



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102491910 A

(43) 申请公布日 2012.06.13

(21) 申请号 201110406829.8

(22) 申请日 2011.12.09

(71) 申请人 盐城利民化工有限公司

地址 224002 江苏省盐城市人民南路1号华  
邦国际东厦B1003室

申请人 湖南化工研究院

(72) 发明人 王宇 刘鹏 黄海军 朱明亮

毛春晖 陈明

(74) 专利代理机构 南京众联专利代理有限公司

32206

代理人 刘趁新

(51) Int. Cl.

C07C 217/84(2006.01)

C07C 213/08(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

水相法合成2,6-二溴-4-三氟甲氧基苯胺的方法

(57) 摘要

本发明提供一种水相法合成2,6-二溴-4-三氟甲氧基苯胺的方法。以4-三氟甲氧基苯胺为原料,水为溶剂,将4-三氟甲氧基苯胺加入溶剂中,并在溶剂中加入惰性研磨介质,依次滴加溴素、双氧水进行反应,反应结束后先除去惰性研磨介质,再经过滤,滤液作为下批反应溶剂循环使用,滤饼干燥得到纯度为98.4~99.4%的2,6-二溴-4-三氟甲氧基苯胺;收率以4-三氟甲氧基苯胺计,为97.5~99.1%。上述4-三氟甲氧基苯胺与溴素、双氧水的摩尔比为1:1.0~1.1:1.3~1.5。本发明制得的产品纯度、收率高,反应母液可以循环套用,三废少;溴素用量少,副产物溴化氢可以被双氧水氧化生成溴。

1. 水相法合成 2,6-二溴-4-三氟甲氧基苯胺的方法,以 4-三氟甲氧基苯胺为原料,水为溶剂,将 4-三氟甲氧基苯胺加入溶剂中,其特征在于:在溶剂中加入惰性研磨介质,依次滴加溴素、双氧水进行反应,反应结束后先除去惰性研磨介质,再经过滤,滤液作为下批反应溶剂循环使用,滤饼干燥得到纯度为 98.4~99.4%的 2,6-二溴-4-三氟甲氧基苯胺;收率以 4-三氟甲氧基苯胺计,为 97.5~99.1%。

2. 根据权利要求 1 所述的水相法合成 2,6-二溴-4-三氟甲氧基苯胺的方法,其特征在于:上述 4-三氟甲氧基苯胺与溴素、双氧水的摩尔比为 1:1.0~1.1:1.3~1.5。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的水相法合成 2,6-二溴-4-三氟甲氧基苯胺的方法,其特征在于:上述双氧水的含量为 30%。

4. 根据权利要求 1 所述的水相法合成 2,6-二溴-4-三氟甲氧基苯胺的方法,其特征在于:上述惰性研磨介质为氧化锆珠或玻璃珠、不锈钢珠,其规格为 2~4mm。

5. 根据权利要求 1 或 4 所述的水相法合成 2,6-二溴-4-三氟甲氧基苯胺的方法,其特征在于:上述惰性研磨介质的加入质量为 4-三氟甲氧基苯胺质量的 3%~5%。

6. 根据权利要求 1 所述的水相法合成 2,6-二溴-4-三氟甲氧基苯胺的方法,其特征在于:上述反应在搅拌状态下进行,搅拌速度为 300~500r/min。

7. 根据权利要求 1 所述的水相法合成 2,6-二溴-4-三氟甲氧基苯胺的方法,其特征在于:上述反应的温度为 20~30℃。

8. 根据权利要求 1 所述的水相法合成 2,6-二溴-4-三氟甲氧基苯胺的方法,其特征在于:上述滴加溴素的时间为 0.5~1h,然后再反应 0.5~1h。

9. 根据权利要求 1 所述的水相法合成 2,6-二溴-4-三氟甲氧基苯胺的方法,其特征在于:上述滴加双氧水的时间为 0.5~1h,然后再反应 6~8h。

10. 根据权利要求 1 所述的水相法合成 2,6-二溴-4-三氟甲氧基苯胺的方法,其特征在于:上述作为溶剂的水的用量为 4-三氟甲氧基苯胺质量的 8~10 倍。

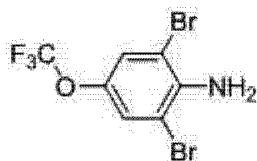
## 水相法合成 2,6-二溴-4-三氟甲氧基苯胺的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于化工技术领域,涉及一种水相法合成 2,6-二溴-4-三氟甲氧基苯胺的方法。

### 背景技术

[0002] 2,6-二溴-4-三氟甲氧基苯胺,可用于生产农药杀菌剂(如噻氟菌胺)和农药除草剂等。其结构式为:



其合成主要有以下几种方法:

US5045554 公开了一种 2,6-二溴-4-三氟甲氧基苯胺的合成方法,它是以乙酸为溶剂,滴加溴素(溴素与 4-三氟甲氧基苯胺的摩尔比为 2:1),收率 89%。由于采用乙酸作溶剂,需要使用大量的溴素,因而溴源浪费严重,反应产生的溴化氢乙酸溶液后处理较为困难,三废处理复杂。

[0003] US6114584 公开了一种 2,6-二溴-4-三氟甲氧基苯胺的合成方法,它是以水为溶剂,滴加溴素(溴素与 4-三氟甲氧基苯胺的摩尔比为 2:1),收率 95%,纯度 99%。此方法收率和纯度都比较高,但溴源浪费严重,并产生等摩尔的溴化氢,反应结束后必须对溴化氢进行中和处理,产生大量三废。而且,当溴素投料低于 2 倍摩尔比时,产生的单溴代物(2-溴-4-三氟甲氧基苯胺)和二溴代物(2,6-二溴-4-三氟甲氧基苯胺)的混合物是胶状物,反应不完全,大量粘状物的存在造成搅拌困难,甚至出现搅不动的现象,造成后续处理困难,不利于工业化处理。此外,合成 2,6-二溴-4-三氟甲氧基苯胺的主要杂质为单溴代物(2-溴-4-三氟甲氧基苯胺),与目标性质相近,不易分离。在合成农药杀菌剂和除草剂都需要利用该中间体上的氨基反应,单溴代物会影响到目标物的合成,降低产品纯度。

[0004] 2008 年第 3 期《有机氟工业》报道了一种 2,6-二溴-4-三氟甲氧基苯胺的合成方法,它是将 4-三氟甲氧基苯胺溶解于二氯甲烷和水的混合溶剂中,滴加溴素(溴素与 4-三氟甲氧基苯胺的摩尔比为 1.2:1)和双氧水,收率 97%,纯度 99%。该方法利用反应过程中双氧水氧化溴化氢得到的溴素,使溴源基本没有浪费,但由于二氯甲烷沸点较低,溶剂不易回收,回收率低,后处理工艺复杂。

### 发明内容

[0005] 为克服现有技术的不足之处,本发明提供一种产品纯度高、收率高、成本低的水相法合成 2,6-二溴-4-三氟甲氧基苯胺的方法,且其滤液可以套用,以降低后续处理对环境的污染。

[0006] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:以 4-三氟甲氧基苯胺为原料,水为

溶剂,将 4- 三氟甲氧基苯胺加入溶剂中,并在溶剂中加入惰性研磨介质,依次滴加溴素、双氧水进行反应,反应结束后先除去惰性研磨介质,再经过滤,滤液作为下批反应溶剂循环使用,滤饼干燥得到纯度为 98.4 ~ 99.4% 的 2,6- 二溴 -4- 三氟甲氧基苯胺;收率以 4- 三氟甲氧基苯胺计,为 97.5 ~ 99.1%。

[0007] 进一步地,上述 4- 三氟甲氧基苯胺与溴素、双氧水的摩尔比为 1:1.0 ~ 1.1:1.3 ~ 1.5。

[0008] 进一步地,上述双氧水的含量为 30%。

[0009] 进一步地,上述惰性研磨介质为氧化锆珠或玻璃珠、不锈钢珠,其规格为 2 ~ 4mm。

[0010] 进一步地,上述惰性研磨介质的加入质量为 4- 三氟甲氧基苯胺质量的 3% ~ 5%。

[0011] 进一步地,上述反应在搅拌状态下进行,搅拌速度为 300 ~ 500r/min。

[0012] 进一步地,上述反应的温度为 20 ~ 30℃。

[0013] 进一步地,上述滴加溴素的时间为 0.5 ~ 1h,然后再反应 0.5 ~ 1h。

[0014] 进一步地,上述滴加双氧水的时间为 0.5 ~ 1h,然后再反应 6 ~ 8h。

[0015] 更进一步地,上述作为溶剂的水的用量为 4- 三氟甲氧基苯胺质量的 8 ~ 10 倍。

[0016] 本发明的有益效果在于,由于采用水作溶剂,加入了惰性研磨介质,从而增强了体系分散性能,并且加入的溴素和双氧水,可使副产物溴化氢在体系中转化为溴素继续参与反应,减少了溴素的使用量,同时惰性研磨介质的加入避免了中间体的包裹,反应结束后产品中的单溴代物含量 < 0.1%。因此,本发明具有以下优点:一是产品纯度高,含量为 98.4 ~ 99.4%;二是收率高,收率以 4- 三氟甲氧基苯胺计,为 97.5 ~ 99.1%;三是三废少,反应母液可以循环套用;四是惰性研磨介质可以回收使用,没有损耗;五是溴素用量少,副产物溴化氢可以被双氧水氧化生成溴。

## 具体实施方式

[0017] 下面结合实施例对本发明进行进一步地详细说明。

[0018] 实施例 1:

9.0g (0.05mol) 4- 三氟甲氧基苯胺、72 mL 水、0.45 g 氧化锆珠(d=2mm)加入带有搅拌器和回流管的 250mL 三口烧瓶,在 20℃、搅拌速度为 300r/min 下滴加 8.8g (0.055mol) 溴素,0.5h 内滴完,继续反应 1h;再滴加 7.4 g (0.065mol) 30% 的双氧水,1h 内滴完,继续反应 6h;反应液用二十目的筛网筛出惰性研磨介质;然后用滤纸过滤,滤液作为下批反应溶剂循环使用,滤饼烘干得到 16.7 g 纯度为 99.0% 的 2,6- 二溴 -4- 三氟甲氧基苯胺。收率以 4- 三氟甲氧基苯胺计,为 98.7%。

[0019] 实施例 2:

9.0g (0.05mol) 4- 三氟甲氧基苯胺、72 mL 水、0.36g 氧化锆珠(d=2mm)加入带有搅拌器和回流管的 250mL 三口烧瓶,在 20℃、搅拌速度为 500r/min 下滴加 8.5g (0.053mol) 溴素,0.5h 内滴完,继续反应 1h;再滴加 7.4g (0.065mol) 30% 的双氧水,1h 内滴完,继续反应 8h;反应液用二十目的筛网筛出惰性研磨介质,然后用滤纸过滤,滤液作为下批反应溶剂循环使用,滤饼烘干得到 16.7g 的纯度为 98.8% 的 2,6- 二溴 -4- 三氟甲氧基苯胺;收率以 4- 三氟甲氧基苯胺计,为 98.5%。

[0020] 实施例 3:

9.0g (0.05mol) 4-三氟甲氧基苯胺、72 mL 水、0.27g 氧化锆珠(d=4mm) 加入带有搅拌器和回流管的 250mL 三口烧瓶, 在 20℃、搅拌速度为 300r/min 下滴加 8.5g (0.053mol) 溴素, 1.5h 内滴完, 继续反应 0.5h; 再滴加 7.4g (0.065mol) 30% 的双氧水, 0.5h 内滴完, 继续反应 6h; 反应液用二十目的筛网筛出惰性研磨介质, 然后用滤纸过滤, 滤液作为下批反应溶剂循环使用, 滤饼烘干得到 16.6g 纯度为 98.4% 的 2,6-二溴-4-三氟甲氧基苯胺; 收率以 4-三氟甲氧基苯胺计, 为 97.5%。

[0021] 实施例 4:

9.0g (0.05mol) 4-三氟甲氧基苯胺、72mL 水、0.45g 不锈钢珠(d=2mm) 加入带有搅拌器和回流管的 250mL 三口烧瓶, 在 20℃、搅拌速度为 400r/min 下滴加 8.5g (0.053mol) 溴素, 0.5h 内滴完, 继续反应 1h; 再滴加 7.4g (0.065mol) 30% 的双氧水, 0.5h 内滴完, 继续反应 6h; 反应液用二十目的筛网筛出惰性研磨介质, 然后用滤纸过滤, 滤液作为下批反应溶剂循环使用, 滤饼烘干得到 16.5g 纯度为 99.5% 的 2,6-二溴-4-三氟甲氧基苯胺; 收率以 4-三氟甲氧基苯胺计, 为 98.0%。

[0022] 实施例 5:

9.0g (0.05mol) 4-三氟甲氧基苯胺、80mL 水、0.45g 玻璃珠(d=3mm) 加入带有搅拌器和回流管的 250mL 三口烧瓶, 在 20℃、搅拌速度为 500r/min 下滴加 8.5g (0.053mol) 溴素, 0.5h 内滴完, 继续反应 1h; 再滴加 7.4g (0.065mol) 30% 的双氧水, 0.5h 内滴完, 继续反应 8h; 反应液用二十目的筛网筛出惰性研磨介质, 然后用滤纸过滤, 滤液作为下批反应溶剂循环使用, 滤饼烘干得到 16.6g 纯度为 99.1% 的 2,6-二溴-4-三氟甲氧基苯胺; 收率以 4-三氟甲氧基苯胺计, 为 98.2%。

[0023] 实施例 6:

9.0g (0.05mol) 4-三氟甲氧基苯胺、72mL 水、0.36g 不锈钢珠(d=4mm) 加入带有搅拌器和回流管的 250mL 三口烧瓶, 在 30℃、搅拌速度为 400r/min 下滴加 8.0g (0.05mol) 溴素, 0.5h 内滴完, 继续反应 1h; 再滴加 8.5g (0.075mol) 30% 的双氧水, 0.5h 内滴完, 继续反应 6h; 反应液用二十目的筛网筛出惰性研磨介质, 然后用滤纸过滤, 滤液作为下批反应溶剂循环使用, 滤饼烘干得到 16.6g 纯度为 98.4% 的 2,6-二溴-4-三氟甲氧基苯胺; 收率以 4-三氟甲氧基苯胺计, 为 97.5%。

[0024] 实施例 7:

9.0g (0.05mol) 4-三氟甲氧基苯胺、72mL 水、0.45g 氧化锆珠(d=4mm) 加入带有搅拌器和回流管的 250mL 三口烧瓶, 在 20℃、搅拌速度为 500r/min 下滴加 8.8g (0.053mol) 溴素, 0.5h 内滴完, 继续反应 1h; 再滴加 7.4g (0.065mol) 30% 的双氧水, 0.5h 内滴完, 继续反应 7h 小时; 反应液用二十目的筛网筛出惰性研磨介质, 然后用滤纸过滤, 滤液作为下批反应溶剂循环使用, 滤饼烘干得到 16.6g 纯度为 99.0% 的 2,6-二溴-4-三氟甲氧基苯胺; 收率以 4-三氟甲氧基苯胺计, 为 98.1%。

[0025] 实施例 8:

9.0g (0.05mol) 4-三氟甲氧基苯胺、90mL 水、0.45g 氧化锆珠(d=3mm) 加入带有搅拌器和回流管的 250mL 三口烧瓶, 在 20℃、搅拌速度为 500r/min 下滴加 8.8g (0.053mol) 溴素, 1h 内滴完, 继续反应 1h; 再滴加 8.5g (0.075mol) 30% 的双氧水, 1h 内滴完, 继续反应 8h 小时; 反应液用二十目的筛网筛出惰性研磨介质, 然后用滤纸过滤, 滤液作为下批反应溶剂

循环使用,滤饼烘干得到 16.7g 纯度为 99.4% 的 2,6-二溴-4-三氟甲氧基苯胺。收率以 4-三氟甲氧基苯胺计,为 99.1%。

[0026] 实施例 9:

9.0g (0.05mol) 4-三氟甲氧基苯胺、90mL 实施例 6 的滤液、0.45g 回收的氧化锆珠 (d=2mm) 加入带有搅器拌和回流管的 250mL 三口烧瓶,在 20℃、搅拌速度为 500r/min 下滴加 8.0g (0.05mol) 溴素,0.5h 内滴完,继续反应 1h;再滴加 8.5g (0.075mol) 30% 的双氧水,1h 内滴完,继续反应 8h;反应液用二十目的筛网筛出惰性研磨介质,然后用滤纸过滤,滤液作为下批反应溶剂循环使用,滤饼烘干得到 16.7g 纯度为 99.1% 的 2,6-二溴-4-三氟甲氧基苯胺;收率以 4-三氟甲氧基苯胺计,为 98.8%。

[0027] 再连续套用滤液 4 批,方法同上。滤液少于 90mL 时,用水补足。结果见表 1。

[0028] 表 1:滤液套用结果

批次	产品质量(g)	纯度(%)	收率(%)
套用 1 次	16.7	99.1	98.8
套用 2 次	16.5	99.4	97.9
套用 3 次	16.5	99.1	97.6
套用 4 次	16.7	98.8	98.5
套用 5 次	16.7	98.9	98.6