

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 19/01

C07C 17/278



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 02150918.2

[45] 授权公告日 2004 年 5 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1150145C

[22] 申请日 2002. 11. 28 [21] 申请号 02150918.2

[71] 专利权人 巨化集团公司

地址 324004 浙江省衢州市巨化集团公司

[72] 发明人 蒋琦

审查员 朱宝华

[74] 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公司

代理人 张法高

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 1, 1, 1, 3, 3, 3 - 六氯丙烷的制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种 1, 1, 1, 3, 3, 3 - 六氯丙烷的制备方法。它包括四氯化碳、偏氯乙烯、溶剂和催化剂混合后进行加成反应生成六氯丙烷, 在乙腈溶剂中, 四氯化碳和偏氯乙烯的摩尔比为 2 ~ 5, 反应温度 120 ~ 150℃ 的条件下进行, 其特殊之处在于所说的催化剂采用氯化铜和氯化亚铜为主催化剂、异丙胺为辅催化剂, 所说的溶剂采用乙腈为主溶剂、二乙二醇二甲醚为辅溶剂, 反应时间为 4 ~ 6 小时。本发明可有效缩短反应时间、提高反应的收率。

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

1. 一种 1, 1, 1, 3, 3, 3-六氯丙烷的制备方法, 它包括四氯化碳、偏氯乙烯、溶剂和催化剂混合后进行加成反应生成六氯丙烷, 在乙腈溶剂中, 四氯化碳和偏氯乙烯的摩尔比为 2~5, 反应温度 120~150℃的条件下进行, 其特征在于所说的催化剂采用氯化铜和氯化亚铜为主催化剂、异丙胺为辅催化剂, 所说的溶剂采用乙腈为主溶剂、二乙二醇二甲醚为辅溶剂, 反应时间为 4~6 小时。

2. 根据权利要求 1 所述的 1, 1, 1, 3, 3, 3-六氯丙烷的制备方法, 其特征在于所说的催化剂氯化铜与氯化亚铜的摩尔比为 0.1~5。

3. 根据权利要求 1 所述的 1, 1, 1, 3, 3, 3-六氯丙烷的制备方法, 其特征在于所说的催化剂异丙胺与氯化亚铜的摩尔比为 0.1~10。

4. 根据权利要求 1 所述的 1, 1, 1, 3, 3, 3-六氯丙烷的制备方法, 其特征在于所说的溶剂二乙二醇二甲醚与乙腈的摩尔比为 0.005~1。

5. 根据权利要求 1~4 任一所述的 1, 1, 1, 3, 3, 3-六氯丙烷的制备方法, 其特征在于加成反应是在纯钛或钛合金高压釜中进行。

1, 1, 1, 3, 3, 3—六氯丙烷的制备方法

技术领域

本发明涉及一种 1, 1, 1, 3, 3, 3—六氯丙烷的制备方法。

背景技术

1, 1, 1, 3, 3, 3—六氯丙烷是合成 1, 1, 1, 3, 3, 3—六氟丙烷的原料。1, 1, 1, 3, 3, 3—六氟丙烷的主要用途是替代 Hallon1211 灭火剂, 灭火性能好, ODP 值为零, 是绿色环保产品。因此 1, 1, 1, 3, 3, 3—六氯丙烷合成方法研究日趋显示重要性。

国外关于 1, 1, 1, 3, 3, 3—六氯丙烷的合成方法的报道很多, 偏氯乙烯和四氯化碳加成法合成的方法是其中的路径之一, 以其消耗四氯化碳物质而得到重视。

1, 1, 1, 3, 3, 3—六氯丙烷的合成方法是偏氯乙烯和四氯化碳在催化剂作用下进行加成反应, 关于六氯丙烷合成的催化剂报道也很多, 现列举如下:

据文献 React.Kinet.Catal.Lett. Vol 44 NO.2 415-419(1991)报道, 氯代乙烯自由基加成反应活性很低, 偏氯乙烯与 $CXCl_3$ ($X=H, Cl, COOEt, CH, CF_3$) 的加成用有机过氧化物引发, 或用如铜、铁盐和羰基化物 ($Fe(CO)_5$) 氧化还原系统催化, 这种引发剂和催化剂不仅导致生成单聚物, 也生成分子量较大的高聚物。目前普遍采用铜盐得到的单聚物较好, 如采用催化剂氯化亚铜, 助催化剂异丙胺, 以 1, 2-二氯乙烷用作溶剂, 反应温度为 $80^\circ C$, 反应时间为 8 小时, 采用减压蒸馏分离。六氯丙烷选择性很高, 几乎没有多聚物产品的生成, 产率为 30%。

US5633413 报道采用催化剂氯化亚铜、氯化铜、氯化钨、氯化铁、碘化亚铜。其例中指出采用氯化亚铜和氯化铜以 1: 1 混合, 在 $130\sim 133^\circ C$ 下, 六氯丙烷收率 (以偏氯乙烯代) 71%, 反应时间 20 小时。

浙江省化工研究院的发明专利申请(公开号 CN1218788A)公开了采用氯化亚铜和烷基伯胺 (正丁胺、正丙胺) 为催化剂合成 1, 1, 1, 3, 3, 3—六氯丙烷的方法, 该方法是在玻璃、陶瓷、高分子聚合材料或内壁涂衬该材料的压力容器中, 加入偏氯乙烯、四氯化碳、溶剂、氯化亚铜和烷基伯胺进行调聚反应得到, 所说的反应选择性不低于 90%, 转化率接近 100%, 反应时间 16 小时。我们按照该专利技术的优选条件进行反应, 反应时间 16 小时, 反应转化率接近

100%，副产物较多，反应选择性低于 80%，反应时间 4 小时时，反应收率低于 65%。

综上所述，1, 1, 1, 3, 3, 3—六氯丙烷的制备方法中，普遍存在反应时间长，反应收率低的问题。

发明内容

本发明的目的是提供一种 1, 1, 1, 3, 3, 3—六氯丙烷制备方法。

它包括四氯化碳、偏氯乙烯、溶剂和催化剂混合后进行加成反应生成六氯丙烷，在乙腈溶剂中，四氯化碳和偏氯乙烯的摩尔比为 2~5，更好的摩尔比 2~3；是反应温度 120~150℃的条件下进行，所说的催化剂采用氯化铜和氯化亚铜为主催化剂、异丙胺为辅催化剂，所说的溶剂采用乙腈为主溶剂、二乙二醇二甲醚为辅溶剂，反应时间为 4~6 小时。

反应与催化剂和溶剂用量有关，本发明的催化剂氯化铜与氯化亚铜的摩尔比为 0.1~5，更好的摩尔比 0.1~3；催化剂异丙胺与氯化亚铜的摩尔比为 0.1~10，更好的摩尔比 0.1~5；溶剂二乙二醇二甲醚与乙腈的摩尔比为 0.005~1，更好的摩尔比 0.005~0.5。

本发明的加成反应是在纯钛或钛合金高压釜中进行。

本发明可有效缩短反应时间、提高反应的收率。其结果是反应时间低于 6 小时，反应产物 1, 1, 1, 3, 3, 3—六氯丙烷收率不低于 75%。

具体实施方式

乙腈和氯化铜、氯化亚铜、异丙胺、二乙二醇二甲醚、四氯化碳同时加入到反应釜中，用氮气置换釜中的氧气，再加入偏氯乙烯进行加成反应，异丙胺与氯化亚铜的摩尔比为 0.1~10，氯化铜和氯化亚铜摩尔比为 0.1~5，二乙二醇二甲醚与乙腈的摩尔比为 0.005~1，四氯化碳和偏氯乙烯的摩尔比为 2~5，反应温度 120~150℃，反应时间 4~6 小时，反应后粗品用减压蒸馏脱除溶剂，溶剂回收利用，继续减压蒸馏得 1, 1, 1, 3, 3, 3—六氯丙烷。

实施例 1

在 600ml 钛合金带搅拌高压釜中，将乙腈 110 克、氯化铜 0.14 克、氯化亚铜 1 克、异丙胺 0.059 克、二乙二醇二甲醚 1.79 克、四氯化碳 317.5 克同时加入到反应釜中，用氮气置换釜中的氧气，再加入偏氯乙烯 100 克进行加成反应，反应温度 120℃，反应时间 4 小时，反应后粗品用减压蒸馏脱除溶剂，溶剂回收利用，继续减压蒸馏得六氯丙烷，以偏氯乙烯计六氯丙烷收率 76%。

实施例 2

在 600ml 纯钛带搅拌高压釜中，将乙腈 55 克、氯化铜 3.4 克、氯化亚铜 0.5 克、异丙胺 2.9 克、乙二醇二甲醚 179.5 克、四氯化碳 396.9 克同时加入到反应釜中，用氮气置换釜中的氧气，再加入偏氯乙烯 100 克进行加成反应，反应温度 150℃，反应时间 6 小时，反应后粗品用减压蒸馏脱除溶剂，溶剂回收利用，继续减压蒸馏得六氯丙烷，以偏氯乙烯计六氯丙烷收率 85%。

实施例 3

在 600ml 钛合金带搅拌高压釜中，将乙腈 126.8 克、氯化铜 5.4 克、氯化亚铜 2.0 克、异丙胺 6.0 克、乙二醇二甲醚 20.7 克、四氯化碳 476.3 克同时加入到反应釜中，用氮气置换釜中的氧气，再加入偏氯乙烯 100 克进行加成反应，反应温度 130℃，反应时间 4.5 小时，反应后粗品用减压蒸馏脱除溶剂，溶剂回收利用，继续减压蒸馏得六氯丙烷，以偏氯乙烯计六氯丙烷收率 80%。

实施例 4

在 600ml 钛合金带搅拌高压釜中，将乙腈 105.6 克、氯化铜 6.8 克、氯化亚铜 1.0 克、异丙胺 2.95 克、乙二醇二甲醚 345.1 克、四氯化碳 635 克同时加入到反应釜中，用氮气置换釜中的氧气，再加入偏氯乙烯 100 克进行加成反应，反应温度 140℃，反应时间 5 小时，反应后粗品用减压蒸馏脱除溶剂，溶剂回收利用，继续减压蒸馏得六氯丙烷，以偏氯乙烯计六氯丙烷收率 82%。

实施例 5

在 600ml 钛合金带搅拌高压釜中，将乙腈 105.6 克、氯化铜 6.1 克、氯化亚铜 1.5 克、异丙胺 8.9 克、乙二醇二甲醚 345.1 克、四氯化碳 476.3 克同时加入到反应釜中，用氮气置换釜中的氧气，再加入偏氯乙烯 100 克进行加成反应，反应温度 145℃，反应时间 5.5 小时，反应后粗品用减压蒸馏脱除溶剂，溶剂回收利用，继续减压蒸馏得六氯丙烷，以偏氯乙烯计六氯丙烷收率 81%。

比较例 1

在 600ml 钛合金带搅拌高压釜中，将乙腈 78 克、氯化亚铜 1.20 克、正丁胺 1.33 克、四氯化碳 320 克同时加入到反应釜中，用氮气置换釜中的氧气，再加入偏氯乙烯 57.7 克进行加成反应，反应温度 130℃，反应时间 4 小时，反应后粗品用减压蒸馏脱除溶剂，溶剂回收利用，继续减压蒸馏得六氯丙烷，以偏氯乙烯计六氯丙烷收率 62%。

比较例 2

在 600ml 钛合金带搅拌高压釜中，将乙腈 78 克、氯化铜 4.1 克、氯化亚铜 1.2 克、异丙胺 1.33 克、乙二醇二甲醚 345.1 克、四氯化碳 320 克同时加入到

反应釜中，用氮气置换釜中的氧气，再加入偏氯乙烯 57.7 克进行加成反应，反应温度 130℃，反应时间 4 小时，反应后粗品用减压蒸馏脱除溶剂，溶剂回收利用，继续减压蒸馏得六氯丙烷，以偏氯乙烯计六氯丙烷收率 75%。