



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110642720 B

(45) 授权公告日 2022.09.27

(21) 申请号 201910969087.6

C07C 205/12 (2006.01)

(22) 申请日 2019.10.12

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 102249881 A, 2011.11.23

申请公布号 CN 110642720 A

CN 102617360 A, 2012.08.01

CN 108290860 A, 2018.07.17

(43) 申请公布日 2020.01.03

CN 101134712 A, 2008.03.05

(73) 专利权人 浙江吉泰新材料股份有限公司
地址 312369 浙江省绍兴市杭州湾上虞经
济技术开发区纬三路8号

JP H0377836 A, 1991.04.03

RD 255017 A, 1985.07.10

JP H0377836 A, 1991.04.03

(72) 发明人 易克炎 尹新 杨江宇 吴文良
任应能 张政 杜明

审查员 吴俊威

(74) 专利代理机构 浙江专橙律师事务所 33313
专利代理师 朱孔妙

(51) Int. Cl.

C07C 201/08 (2006.01)

C07C 201/12 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种2,4-二氟-3,5-二氯硝基苯的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种2,4-二氟-3,5-二氯硝基苯的制备方法,属于农药中间体制备领域。它解决了现有2,4-二氟-3,5-二氯硝基苯合成反应选择性差等问题,一种2,4-二氟-3,5-二氯硝基苯的制备方法,包括如下步骤:S01:以2,3-二氯氟苯为原料,硝酸为硝化试剂,在硫酸的存在下得到2,3-二氯-4-氟硝基苯和2-氟-3,4-二氯硝基苯的硝化混合物;S02:在氯化催化剂的催化下,往步骤S01中的硝化混合物中通入氯气,得到2,3,5-三氯-4-氟硝基苯和2-氟-3,4,5-三氯硝基苯的氯化混合物;S03:在氟化催化剂的催化下,步骤S02中的氯化混合物与氟化钾氟化得到2,4-二氟-3,5-二氯硝基苯。本发明具有反应选择性好等优点。

1. 一种2,4-二氟-3,5-二氯硝基苯的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S01:以2,3-二氯氟苯为原料,硝酸为硝化试剂,在硫酸的存在下得到2,3-二氯-4-氟硝基苯和2-氟-3,4-二氯硝基苯的硝化混合物;

S02:在氟化催化剂的催化下,往步骤S01中的硝化混合物中通入氯气,得到2,3,5-三氯-4-氟硝基苯和2-氟-3,4,5-三氯硝基苯的氯化混合物;

S03:在氟化催化剂的催化下,步骤S02中的氯化混合物与氟化钾氟化得到2,4-二氟-3,5-二氯硝基苯。

2. 根据权利要求1所述的一种2,4-二氟-3,5-二氯硝基苯的制备方法,其特征在于,硝酸为发烟硝酸,硫酸为浓硫酸,硝酸用量为2,3-二氯氟苯物质的量的1.1倍,硫酸与硝酸按照重量比1:1混合形成混酸后再滴加,滴加时保持反应的温度在25~60℃之间。

3. 根据权利要求2所述的一种2,4-二氟-3,5-二氯硝基苯的制备方法,其特征在于,滴加时保持反应的温度在50~60℃之间。

4. 根据权利要求1所述的一种2,4-二氟-3,5-二氯硝基苯的制备方法,其特征在于,步骤S02中,所述的氯化催化剂为三氯化铁和碘化钠,三氯化铁用量为硝化混合物重量的5%,碘化钠用量为硝化混合物重量的1%,氯化反应温度30~100℃。

5. 根据权利要求4所述的一种2,4-二氟-3,5-二氯硝基苯的制备方法,其特征在于,氯化反应温度60~70℃。

6. 根据权利要求1所述的一种2,4-二氟-3,5-二氯硝基苯的制备方法,其特征在于,所述的氟化催化剂为季铵盐。

7. 根据权利要求1所述的一种2,4-二氟-3,5-二氯硝基苯的制备方法,其特征在于,所述的氟化催化剂为四甲基氯化铵、四丁基溴化铵和四苯基溴化磷中的一种或任意组合,氟化催化剂的用量为氯化混合物重量的1~2%,氟化温度为150~200℃。

8. 根据权利要求7所述的一种2,4-二氟-3,5-二氯硝基苯的制备方法,其特征在于,氟化催化剂为四丁基溴化铵。

9. 根据权利要求7所述的一种2,4-二氟-3,5-二氯硝基苯的制备方法,其特征在于,氟化温度为150~160℃。

10. 根据权利要求8所述的一种2,4-二氟-3,5-二氯硝基苯的制备方法,其特征在于,步骤S03中,氯化混合物在100℃条件下减压脱水1h,再加入喷雾干燥的氟化钾。

一种2,4-二氟-3,5-二氯硝基苯的制备方法

技术领域

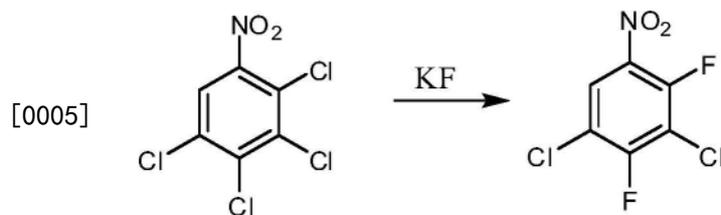
[0001] 本发明属于农药中间体制备领域,特别涉及一种2,4-二氟-3,5-二氯硝基苯的制备方法。

背景技术

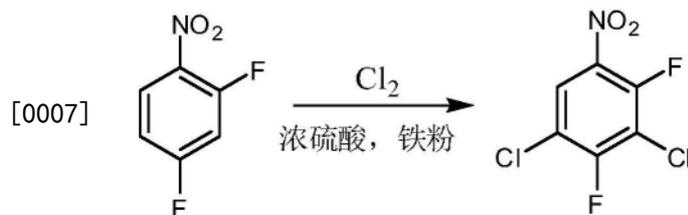
[0002] 2,4-二氟-3,5-二氯硝基苯(CAS:15952-70-2)可用于合成农药杀虫剂伏虫隆。伏虫隆是一种新型苯甲酰胺类杀虫剂,尤其对有机磷、拟除虫菊酯、氨基甲酸酯三类杀虫剂已产生抗药性的害虫防治效果更佳。2,4二氟-3,5-二氯硝基苯是一个制约伏虫隆工业化生产的关键中间体。

[0003] 目前2,4二氟-3,5-二氯硝基苯合成主要有以下几条路线:

[0004] (1) US4457943以2,3,4,5-四氯硝基苯为原料,经氟化得到2,4-二氟-3,5-二氯硝基苯。但是2,3,4,5-四氯硝基苯原料不易得,氟化钾需经过600℃高温预处理,氟化反应在200℃进行,条件较为苛刻。



[0006] (2) CN200510049360.1以2,4-二氟硝基苯为原料,在浓硫酸和铁粉催化下氯化生成2,4-二氟-3,5-二氯硝基苯,该方法的第二个氯比较难上,温度低反应较慢,温度高硝基容易被氯取代,反应的选择性差,因此具有一定局限性。



[0008] 故

发明内容

[0009] 本发明的目的是针对现有技术中存在的上述问题,提供了一种2,4-二氟-3,5-二氯硝基苯的制备方法。

[0010] 本发明的目的可通过下列技术方案来实现:一种2,4-二氟-3,5-二氯硝基苯的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

[0011] S01:以2,3-二氯氟苯为原料,硝酸为硝化试剂,在硫酸的存在下得到2,3-二氯-4-氟硝基苯和2-氟-3,4-二氯硝基苯的硝化混合物;

[0012] S02:在氯化催化剂的催化下,往步骤S01中的硝化混合物中通入氯气,得到2,3,5-

三氯-4-氟硝基苯和2-氟-3,4,5-三氯硝基苯的氯化混合物；

[0013] S03:在氟化催化剂的催化下,步骤S02中的氯化混合物与氟化钾氟化得到2,4-二氟-3,5-二氯硝基苯。

[0014] 优选地,步骤S01中,硝酸为发烟硝酸,硫酸为浓硫酸,硝酸用量为2,3-二氯氟苯物质的量的1.1倍,硫酸与硝酸按照重量比1:1 (w/w,重量比,以下简称w/w)混合形成混酸后再滴加,滴加时保持反应的温度在25~60℃之间。

[0015] 优选地,滴加时保持反应的温度在50~60℃之间。

[0016] 优选地,步骤S02中,所述的氯化催化剂为三氯化铁和碘化钠,三氯化铁用量为硝化混合物重量的5% (w/w),碘化钠用量为硝化混合物重量的1% (w/w),氯化反应温度30~100℃。

[0017] 优选地,氯化反应温度60~70℃。

[0018] 优选地,步骤S03中,所述的氟化催化剂为季铵盐。

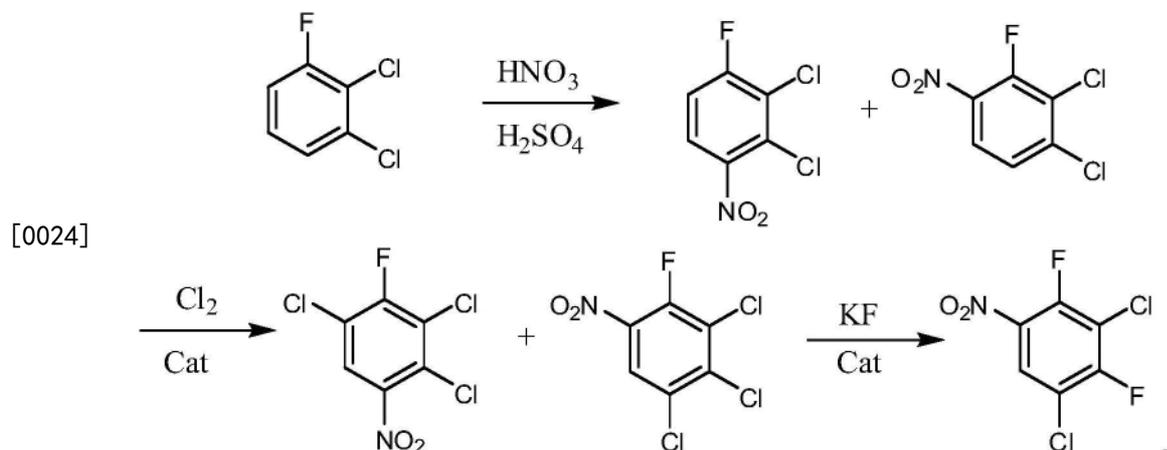
[0019] 优选地,步骤S03中,所述的氟化催化剂为四甲基氯化铵、四丁基溴化铵和四苯基溴化磷中的一种或任意组合,氟化催化剂的用量为氯化混合物重量的1~2% (w/w),氟化温度为150~200℃。

[0020] 优选地,氟化催化剂为四丁基溴化铵。

[0021] 优选地,氟化温度为150~160℃。

[0022] 优选地,氯化混合物在100℃条件下减压脱水1h,再加入喷雾干燥的氟化钾。

[0023] 本发明的工作原理:本发明涉及到的2,4-二氟-3,5-二氯苯胺的合成路线如下所示:



[0025] 以2,3-二氯氟苯为原料,发烟硝酸为硝化试剂,硝化反应生成一分子水,浓硫酸的作用为脱水剂,并给体系补充一定的酸度,由于卤素为邻对位定位基,所以生成了2,3-二氯-4-氟硝基苯和2-氟-3,4-二氯硝基苯两种形式的硝化产物,氟的间位上硝基的产物很少,基本可以忽略不计;

[0026] 两个硝化产物苯环上还有2个位置可以被氯取代,但由于卤素邻对位定位基、硝基间位定位基的叠加影响,导致两种硝化产物都只生成一种形式的氯化产物2,3,5-三氯-4-氟硝基苯和2-氟-3,4,5-三氯硝基苯,苯环上氯化通常需要三氯化铁作为催化剂,为了加快反应速度,再加碘化钠作为辅助催化剂;

[0027] 由于硝基邻对位的卤素较为活泼,而间位的卤素较为钝化,使得两种氯化产物在

氟化时,只有硝基的邻对位氯被氟化,故本发明氟化时,氟化生成了共同的产物2,4-二氟-3,5-二氯硝基苯,所不同的是,硝基对位的氯比邻位的氯氟化快,导致两个异构体被氟化的速度上会有所差异。

[0028] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0029] 1.传统的合成路线反应的选择性差,具有较多的副产物的生成,最终产物的收率低,而本发明的合成制备路线生成副产物少,反应具有较好的选择性,最终产物的收率高。

[0030] 2.本发明的反应条件简单,比起传统的合成路线高温等苛刻的反应条件,本发明的在较低的温度下即可完成反应,反应条件温和,且最终产物的收率高。是一条适合的工业化的方法。

[0031] 3.本发明步骤S03中,加氟化钾前要在100℃条件下减压脱水1h,然后加入喷雾干燥的氟化钾,这样氟化会有比较好的转化率和收率,反应速度也明显加快。

[0032] 4.本发明方法以2,3-二氯氟苯为原料,该原料为浙江林江化工股份有限公司工业化产品2,4-二氯氟苯和2,6-二氯氟苯的精馏副产物,因此具有原料易得、价格低廉和易于实现工业化等优点,另外资源利用、变废为宝,符合当下绿色化学的发展方向。

[0033] 5.本发明的步骤S01中,生成的2,3-二氯-4-氟硝基苯和2-氟-3,4-二氯硝基苯的硝化混合物无需分离,直接将硝化混合物在氯化催化剂的催化下进行氯化即可,步骤S02中,生成的2,3,5-三氯-4-氟硝基苯和2-氟-3,4,5-三氯硝基苯的氯化混合物也无需分离,直接将氯化混合物在氟化催化剂的催化下进行氟化即可,得到最终产物2,4-二氟-3,5-二氯硝基苯。因为无需分离氯化混合物和硝化混合物,故简化了合成制备步骤,且不分离氯化混合物和硝化混合物,也不会影响最终产物的收率,反而有利于提高最终产物的收率。故本发明方法降低了成本,提高了经济效益,是一条适合的工业化的方法。

具体实施方式

[0034] 以下是本发明的具体实施例,对本发明的技术方案作进一步的描述,但本发明并不限于这些实施例。

[0035] 实施例1

[0036] (1) 500mL四口烧瓶加入165g 2,3-二氯氟苯,用70.7g发烟硝酸(98%)和70.7g浓硫酸(98%)配成混酸,于50~60℃滴加混酸,滴完同温度下保温3h,静置半小时,分层,有机层分别水洗和碱洗,分层得到硝化混合物206.9g,GC归一法其中2,3-二氯-4-氟硝基苯86.2%,2-氟-3,4-二氯硝基苯13.5%,摩尔收率98.5%。GC:气相色谱。

[0037] (2) 500mL四口烧瓶加入200g硝化混合物,加入10g三氯化铁和2g碘化钠,升温至60~70℃,通入氯气,反应约30h,当2,3-二氯-4-氟硝基苯<2%时,终止反应(此时2-氟-3,4-二氯硝基苯已转化完全),反应液先用氮气吹走余氯,再依次水洗、碱洗分层得到粗品,再经精馏,除去未反应完的原料和少量其它氯代杂质,得到氯化混合物210g,GC归一法其中2,3,5-三氯-4-氟硝基苯85.8%,2-氟-3,4,5-三氯硝基苯13.7%,摩尔收率90.2%。

[0038] (3) 500mL四口烧瓶加入200g氯化混合物,加入2g四丁基溴化铵,先升温至100℃,减压脱水1h,然后加入52.2g喷雾干燥的氟化钾,升温至150~160℃,反应约12h,当2,3,5-三氯-4-氟硝基苯<0.5%时,终止反应(此时2-氟-3,4,5-三氯硝基苯已转化完全),产品经水洗分层得到2,4-二氟-3,5-二氯硝基苯160.4g,GC纯度98.8%,摩尔收率86.0%。

[0039] 本文中所描述的具体实施例仅仅是对本发明精神作举例说明。本发明所属技术领域的技术人员可以对所描述的具体实施例做各种各样的修改或补充或采用类似的方式替代,但并不会偏离本发明的精神或者超越所附权利要求书所定义的范围。