



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116283545 A

(43) 申请公布日 2023.06.23

(21) 申请号 202310265876.8

A01P 21/00 (2006.01)

(22) 申请日 2023.03.20

(71) 申请人 山东兴文工业技术研究院有限公司

地址 264400 山东省威海市文登区经济开发区九龙路1号(文昌路东、九龙路北)

(72) 发明人 丁全有 李张莲 岳涛 王蕴蒙 钟雪

(74) 专利代理机构 青岛智地领创专利代理有限公司 37252

专利代理师 王晓凤

(51) Int. Cl.

C07C 51/363 (2006.01)

C07C 59/70 (2006.01)

C07C 51/367 (2006.01)

A01P 13/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种合成2-甲基-4-氯苯氧乙酸的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种合成2-甲基-4-氯苯氧乙酸的制备方法,涉及有机合成技术领域,包括以下步骤:步骤1.将氯乙酸用水溶解后,降温至0℃,与氢氧化钠溶液反应制备氯乙酸钠溶液;将邻甲酚与氢氧化钠溶液反应,得到邻甲酚钠溶液,然后将氯乙酸钠溶液加入到邻甲酚钠溶液中反应,制得邻甲基苯氧乙酸盐;向上述邻甲基苯氧乙酸盐中加入浓盐酸,然后将反应液进行冷却结晶;冷却结晶结束后,将反应液进行抽滤、水洗涤,制得邻甲基苯氧乙酸;步骤2.将邻甲基苯氧乙酸加入水和1,2-二氯乙烷的混合溶液中,然后同时滴加次氯酸钠溶液和浓盐酸;反应结束后,将反应液分层,将下层溶液进行冷却结晶;冷却结晶结束后,将反应液进行抽滤、水洗涤,制得2-甲基-4-氯苯氧乙酸。

1. 一种合成2-甲基-4-氯苯氧乙酸的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1. 将氯乙酸用水溶解后,冰水浴降温至0℃,与氢氧化钠溶液反应制备氯乙酸钠溶液;将邻甲酚与氢氧化钠溶液进行成盐反应,得到邻甲酚钠溶液,然后将氯乙酸钠溶液加入到邻甲酚钠溶液中进行缩合反应,制得邻甲基苯氧乙酸盐;向上述邻甲基苯氧乙酸盐中加入浓盐酸,进行酸化反应,然后将反应液进行冷却结晶;冷却结晶结束后,将反应液进行抽滤、水洗涤,制得邻甲基苯氧乙酸;

步骤2. 将邻甲基苯氧乙酸加入水和1,2-二氯乙烷的混合溶液中,然后同时滴加次氯酸钠溶液和浓盐酸;反应结束后,将反应液分层,将下层溶液进行冷却结晶;冷却结晶结束后,将反应液进行抽滤、水洗涤,制得2-甲基-4-氯苯氧乙酸。

2. 根据权利要求1所述的一种合成2-甲基-4-氯苯氧乙酸的制备方法,其特征在于,步骤1中所述的浓盐酸的质量分数浓度为25%~35%。

3. 根据权利要求1所述的一种合成2-甲基-4-氯苯氧乙酸的制备方法,其特征在于,步骤1中氢氧化钠溶液的质量分数为20%~30%;浓盐酸与氢氧化钠溶液的质量比为1:1.37-1.17。

4. 根据权利要求1所述的一种合成2-甲基-4-氯苯氧乙酸的制备方法,其特征在于,步骤1中缩合时间为2-3h。

5. 根据权利要求1所述的一种合成2-甲基-4-氯苯氧乙酸的制备方法,其特征在于,步骤1中所述的成盐反应的温度为45~60℃。

6. 根据权利要求1所述的一种合成2-甲基-4-氯苯氧乙酸的制备方法,其特征在于,步骤1中所述的酸化反应的温度为50~65℃。

7. 根据权利要求1所述的一种合成2-甲基-4-氯苯氧乙酸的制备方法,其特征在于,步骤2中次氯酸钠与浓盐酸的质量比为1:0.24-0.48。

8. 根据权利要求1所述的一种合成2-甲基-4-氯苯氧乙酸的制备方法,其特征在于,步骤2中所述的氯化反应的温度为25~65℃。

9. 根据权利要求1所述的一种合成2-甲基-4-氯苯氧乙酸的制备方法,其特征在于,步骤2中所述的氯化反应的时间为1~6h。

## 一种合成2-甲基-4-氯苯氧乙酸的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于有机合成技术领域,具体涉及一种合成2-甲基-4-氯苯氧乙酸的制备方法。

### 背景技术

[0002] 2-甲基-4-氯苯氧乙酸是具有广泛应用前景的一种激素型选择性除草剂,具有高效、低毒、低残留、对环境无污染等特点,可以破坏双子叶植物的疏导组织,使植物的生长发育受到干扰。同时,2-甲基-4-氯苯氧乙酸也是植物生长调节剂,能有效防止番茄等果实早期落花落果,并形成无子果实,促进作物早熟,加速插条生根。2-甲基-4-氯苯氧乙酸是重要的农药和医药合成的中间体,因此得到了广泛的应用和大量的需求。

[0003] 现有技术中,公开的2-甲基-4-氯苯氧乙酸的合成方法有:

[0004] CN110028399 A公开了一种2-甲基-4-氯苯氧乙酸的制备方法:在三甲胺催化剂催化下,使得邻甲基苯酚钠和氯乙酸钠能够在低于70℃的近中性环境下完成缩合反应,得到2-甲基苯氧乙酸钠盐,酸化,而后进行氯化得到2-甲基-4-氯苯氧乙酸。

[0005] CN113861012 A公开了一种2-甲基-4-氯苯氧乙酸的连续化制备方法及制备系统:(1)将邻甲酚与碱溶液进行成盐反应,得到酚盐溶液;将氯乙酸加入到酚盐溶液中进行缩合反应后,对反应溶液进行蒸发,制得邻甲基苯氧乙酸盐;(2)向所述邻甲基苯氧乙酸盐中加入有机溶剂和酸,进行酸化反应后,对反应后的混合液进行分离出中间体溶液;(3)向中间体溶液中通入氯气,进行氯化反应后,分离得到产品溶液;(4)对产品溶液进行结晶分离、烘干后,制得2-甲基-4-氯苯氧乙酸。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种合成2-甲基-4-氯苯氧乙酸的制备方法,为解决合成过程中使用氯气,产生强烈的刺激味及氯气氯化会产生大量含酚废水的问题。

[0007] 为解决上述问题,本发明采用的技术解决方案为:

[0008] 一种合成2-甲基-4-氯苯氧乙酸的制备方法,包括以下步骤:

[0009] 步骤1.将氯乙酸用水溶解后,冰水浴降温至0℃,与氢氧化钠溶液反应制备氯乙酸钠溶液;将邻甲酚与氢氧化钠溶液进行成盐反应,得到邻甲酚钠溶液,然后将氯乙酸钠溶液加入到邻甲酚钠溶液中进行缩合反应,制得邻甲基苯氧乙酸盐;向上述邻甲基苯氧乙酸盐中加入浓盐酸,进行酸化反应,然后将反应液进行冷却结晶;冷却结晶结束后,将反应液进行抽滤、水洗涤,制得邻甲基苯氧乙酸;

[0010] 步骤2.将邻甲基苯氧乙酸加入水和1,2-二氯乙烷的混合溶液中,然后同时滴加次氯酸钠溶液和浓盐酸;反应结束后,将反应液分层,将下层溶液进行冷却结晶;冷却结晶结束后,将反应液进行抽滤、水洗涤,制得2-甲基-4-氯苯氧乙酸。

[0011] 优选地,步骤1中所述的浓盐酸的质量分数浓度为25%~35%。

[0012] 优选地,步骤1中氢氧化钠溶液的质量分数为20%~30%;浓盐酸与氢氧化钠溶液

的质量比为1:1.37-1.17。

[0013] 优选地,步骤1中缩合时间为2-3h。

[0014] 优选地,步骤1中所述的成盐反应的温度为45~60℃。

[0015] 优选地,步骤1中所述的酸化反应的温度为50~65℃。

[0016] 优选地,步骤2中次氯酸钠与浓盐酸的质量比为1:0.24-0.48。

[0017] 优选地,步骤2中所述的氯化反应的温度为45℃~60℃。

[0018] 优选地,步骤2中所述的氯化反应的时间为3~6h。

[0019] 本发明的有益效果:

[0020] 本发明采用次氯酸钠取代氯气作氯化试剂,避免了在实验过程中实验人员因氯气泄露而中毒等事件的发生;避免了氯乙酸在高温条件下水解,邻甲基苯氧乙酸收率低的问题。

### 具体实施方式

[0021] 实施例1

[0022] 一种合成2-甲基-4-氯苯氧乙酸的制备方法,包括以下步骤:

[0023] 步骤1.称取50g氯乙酸和46g水,加入到100mL四口烧瓶中,搅拌均匀至完全溶解后,冰水浴降温至0℃。向烧瓶中缓慢滴加32%氢氧化钠溶液63g,控制反应温度在5~15℃,制得的氯乙酸钠溶液备用。称取55g邻甲酚和32%氢氧化钠溶液63g加入到500mL四口烧瓶中,快速搅拌,升温至60℃后反应30min进行成盐反应。将氯乙酸钠溶液直接加入到500mL四口烧瓶中,加热至回流温度110℃,回流保温2h。缩合反应结束后,向500mL四口烧瓶中加入166g水,水浴控制温度50℃,边搅拌边缓慢滴加质量分数浓度为25%的浓盐酸40克,进行酸化反应。酸化结束后,将500mL四口烧瓶置于5℃低温水浴中,冷却结晶。冷却结晶结束后,将结晶产物移至漏斗中抽滤、水洗涤,烘干后称重,得到邻甲基苯氧乙酸,收率62.8%,含量98.5%。

[0024] 步骤2.称取5g邻甲基苯氧乙酸加入到250mL三口烧瓶中,称取20g水和20g1,2-二氯乙烷倒入三口烧瓶中,放入磁子和温度计,油浴加热到45℃。称取8.2g次氯酸钠和3g浓盐酸,同时滴加至三口烧瓶中,进行氯化反应,控制滴速,使两者同时滴完,反应3h。反应结束后,将反应液抽滤、水洗涤,烘干后称重,得到2-甲基-4-氯苯氧乙酸,收率54.8%,含量22.3%。

[0025] 实施例2

[0026] 一种合成2-甲基-4-氯苯氧乙酸的制备方法,包括以下步骤:

[0027] 步骤1中将缩合时间改为3h,其他的均与实施例1相同,得到邻甲基苯氧乙酸,收率84.8%,含量96.8%。

[0028] 步骤2中次氯酸钠为12.3克,其他的均与实施例1相同,得到2-甲基-4-氯苯氧乙酸,收率55.6%,含量42.3%。

[0029] 实施例3

[0030] 一种合成2-甲基-4-氯苯氧乙酸的制备方法,包括以下步骤:

[0031] 步骤1.称取25g氯乙酸和23g水,加入到100mL四口烧瓶中,搅拌均匀至完全溶解后,冰水浴降温至0℃。向烧瓶中缓慢滴加32%氢氧化钠溶液31.5g,控制反应温度在5~15

℃,制得的氯乙酸钠溶液备用。称取27.5g邻甲酚和32%氢氧化钠溶液31.5g加入到500mL四口烧瓶中,快速搅拌,升温至60℃后反应30min。将氯乙酸钠溶液直接加入到500mL四口烧瓶中,加热至回流温度110℃,回流保温3h。缩合反应结束后,向500mL四口烧瓶中加入166g水,水浴控制温度50℃,边搅拌边缓慢滴加质量分数浓度为35%的浓盐酸23克。酸化结束后,将500mL四口烧瓶置于5℃低温水浴中,冷却结晶1h。冷却结晶结束后,将结晶产物移至漏斗中抽滤、水洗涤,烘干后称重,得到邻甲基苯氧乙酸,收率84.6%,含量97.2%。

[0032] 步骤2.称取5g邻甲基苯氧乙酸加入到250mL三口烧瓶中,称取20g水和20g1,2-二氯乙烷倒入三口烧瓶中,放入磁子和温度计,油浴加热到45℃。称取12.3g次氯酸钠和6g浓盐酸,同时滴加至三口烧瓶中,控制滴速,使两者同时滴完,反应3h。反应结束后,将反应液抽滤、水洗涤,烘干后称重,得到2-甲基-4-氯苯氧乙酸,收率28.8%,含量46.2%。

[0033] 实施例4

[0034] 步骤1中称取25g氯乙酸和97g水,加入到100mL四口烧瓶中,搅拌均匀至完全溶解后,冰水浴降温至0℃。向烧瓶中缓慢滴加32%氢氧化钠溶液31.5g,控制反应温度在5~15℃,制得的氯乙酸钠溶液备用。称取27.5g邻甲酚和32%氢氧化钠溶液31.5g加入到500mL四口烧瓶中,快速搅拌,升温至60℃后反应30min。将氯乙酸钠溶液直接加入到500mL四口烧瓶中,加热至回流温度110℃,回流保温3h。缩合反应结束后,向500mL四口烧瓶中加入166g水,水浴控制温度50℃,边搅拌边缓慢滴加质量分数浓度为35%的浓盐酸23克。酸化结束后,将500mL四口烧瓶置于5℃低温水浴中,冷却结晶1h。冷却结晶结束后,将结晶产物移至漏斗中抽滤、水洗涤,烘干后称重,得到邻甲基苯氧乙酸,收率83.2%,含量98.1%。

[0035] 步骤2中次氯酸钠为16.4g,其他的均与实施例3步骤2相同,得到2-甲基-4-氯苯氧乙酸,收率75.4%,含量46.5%。

[0036] 实施例5

[0037] 步骤1与实施例4步骤1相同,步骤2中氯化时间为6h,其他均与实施例4的步骤2相同,得到2-甲基-4-氯苯氧乙酸,收率57.6%,含量62.5%。

[0038] 实施例6

[0039] 步骤1中成盐温度为45℃,酸化温度为60℃,其他均与实施例5的步骤1相同,得到邻甲基苯氧乙酸,收率60%,含量65%。

[0040] 步骤2中浓盐酸为9g,次氯酸钠为24.6g,其他的均与实施例5的步骤2相同,得到2-甲基-4-氯苯氧乙酸,收率61.5%,含量56.7%。

[0041] 当然,上述说明并非是对本发明的限制,本发明也并不仅限于上述举例,本技术领域的技术人员在本发明的实质范围内所做出的变化、改型、添加或替换,也应属于本发明的保护范围。