温70~75℃,反应1.5小时,反应结束,降温至5~10℃,搅拌1小时,过滤得到2,3,5-三氯吡啶粗品,减压蒸馏,得到产品,为淡黄色固体,收率:92.4%,含量:98%。

[0039] 对比例1

[0040] 称取0.1mol的五氯吡啶溶于50ml甲苯中,然后与一定量的锌粉、四甲基溴化铵和一定浓度的氢氧化钠一起置于装有机械搅拌、温度计、回流冷凝管的三口烧瓶中,开动搅拌升温至一定温度,保温若干小时后停止加热、降温、抽滤,用甲苯洗涤滤饼3-4次,合并滤液,减压除去甲苯,得到粗产品。当采用如下优化的实验条件:采用浓度为8mol/L的NaOH溶液作为反应介质,按照反应物料摩尔比为n(锌粉):n(五氯吡啶):n(四甲基溴化铵)=3.5:1:0.05,在50℃下反应6小时,经过过滤、减压蒸馏得到目标产物2,3,5-三氯吡啶粗品,收率为73%。