

文章编号: 1005-8893 (2000) 03-0036-03

## 2, 6-二氯苯腈的合成<sup>\*</sup>

邱滔, 范正明, 严生虎

(江苏石油化工学院 精细化工研究所, 江苏 常州 213016)

摘要: 报道 2, 6-二氯苯腈合成新工艺, 2, 6-二氯甲苯在光照条件下与氯气进行光氯化反应, 生成 2, 6-二氯- $\alpha$ ,  $\alpha$ -二氯甲苯的氯化液, 氯化液在路易斯酸催化剂下进行水解反应生成 2, 6-二氯苯甲醛, 再经羟胺肟化精制后得含量 98% (GC 法) 的产品。收率为 84%。

关键词: 2, 6-二氯甲苯; 氯化; 肟化; 2, 6-二氯苯腈

中图分类号: O 625.21

文献标识码: A

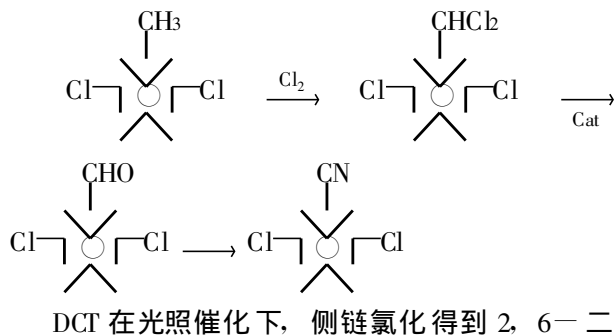
### 引言

2, 6-二氯苯腈 (2, 6-Dichlorobenzonitrile) 是高效除草剂“敌草腈”的化学名, 优良的腈类除草剂, 它对一年生和多年生的杂草种子的萌芽具有特殊的抑制效果, 也可用于防治多种杂草的疯长, 而对于哺乳动物的毒性则很低微, 它不仅是苯甲酰基豚类绿色农药的重要中间体, 还被广泛用作各种医药、染料、高分子材料等中间体和原料。

文献报道过的 2, 6-二氯苯腈合成方法有以下几种:

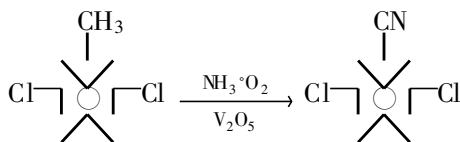
2, 6-二氯甲苯 (DCT) 法。该方法又有醛肟法和氨氧化法两条路线。

醛肟法<sup>[1]</sup>

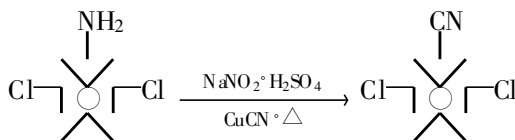


氯- $\alpha$ ,  $\alpha$ -二氯甲苯的氯化液, 氯化液催化水解生成 2, 6-二氯苯甲醛。然后加入甲酸、甲酸钠或乙酸钠和盐酸羟胺、肟化脱水一步完成 2, 6-二氯苯腈 DCBN。

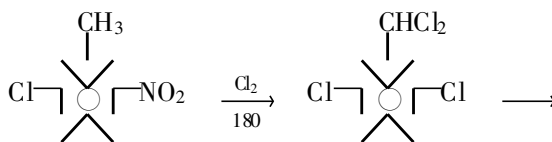
氨氧化法<sup>[2, 3]</sup>



2, 6-二氯苯胺法

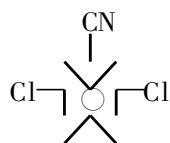


2-氯-6-硝基甲苯法<sup>[4]</sup>



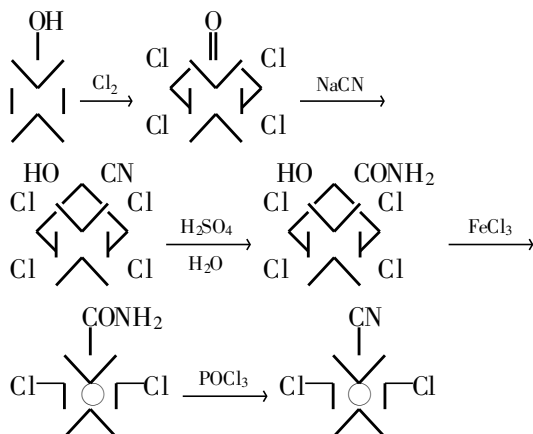
\* 收稿日期: 2000-03-07

作者简介: 邱滔 (1967-), 男, 江苏常州人, 工程师, 主要从事精细化工产品的开发研究。



2-氯-6-硝基甲苯经高温氯化, 再经腈化得 DCBN。

### 环己醇法



该法以环己醇为原料, 经氧化、氯化、加氰、水解、芳构、腈化五步工序合成 DCBN。

以 DCT 为原料, 醛腈法合成 DCBN 工艺成熟, 而且侧链氯化工艺先进, 收率较高, 是目前工业化较为合适的方法。

氨氧化法路线虽短、污染小、生产成本低, 但国内催化剂没有突破, 工艺上有很大困难。

2, 6-二氯苯胺法的原料 2, 6-二氯苯胺价格较高, 且使用剧毒的氰化钠, 故路线不适宜工业化生产。

2-氯-6-硝基甲苯法, 污染较重, 且分离难, 路线较长, 工业化生产有一定困难。

综上所述我们选择 2, 6-二氯甲苯为原料, 经侧链氯化、腈化、脱水制成 2, 6-二氯苯腈的方法, 重点研究了氯化、脱水溶剂等工艺条件对产品收率的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 仪器与试剂

SP-501 型气相色谱仪, TCD 热导检测器, 固定相为 5%SE-30, 担体为白色 101 担体 (60 目至 80 目), 2m 不锈钢柱。柱温 180 °C, 检测温度 200 °C, 汽化温度 220 °C。

### 色谱处理工作站

#### 搅拌器

试剂	规格	产地
2, 6-二氯甲苯	工业级 $\geq 99\%$	扬州绿洋化工厂
浓硫酸	分析纯	常州朝阳化学试剂厂
氢氧化钠	分析纯	宜兴第二试剂厂
乙酸	分析纯	宜兴第二试剂厂
乙酸钠	分析纯	南通醋酸厂
盐酸羟胺	分析纯	如皋市化学试剂厂
甲酸	分析纯 $\geq 88\%$	上海化学试剂厂
甲酸钠	分析纯	上海化学试剂厂

### 1.2 实验步骤

在带有冷凝器搅拌的 500 mL 四口烧瓶中加入 161 g (1 mol) 2, 6-二氯甲苯, 打开光照系统, 加热升温至 140 °C, 通入氯气, 同时将反应中产生的 HCl 气体负压抽出, 随着氯化深入, 可加快通氯速度, 并用气相色谱跟踪反应进程, 当二氯苯达到 90%, 一氯苯小于 5% 时, 停止通氯, 继续反应半小时, 结束。

氯化液不经分离、冷却后, 加入少量的氯化锌和 88% 的甲酸 340 g, 加热回流 4 小时, 取样气相色谱分析, 当组成中没有二氯苯, 反应结束。

反应液不经分离, 加入盐酸羟胺 43 g, 甲酸钠 98 g, 加热回流 4 小时, 取样分析后确定没有醛时停止反应, 冷却结晶, 过滤, 滤液回收甲酸, 用水洗涤数次, 粗品用 100 mL 乙醇重结晶, 得 2, 6-二氯苯腈 175 g, 收率 84.5%, 含量 98.3% (GC 法) 熔点 (143~144) °C 文献 (143~146) °C。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 氯化反应

#### 2.1.1 氯化反应过程

由于 2, 6-二氯甲苯苯环上的  $\alpha$ -碳原子上的氢受不饱和苯环的影响而变“活泼”, 在光照条件下, 能逐步被氯取代, 生成一氯苯、二氯苯和少量的三氯苯, 是一个连串式游离基反应, 因此在氯化过程中, 控制合适的氯化条件尤为重要。

#### 2.1.2 氯化条件的选择

侧链氯化引发常用引发剂或光照, 但引发剂一般为易爆炸的过氧化物, 且价格高, 引发作用时间短, 一旦停止反应, 必须重复添加, 增加了生产的

安全问题, 紫外光照效果好, 成本低, 但紫外光对人体损害大, 且光学隔离装置必须是石英的, 因此, 我们采用可见光高压汞灯光照引发。

氯化反应温度对氯化速度影响较大, 温度低时, 反应速度缓慢, 温度高时氯化反应太剧烈, 不易控制, 经实验证明在 140℃左右氯化条件最佳。

## 2.2 脞化反应

2, 6-二氯苯腈由 2, 6-二氯- $\alpha$ ,  $\alpha$ -二氯甲苯与羟胺成脞脱水制成, 所用的溶剂介质有甲酸和乙酸等有机酸介质, 加入路易斯酸加速脞化反应进程, 还需加入路易斯酸的接受体, 如甲酸钠、乙酸钠等, 这些物质能把氢离子从弱酸中转移。我们考察了甲酸和乙酸对反应的影响。

### 2.2.1 反应介质比较

见表 1。

表 1 不同溶剂对产品的影响

序号	溶剂	路易斯酸	酸的受体	2, 6-二氯苯腈		
				产量	收率	熔点/℃
1	甲酸	ZnCl <sub>2</sub>	甲酸钠	145 g	84.3%	143~144
2	乙酸	ZnCl <sub>2</sub>	乙酸钠	130 g	75.6%	142~144

说明: 2, 6-二氯- $\alpha$ ,  $\alpha$ -二氯甲苯为 1 mol, 二氯苯:盐酸羟胺:甲酸(乙酸):甲酸钠(乙酸钠)=1.0:1.1:10.0:4.0(物质的量比)。

由此可得: 甲酸介质比乙酸介质要好, 产品的收率高。

### 2.2.2 甲酸用量的比较

甲酸作为介质不参加反应。但由于用量较大, 回收较烦, 所以考察甲酸的用量非常重要(见表 2)。

表 2 甲酸用量对产品的影响

序号	二氯苯和甲酸之比	2, 6-二氯苯腈		熔点/℃
		产量	收率	
1	1:13	29.0	84.5	143~144
2	1:10	28.5	82.8	143~144
3	1:9	27.0	78.5	142~143
4	1:8	25.1	73.8	143~144
5	1:7	24.3	70.6	142~143

说明: 2, 6-二氯- $\alpha$ ,  $\alpha$ -二氯甲苯为 0.2 mol。

由上可得甲酸的用量为二氯苯的 10 倍最佳。

## 3 结 论

我们以 2, 6-二氯甲苯为原料经过侧链氯化、脞化制得 2, 6-二氯苯腈, 该工艺简单, 收率较高, 而且三废较少, 是目前具有工业化价值的合成路线。

最佳条件为: 氯化采用光照催化氯化, 氯化液不经分离直接脞化。脞化采用盐酸羟胺法, 溶剂为甲酸, 加入甲酸钠和路易斯酸, 物质的量比为: 二氯苯:盐酸羟胺:甲酸:甲酸钠=1.0:1.1:10.0:4.0。

## 参考文献:

- [1] Murakami, Yasuo. Benzonitrile [P]. JP: 7859645, 1978
- [2] Ootomo, Kikuo. Preparation of 2, 6-Dichlorobenzonitrile [P]. JP: 0344362, 1991.
- [3] Bayerl, Herbert. Pure 2, 6-Dichlorobenzonitrile [P]. DE: 34122937, 1991
- [4] Yoshikawa, Hiroshi. 2, 6-Dichlorobenzonitrile [P]. JP: 8051047, 1980.

## Synthesis of 2, 6-Dichlorobenzonitrile

QIU Tao, FAN Zhen-ming, YAN Sheng-hu

(Department of Fine Chemical, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

**Abstract:** In this paper, an improved method of synthesizing 2, 6-dichlorobenzonitrile was reported. 2, 6-dichlorotoluene was chlorinated by the light. The prepared 2, 6-dichloro- $\alpha$ ,  $\alpha$ -dichlorotoluene was hydrolyzed by Luise acid catalyst. 2, 6-dichlorobenzaldehy was oximated with hydroxylamine, The Purity of 2, 6-dichlorobenzonitrile was 98%, the yield reached 84%.

**Key wodrs:** 2, 6-dichlorotoluene; chlorizate; oximated; 2, 6-dichlorobenzonitrile