

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07D213/61

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02111166.9

[43]公开日 2002年10月16日

[11]公开号 CN 1374297A

[22]申请日 2002.3.26 [21]申请号 02111166.9

[71]申请人 华东理工大学

地址 200237 上海市徐汇区梅陇路130号

[72]发明人 薛为岚 曾作祥 蔡建兴

[74]专利代理机构 上海顺华专利代理有限责任公司

代理人 陈淑章

权利要求书1页 说明书5页 附图页数0页

[54]发明名称 多氯吡啶的制备方法

[57]摘要

本发明公开了一种多氯吡啶的制备方法。该方法采用吡啶为原料,路易斯酸为催化剂,氯气为氯化剂,惰性气体为稀释剂来制备多氯吡啶,其反应条件温和,副反应少且反应过程便于控制,同时其生产成本较之其它工艺路线低,且产品质量好,反应收率高,因此,其为一种易于工业化的多氯吡啶制备方法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权利要求书

1. 一种多氯吡啶的制备方法，主要步骤为吡啶、氯气、催化剂和惰性气体在反应器中反应，反应产物经冷却结晶即可获得产品，其特征在于，所述的催化剂活性组分为ⅡA族、IA族、IB族、VIII族或镧系金属的卤化物、氧化物和/或含氧酸盐；吡啶与氯气的摩尔比为1：3~1：25；反应温度430~650K；反应气体的空速为400—2000h⁻¹。
2. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，其中催化剂的载体为惰性多孔介质。
3. 如权利要求2所述的方法，其特征在于，其中催化剂的载体为活性炭、硅胶或 γ -Al₂O₃。
4. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，其中催化剂活性组分负载率以0.1~11% (wt)。
5. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，其中惰性气体为CO₂，N₂，HCl，或Ar。
6. 如权利要求1—4所述的任意一种方法，其特征在于，未反应的氯气以及惰性气体可循环使用。

说明书

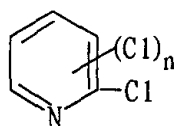
多氯吡啶的制备方法

技术领域

本发明涉及一种多氯吡啶的制备方法，尤其涉及一种气固相催化氯化制备多氯吡啶的方法。

背景技术

多氯吡啶主要包括 2,3,5-三氯吡啶 (TCP)、2,3,5,6-四氯吡啶 (TECP) 以及 2,3,4,5,6-五氯吡啶 (PCP) 等，其结构通式为：



其中 $n=2\sim 4$

多氯吡啶是一种十分重要的农药中间体，美国专利 USP 4,287,347 报导，2,3,5-三氯吡啶可作为除草剂合成中间体，日本专利 JP59-53259 提出了由 2,3,5,6-四氯吡啶 (TECP) 制备三氯吡啶醇 (TCPH) 工艺，而 TCPH 为一种新型广谱杀虫剂毒死蜱的关键原料。由此可见，TECP 是一种十分重要的农药中间体，而 PCP 又可通过适当的反应工艺合成 TECP，参见 USP 3,538,100 和 USP 4,259,459。

多氯吡啶的合成方法有多种。美国专利 USP 4,515,953 提出的以吡啶为原料经液相非催化反应工艺，其特点是反应条件温和和无需催化剂，反应分多步进行，产物为二氯吡啶至多氯吡啶的混合物。很显然，这给分离带来困难，并且目标产物的收率和含量均不高。为此，美国专利 USP3,325,503 提出了气固相催化氯化法，由此获得的目标产物含量大大提高，经欧洲专利 EP 0120273 改进，使收率达到 90%左

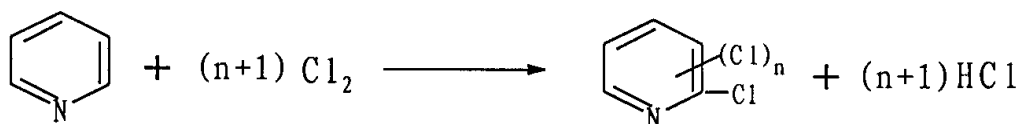
右，但其存在着反应温度过高及反应所用流化床反应器不易控制等不足。

发明内容

本发明以吡啶为原料，路易斯酸为催化剂，氯气为氯化剂，惰性气体为稀释剂制备多氯吡啶，其反应条件温和，副反应少且反应过程便于控制，从而解决上述现有技术中存在不足之处。

本发明的构思是这样的：

多氯吡啶可由吡啶与氯气直接反应而制得，其反应如下：



其中 $n=2\sim 4$

该反应为亲电取代反应，由于吡啶环上有吸电子性很强的氮原子，不利于亲电反应的进行，因此在一般情况下反应速度很慢，产品收率极低。本发明采用路易斯酸作为催化剂，使吡啶分子首先与催化剂结合生成活泼中间过渡物，从而改变反应历程，通过一系列表面反应，大大降低了反应活化能，从而保证了该反应的顺利进行，副反应少，条件温和，便于控制。

本发明技术方案：

将吡啶、氯气和惰性气体通入内置催化剂的反应器中反应，吡啶与氯气的摩尔比为 $1:3\sim 1:25$ ，优选为 $1:5\sim 1:10$ ；反应温度 $430\sim 650\text{K}$ ，优选为 $470\sim 630\text{K}$ ；反应气体的空速为 $400\sim 2000\text{h}^{-1}$ ，优选为 $500\sim 1100\text{h}^{-1}$ 。产物经冷却结晶，即可获得多氯吡啶固体产品。未反应

的氯气以及惰性气体可循环利用，副产物氯化氢气体经水吸收后可生成盐酸。

其中所述的催化剂活性组分为 IA 族、IA 族、IB 族、VIII 族或镧系金属的卤化物、氧化物和/或含氧酸盐，例如 HgCl_2 , BaCl_2 , FeCl_3 , MgCl_2 , LaCl_2 , CaO , CuSO_4 , CoCO_3 和/或 AgNO_3 ，催化剂载体为惰性多孔介质，如活性炭、硅胶或 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，其中活性组分负载率以 0.1~11% (wt) 为宜，最好为 0.4~4.0%。

由上述公开的技术方案可知，本发明所述的方法具有反应温度易于控制、可直接获得纯度较高的目标产物、同时不仅生产成本较之其它工艺路线低，而且产品质量好，反应收率高等优点。因此，其为一种易于工业化的多氯吡啶制备方法。

具体实施方式

以下通过实施例对本发明作进一步说明，但其并不影响本发明的保护范围。

实施例 1

将吡啶汽化后与氯气、惰性气体氮气混合进入固定床反应器中。该反应器的直径为 38mm，长为 600mm，内装催化剂 PLC-A120ml，该催化剂活性成分参见表 1。反应器温度控制在 550K 下，吡啶进料量为 9.3ml/h，吡啶与氯气摩尔比为 1: 5、气体空速为 800h^{-1} ，气体产物经结晶器收集目的产物。10 小时后得多氯吡啶 211.1g，吡啶转化率 99%。气相色谱分析表明，其中

2, 3, 5-三氯吡啶	85.6%
2, 3, 6-三氯吡啶	9.3%
2, 3, 5, 6-四氯吡啶	2.5%

2, 3, 4, 6-四氯吡啶	0.6%
2, 3, 4, 5, 6-五氯吡啶	1.9%

实施例 2

重复实施例 1 的步骤，催化剂为 PLC-B，反应器的温度控制在 590K 下，吡啶与氯气摩尔比为 1: 6.5，反应 10 小时后得产品 254g，吡啶转化率 99.5%。气相色谱分析表明，产品中各组分的含量分别为：

2, 3, 5-三氯吡啶	0.6%
2, 3, 6-三氯吡啶	0.5%
2, 3, 5, 6-四氯吡啶	85.3%
2, 3, 4, 5, 6-五氯吡啶	13.6%

实施例 3

重复实施例 1 的步骤，催化剂为 PLC-C，吡啶与氯气摩尔比为 1: 8，反应器的温度控制在 615K 下，气体空速为 650h^{-1} ，反应 8 小时后的结果为：得产品 224.1g，吡啶转化率 100%。气相色谱分析表明，产品中各组分的含量分别为：

2, 3, 5-三氯吡啶	0.2%
2, 3, 6-三氯吡啶	0.2%
2, 3, 5, 6-四氯吡啶	22.8%
2, 3, 4, 5, 6-五氯吡啶	76.6%

实施例 4

重复实施例 3 的步骤，催化剂为 PLC-D，气体空速为 550h^{-1} ，反应 8 小时后得产品 230.4g，吡啶转化率 100%。气相色谱分析表明，产品中各组分的含量分别为：

2, 3, 6-三氯吡啶	0.1%
2, 3, 5-三氯吡啶	0.1%
2, 3, 5, 6-四氯吡啶	4.4%
2, 3, 4, 5, 6-五氯吡啶	95.4%

表 1 催化剂活性组分及负载率

催化剂	活性组分	摩尔比	负载率 %	适用的实施例
PLC-A	RhCl ₂	0.02	1.8	实施例 1
	CoCO ₃	0.45		
	CaO	1.00		
PLC-B	BaCl ₂	1.00	3.3	实施例 2
	HgCl ₂	0.18		
	CoCO ₃	0.23		
	LaCl ₂	0.03		
PLC-C	EaCl ₂	1.00	2.7	实施例 3
	AgNO ₃	0.30		
	CoCO ₃	0.33		
	LaCl ₂	0.04		
PLC-D	MgCl ₂	1.00	3.1	实施例 4
	CoCO ₃	0.30		
	LaCl ₂	0.05		