

文章编号: 1673—9620 (2008) 01—0017—05

邻氯苯乙烯合成工艺研究^{*}

张海涛, 何明阳, 陈 群, 孙富安, 高 山

(江苏工业学院 江苏省精细石油化工重点实验室, 江苏 常州 213164)

摘要: 以邻氯苯甲酰氯为起始剂制备邻氯苯乙酮, 再经相转移催化还原、反应精馏脱水合成了高纯度的邻氯苯乙烯。此工艺路线简单, 反应条件温和, 操作易控制。25℃下, 邻氯苯乙酮与硼氢化钾、水的物质的量比为 3 : 1 : 2.5, 聚乙二醇 400 为邻氯苯乙酮质量的 3%, 还原得到的 α -邻氯苯乙醇在硫酸氢钾催化下, 160℃、5.7 kPa 反应精馏脱水, 得到邻氯苯乙烯, 收率 86%, 纯度大于 99%。

关键词: 邻氯苯乙烯; 相转移催化; PEG400; 还原; 反应精馏; 脱水

中图分类号: TQ 242.1

文献标识码: A

Research on Synthesis Technology of *O*-Chlorostyrene

ZHANG Hai-tao, HE Ming-yang, CHEN Qun, SUN Fu-an, GAO Shan

(Jiangsu Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract: *O*-chlorostyrene was synthesized from *o*-chlorobenzoyl chloride with the yield of 86% and the purity of 99% by three steps, including preparation of *o*-chloroacetophenone, phase-transfer catalytic reduction and reaction-rectification dehydration. The optimum conditions of reduction process are listed as follows: the reaction of reduction was carried out at the temperature of 25℃; mole ratio between *o*-chlorophenylethano, potassium borohydride and water was 3 : 1 : 2.5; PEG400 was 3% (mass ratio of *o*-chlorophenylethano). The reaction of dehydration was carried out at 160℃ under the pressure of 5.7 kPa.

Key words: *o*-chlorostyrene; phase-transfer catalysis; PEG400; reduction; reaction-rectification; dehydration

邻氯苯乙烯是一种具有优异性能的聚合物单体和精细化工中间体, 与传统的苯乙烯单体相比, 它可以提高所合成的高分子材料的耐温性、抗冲击性、折光率及抗拉强度, 因此非常适用于制备耐温型离子交换树脂催化剂^[1]、特种有机玻璃材料^[2]以及特种纸张材料^[3]等。

目前邻氯苯乙烯的合成方法主要有乙苯氯化脱氢法^[4]、邻氯苯亚甲基丙二腈转化法^[5]、邻氯苯甲

醛 Wittig 反应法^[6]等。但是以上几种方法存在着合成原料不易得、反应条件苛刻等缺点, 因此实现工业化的难度较大, 目前国内尚无工业化生产邻氯苯乙烯的方法。

本文探索了先以邻氯苯甲酰氯为起始原料制备邻氯苯乙酮, 再经还原、脱水合成邻氯苯乙烯的合成路线。以硼氢化钾为还原剂, 聚乙二醇 400 (PEG400) 为相转移催化剂^[7], 在水中进行还原反

* 收稿日期: 2007—09—05

基金项目: 中国石油化工股份有限公司专项开发项目 (404043)

作者简介: 张海涛 (1977—), 男, 安徽六安人, 硕士研究生; 联系人: 陈群。

应, 产品收率高, 后处理工艺简单, 无需回收溶剂^[8~10]; 以硫酸氢钾为脱水反应催化剂, 采用连续反应精馏工艺^[11], 减少了脱水产物的聚合, 邻氯苯乙烯收率高, 纯度好。

1 实验部分

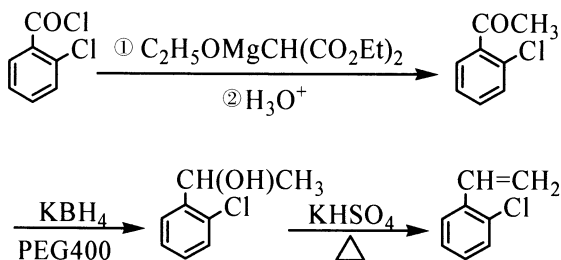
1.1 主要仪器及试剂

仪器: GCMS-QP2010 气相色谱质谱联用仪 (日本岛津株式会社); 460 型傅里叶变换红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司); ARX300 核磁共振波谱仪 (瑞士 Bruker 公司), CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标。

试剂: 邻氯苯甲酰氯为工业品, 其余试剂均为分析纯。

1.2 反应原理

以邻氯苯甲酰氯为起始原料制备邻氯苯乙酮, 然后用硼氢化钾还原、硫酸氢钾催化脱水合成邻氯苯乙烯, 反应式如下:



1.3 分析方法

取适量样品以无水硫酸镁干燥, 用 GC-MS 测定样品的组成和各组分含量, 计算转化率和收率。色谱柱: DB-5MS ($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$) 交联石英毛细管柱; 汽化温度: $250\text{ }^\circ\text{C}$; 检测温度: $250\text{ }^\circ\text{C}$; 色谱柱升温程序: $100\text{ }^\circ\text{C}$ 2 min, $25\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 至 $250\text{ }^\circ\text{C}$, $250\text{ }^\circ\text{C}$ 10 min; 载气 (高纯氮气) 压力: 0.1 MPa ; 流速: $15\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 检测器: FID; 氢气压力: 0.1 MPa ; 空气压力: 0.1 MPa 。质谱检测器离子源 EI。

1.4 合成方法

1.4.1 邻氯苯乙酮的合成

参考文献 [12, 13] 合成邻氯苯乙酮。500 mL 四口烧瓶中加入 5.4 g (0.23 mol) 镁粉、

50 mL (0.09 mol) 无水乙醇, 以适量晶体碘引发反应后滴加由 35.2 g (0.22 mol) 丙二酸二乙酯、20.0 mL (0.34 mol) 无水乙醇和 70.0 mL 苯组成的混合液。反应放热, 滴加完毕后加热回流反应 3 h, 然后在 30 min 内滴加由 35.0 g (0.20 mol) 邻氯苯甲酰氯和 40.0 mL 苯组成的混合液, 加热回流至物料呈冻胶状后冷却至室温, 以 220.0 g 冰冻的 10% 硫酸溶液溶解。反应混合物分出油相蒸馏回收苯, 蒸馏残液于 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下以 232.3 g 50% 的硫酸溶液脱羧, 色谱跟踪至反应完全, 反应液静置分层后取油相以冰水浴冷却至 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 以下, 20% 氢氧化钠溶液中和至中性, 分出油相以无水硫酸钠干燥后减压蒸馏, 收集 $113 \sim 114\text{ }^\circ\text{C}/2.4\text{ kPa}$ 馏分, 得邻氯苯乙酮, 收率 98%。

1.4.2 邻氯苯乙醇的合成

在装有温度计、电动搅拌器和回流冷凝管的四口烧瓶中加入一定量邻氯苯乙酮、相转移催化剂 PEG400 和水, 搅拌下加入适量硼氢化钾, 色谱跟踪至反应完全。分液除去水相后, 残留物以水洗至中性, 减压蒸馏收集 $100 \sim 101\text{ }^\circ\text{C}/3.2\text{ kPa}$ 馏分, 得邻氯苯乙醇, 收率 96%。

1.4.3 邻氯苯乙烯的合成

在装有温度计、连续进料管和玻璃弹簧精馏柱 ($\phi 20\text{ mm} \times 400\text{ mm}$) 的 100 mL 三口烧瓶中加入 13.6 g (0.10 mol) 研细的硫酸氢钾和 0.2 g (0.01 mol) 对叔丁基邻苯二酚混匀, 油浴加热至一定温度。将溶有少量 TBC 的邻氯苯乙醇在减压下经进料管引入三口烧瓶发生脱水反应。收集馏出组分, 分液干燥后得目的产物邻氯苯乙烯, 收率 92%。经气相色谱分析, 纯度 99.9%。

产品的 IR 图谱数据 (ν, cm^{-1}): 3089.0 为乙烯基上 C-H 伸缩振动峰; 3067.5 为苯环上 C-H 伸缩振动峰; 1627.6 为烯烃 C=C 的伸缩振动峰; 1593.5、1563.1、1473.1 为苯环骨架振动引起的特征吸收峰; 1043.6 为苯环上 C-Cl 的伸缩振动峰; 988.1、917.5 为乙烯基上与苯环相邻氢和末端氢的面外弯曲振动峰; 762.5、736.6 为邻位二取代苯环上 C-H 面外弯曲振动峰。产品的 ^1H NMR 图谱数据 δ 5.36~5.40 (1H, 2 重峰)、5.71~5.77 (1H, 2 重峰) 为乙烯基上末端氢; 7.06~7.10 (1H, 3 重峰) 为乙烯基上与苯环处于邻位的氢; 7.16~7.18 (1H, 3 重峰) 为苯环上与氯处于对位的氢; 7.20~7.23 (1H, 3 重峰) 为苯环上与乙烯基处于对位的氢; 7.33~

7.36 (1H, 2 重峰) 为苯环上与乙烯基处于邻位的氢; 7.55~7.57 (1H, 2 重峰) 为苯环上与氯处于邻位的氢。

2 结果与讨论

2 1 邻氯苯乙酮相转移催化还原

2 1 1 相转移催化剂 PEG400 用量

常用的相转移催化剂有多种, 选用 PEG400 具有价廉易得, 洗脱容易, 生物相容性好的特点^[14]。由于硼氢化钾还原邻氯苯乙酮是非均相反应, 采用相转移催化可以大大提高反应速率。当 PEG400 用量增大时, 便有更多的 PEG400 分子环合 K⁺, 其把 BH₄⁻ 带入有机相的几率也将增大。在相同的时间里进入有机相的 BH₄⁻ 越多, 反应的速率也就越快。

25℃下, 邻氯苯乙酮、硼氢化钾、水物质的量比为 3 : 1 : 5, PEG400 用量对邻氯苯乙酮转化率的影响结果如图 1 (图中数值为 PEG400 占邻氯苯乙酮的质量分数)。

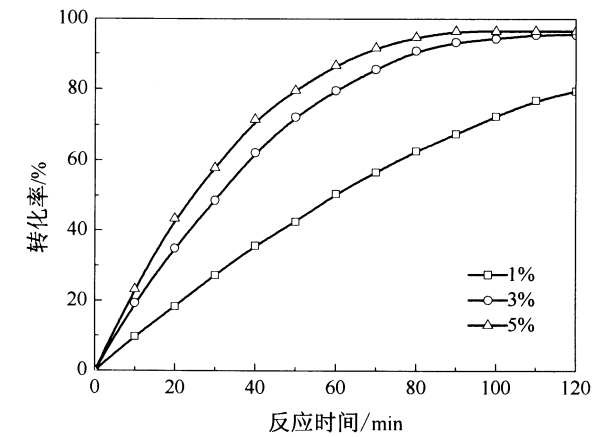


图 1 催化剂用量对邻氯苯乙酮转化率的影响
Fig 1 Effect of the catalyst dosage on conversion of o-chloroacetophenone

由图 1 可以看出, 将 PEG400 用量由邻氯苯乙酮质量的 1% 提高到 3%, 反应速率有较大提高; 而继续提高到 5% 对反应速率提升不大, 且会增加洗脱难度, 故较佳的 PEG400 用量为邻氯苯乙酮质量的 3%。

2 1 2 还原剂用量

理论上 1 mol 硼氢化钾可以还原 4 mol 羰基化合物, 但由于羰基化合物的结构不同, 反应所处的体系不同, 要达到羰基完全转化为羟基的还原剂用量也不相同^[9, 15]。

25℃下, 邻氯苯乙酮、水物质的量比为 3 : 5, PEG400 为邻氯苯乙酮质量的 3%, 还原剂用量对邻氯苯乙酮转化率的影响结果如图 2 (图中比例为邻氯苯乙酮和硼氢化钾的物质的量之比)。

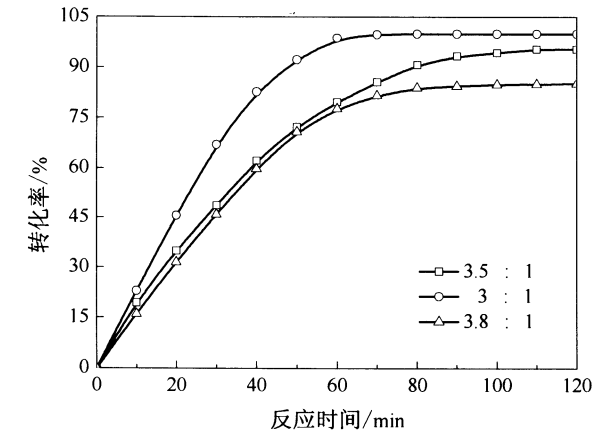


图 2 还原剂用量对邻氯苯乙酮转化率的影响
Fig 2 Effect of the reducing reagent dosage on conversion of o-chloroacetophenone

由图 2 可以看出, 随着还原剂用量的增加, 反应速率逐渐加快, 邻氯苯乙酮的最终转化率也得到了提高。当邻氯苯乙酮与硼氢化钾物质的量比为 3 : 1 时, 反应 1 h 即可转化完全。

2 1 3 还原反应温度

反应温度是影响反应的重要因素。邻氯苯乙酮、硼氢化钾、水物质的量比为 3 : 1 : 5, PEG400 为邻氯苯乙酮质量的 3%, 温度对反应的影响结果如图 3。

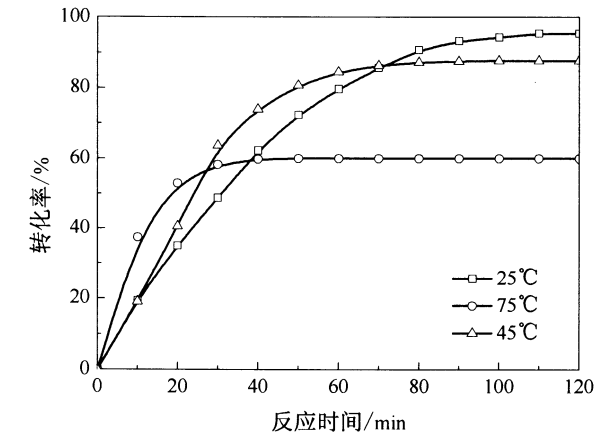


图 3 反应温度对邻氯苯乙酮转化率的影响
Fig 3 Effect of temperature on the conversion of o-chloroacetophenone

由图 3 可以看出, 提高反应温度可明显提高反应速率, 在动力学上是有利的; 但由于此还原反应是放热反应, 提高反应温度在热力学上是不利的, 而且由于体系中加入水, 温度高硼氢化钾在水中分解

加剧, 在提高反应速率的同时酮的最终转化率明显下降, 当反应温度为 75 ℃ 时只有 60%, 故反应保持在室温即可。

2.1.4 水加入量

加入少量的水提供质子并且水解反应中产生的硼酸酯, 能使反应速率加快^[7]。25 ℃ 下, 邻氯苯乙酮、硼氢化钾物质的量比为 3 : 1, PEG400 为邻氯苯乙酮质量的 3%, 水加入量对反应的影响结果如图 4 (图中比例为邻氯苯乙酮和水的物质的量之比)。

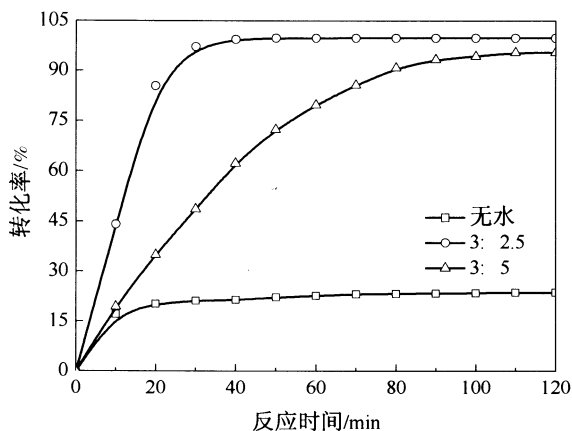


图 4 加水量对邻氯苯乙酮转化率的影响

Fig 4 Effect of water addition on the conversion of *o*-chloroacetophenone

由图 4 可以看出, 不加水时反应很快就会停止; 当加入少量水时, 反应速率明显加快。但水加入量超过一定值后, 由于降低了硼氢化钾在酮中的浓度, 反应速率又会减慢, 而且由于硼氢化钾在水中的分解, 酮的最终转化率也会下降。实验表明, 邻氯苯乙酮、水物质的量比为 3 : 2.5 时反应最佳。

2.2 邻氯苯乙醇反应精馏脱水

2.2.1 脱水反应温度

醇的脱水反应可以按两种方式进行: 一种是分子内脱水生成烯烃, 另一种是分子间脱水生成醚^[16], 脱水方式取决于醇的结构和催化反应的条件。一般情况下, 较高温度下有利于分子内脱水生成烯烃。在系统压力为 5.7 kPa, 进料速度为 0.45 mL · min⁻¹ 条件下, 改变反应温度, 结果见表 1。

表 1 温度对反应的影响

Table 1 Effect of temperature on the reaction

温度/℃	120	140	160	180	200	220	240
含量/%	无馏分	98.2	99.9	99.9	99.9	99.9	98.3
收率/%	0	90.8	92.5	92.5	92.5	90.3	89.6

由表 1 可以看出, 产品收率随温度的提高有先增加后降低的趋势。实验表明, 硫酸氢钾催化邻氯苯乙醇脱水生成烯烃的最低反应温度为 140 ℃, 当温度保持在 160 ℃ 左右时脱水反应可顺利进行。此时催化剂保持疏松状态, 反应体系中所含的微量水可促使硫酸氢钾电离发挥催化作用, 继续提高温度不仅会增大能耗还会因为发生烯烃的聚合反应而降低产品收率。

2.2.2 进料速度

在保证产品纯度的情况下尽量增大进料速度可以提高生产效率。进料速度太快则会有未反应的醇随脱水产物一同蒸出, 增加后处理工序。在系统压力为 5.7 kPa, 反应温度为 160 ℃ 条件下, 改变进料速度, 结果见表 2。

表 2 进料速度对反应的影响

Table 2 Effect of feed velocity on the reaction

进料速度/(mL · min ⁻¹)	0.25	0.45	0.55	0.65	0.75
含量/%	99.9	99.9	99.1	39.3	28.1
收率/%	92.6	92.5	91.6	36.4	26.0

由表 2 可以看出, 进料速度由 0.25 mL · min⁻¹ 增加至 0.45 mL · min⁻¹ 产品收率变化不大而生产效率有较大幅度的提高; 进料速度继续增加时, 产品收率有迅速下降的趋势, 因此进料速度保持在 0.45 mL · min⁻¹ 较为合适。

2.2.3 系统压力

采用在减压条件下连续进料的反应精馏工艺, 使生成的烯烃被立即被蒸出, 保证了反应的连续进行。系统压力太高会造成脱水产物的聚合, 而系统压力太低又会增大能耗, 并且会使一部分脱水产物因未能充分冷凝而被真空抽走。在反应温度为 160 ℃, 进料速度为 0.45 mL · min⁻¹ 条件下, 改变系统压力, 结果见表 3。

表 3 系统压力对反应的影响

Table 3 Effect of system pressure on the reaction

系统压力/kPa	3.6	4.6	5.7	7.1	8.4
含量/%	99.9	99.9	99.9	99.9	99.1
收率/%	89.7	91.3	92.5	92.1	91.6

由表 3 可以看出, 系统压力由 3.6 kPa 提高到 8.4 kPa 的过程中, 收率呈先上升后下降的趋势, 但总体影响不大。系统压力较低时, 脱水产物的沸点也较低, 有部分产品由于未能充分冷凝而流失; 系统压力较高时, 由于产品不能及时蒸出, 脱水产物的聚合反应加剧。系统压力在 5.7 kPa 时收率最高。

3 结 论

①由邻氯苯甲酰氯制备邻氯苯乙酮, 再经相转移催化还原、连续反应精馏脱水合成邻氯苯乙烯, 工艺简单、条件温和、原料易得, 总收率 86%, 纯度大于 99%。②以 PEG400 为相转移催化剂, 硼氢化钾还原邻氯苯乙酮的最佳工艺条件为: 邻氯苯乙酮、硼氢化钾、水物质的量比为 3 : 1 : 2.5, PEG400 为邻氯苯乙酮质量的 3%, 反应温度 25 °C。③硫酸氢钾连续催化邻氯苯乙醇反应精馏脱水的最佳工艺条件为: 系统压力 5.7 kPa, 进料速度 0.45 mL · min⁻¹, 反应温度 160 °C。

参考文献:

[1] 孙富安, 郭一, 张益峰, 等. 氯代苯乙烯-二乙烯基苯强酸性阳离子交换树脂的合成与应用 [J]. 化工进展, 2007, 26 (2): 242—245.

[2] Greco, Alberto, Girelli, et al. Organic glass with a high refractive index [P]. EP: 572077 A1, 1993—05—21.

[3] Duane L Kenaga, Ralph M Gooch, Midland, et al. Method of forming paper containing gaseous filled spheres of thermoplastic resins and paper thereof [P]. US: 3293114, 1966—11—20.

[4] 瀧口真, 市川修治. *o*-クロロスチレンの製造方法 [P]. JP: 2000239197A, 2000—09—05.

[5] Solim S W Kwak, Orem, Utah. Conversion of *cs* (tear gas) to *o*-chlorostyrene and ammonium sulfate [P]. US: 4284832, 1981—08—18.

[6] Tadashi Okamoto, Kenji Kobayashi, Shinzaburo Oka, et al. A high-yield regiospecific synthesis of keto oximes from aryl-conjugated ethylenes and ethyl nitrite in the presence of cobalt complex and BH₄⁻ ion [J]. Journal of Organic Chemistry, 1988, 53 (21): 4 897—4 901.

[7] 戴智. 相转移催化剂在固液相无溶剂有机合成中的应用研究 [D]. 河北大学, 2005.

[8] 许涌深, 朱丽平, 李红兵. 由乙苯制备对乙基苯乙烯 [J]. 石油化工, 2003, 32 (8): 704—707.

[9] 何明阳, 陈群. 对氯苯乙烯的合成 [J]. 石油化工, 2001, 30 (5): 380—383.

[10] Zeynizadeh, Behzad, Behyar, et al. Wet THF as a suitable solvent for a mild and convenient reduction of carbonyl compounds with NaBH₄ [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2005, 78 (2): 307—315.

[11] 晋正茂, 王维德. 反应精馏及其研究进展 [J]. 化学工业与工程技术, 2006, 27 (3): 10—14.

[12] Bowman R E. Synthesis of carbonyl compounds. I. Introduction. The acidolysis of acylmalonic esters [J]. Journal of the Chemical Society, 1950: 322—325.

[13] 李振奎, 胡晓, 王玉成, 等. 由苯甲酰氯合成间氯苯乙酮 [P]. 中国: 01127165.5, 2003—03—19.

[14] 朱惠琴, 周建锋, 肖鸿卿. 聚乙二醇相转移催化合成蔡乙醚 [J]. 化学世界, 2007, 48 (3): 155—156, 174.

[15] 王明慧, 吴坚平, 杨立荣, 等. 硼氢化钠还原法合成 1-(2,4-二氯苯基)-2-氯乙醇 [J]. 有机化学, 2005, 25 (6): 660—664.

[16] 恽魁宏. 有机化学 [M]. 第二版. 北京: 高等教育出版社, 1993 196—200.