



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101723856 B

(45) 授权公告日 2012. 08. 08

(21) 申请号 200910309899. 4

CS 265008 B1, 1990. 01. 15, 说明书第 1 页第

(22) 申请日 2009. 11. 18

5 行 - 第 7 页实施例 19.

(73) 专利权人 江苏皇马农化有限公司

审查员 薛建强

地址 212327 江苏省丹阳市皇塘镇大南庄村

(72) 发明人 宦志东

(74) 专利代理机构 常州市江海阳光知识产权代

理有限公司 32214

代理人 翁坚刚

(51) Int. Cl.

C07C 255/39 (2006. 01)

C07C 253/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4299776 , 1981. 11. 10, 说明书第 1 栏第 6 行 - 第 3 栏第 22 行, 实施例 5.

WO 88/06151 A1, 1988. 08. 25, 说明书第 1 页第 7 行 - 第 40 页第 20 行.

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

制备三氟氯氰菊酯的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种制备三氟氯氰菊酯的方法, 具有以下步骤: ①制备混合溶液: 将醚醛、氰化钠水溶液、有机溶剂以及作为催化剂的氨基吡啶或其衍生物混合得到混合溶液; ②制备含三氟氯氰菊酯的粗品: 在 0℃~ 40℃ 的温度下, 向步骤①得到的混合溶液中滴加三氟氯氰酰氯, 滴完后搅拌, 得到含三氟氯氰菊酯的粗品; ③精制: 将步骤②得到的含三氟氯氰菊酯的粗品分层, 用水洗涤油层, 脱除有机溶剂得到三氟氯氰菊酯原油。本发明的方法可以得到高纯度、优色泽、高收率的三氟氯氰菊酯原油, 并且分离简单, 不需要重结晶, 避免了废弃母液的产生, 降低了生产成本。

1. 一种制备三氟氯氰菊酯的方法,其特征在于具有以下步骤:

①制备混合溶液:将醚醛、氰化钠水溶液、有机溶剂以及作为催化剂的氨基吡啶或其衍生物混合得到混合溶液;所述的氨基吡啶衍生物为二甲基氨基吡啶、二乙基氨基吡啶、二丙基氨基吡啶或者二异丙基氨基吡啶;所述醚醛的化学名称为间苯氧基苯甲醛;

②制备含三氟氯氰菊酯的粗品:在 10℃~21℃ 的温度下,向步骤①得到的混合溶液中滴加三氟氯氰酰氯 3h~5h,滴完后在 15℃~25℃ 的温度下搅拌 6h~10h,得到含三氟氯氰菊酯的粗品;所述三氟氯氰酰氯的化学名称为 2,2-二甲基-3-(2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯基)环丙烷甲酰氯;

③精制:将步骤②得到的含三氟氯氰菊酯的粗品分层,用水洗涤油层,脱除有机溶剂得到三氟氯氰菊酯原油。

2. 根据权利要求 1 所述的制备三氟氯氰菊酯的方法,其特征在于:步骤①中所述的醚醛与步骤②所述的三氟氯氰酰氯的摩尔比为 1:1~1.2:1。

3. 根据权利要求 1 所述的制备三氟氯氰菊酯的方法,其特征在于:步骤①中所述的氰化钠与步骤②所述的三氟氯氰酰氯的摩尔比为 1:1~1.5:1。

4. 根据权利要求 1 所述的制备三氟氯氰菊酯的方法,其特征在于:步骤①中所述的催化剂与步骤②所述的三氟氯氰酰氯的重量摩尔比为 0.1g/mol~0.5g/mol。

5. 根据权利要求 1 所述的制备三氟氯氰菊酯的方法,其特征在于:步骤①所述的有机溶剂为甲苯、环己烷或者正己烷。

制备三氟氯氰菊酯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种拟除虫菊酯的制备方法,具体涉及一种制备三氟氯氰菊酯的方法。

背景技术

[0002] 三氟氯氰菊酯又名功夫菊酯,其化学分子式为 $C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$,化学名称为 3-(2-氯-3,3,3-氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙基甲酸氰基(3-苯氧基苯基)甲酯。它既可以作为单独的杀虫剂使用,又可以与其他类型的杀虫剂、杀螨剂配合使用。它最主要的特点就是高效,低公害,抗药性小,使用成本低。

[0003] 但是用现有的方法制备的三氟氯氰菊酯原油纯度低(通常 $< 90\%$)、色泽差(呈深黑色),用这种三氟氯氰菊酯原油进行下一步的差相异构反应后得到的三氟氯氰菊酯原粉的收率不高($< 80\%$),并且色泽发黑,纯度低($< 90\%$),达不到商品的质量要求,需要进行重结晶去除有机杂质,这样又进一步降低了原粉的收率,同时增大了废弃母液的处理量,增加了处理成本。

发明内容

[0004] 本发明的目的是克服上述问题,提供一种制备三氟氯氰菊酯的方法,由该方法制得的三氟氯氰菊酯原油纯度高,色泽好,收率高。

[0005] 实现本发明目的的技术方案是:一种制备三氟氯氰菊酯的方法具有以下步骤:①制备混合溶液:将醚醛(又称间苯氧基苯甲醛或者 3-苯氧基苯甲醛)、氰化钠水溶液、有机溶剂以及作为催化剂的氨基吡啶或其衍生物混合得到混合溶液;②制备含三氟氯氰菊酯的粗品:在 $0^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ 的温度下,向步骤①得到的混合溶液中滴加三氟氯氰酰氯,滴完后搅拌,得到含三氟氯氰菊酯的粗品;③精制:将步骤②得到的含三氟氯氰菊酯的粗品分层,用水洗涤油层,脱除有机溶剂得到三氟氯氰菊酯原油。

[0006] 上述步骤①中所述的醚醛与步骤中②所述的三氟氯氰酰氯的摩尔比为 $1 : 1 \sim 1.2 : 1$,优选 $1 : 1$ 。

[0007] 上述步骤①中所述的氰化钠与步骤中②所述的三氟氯氰酰氯的摩尔比为 $1 : 1 \sim 1.5 : 1$,优选 $1.25 : 1$ 。这样可以防止三氟氯氰酰氯中存留有少量的酸性气体,造成反应时氰化钠不足。

[0008] 上述步骤①中所述的催化剂与步骤中②所述的三氟氯氰酰氯的重量摩尔比为 $0.1\text{g/mol} \sim 0.5\text{g/mol}$ 。

[0009] 上述步骤中②所述的温度为 $10^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ 。滴加温度优选 $10^{\circ}\text{C} \sim 21^{\circ}\text{C}$,搅拌温度优选 $15^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ 。

[0010] 上述步骤②中所述的滴加时间为 $3\text{h} \sim 5\text{h}$,搅拌时间为 $6\text{h} \sim 10\text{h}$ 。

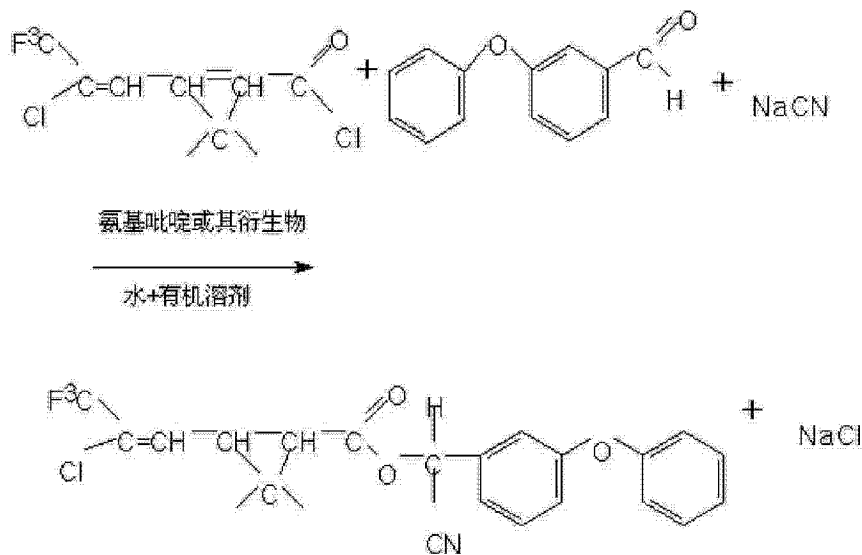
[0011] 上述步骤中①所述的有机溶剂为甲苯、环己烷或者正己烷。

[0012] 上述步骤①中所述的氨基吡啶衍生物为二甲基氨基吡啶、二乙基氨基吡啶、二丙

基氨基吡啉或者二异丙基氨基吡啉。其中二甲基氨基吡啉为 2,2-二甲基氨基吡啉或者 3,3-二甲基氨基吡啉或者 4,4-二甲基氨基吡啉。二乙基氨基吡啉为 2,2-二乙基氨基吡啉或者 3,3-二乙基氨基吡啉或者 4,4-乙基氨基吡啉。二丙基氨基吡啉为 2,2-二丙基氨基吡啉或者 3,3-二丙基氨基吡啉或者 4,4-二丙基氨基吡啉。二异丙基氨基吡啉为 2,2-二异丙基氨基吡啉或者 3,3-异丙基氨基吡啉或者 4,4-二异丙基氨基吡啉。

[0013] 本发明的方法的反应式如下：

[0014]



[0015] 本发明具有积极的效果：本发明在三氟氯氰菊酯的合成过程中采用氨基吡啉或其衍生物作为催化剂，并控制滴加的温度和时间以及搅拌的温度和时间，从而得到高纯度（98%左右）、优色泽、高收率（98%左右）的三氟氯氰菊酯原油，将该三氟氯氰菊酯原油进行差相异构化后，得到的三氟氯氰菊酯原粉的纯度高、色泽好、收率高，并且分离简单，不需要重结晶，避免了废弃母液的产生，降低了生产成本。

具体实施方式

[0016] （准备例）

[0017] 将 500kg 的三氟氯氰酸加入 1000L 的反应釜中，加入 50ml 的溶剂 DMF，再从高位槽加入 100kg 的三氯化磷，反应 8h，搅拌，升温至 18℃，再反应 5h，然后再升温至 50℃，开真空 3h 停止反应，得 522kg 的纯度为 97% 的三氟氯氰酰氯。

[0018] （实施例 1）

[0019] 本实施例的制备三氟氯氰菊酯的方法具有以下步骤：

[0020] ①制备混合溶液。将 200kg 纯度为 99% 的醚醛（1kmol）、235.2kg 的浓度为 25% 的氰化钠水溶液（1.2kmol）、800kg 的甲苯溶剂，200g 的 2,2-二甲基氨基吡啉混合得到混合溶液。

[0021] ②制备含三氟氯氰菊酯的粗品。由三氟氯氰酰氯、步骤①混合溶液中的醚醛和氰化钠作为反应物，由步骤①混合溶液中的 2,2-二甲基氨基吡啉为催化剂，由步骤①混合溶液中的甲苯为溶剂进行如下生成三氟氯氰菊酯的化学反应：在 17℃ 的温度下将准备例所得的 269kg 纯度为 97% 的三氟氯氰酰氯（1kmol）在 4h 内滴加到上述混合溶液中，然后在

20℃的温度下搅拌 8h,得到含三氟氯氰菊酯的粗品。

[0022] ③精制。将含三氟氯氰菊酯的粗品分层,水层去掉,油层用 100kg×3 的水洗 3 次,在 100℃下脱除甲苯溶剂,得到了 450.08kg 的淡黄色粘稠的三氟氯氰菊酯原油,收率为 98%,纯度为 97.8%。

[0023] (实施例 2 ~ 实施例 7)

[0024] 各实施例与实施例 1 基本相同,不同之处见表 1。

[0025] 表 1

[0026]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
醛	200kg 99% 1kmo1	200kg 99% 1kmo1	200kg 99% 1kmo1	240kg 99% 1.2kmo1	220kg 99% 1.1kmo1	220kg 99% 1.1kmo1	200kg 99% 1kmo1
氧化 钠水溶 液	235.2kg 25% 1.2kmo1	274.4kg 25% 1.4kmo1	215.6kg 25% 1.1kmo1	196kg 25% 1kmo1	196kg 25% 1kmo1	254.8kg 25% 1.3kmo1	294kg 25% 1.5kmo1
有机 溶剂	甲苯溶剂 800kg	甲苯溶剂 600kg	正己烷溶剂 800kg	环己烷溶 剂 600kg	甲苯溶剂 800kg	正己烷溶 剂 600kg	环己烷溶剂 800kg
催化 剂	2,2-二甲 基氨基吡啶 200g	3,3-二甲 基氨基吡啶 250g	2,2-二乙 基氨基吡啶 300g	2,2-二丙 基氨基吡啶 150g	2,2-二甲 基氨基吡啶 200g	3,3-二异 丙基氨基吡 啶 100g	3,3-二乙 基氨基吡啶 200g
三氟 氯氧酰 氯	269kg 97% 1kmo1	269kg 97% 1kmo1	269kg 97% 1kmo1	269kg 97% 1kmo1	269kg 97% 1kmo1	269kg 97% 1kmo1	269kg 97% 1kmo1
滴加 温度	17℃	21℃	35℃	10℃	20℃	0℃	30℃
滴加 时间	4h	4h	3h	5h	4h	5h	3h
搅拌 温度	20℃	25℃	40℃	15℃	23℃	5℃	35℃

搅拌时间	8h	8h	6h	9h	8h	10h	7h
三氟 氯氟菊 酯原油	450.08kg	447.67kg	449.95kg	449.5kg	447.67kg	449.04kg	448.13kg
色泽	淡黄色	淡黄色	淡黄色	淡黄色	淡黄色	淡黄色	淡黄色
收率	98%	97.9%	98.2%	97.9%	97.9%	98.1%	97.8%
纯度	97.8%	98.3%	98.1%	97.9%	98.3%	98.2%	98.1%