



(21) 申请号 201811375428.9

(22) 申请日 2018.11.19

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111196751 A

(43) 申请公布日 2020.05.26

(73) 专利权人 中国科学院青岛生物能源与过程
研究所

地址 266101 山东省青岛市崂山区松岭路
189号

(72) 发明人 安增建 徐国强

(74) 专利代理机构 北京金信知识产权代理有限
公司 11225

专利代理师 张皓 严彩霞

(51) Int. Cl.

C07C 37/62 (2006.01)

C07C 39/30 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102219650 A, 2011.10.19

B.S. Samant. Chlorination of aromatic
compounds in micellar media:
Regioselectivity.《Journal of Colloid and
Interface Science》.2006,第302卷(第1期),
207-213.

Bhupesh S. Samant. Spatial Orientation
of Aromatics at Micellar Interface:
Selectivity Enhancement in
Oxychlorination.《Journal of Dispersion
Science and Technology》.2013,第33卷1030-
1037.

Tanu Mahajan. Sodium Lauryl Sulfate-
Catalyzed Oxidative Chlorination of
Aromatic Compounds.《Synthetic
Communications》.2012,第42卷3655-3663.

审查员 王叶亭

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种采用表面活性剂催化剂催化合成二氯
酚的方法

(57) 摘要

本发明属于化学合成领域,具体而言,涉及
一种酚类物质二氯化的方法,该方法定向选择催
化酚羟基的一个邻位和对位的C-H被Cl原子取
代。所述二氯化方法包括将浓盐酸加入反应器
中,然后加入催化剂和酚类反应物,剧烈搅拌下
油浴加热,然后加入质量百分比浓度为30-60%
的H₂O₂水溶液。反应2至26小时后结束反应,收集
有机相并用乙腈稀释以制备用于分析的样品。根
据本发明的二氯化方法采用水作为反应介质,避
免了传统VOC有机溶剂和重金属的使用,更安全
环保。同时反应条件温和,操作简单便捷,产品收
率高,具有高的原子经济性。

1. 一种采用表面活性剂催化酚类化合物二氯化的方法,所述二氯化方法如下进行:
将浓盐酸加入反应器中,然后加入催化剂和酚类反应物,剧烈搅拌下油浴加热,然后加入质量百分比浓度为30-60%的 H_2O_2 水溶液,反应2至26小时后结束反应,收集有机相并用乙腈稀释以制备用于分析的样品;
反应温度控制在85至120°C;
所述表面活性剂催化剂选自PEG1000、PEG800、PEG600和PEG400中的一种或多种;
所述HCl与酚的摩尔比为2.0:1至3.0:1;
所述 H_2O_2 与酚的摩尔比为2.5:1至1.0:1。
2. 根据权利要求1所述的二氯化方法,其特征在于,待反应结束混合物冷却至室温后再次加入浓盐酸,重复之前的步骤一次或多次。
3. 根据权利要求1所述的二氯化方法,其特征在于,所述酚类选自苯酚、甲基苯酚、乙基苯酚或丙基苯酚。
4. 根据权利要求3所述的二氯化方法,其特征在于,所述酚类为苯酚或甲基苯酚。
5. 根据权利要求1所述的二氯化方法,其特征在于,所述HCl与酚的摩尔比为2.0:1至2.6:1。
6. 根据权利要求5所述的二氯化方法,其特征在于,所述HCl与酚的摩尔比为2.0:1至2.2:1。
7. 根据权利要求1所述的二氯化方法,其特征在于,所述 H_2O_2 与酚的摩尔比为2.2:1至1.5:1。
8. 根据权利要求7所述的二氯化方法,其特征在于,所述 H_2O_2 与酚的摩尔比为2.0:1至1.7:1。

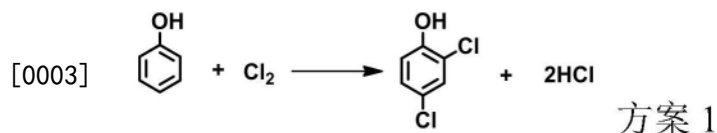
一种采用表面活性剂催化剂催化合成二氯酚的方法

技术领域

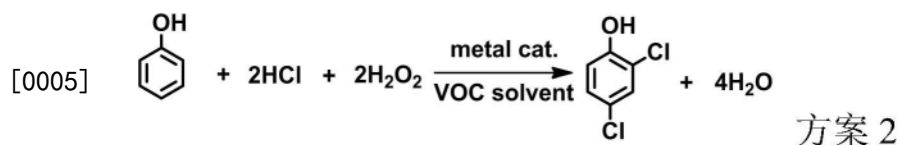
[0001] 本发明属于化学合成领域,具体而言,涉及一种酚类物质二氯化的方法,该方法定向选择催化酚羟基的一个邻位和对位的C-H被Cl原子取代。根据本发明的方法是一种反应条件温和,操作简单便捷,绿色环保,产品收率高的制备方法。

背景技术

[0002] 氯代酚是合成除草剂,香料,抗氧化剂等精细化学品的重要原料,用途广泛。在各种氯代酚化合物中,因为2,4-二氯苯酚是广泛用于作物栽培的除草剂的2,4-二氯苯氧乙酸(通常称为2,4-D)的关键中间体,因此其制备合成备受重视。传统方法通常采用如下方案1的用氯气进行亲电氯化,但是,近一半的氯原子作为废气释放出去,对环境有害。



[0004] 方案2是通过HCl或盐酸盐与氧化剂(如过氧化氢)进行氧化氯代反应,该方法已发展为一种有吸引力的方法。与传统方法相比,其主要优点是使用容易操作的氯化剂和更高的氯原子利用率。但是该类方法选择性通常较低,并且大多数研究需要使用VOC(挥发性有机化合物)作为溶剂或重金属作为催化剂,这导致低原子经济性和对环境的危害。



[0006] 因此,仍然迫切需要开发更为环保的方法。

发明内容

[0007] 针对现有技术中存在的问题,本发明的一个目的在于提供一种采用表面活性剂催化剂催化酚类化合物二氯化的方法,所述二氯化方法采用非金属催化剂方法,水为溶剂,HCl为氯化剂,H₂O₂为氧化剂,在表面活性剂催化剂存在下实现了几乎化学计量的反应,实现将苯酚进行二氯化成为2,4-二氯苯酚。该方法首次采用水为溶剂,不使用VOC和重金属等条件,实现了酚类水溶性二氯化,因此具有高的原子经济性。

[0008] 根据本发明的所述二氯化方法如下进行:

[0009] 将浓盐酸加入反应器中,然后加入催化剂和酚类反应物,剧烈搅拌下油浴加热,然后加入质量百分比浓度为30-60%的H₂O₂水溶液。反应2至26小时后结束反应,收集有机相并用乙腈稀释以制备用于分析的样品。

[0010] 优选地,为了进一步提高产率和转化率,待反应结束混合物冷却至室温后再次加入浓盐酸,重复之前的步骤一次或多次。

[0011] 优选地,所述二氯化方法的反应温度控制在60至160℃,优选为85至120℃。

[0012] 优选地,所述表面活性剂催化剂选自叔丁基溴化铵(TBAB)、溴代三嗪(BTAC)、十二

烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基磺酸钠、PEG1000、PEG800、PEG600和PEG400中的一种或多种。

[0013] 优选地,所述酚类选自苯酚、甲基苯酚、乙基苯酚或丙基苯酚等;优选为苯酚或甲基苯酚。

[0014] 优选地,所述HCl与酚的摩尔比为2.0:1至3.0:1,进一步优选为2.0:1至2.6:1,更优选为2.0:1至2.2:1。

[0015] 优选地,所述H₂O₂与酚的摩尔比为2.5:1至1.0:1,进一步优选为2.2:1至1.5:1,更优选为2.0:1至1.7:1。

[0016] 有益效果

[0017] 根据本发明的二氯化方法采用水作为反应介质,避免了传统VOC有机溶剂和重金属的使用,更安全环保。同时在表面活性剂催化剂存在下实现了几乎化学计量的反应,实现将苯酚进行二氯化成为2,4-二氯苯酚,因此具有高的原子经济性。

具体实施方式

[0018] 以下,将详细地描述本发明。在进行描述之前,应当理解的是,在本说明书和所附的权利要求书中使用的术语不应解释为限制于一般含义和字典含义,而应当在允许发明人适当定义术语以进行最佳解释的原则的基础上,根据与本发明的技术方面相应的含义和概念进行解释。因此,这里提出的描述仅仅是出于举例说明目的的优选实例,并非意图限制本发明的范围,从而应当理解的是,在不偏离本发明的精神和范围的情况下,可以由其获得其他等价方式或改进方式。

[0019] 根据本发明的所述二氯化方法中,所述PEG为市售聚乙二醇产品,其后面的数字指的是平均分子量,为大约数,例如:PEG1000的平均分子量为950-1050。除非另有说明,本发明中所述表面活性剂催化剂中的PEG为市售可得的聚乙二醇产品。

[0020] 优选地,为了进一步提高产率和转化率,待反应结束混合物冷却至室温后再次加入浓盐酸,重复之前的步骤,并且此加入浓盐酸后再重复的操作方式可以进行数次,有利于进一步提高产率和转化率。

[0021] 优选地,所述二氯化方法的反应温度控制在60至160℃,优选为85至120℃。当反应温度控制在60至160℃之间时,反应活性最佳,反应温度过低,反应速率不理想,反应时间过长;反应温度过高,则副产物的产率提升,不利于获得高纯度的产品。

[0022] 优选地,根据本发明的所述二氯化方法中,所述HCl与酚的摩尔比为2.0:1至3.0:1,进一步优选为2.0:1至2.6:1,更优选为2.0:1至2.2:1。由于二氯化的目的在于向酚类反应物的苯环上引入两个氯原子,因此所述HCl与酚的摩尔比至少为2.0:1。但如果所述HCl与酚的摩尔比过高,例如大于3.0:1,则副产物的含量提升,不利于获得高纯度的产品。

[0023] 优选地,根据本发明的所述二氯化方法中,所述H₂O₂与酚的摩尔比为2.5:1至1.0:1,进一步优选为2.2:1至1.5:1,更优选为2.0:1至1.7:1。当所述H₂O₂与酚的摩尔比控制为2.5:1至1.0:1之间时,反应性最佳。

[0024] 根据本发明的所述二氯化方法中,采用了表面活性剂催化剂,所述表面活性剂催化剂选自叔丁基溴化铵(TBAB)、溴代三嗪(BTAC)、十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基磺酸钠、PEG1000、PEG800、PEG600或PEG400。在本发明中表面活性剂一方面确保有机酚类物质在水溶剂中的分散,同时实现了酚类物质的二氯化反应。从而避免了有机溶剂的使用。

[0025] 以下实施例仅是作为本发明的实施方案的例子列举,并不对本发明构成任何限制,本领域技术人员可以理解在不偏离本发明的实质和构思的范围内的修改均落入本发明的保护范围。除非特别说明,以下实施例中使用的试剂和仪器均为市售可得产品。

[0026] 以下实施例中所有材料和试剂均从Sinopharm Chemical Reagent Co.Ltd.商业获得并且未经处理使用。

[0027] 使用HP-5柱(15m×0.25mm,1.0um)和带有2489UV-Vis检测器的Waters 1525和使用Eclipse Plus的2707自动进样器在Agilent 7890A-5975C上进行气相色谱-质谱和高效液相色谱分析。在CDCl₃中的Bruker AVANCE-III 600MHz上记录¹H和¹³C NMR(δ的化学位移,以TMS作为内标)。使用200-300目的硅胶进行柱色谱。通过使用硅胶(石油醚/乙酸乙酯)的柱色谱法获得纯产物,并通过GC-MS,¹H和¹³C NMR确认。

[0028] 反应物的转化率和产物的总收率按照以下计算式计算:

[0029] 转化率(%)=[转化底物(mol)/初始底物(mol)]×100%

[0030] 总收率(%)=[全部产物(mol)/转化底物(mol)]×100%

[0031] 选择性(%)=[目标产物(mol)/转化底物(mol)]×100%

[0032] 实施例1

[0033] 将气态HCl(280.5mmol,6.28L)引入并在三颈烧瓶中溶解于水(44mL)中,该三颈烧瓶配备有气体入口,液体入口和回流冷凝器(对空气开放)。加入叔丁基溴化铵(TBAB)(0.12g)和苯酚(12g,127.5mmol),将烧瓶放入预热的油浴中,用磁力搅拌器剧烈搅拌。然后,在反应过程中通过通道泵以3.25mL/h的速度滴加质量百分比为30%的H₂O₂水溶液26mL(含H₂O₂为255.0mmol)。在反应结束时,收集有机相并用乙腈稀释以制备用于分析的样品。结果见下表1。

[0034] 实施例2

[0035] 第一步反应:将气态HCl(140.2mmol,3.14L)引入并在三颈烧瓶中溶解于水(44mL)中,该三颈烧瓶配备有气体入口,液体入口和回流冷凝器(对空气开放)。加入叔丁基溴化铵(TBAB)(0.12g)和苯酚(12g,127.5mmol),将烧瓶放入预热的油浴中,用磁力搅拌器剧烈搅拌。然后,在反应过程中通过通道泵以2.76mL/h的速度滴加质量百分比为30%的H₂O₂水溶液11.1mL(含H₂O₂为108.4mmol)。在反应结束时,将混合物停留并冷却至室温。

[0036] 第二步反应:再次引入气态HCl(140.2mmol,3.14L)并在室温下溶解在上述混合物中。将烧瓶放入预热的油浴中并用磁力搅拌器剧烈搅拌。然后,在反应过程中通过通道泵以2.76mL/h的速度滴加质量百分比为30%的H₂O₂水溶液11.1mL(含H₂O₂为108.4mmol)。在反应结束时,将混合物停留并冷却至室温。收集有机相并用乙腈稀释以制备用于分析的样品。结果见下表1。

[0037] 实施例3至12

[0038] 除了按照表1中的参数调整反应以外,按照实施例1相同的方式进行反应。结果见下表1。其中,实施例10至12为对比实施例。实施例10中不加入H₂O₂水溶液且不加入催化剂。实施例11中调整HCl:H₂O₂:酚的摩尔比为2.2:2.6:1且不加入催化剂,实施例12中调整HCl:H₂O₂:酚的摩尔比为2.2:1.7:1且不加入催化剂。

[0039] 表1

实施 例	催化剂	HCl: H ₂ O ₂ : 苯酚的摩尔 比	反应时 间 (小 时)	转化率 (%)	总收率 (%)	选择性(%)				
						单一 对位	单一 邻位	2,4-位	2,6-位	
[0040]	1	TBAB	2.2:2.0:1	4	100	96	3	4	87	3
	2	TBAB	2.2:2.0:1	8	100	96	3	4	87	6
	3	BTAC	2.2:1.7:1	8	100	95	痕量	6	79	10
	4	SDS	2.2:1.7:1	8	100	91	痕量	痕量	87	4
	5	PEG 1000	2.2:1.7:1	8	100	93	痕量	痕量	90	3
[0041]	6	PEG 1000	2.2:1.7:1	8	100	92	痕量	痕量	84	3
	7	PEG 800	2.2:1.7:1	8	100	95	痕量	痕量	88	7
	8	PEG 600	2.2:1.7:1	8	100	93	痕量	痕量	86	7
	9	PEG 400	2.2:1.7:1	8	100	93	痕量	痕量	85	7
	10		2.2:0:1	10	<1	-	-	-	-	-
	11		2.2:2.6:1	4	100	91	35	22	34	痕量
	12		2.2:1.7:1	8	100	92	34	28	30	痕量

[0042] 从表1的结果可以看出,在没有H₂O₂的情况下(实施例10),即使长时间也没有发生反应,当加入H₂O₂后,氯化作用顺利进行,苯酚的转化率基本为100%,并且氯化产物的总收率为90%以上。但是在不加入表面活性剂催化剂的情况下(实施例11和12),反应产物的选择性差异非常大,单一对位、单一邻位和2,4-位的氯化产物基本为1:1:1,相对而言已无选择性可言。

[0043] 当添加表面活性剂催化剂,例如叔丁基溴化铵(TBAB)时,苯酚被完全氯化,2,4-的选择性显著增加至87%,对位(4-)、邻位(2-)以及2,6-位的氯化产物的选择性非常低,而2,4-位的二氯化产物选择性可以保持在84%以上,甚至可以达到90%。

[0044] 另外,采用其它表面活性剂,例如BTAC、SDS和PEG等均实现了对2,4-位的二氯化产物的高选择性。重要的是,PEG(聚乙二醇)是一种绿色和可生物降解的表面活性剂,也表现出高活性。在最佳条件下(实施例5),可以仅使用占苯酚、HCl和H₂O₂总重量的1.0%的PEG 1000即可有效地反应。特别是,在反应过程中总是观察到异质现象:顶层是水溶液,底层是有机相。添加表面活性剂对反应的不均匀行为没有影响,这对于通过简单的相分离收集产物特别方便。