



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108997203 A

(43)申请公布日 2018.12.14

(21)申请号 201810666470.X

(22)申请日 2018.06.26

(71)申请人 江苏扬农化工集团有限公司

地址 225009 江苏省扬州市文峰路39号

申请人 江苏瑞祥化工有限公司

宁夏瑞泰科技股份有限公司

(72)发明人 王根林 丁克鸿 周颖华 徐林

王刚 殷恒志 崔竞方 王铖

(74)专利代理机构 北京恒和顿知识产权代理有

限公司 11014

代理人 揭玉斌

(51)Int.Cl.

C07D 213/61(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种2,3-二氯-5-三氟甲基吡啶的高效提纯方法

(57)摘要

本发明涉及有机化学的技术领域,涉及一种2,3-二氯-5-三氟甲基吡啶的高效提纯方法。更具体地,涉及将2,3-二氯-5-三氟甲基吡啶中的2,3-二氯-6-氟-5-三氟甲基吡啶杂质行羟基化反应,将其转化为沸点更高的2,3-二氯-6-羟基-5-三氟甲基吡啶,从而实现通过简单蒸馏方式快速高效地得到高纯度的2,3-二氯-5-三氟甲基吡啶。经化学处理和分离提纯后,2,3-二氯-6-氟-5-三氟甲基吡啶的最低含量为0.02%,2,3-二氯-5-三氟甲基吡啶的最高为99.70%,平衡率最高为98.50%。本发明工艺路线简单,原料成本低,产品纯度高,易于实现工业化生产。

1. 一种2,3-二氯-5-三氟甲基吡啶的高效提纯方法,具体包括以下步骤:

(1) 将三氟甲基吡啶和四氟甲基吡啶混合液、有机溶剂、反应助剂和碱溶液加入到带有搅拌和温度计的1L四口瓶中,加热到一定温度,并且保温数小时,

(2) 反应完全后,静置分层,将水层采用和步骤(1)相同的有机溶剂萃取两次,合并油层,

(3) 将步骤(2)中所得油层进行常压蒸馏,收集沸点为168.00℃馏分即为2,3-二氯-5-三氟甲基吡啶产品。

2. 根据权利要求1所述的2,3-二氯-5-三氟甲基吡啶的高效提纯方法,其特征在于,上述步骤(1)中,所述的三氟甲基吡啶和四氟甲基吡啶的混合液中四氟甲基吡啶占混合液总质量的0.20%~10.00%。

3. 根据权利要求1所述的2,3-二氯-5-三氟甲基吡啶的高效提纯方法,其特征在于,上述步骤(1)中,所述的有机溶剂包括氯苯、二氯苯、苯、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、二氯乙烷、环己烷的一种或多种混合物。

4. 根据权利要求1所述的2,3-二氯-5-三氟甲基吡啶的高效提纯方法,其特征在于,上述步骤(1)中,所述的反应助剂为十二烷基苯磺酸钠、四正丁基溴化铵、苄基三乙基氯化铵、聚乙二醇-400、N,N-二甲基甲酰胺和N,N-二甲基乙酰胺中的一种或多种混合物,其用量为三氟甲基吡啶重量的0.10%~10.00%。

5. 根据权利要求1所述的2,3-二氯-5-三氟甲基吡啶的高效提纯方法,其特征在于,上述步骤(1)中,所述的碱为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾和氨水中的一种或多种混合物,碱用量为四氟甲基吡啶摩尔数的1.00~30.00倍,碱液浓度为0.10%~30.00%。

6. 根据权利要求1所述的2,3-二氯-5-三氟甲基吡啶的高效提纯方法,其特征在于,上述步骤(1)中,所述的反应温度为10.00℃~100.00℃。

7. 根据权利要求1所述的2,3-二氯-5-三氟甲基吡啶的高效提纯方法,其特征在于,上述步骤(1)中,所述的反应时间为0.50h~10.00h。

一种2,3-二氯-5-三氟甲基吡啶的高效提纯方法

技术领域

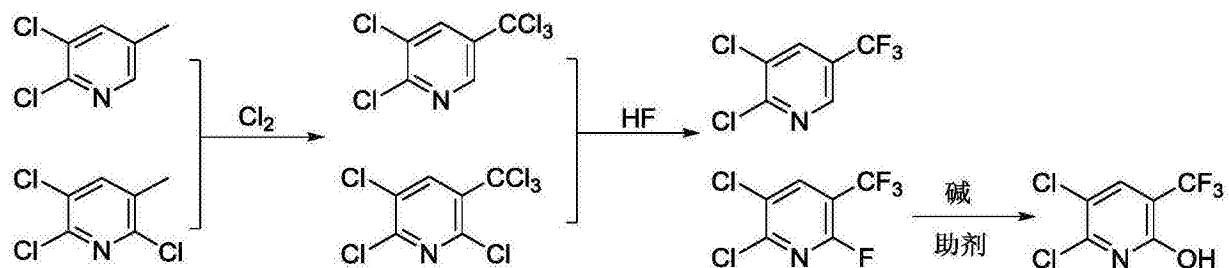
[0001] 本发明涉及有机化学的技术领域,涉及一种2,3-二氯-5-三氟甲基吡啶的高效提纯方法。更具体地,涉及将2,3-二氯-5-三氟甲基吡啶中的2,3-二氯-6-氟-5-三氟甲基吡啶杂质进行羟基化反应,将其转化为沸点更高的2,3-二氯-6-羟基-5-三氟甲基吡啶,从而实现通过简单蒸馏方式快速高效地得到高纯度的2,3-二氯-5-三氟甲基吡啶。经化学处理和分离提纯后,2,3-二氯-6-氟-5-三氟甲基吡啶的最低含量为0.02%,2,3-二氯-5-三氟甲基吡啶的含量能够提高最高含量为99.85%,平衡率最高为98.63%。本发明工艺路线简单,原料成本低,产品纯度高,易于实现工业化生产。

背景技术

[0002] 2,3-二氯-5-三氟甲基吡啶(简称:三氟甲基吡啶)是一种非常重要的含氟吡啶类中间体,在农药合成中有重要的应用价值,可合成高效、低毒杀虫剂定虫隆、啶蝉脲,高效除草剂吡氟氯禾灵和高效杀菌剂氟啶胺等。江苏扬农化工集团有限公司采用吗啉-丙醛法生产2-氯-5-甲基吡啶的同时会产生副产物2,3-二氯-5-甲基吡啶和2,3,6-三氯-5-甲基吡啶,以它们为原料,经氯化 and 氟化两步反应可得到三氟甲基吡啶和2,3-二氯-6-氟-5-三氟甲基吡啶(简称:四氟甲基吡啶)的混合液,有效地实现副产物的资源化利用。但是,将三氟甲基吡啶和四氟甲基吡啶的混合液进行常压精馏提纯时,由于三氟甲基吡啶的常压沸点为168.00℃,四氟甲基吡啶的常压沸点约为173.00℃,两者沸点非常相近,得到的三氟甲基吡啶产品中四氟甲基吡啶含量较高,无法满足高端市场的要求(四氟甲基吡啶含量<0.20%)。

[0003] 为此,本发明专利提供了一种2,3-二氯-5-三氟甲基吡啶的高效提纯方法,首次提出将三氟甲基吡啶和四氟甲基吡啶混合液中的四氟甲基吡啶进行羟基化反应,将其转变为较高沸点的2,3-二氯-6-羟基-5-三氟吡啶,然后经过普通蒸馏方式高效地得到高纯度三氟甲基吡啶。本发明具有工艺简单、原料成本低,产品纯度高等优点,适合工业化生产,具有广阔的应用前景。具体化学反应方程式如下:

[0004]



发明内容

[0005] 一种2,3-二氯-5-三氟甲基吡啶的高效提纯方法,具体包括以下步骤:

[0006] (1) 将三氟甲基吡啶和四氟甲基吡啶混合液、有机溶剂、反应助剂和碱溶液加入到

带有搅拌和温度计的1L四口瓶中,加热到一定温度,并且保温数小时。

[0007] (2) 反应完全后,静置分层,将水层采用和步骤(1)相同的有机溶剂萃取两次,合并油层。

[0008] (3) 将步骤(2)中所得油层进行常压蒸馏,收集沸点为168.00℃馏分即为2,3-二氯-5-三氟甲基吡啶产品。

[0009] 上述步骤(1)中,所述的三氟甲基吡啶和四氟甲基吡啶的混合液中四氟甲基吡啶占混合液总质量的0.20%~10.00%。

[0010] 上述步骤(1)中,所述的有机溶剂包括氯苯、二氯苯、苯、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、二氯乙烷、环己烷的一种或多种混合物。

[0011] 上述步骤(1)中,所述的反应助剂为十二烷基苯磺酸钠、四正丁基溴化铵、苄基三乙基氯化铵、聚乙二醇-400、N,N-二甲基甲酰胺和N,N-二甲基乙酰胺中的一种或多种混合物,其用量为三氟甲基吡啶重量的0.10%~10.00%。

[0012] 上述步骤(1)中,所述的碱为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾和氨水中的一种或多种混合物,碱用量为四氟甲基吡啶摩尔数的1.00~30.00倍,碱液浓度为0.10%~30.00%。

[0013] 上述步骤(1)中,所述的反应温度为10.00℃~100.00℃。

[0014] 上述步骤(1)中,所述的反应时间为0.50h~10.00h。

[0015] 本发明解决了吗啉-丙醛法生产2-氯-5-甲基吡啶副产资源化利用工艺中三氟甲基吡啶与四氟甲基吡啶不易分离的难题,提出了一种2,3-二氯-5-三氟甲基吡啶的高效提纯方法,其具有以下优点:

[0016] (1) 提纯工艺简单高效:经过一步羟基化反应和普通常压蒸馏,即可得到高纯度三氟甲基吡啶产品,满足高端市场的要求。

[0017] (2) 产品纯度及收率高:提纯后,四氟甲基吡啶的最低含量为0.02%,三氟甲基吡啶最高含量为99.85%,且其平衡率最高为98.63%。

[0018] (3) 生产成本低,易于工业化生产:该提纯方法采用的化学原料均简单易得,原料成本较低,设备投入少,易于实现工业化生产。

具体实施方式

[0019] 为了方便本领域技术人员更好的理解本发明,下面结合具体事例对本专利做进一步详细的描述。但是,应当说明,技术人员通过适当改变相关条件而实现本发明的目的,而其改变对于本领域技术人员来说是显而易见的,均被视为包括在本发明的权利要求范围之内。

[0020] 此外,实施例中除非另有说明,其中的“%”均指“质量百分比”,三氟甲基吡啶代表2,3-二氯-5-三氟甲基吡啶,四氟甲基吡啶代表2,3-二氯-6-氟-5-三氟甲基吡啶。

[0021] 实施例1

[0022] 向带有机械搅拌和回流装置的1L四口瓶中投入78.00g三氟甲基吡啶和四氟甲基吡啶的混合液(三氟甲基吡啶含量98.50%,四氟甲基吡啶含量1.50%),156.00g甲苯,3.12g四丁基溴化铵,搅拌下一次性加入5.00wt%氢氧化钾水溶液84.16g,80℃保温反应3.00h。反应毕,静置分层,水层用200.00g甲苯萃取两次,油层合并共计420.98g。然后将油

层进行常压蒸馏,得到三氟甲基吡啶产品75.91g。其中,三氟甲基吡啶含量99.70%,四氟甲基吡啶含量0.02%,三氟甲基吡啶平衡率98.50%。

[0023] 实施例2

[0024] 向带有机械搅拌和回流装置的1L四口瓶中投入78.00g三氟甲基吡啶和四氟甲基吡啶的混合液(三氟甲基吡啶含量90.00%,四氟甲基吡啶含量10.00%),156.00g甲苯,7.80g四丁基溴化铵,搅拌下一次性加入15.00wt%氢氧化钾水溶液374.05g,80℃保温反应10.00h。反应毕,静置分层,水层用200.00g甲苯萃取两次,油层合并共计420.88g。然后将油层进行常压蒸馏,得到三氟甲基吡啶产品69.54g。其中,三氟甲基吡啶含量99.18%,四氟甲基吡啶含量0.18%,三氟甲基吡啶平衡率98.25%。

[0025] 实施例3

[0026] 向带有机械搅拌和回流装置的1L四口瓶中投入78.00g三氟甲基吡啶和四氟甲基吡啶的混合液(三氟甲基吡啶含量99.00%,四氟甲基吡啶含量1.00%),156.00g苯,7.80gN,N-二甲基甲酰胺,搅拌下一次性加入10.00wt%氢氧化钠水溶液26.67g,25℃保温反应1.00h。反应毕,静置分层,水层用200.00g苯萃取两次,油层合并共计417.51g。然后将油层进行常压蒸馏,得到三氟甲基吡啶产品76.23g。其中,三氟甲基吡啶含量99.58%,四氟甲基吡啶含量0.05%,三氟甲基吡啶平衡率98.30%。

[0027] 实施例4

[0028] 向带有机械搅拌和回流装置的1L四口瓶中投入78.00g三氟甲基吡啶和四氟甲基吡啶的混合液(三氟甲基吡啶含量97.00%,四氟甲基吡啶含量3.00%),156.00g二氯乙烷,1.56g聚乙二醇-400,搅拌下一次性加入15.00wt%碳酸钠水溶液176.69g,60℃保温反应2.00h。反应毕,静置分层,水层用200.00g二氯乙烷萃取两次,油层合并共计425.32g。然后将油层进行常压蒸馏,得到三氟甲基吡啶产品74.82g,三氟甲基吡啶含量99.45%,四氟含量0.08%,三氟甲基吡啶平衡率98.35%。

[0029] 实施例5

[0030] 向带有机械搅拌和回流装置的1L四口瓶中投入78.00g三氟甲基吡啶和四氟甲基吡啶混合液(三氟甲基吡啶含量93.00%,四氟甲基吡啶含量7.00%),156.00g氯苯,0.08g苄基三乙基氯化铵,搅拌下一次性加入20.00wt%碳酸钾水溶液161.27g,100℃保温反应5.00h。反应毕,静置分层,水层用200.00g氯苯萃取两次,油层合并共计429.66g。然后将油层进行常压蒸馏,得到三氟甲基吡啶产品72.03g,三氟甲基吡啶含量99.11%,四氟含量0.16%,三氟甲基吡啶平衡率98.41%。

[0031] 实施例6

[0032] 向带有机械搅拌和回流装置的1L四口瓶中投入78.00g三氟甲基吡啶和四氟甲基吡啶混合液(三氟甲基吡啶含量99.80%,四氟甲基吡啶含量0.20%),156.00g二氯甲烷,4.68gN,N-二甲基乙酰胺,搅拌下一次性加入0.10wt%氨水溶液23.37g,10℃保温反应0.50h。反应毕,静置分层,水层用200.00g二氯甲烷萃取两次,油层合并共计416.64g。然后将油层进行常压蒸馏,得到三氟甲基吡啶产品76.89g,三氟甲基吡啶含量99.85%,四氟含量0.13%,三氟甲基吡啶平衡率98.63%。

[0033] 实施例7

[0034] 向带有机械搅拌和回流装置的1L四口瓶中投入78.00g三氟甲基吡啶和四氟甲基

吡啶混合液(三氟甲基吡啶含量95.00%,四氟甲基吡啶含量5.00%),156.00g环己烷,6.24g十二烷基苯磺酸钠,搅拌下一次性加入30.00wt%碳酸氢钠水溶液140.03g,30℃保温反应7.00h。反应毕,静置分层,水层用200.00g环己烷萃取两次,油层合并共计418.81g。然后将油层进行常压蒸馏,得到三氟甲基吡啶产品73.55g,三氟甲基吡啶含量99.22%,四氟含量0.15%,三氟甲基吡啶平衡率98.48%。