

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 63/10

C07C 51/09

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95105160.1

[45] 授权公告日 2001 年 4 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1064669C

[22] 申请日 1995.4.11 [24] 颁证日 2000.12.22

[21] 申请号 95105160.1

[30] 优先权

[32] 1994.4.11 [33] DE [31] P4412316.7

[73] 专利权人 BASF 公司

地址 联邦德国路德维希港

[72] 发明人 H·伊扎克 H·拜尔 M·凯尔

T·韦特林

[56] 参考文献

EP583589A1 1994. 2. 23 C07C51/58

CHEMICAL ABSTRACTS VOL 106 84307Y 1987. 1.

1 STUDIES ON THE CHLORINATION OF

CHEMICAL ABSTRACTS VOL 106 84307Y 1987. 1.

1 STUDIES ON THE CHLORINATION OF

审查员 张轶东

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨九昌

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 邻-氯甲基苯甲酰氯的制备

[57] 摘要

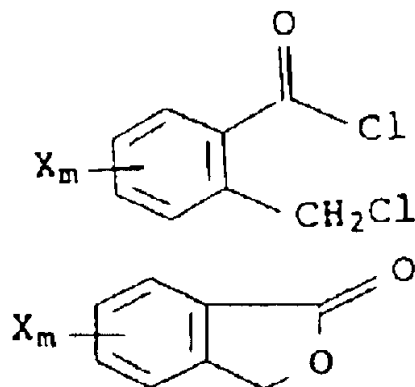
制备式 I 邻-氯甲基苯甲酰氯的方法:

式中:

m 是 0 或 1—4 的整数,

X 是卤原子或 C-有机基团,

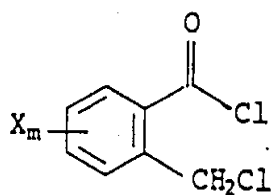
该方法包括使相应的式 II 内酯与亚硫酰氯在催化剂存在下反应。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 制备式I的邻-氯甲基苯甲酰氯的方法:



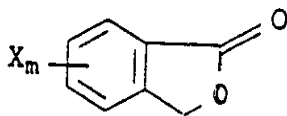
I

式中:

m是0或1-4的整数,

X是卤原子,

该方法包括使相应的式II内酯与亚硫酰氯在催化剂存在下反应。



II

2. 根据权利要求1的方法,其中反应在80°C~240°C下进行。
3. 根据权利要求1的方法,其中使用有机氮化合物作为催化剂。
4. 根据权利要求1的方法,其中使用按内酯II计的0.5-25mol%的催化剂。
5. 根据权利要求1的方法,其中每摩尔内酯II对应的亚硫酰氯

的用量为0.8-10mol%。

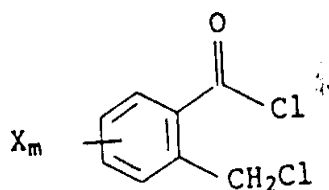
6. 根据权利要求1的方法,其中反应在5-100%(重量)的氯化氢或可释放出氯化氢的化合物的存在下进行,上述重量比按亚硫酸氯计。

7. 根据权利要求1的方法,其中反应在最多为5%(重量)的水的存在下进行,上述重量比按亚硫酸氯计。

说明书

邻-氯甲基苯甲酰氯的制备

本发明涉及式I的邻-氯甲基苯甲酰氯的制备方法，

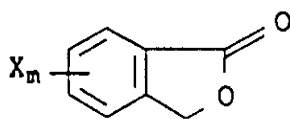


式中：

m 是0或1-4的整数，

X 是卤原子或C-有机基团，

该方法是将相应的式II内酯反应。



文献中已经公开了在作为催化剂吡啶(US-A-2,778,852),季铵盐(DE-A 3,624,258)或氧化磷(DE-A 3,927,146)存在下脂族内酯与光气的反应。此外,在氯化锌[II]存在下使用五氯化磷将2-苯并

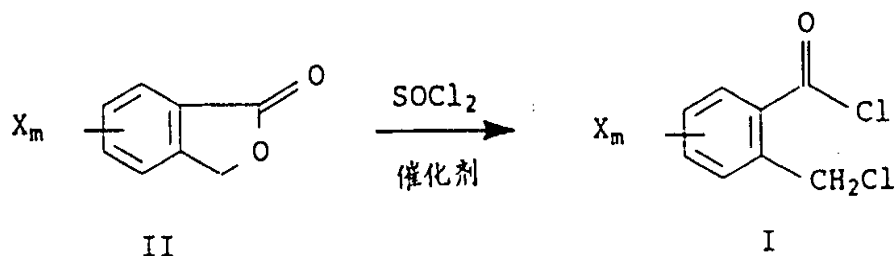
[c]呋喃酮转化为邻-氯甲基苯甲酰氯也在[CA 106 (1987) 84, 307y]中有记载。

由于光气和五氯化磷的毒性或它们分解部分的毒性,它们都不适合用于工业制备相应的碳酰氯。例如在EP-A 583,589 中上述光气化作用在170°C进行。这意味着需要强冷却至-70 °C的温度从尾气中冷凝光气。此外,由于对该类产品的安全保障要求很高,这笔新的资金开销是不经济的。另外,在工厂实际生产中用于光气化作用的光气的过量数值通常明显高于实验室规模生产中的光气过量数值。就对光气的限制而言,光气化作用的产品运送也有严格的安全要求,因此,使用氮气以驱除残余的光气常常是必需的,但这样做会提高成本。

通常情况下,由于严重的污水问题,在工业化生产中不使用五氯化磷,这是因为其间生成了例如磷酸及其酯为废水污染物的含磷废物。

本发明的目的是用没有上述缺陷并可用于工业化生产的方法制备卤代的碳酰氯。

已经发现,使相应的式II内酯与亚硫酰氯在催化剂存在下反应制备式I的邻-氯甲基苯甲酰氯可达到本发明的目的。



通常反应所需最低温度80℃,反应速率随温度升高而增大。超过300℃分解加快,350℃以上明显降低产品的产率。

反应通常在80℃~240℃范围内进行,优选130℃~200℃,160℃~190℃尤为优选。

特别优选的催化剂是有机氮化合物,如含氮芳族或脂族杂环,例如吡唑、咪唑、吡啶、嘧啶、吡嗪、吡咯、喹啉、哌啶、哌嗪和吗啉,以及相应的烷基取代杂环(例如1-甲基咪唑、甲基-或二甲基吡啶、1-癸基咪唑、N-甲基哌啶、N,N'-二甲基哌嗪、N-甲基吗啉)、三脂族或芳族胺,如三(C₁-C₆-烷基)胺(三甲基胺、三乙基胺、三丙基胺、三(1-甲乙基)胺、三丁基胺、三(1-甲丙基)胺、三(2-甲丙基)胺、N,N-二甲基苯胺或如下的胺,这些胺带有两或三个碳原子数为1-6个的不同烷基,或带有两个相同或不同,碳原子数为1-6个的烷基或带有两个相同或不同的碳原子数为1-6的烷基及一个芳基,如苯基或苄基),及相应的季铵盐,特别是季铵盐氯化物(如:氯化四甲基铵、氯化四丁基铵、氯化苯基三甲基铵),N,N,N',N'-四(C₁-C₆-烷基/芳基)脲或胍(如N,N,N',N'-四甲基脲、N,N,N',N'-四丁基脲、N,N'-二甲基-N,N'-二苯基脲、四甲基胍、四苯基胍)和,尤其是,N,N-二(C₁-C₆-烷基/芳基)甲酰胺(如二甲基甲酰胺,二乙基甲酰胺、二丙基甲酰胺、二(1-甲乙基)甲酰胺、二丁基甲酰胺、二(1-甲丙基)甲酰胺、二(2-甲丙基)甲酰胺、甲基苯基甲酰胺)。

催化剂用量以内酯计不低于0.1mol%,通常反应速率随催化剂用量的增加而加快。但在用量高于约25mol%之后通常反应速率没有明显的增长。

因而通常催化剂的用量为0.1-25mol%,优选0.15-10mol%,尤其优选0.5-5mol%,以上用量依内酯II的量计。

亚硫酸氯可同时作为内酯的溶剂,在这种情况下亚硫酸氯的用量依内酯的溶解情况而适度过量。对每摩尔内酯II而言,亚硫酸氯的用量通常不必超过10mol。如果在惰性溶剂中进行反应,亚硫酸氯的用量更少。

通常的亚硫酸氯用量为0.8-10mol/mol内酯II,优选0.8-5mol, 1-2mol尤为优选。

反应可在常压或正表压条件下(优选0.01-50巴表压,0.1-5巴表压尤为优选)进行。

常压下的反应特别适合于氯化氢或可使亚硫酸氯释放出氯化氢的化合物存在下进行。该类添加物明显加快反应速率并改进转化率。可使释放出氯化氢的特别合适的化合物是水。

当在氯化氢存在的条件下进行反应时,以内酯II计的氯化氢用量为5-100mol%,优选10-50mol%,20-40mol%尤为优选。一方面氯化氢的大量使用经济上不合算,另一方面,过大的用量可能导致不希望的汽提效果,即:在沸腾时大量的亚硫酸氯被携带至冷凝器中。这些作用可能使产率降低。

当使用水以释放氯化氢时,通常的用量为0.5-50%(wt),优选0.5-25%(wt),1-25%(wt)尤为优选。

根据本发明,一般在反应温度下将所需量的亚硫酸氯逐步加至内酯II和催化剂的混合物中进行制备,上述混合物可含有惰性溶剂。蒸出的亚硫酸氯可返至反应物中。

当另外使用氯化氢或可释放氯化氢的化合物时,可同时进行添

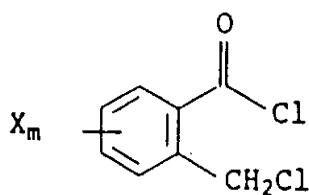
加,但应与亚硫酸氯分开。

使用亚硫酸氯为溶剂时可使内酯II与亚硫酸氯混合,并在120-170°C温度下加入适量的水或可释放出氯化氢的化合物。

可被采用的惰性溶剂(稀释剂)从原则上讲可以是在反应条件下惰性并且沸点可满足所需反应温度的所有有机溶剂。其实例为高沸点的烃类,例如枯烯、液体石蜡和萘或其它氯代烃,如二氯苯和三氯苯。

反应完成后,用蒸馏的方法(最好是在减压下)将过量的亚硫酸氯和适量的溶剂移出。可用分馏的方法制得纯的产品。

本发明的方法适于制备式I的邻-氯甲基苯甲酰氯:



式中:

m是0或1-4的整数,

X是卤原子或C-有机基团,当m大于1时基团X可以是不相同的。

卤原子的含义是指氟、氯、溴和碘,优选氟、氯和溴,氟和氯尤为优选。从原则上讲在反应条件下惰性的所有基团均为适宜的C-有机基团,其实例如下:

烷基,如:碳原子数为1-20,优选碳原子数为1-8个的直链或支链烷基,尤为优选的碳原子数为1-6个;

烯基,如:碳原子数为2-20个,优选碳原子数为2-8 个的直链或支链烯基,尤为优选的碳原子数为2-6个;

炔基,如:碳原子数为2-20个,优选碳原子数为2-8 个的直链或支链炔基,尤为优选的碳原子数为2-6个,

上述基团可被部分或完全卤代和/或进一步带有在反应条件下稳定的基团(如:环烷基、芳基和杂芳基)。

其它的C-有机基团的实例如下:

环烷基,如带有3-10个碳环原子,优选C₃-C₇-环烷基;

芳基,如苯基、萘基或蒽基,

上述环基可被部分或完全卤代和/或进一步带有在反应条件下稳定的基团(如烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基或杂芳基)。

当m大于或等于2时,C-有机基团还可以是:

含1-6个碳原子的亚烷基链(优选1,3或4个碳原子)或

含4个碳原子的亚烯基链(如1-丁烯-1,4-二基、2-丁烯-1,4-二基或1,3-丁二烯-1,4-二基),其中,这些链与苯环的邻位相连,这些基团可被部分或完全卤代和/或进一步带有在反应条件下稳定的其它基团(如烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基或杂芳基)。

用本发明方法合成的邻-氯甲基苯甲酰氯是合成染料、药物,尤其是合成作物保护剂的有用的中间体。

实施例:

一般方法:

将xg 2-苯并[c]呋喃酮和15mol% 的催化剂导入冷却的并带有冷凝和导入氯化氢或水的装置的搅拌反应器中。 将该混合物加热至160-180°C(内部温度),并在此温度下,在t小时的时间内将yg 亚

硫酰氯和约5-10升/小时的氯化氢(气态)导入。在反应期间蒸出的亚硫酰氯被冷凝下来并返回到反应物中。

反应完成后,在蒸出过量的亚硫酰氯之前使该混合物在反应温度下再保留1小时。用分馏制得纯的产品。

实验的具体细节列于下表(实施例1-5):

表

实施例	2-苯并[c]呋喃酮		催化剂	用量		亚硫酸氧		反应时间	温度	产率	
	x [g]	[mol]		[g]	[mol]	[g]	[mol]			[g]	[%]
1	134	1	二甲基甲酰胺	14.6	0.2	150	1.25	3	170	145.5	77
2	134	1	二-仲丁基 甲酰胺	31.4	0.2	155	1.30	3	170	122.8	65
3	134	1	二甲基甲酰胺	3.65	0.05	151	1.25	4	165-170	111.5	59
4	134	1	二甲基甲酰胺	14.6	0.2	170	1.42	3	165	168.2	89
5	134	1	500ml 1,2-二氯苯中的 二甲基甲酰胺	14.6	0.2	150	1.25	5	165-170	9.2	4.9

实施例6:

将134g (0.1mol) 2-苯并[c]呋喃酮和0.1mol%催化剂(二甲基甲酰胺)在被冷却的并带有冷凝和导入水或氯化氢的装置的搅拌反应器(高压釜搅拌器)中溶于119g (0.1mol)的亚硫酸氯中, 加热至160°C并保持压力。将该混合物于此温度下搅拌8小时, 然后冷却。随后将混合物分馏。移出的亚硫酸氯可重新使用。

产率: 15.8g (83.7% 2-氯甲基苯甲酰氯)

沸点: 120-125°C (10毫巴下)