

文章编号: 1005-8893(2000)01-0022-03

3, 4-二氯甲苯的合成^{*}

严生虎¹, 张跃¹, 范正明¹, 蒋兆云²

(1. 江苏石油化工学院设计研究所, 江苏常州 213016)

摘要: 以对氯甲苯为原料, 经直接氯化合成 3, 4-二氯甲苯。选择 $\text{AlCl}_3/\text{SnCl}_2$ 为催化剂, 经正交试验得最佳反应条件为: 反应温度 100℃、催化剂浓度 2.0%、主辅催化剂配比 1:0.5, 此时 3, 4-二氯甲苯在二氯甲苯中的选择性达 51%, 单程收率为 41.5%。

关键词: 3, 4-二氯甲苯; 对氯甲苯; 氯化

中图分类号: O 625.21 文献标识码: A

引言

3, 4-二氯甲苯(3, 4-DCT)是医药、农药、染料和有机合成的中间体。其氧化产物 3, 4-二氯苯甲醛, 用于抗疟新药硝喹的生产; 其侧链氟代的衍生物 α, α, α -三氟-3, 4-二氯甲苯可用于合成除草剂乙氧氟草醚、三氟羧草醚和氟黄胺草醚^[1]; 3, 4-DCT 也用于生产防腐剂、杀虫剂和润滑剂, 且是一种良好的高沸点溶剂^[2]。

制备 3, 4-DCT 的传统方法是以 3-氯-4-氨基甲苯为原料, 经重氮化、氯化亚铜处理的工艺路线。此过程繁长、成本高、三废严重。随着分离技术的提高, 采用对氯甲苯(p -CT)在催化剂存在下的氯气氯化法制取二氯甲苯(DCT)引起人们的重视^[3-6], 以 p -CT 直接氯化合成 2, 4-二氯甲苯(2, 4-DCT)已实现了工业化, 过程中同时生成约 20% 的 3, 4-DCT。本文以 p -CT 为原料, 选用不同催化剂和温度条件进行反应, 以提高生成 3, 4-DCT 的选择性。结果表明, 采用含硫催化体系有利于 3, 4-DCT 的生成, 在最佳条件下 3, 4-DCT 在 DCT 中的选择性达到 51%, 超过了国外文献中相应的报导^[2]。

1 实验

1.1 试剂及仪器

p -CT, 纯度 $\geq 99.0\%$, 江苏丹阳化工厂生产; 液氯, 纯度 $\geq 99.5\%$, 江苏常州化工厂生产; 四氯化钛, AR, 江苏常州中联化工试剂厂; 三氯化铝、三氯化铁、酸性白土, 工业级合格品; 硫化亚铁、一氯化硫, 自制。

SP-501 气相色谱仪, 山东鲁南化工仪器厂生产。

1.2 实验方法

在配有搅拌器、温度计、回流冷凝器、导气管的四口玻璃烧瓶中加入一定量的 p -CT, 加入催化剂, 控制一定温度通入经干燥的氯气反应, 定时取样分析。改变温度重复上述过程, 获取实验数据。

1.3 色谱分析条件

SP-501 气相色谱仪, 热导池检测器, 7% SE30 涂渍的白色硅烷化 101 担体填充柱, 柱长

* 收稿日期: 2000-02-29

作者简介: 严生虎(1972-), 男, 江苏靖江人, 江苏石油化工学院工程师, 从事精细化工产品开发工作; 2. 本院化工系 99 届毕业生。

2 m, 柱温 140 °C, H₂ 载气, 流速 11 mL/min, 面积归一法计算。

2 实验结果与讨论

2.1 不同催化剂对反应的影响

在 100 °C 条件下分别以原料量 1% 的 FeCl₃、TiCl₄、酸性白土、FeS、AlCl₃/S₂Cl₂ 为催化剂进行 *p*-CT 环上氯化反应, 所得结果如图 1 所示。图中横坐标 *x* 为 *p*-CT 的转化率, 纵坐标 *S* 为 3, 4-DCT 在 DCT 中的选择性, 即 3, 4-DCT 占 DCT 总量的百分比。使用不同催化剂在同一浓度和温度条件下反应, 达到相同的 *p*-CT 转化率时, 产物中 3, 4-DCT 的选择性 *S* 是不同的, 含硫催化体系能显著提高 3, 4-DCT 的选择性, 这与文献报道的结果相符^[2, 6]。上述催化剂中 AlCl₃/S₂Cl₂ 催化体系最佳。

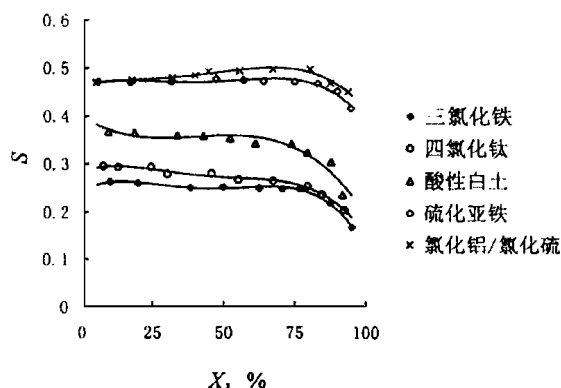


图 1 催化剂种类对 3, 4-DCT 选择性的差别

2.2 氯化反应深度对 DCT 组成分布的影响

图 1 中可见 3, 4-DCT 的选择性 *S* 随氯化深度而变化, 可以通过苯环上取代基的定位效应来解释。理论上 *p*-CT 环上氯化反应时三氯化物 (TCT) 有 2, 4, 5-、2, 3, 4-、3, 4, 5-、2, 4, 6-TCT 四种异构体, 实际 2, 4, 6-TCT 的生成量只有 2, 4, 5-TCT 的约 1/33, 因而 DCT 深度氯化时生成的 TCT 产物主要为前三者^[5, 7]。分析 DCT 及其深度氯化产物 TCT 的分子结构关系可见, 3, 4, 5-TCT 只能由 3, 4-DCT 反应生成; 由于甲基的邻、对位定位效应强于氯原子, 从 3, 4-DCT 反应生成 2, 4, 5-、2, 3, 4-TCT 的速度强于 2, 4-DCT; 因而当反应体系中 TCT 的生成速度与 DCT 的生成速度达到同一数

量级时, 3, 4-DCT 在 DCT 中的选择性 *S* 开始迅速下降, 此时 *p*-CT 转化率在 80% 以上。

2.3 反应温度对反应的影响

用 1% 量的 AlCl₃/S₂Cl₂ 作催化剂于不同温度下实验时, 在相同原料转化率下, 3, 4-DCT 的选择性随温度上升而略有下降。由于温度太低时反应速度很慢, 无工业应用价值, 故实验温度控制在 (60—100) °C。

2.4 催化剂浓度对反应的影响

在 100 °C 下改变 AlCl₃/S₂Cl₂ 催化剂的用量, 实验结果如图 2 所示。图中表明, 3, 4-DCT 的最佳选择性 *S'* 随 AlCl₃/S₂Cl₂ 催化剂用量的增大而上升, 当催化剂浓度在 3% 以上时, *S'* 值变化趋缓。

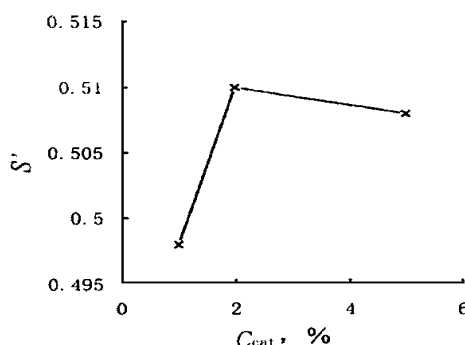


图 2 催化剂浓度对 3, 4-DCT 最佳选择性的影响

2.5 最佳反应条件

为了寻找温度、催化剂浓度 (AlCl₃ 用量占原料量的百分数)、主辅催化剂配比 (AlCl₃:S₂Cl₂) 等因素共同作用时合成 3, 4-DCT 的最佳条件, 设计如表 1 及表 2 所示的 3 因素、3 水平正交试验方案, 考察 3, 4-DCT 的收率 *Y* (为方便处理, 近似取 $Y = S' \times x$)。结果表明, 催化剂浓度是上述因素中的较重要因素。反应温度 100 °C, 催化剂浓度 2.0%, 主辅催化剂配比 1:0.5, 是合成 3, 4-DCT 的最佳条件, 此时 3, 4-DCT 选择性达 51.0%, 单程收率为 41.5%。

表 1 正交试验因素与水平表

水平	因素		
	反应温度/°C	催化剂浓度, %	主辅催化剂配比
1	100	1.0	1:0.5
2	80	2.0	1:1
3	60	5.0	1:2

表 2 正交试验方案、试验结果与极差 (*R*) 分析

试验号	因素			3, 4- DCT 收率
	反应温度/℃	催化剂浓度, %	主辅催化剂配比	($Y = S^T * x$)
1	1 (100℃)	1 (1.0%)	1 (1:0.5)	35.2
2	1 (100℃)	2 (2.0%)	2 (1:1)	40.1
3	1 (100℃)	3 (5.0%)	3 (1:2)	39.7
4	2 (80℃)	1 (1.0%)	2 (1:1)	35.4
5	2 (80℃)	2 (2.0%)	3 (1:2)	39.5
6	2 (80℃)	3 (5.0%)	1 (1:0.5)	39.8
7	3 (60℃)	1 (1.0%)	3 (1:2)	34.1
8	3 (60℃)	2 (2.0%)	1 (1:0.5)	39.7
9	3 (60℃)	3 (5.0%)	2 (1:1)	38.9
I (1 位级)	115.0	104.7	114.7	
II (2 位级)	114.7	119.3	114.4	
III (3 位级)	112.7	118.4	113.3	
极差 <i>R</i>	2.3	14.6	1.4	

3 结 论

(1) 对氯甲苯氯代反应中, 含硫催化剂能削弱甲基的正常定位效应, 提高其间位的选择性。

(2) 对氯甲苯氯化合成 3, 4-二氯甲苯, 以 $AlCl_3/S_2Cl_2$ 为催化剂, 最佳反应条件为: 反应温度 100℃、催化剂浓度 2.0%、主辅催化剂配比 1:0.5, 此时 3, 4-二氯甲苯在二氯甲苯中的选择性达 51%, 单程收率为 41.5%。

参 考 文 献

- [1] 顾志强. 氯甲苯下游中间体的开发探讨 [J]. 江苏化工, 1993, 21 (2): 1—5.
- [2] Eugene P. Di Bella. Process for the Production of 3, 4-Dichlorotoluene [P]. USP: 4031145, 1977—06—21.
- [3] Samuel Gelfand. Process for the Catalytic Production of Dichlorotoluenes [P]. USP: 4006195, 1977—02—01.
- [4] 朱旭容, 陈鸣德. 对氯甲苯氯化制 2, 4-二氯甲苯 [J]. 南京化工学院学报, 1995, 17 (1): 42—44.
- [5] 左知之, 黑恩成. 对氯甲苯环上氯化反应的研究 [J]. 华东化工学院学报, 1993, 19 (4): 456—459.
- [6] 左知之, 黑恩成. 氯化深度对二氯甲苯异构体组成分布的影响 [J]. 石油化工, 1993, 2 (4): 247—251.
- [7] 魏文德. 有机化工原料大全 (第三卷) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1990. 543.

Synthesis of 3, 4-Dichlorotoluene

YAN Sheng-hu¹, ZHANG Yue¹, FAN Zheng-ming¹, JIANG Zhao-yun

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

Abstract: Use $AlCl_3/S_2Cl_2$ as catalyst, the synthesis of 3, 4-dichlorotoluene from *p*-chlorotoluene by chlorination was studied. By orthogonal test, the best condition for the preparation of 3, 4-dichlorotoluene is found to be temp. = 100℃, cat. % = 2.0%, $AlCl_3:S_2Cl_2=1:0.5$, the selectivity of 3, 4-dichlorotoluene in dichlorotoluenes reached 51%, its yield came to 41.5%.

Key words: 3, 4-dichlorotoluene; *p*-chlorotoluene; chlorination