



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 92104637.5

[51]Int.Cl⁵

C07C 22/04

[43]公开日 1994年1月5日

[22]申请日 92.6.17

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022吉林省长春市斯大林大街109号

[72]发明人 丁孟贤 王绪强

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所
代理人 曹桂珍 宋天平

C07C 17/02

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 单氯代邻二甲苯的制备方法

[57]摘要

本发明是由邻二甲苯直接氯代制备单氯代邻二甲苯的制备方法。

本发明以邻二甲苯为原料，以三氯化铁、三氯化铝、三氯化铋、四氯化锡等路易斯酸或碘、铁等为催化剂，无需溶剂，以氯气直接氯代，获得高收率的单氯代邻二甲苯。

权 利 要 求 书

1、一种单氯代邻二甲苯的制备方法，是采用邻二甲苯为原料，本发明的特征在于以路易士酸，碘或铁为催化剂，无需溶剂，以氯气直接氯代，催化剂的用量为邻二甲苯的0.001~1%，最佳的催化剂用量为0.01-0.05%，反应温度为-20-50℃，最佳的反应温度为10-40℃。

2、如权利要求1所述的单氯代邻二甲苯的制备方法，其特征在于催化剂路易士酸为三氯化铁、三氯化铝、三氯化铈、四氯化锡。

说 明 书

单氯代邻二甲苯的制备方法

本发明是由邻二甲苯直接氯代制备单氯代邻二甲苯的制备方法。

单氯代邻二甲苯是单氯代苯酐的原料，本身又是杀虫剂和溶剂。氯代苯酐可用来制备芳香族四元酸，后者是聚酰亚胺的单体，同时也可用作环氧树脂固化剂，氯代苯酐又是染料、药物和阻燃增塑剂等的原料。

邻二甲苯的氯代可分为两类，一类是以氯以外的氯化剂氯化，这种氯化剂有乙酰氯 (J. Chem Soc. Perkin Transaction . II, 357 (1976)) 及三氯化铁 (J Org. Chem, 26 759 (1961)) 等。另一类是以氯气直接氯代，但迄今的报导大都在对氯气惰性的溶剂中进行，这些溶剂有四氯化碳 (Chem Ztg. 103 1 (1979))，德国专利2,358,949. *2071* × 60 2140 (1987) 及醋酸 (J. Am. Chem Soc 79 4348 (1957); J. Chem. Soc. 4039 (1960)) 及硝基甲烷 (J. Am Chem Soc, 86 (6) 1055 (1964)) 等。而且以往也少有以获得单氯代邻二甲苯为主要目的的研究。

本发明的目的是提供一种制备单氯代邻二甲苯的制备方法，该方法以邻二甲苯为原料，以路易士酸、碘或铁为催化剂，无需溶剂，以氯气直接氯代以获得单氯代邻二甲苯。

本发明所采用的催化剂有三氯化铁，三氯化铝，三氯化铋，四氯化锡等路易士酸或碘、铁等。催化剂的用量为邻二甲苯的0.001-1%，反应温度为-20-50℃，最佳的催化剂用量为0.01-0.05%，最佳的反应温度为10-40℃。

本发明单氯代邻二甲苯的制备步骤是，先将邻二甲苯置于容器中，加入催化剂，氯气经缓冲瓶通入反应液底部，反应副产物氯化氢用水吸收，控制反应温度在-20-50℃，反应2hr，将产物滤液以

饱和碳酸钠水溶液洗至弱碱性，再用饱和氯化钠水溶液洗至中性，用无水碳酸钠干燥，即得产物单氯代邻二甲苯单程收率在70%以上。

本发明由于不需溶剂，以氯气直接氯代使工艺简化，单氯代邻二甲苯收率高，副产物少，为反应的邻二甲苯可以回收使用。

本发明提供的实施例如下：

实施例1

将130g邻二甲苯置于三口瓶中，加入0.65g（邻二甲苯重量的0.5%）无水三氯化铁为催化剂，氯气以2.5泡/秒的速度经缓冲瓶通入反应液底部，反应副产物氯化氢用水吸收，用冰水浴控制反应温度为-20℃，反应时间为2hr。将产物滤液以饱和碳酸钠水溶液洗至弱碱性，再用饱和氯化钠水溶液洗至中性，用无水碳酸钠干燥，得171g无色液体，产物比重为1.067（25℃时测），吸氯量为98%，气相色谱分析邻二甲苯含量为25.5%，单氯代邻二甲苯含量为70.2%，多氯代邻二甲苯含量为4.3%。

实施例2

除反应温度为20℃，反应时间为3hr外，其余均同例1，得171g无色液体，产物比重为1.053（25℃时测），吸氯量为98%，气相色谱分析邻二甲苯含量为11%，单氯代邻二甲苯含量为81.5%，多氯代邻二甲苯含量为7.5%。

实施例3

除以0.13g无水三氯化铁为催化剂（邻二甲苯重量的0.1%），反应温度为30℃，反应时间为3hr外，其余均同例1，得167g无色液体，产物比重为1.040（25℃时测），吸氯量为87%，

气相色谱分析邻二甲苯含量为19.2%，单氯代邻二甲苯含量为77.3%，多氯代邻二甲苯含量为3.5%。

实施例4

将130g邻二甲苯置于三口瓶中，各加入0.65g（邻二甲苯重量的1%）无水三氯化铁和无水三氯化铝为催化剂，氯气以2泡/秒的速度经缓冲瓶通入反应液底部，反应副产物氯化氢用水吸收，用冰水浴控制反应温度为30℃，反应时间为2hr。将产物滤液以饱和碳酸钠水溶液至弱碱性，再用饱和氯化钠水溶液洗至中性，用无水碳酸钠干燥，得168g无色液体，产物比重为1.037（25℃时测），吸氯量为88%，气相色谱分析邻二甲苯含量为20.4%，单氯代邻二甲苯含量为75.2%（其中3-氯代邻二甲苯为30.7%，4-氯代邻二甲苯为44.5%），多氯代邻二甲苯含量为4.4%。

实施例5

除反应温度为30℃，反应时间为9hr，通氯速度为1泡/秒外，其余均同例1，得173g无色液体，产物比重为1.067（25℃时测），吸氯量为100%，气相色谱分析邻二甲苯含量为9.2%，单氯代邻二甲苯含量为81.5%，多氯代邻二甲苯含量为7.5%。

实施例6

将实施例1-5所获得的产物精馏，控制回流比为1:6左右，取190-200℃的馏份，得纯单氯代邻二甲苯。还可以在洗后氯代粗产物中加入无水碳酸钠1%以中和微量氯化氢，减压蒸馏取120-140℃/400-500mmHg的馏份，得纯单氯代邻二甲苯。