



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104610036 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 13

(21) 申请号 201510046145. X

(22) 申请日 2015. 01. 30

(71) 申请人 江苏省海洋资源开发研究院(连云港)

地址 222000 江苏省连云港市新浦区通灌南路 108 号

申请人 淮海工学院

(72) 发明人 张珍明 李树安 尹福军 沙鸥
王璇 王润南

(74) 专利代理机构 南京理工大学专利中心
32203

代理人 朱显国

(51) Int. Cl.

C07C 49/813(2006. 01)

C07C 45/46(2006. 01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

对氯二苯甲酮的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种对氯二苯甲酮的制备方法。利用对氯三氯甲基苯、对氯苯甲酸和苯在催化量路易斯酸如 FeCl_3 等存在下发生 Friedel-Crafts 反应来制备对氯二苯甲酮的方法, 本发明在升高温度 $150\text{ }^\circ\text{C} \sim 180\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $0.5 \sim 0.8\text{ MPa}$ 压力的条件下进行的, 对氯三氯甲基苯和苯的摩尔比为 $1 : 2 \sim 5$, 对氯苯甲酸和对氯三氯甲基苯的摩尔比 $1 : 1$, 对氯二苯甲酮收率 90% , 本发明革除了传统酰基化方法使用等摩尔无水 AlCl_3 催化所造成的含铝盐废水污染的缺点, 避免了传统方法先制备酰氯再酰基化的多步反应, 无异构体生成, 产品质量高。

1. 一种对氯二苯甲酮的制备方法,其特征在于,采用对氯三氯甲苯、对氯苯甲酸和苯为原料,在催化剂路易斯酸存在下发生 Friedel-Crafts 反应制备对氯二苯甲酮。

2. 如权利要求 1 所述的对氯二苯甲酮的制备方法,其特征在于,所述的催化剂路易斯酸选自 FeCl_3 、 ZnCl_2 和苯甲酸锌中的一种或两种混合。

3. 如权利要求 1 所述的对氯二苯甲酮的制备方法,其特征在于,所述的反应温度为 $100^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 。

4. 如权利要求 1 所述的对氯二苯甲酮的制备方法,其特征在于,所述的反应温度为 $150^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ 。

5. 如权利要求 1 所述的对氯二苯甲酮的制备方法,其特征在于,所述的对氯三氯甲苯和苯的摩尔比为 $1:2 \sim 5$ 。

6. 如权利要求 1 所述的对氯二苯甲酮的制备方法,其特征在于,所述的对氯三氯甲苯和苯的摩尔比为 $1:4 \sim 5$ 。

7. 如权利要求 1 所述的对氯二苯甲酮的制备方法,其特征在于,所述的对氯三氯甲苯和对氯苯甲酸的摩尔比为 $1:0.9 \sim 1$ 。

8. 如权利要求 1 所述的对氯二苯甲酮的制备方法,其特征在于,所述的对氯三氯甲苯和对氯苯甲酸的摩尔比为 $1:1$ 。

9. 如权利要求 1 所述的对氯二苯甲酮的制备方法,其特征在于,所述的对氯三氯甲苯和催化剂路易斯酸摩尔比 $1:0.001 \sim 0.005$ 。

10. 如权利要求 1 所述的对氯二苯甲酮的制备方法,其特征在于,所述的反应压力 $0.5 \sim 0.8 \text{MPa}$; 所述的反应时间 $6 \sim 10$ 小时。

对氯二苯甲酮的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种对氯二苯甲酮的制备方法,属于化工制备领域。

背景技术

[0002] 对氯二苯甲酮是有机合成的重要中间体,作为光引发剂和紫外线吸收剂使用,可以制作UV固化型涂料和油墨。医药工业中常用于制备对氯二苯甲胺,它是合成治疗过敏性疾病左西替利嗪的重要中间体。由于对氯二苯甲酮分子上的氯原子受到羰基影响,易于和亲核试剂反应,它们都是制造药物和农药的原料。对氯二苯甲酮的最主要制备方法是:(1)对氯苯甲酰氯和苯发生Friedel-Crafts酰化反应法,这个方法简单易行,收率高达90%以上,缺点是1 mol对氯苯甲酰氯要用2mol以上的无水 AlCl_3 为催化剂,反应完毕后必须用酸性水溶液水解才能得到对氯二苯甲酮,这样就产生了大量的含铝盐的废酸,从经济成本和环境保护来说都是不利的。(2)苯甲酰氯与氯苯在无水 AlCl_3 催化下,缩合而得对氯二苯甲酮[山西大学学报(自然科学版),1999,22(3):247-250],收率很高,缺点是催化剂量大,三废多;而且产品中含有一定的邻位异构体,要用有机溶剂多次重结晶才能纯化。(3)吴春[哈尔滨商业大学学报(自然科学版),2003,19(3):329-331]报道了负载型钨催化剂,催化三丁基苯基锡与对氯苯甲酰氯的交叉偶联制备对氯二苯甲酮,最高收率达92%,但过程使用有机金属试剂盒贵重的钨催化剂,工业化的应用价值有待于进一步探索。(4)《合成》杂志(synthesis,1972,533-542)报道了使用较少或不使用催化剂在升高温度和压力下Fiedel-Crafts反应的研究。据报道Fiedel-Crafts酰化反应能在加压及催化量的Lewis酸存在下完成,可获得较高的收率和纯度高的酮类化合物。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种工艺简单、绿色环保的对氯二苯甲酮的制备方法。

[0004] 实现本发明目的的技术解决方案是:一种对氯二苯甲酮的制备方法,采用对氯三氯甲苯、对氯苯甲酸和苯为原料,在催化剂路易斯酸存在下发生Friedel-Crafts反应制备对氯二苯甲酮。

[0005] 所述的催化剂路易斯酸选自 FeCl_3 、 ZnCl_2 和苯甲酸锌中的一种或两种混合。

[0006] 所述的反应温度为 $100^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$,最佳的温度为 $150^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ 。

[0007] 所述的对氯三氯甲苯和苯的摩尔比为 $1:2 \sim 5$,最佳的摩尔比为 $1:4 \sim 5$ 。

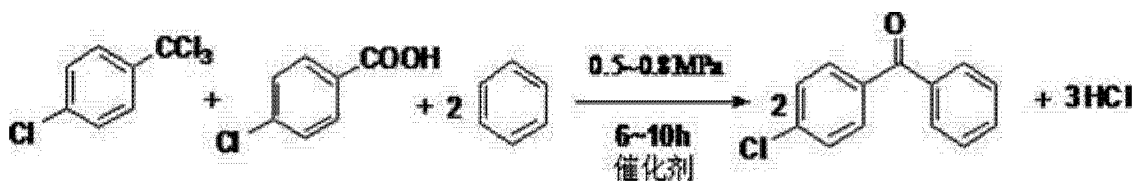
[0008] 所述的对氯三氯甲苯和对氯苯甲酸的摩尔比为 $1:0.9 \sim 1$,最佳的摩尔比为 $1:1$ 。

[0009] 所述的对氯三氯甲苯和催化剂路易斯酸摩尔比 $1:0.001 \sim 0.005$ 。

[0010] 所述的反应压力 $0.5 \sim 0.8\text{MPa}$ 。

[0011] 所述的反应时间 $6 \sim 10$ 小时。

[0012] 本发明的反应路线如下:



与现有技术相比,本发明的优点是:

(1) 本发明使用催化量的路易斯酸催化对氯三氯甲苯、对氯苯甲酸和苯在升高温度和压力的条件下发生 Fiedel-Crafts 反应制备对氯二苯甲酮,不需要预先由对氯三氯甲苯、对氯苯甲酸合成对氯苯甲酰氯,而是采用“一锅煮”方法,减少了反应步骤,降低了设备投资。

[0013] (2) 本发明是使用价廉路易斯酸为催化剂是本发明的另一个优势,本发明使用催化计量的而不是化学计量的路易斯催化剂。在后处理中是不伴随有大量无机废物的生成,产生的少量有机或无机的残余物不需要花费昂贵的代价处理,易于排放本发明革除了传统酰基化方法使用等摩尔无水 $AlCl_3$ 催化所造成的含铝盐废水污染的缺点,避免了传统方法先制备酰氯再酰基化的多步反应,无异构体生成,产品质量高。。

具体实施方式

[0014] 本发明的详细说明用下面具体的实施例子进一步描述。即以在催化量三氯化铁存在,在合适的温度和压力条件下,对氯苯甲酸、对氯三氯甲苯和苯反应生成对氯二苯甲酮的方法,实例不代表限制本专利的发明范围。

[0015] 本发明在升高温度和升高压力的条件下合成对氯二苯甲酮,所提供在升高温度和压力的条件下足以维持苯、0.5~0.8MPa 对氯三氯甲苯和对氯苯甲酸在反应的条件基本保持液态的。反应容器最好有排气口的,能够让反应生成的氯化氢气体释放出而维持反应在可控的压力进行。

[0016] 实例 1

6 摩尔的苯、1.5 摩尔对氯苯甲酸和 1.5 摩尔的对氯三氯甲苯以及 0.006 摩尔的三氯化铁混合于 1 升压力反应釜中。反应釜盖拧紧并放在热浴中,电磁搅拌转速从 50-150rpm。在反应开始时所有的阀都关闭,氯化氢气体从气体逸出阀中释放出并依次接到冰浴冷却的氢氧化钠吸收剂中。开始加热约 30 分钟温度达到 $160^{\circ}C$,随着温度的增加反应器上的压力增加到 0.5MPa,打开反应器顶部的气体逸出阀让氯化氢气体慢慢逸出到氢氧化钠溶液中,压力维持在 0.75MPa 反应,温度为 $175^{\circ}C$,反应 8 小时后,基本上没有氯化氢气体逸出,反应物质冷却到室温,然后打开反应盖,反应混合物转移到 1 升的蒸馏瓶中,常压蒸馏出苯,残留物使用氢氧化钠洗涤,接着用水洗涤 2-3 次,除去苯甲酸。减压蒸出对氯二苯甲酮馏分,得到的对氯二苯甲酮产品是透明液体。冷却为固体,对氯二苯甲酮产品的纯度 99.5%,收率 90%。

[0017] 实例 2

5 摩尔的苯、1 摩尔的对氯苯甲酸和 1 摩尔的对氯三氯甲苯以及 0.004 摩尔的氯化锌混合于 1 升压力反应釜中。反应压力维持 0.7MPa,温度为 $165^{\circ}C$,反应 6 小时,其他操作同实例 1。对氯二苯甲酮收率 89%。

[0018] 实例 3

6 摩尔的苯、1.5 摩尔的对氯苯甲酸和 1.5 摩尔的对氯三氯甲苯以及 0.005 摩尔的苯甲

酸锌混合于 1 升压力反应釜中。压力 0.5MPa, 温度 150°C, 反应 10 小时, 其他操作操作同实例 1, 对氯二苯甲酮的收率 80%。

[0019] 实例 4

5 摩尔的苯、0.9 摩尔的对氯苯甲酸和 1 摩尔的对氯三氯甲苯以及 0.004 摩尔的氯化锌混合于 1 升压力反应釜中。反应压力维持 0.7MPa, 温度为 165°C, 反应 6 小时, 其他操作同实例 1。对氯二苯甲酮收率 89%。

[0020] 实例 5

5 摩尔的苯、1 摩尔的对氯苯甲酸和 1 摩尔的对氯三氯甲苯以及 0.003 摩尔的氯化铁和氯化锌混合物(氯化铁和氯化锌摩尔比 3:1)混合于 1 升压力反应釜中。反应压力维持 0.6MPa, 温度为 160°C, 反应 9 小时, 其他操作同实例 1。对氯二苯甲酮收率 85%。