



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107043336 B

(45)授权公告日 2019.03.19

(21)申请号 201710177386.7

C07C 253/14(2006.01)

(22)申请日 2017.03.22

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

WO 2013144924 A1,2013.10.03,全文.

申请公布号 CN 107043336 A

CN 105884651 A,2016.08.24,全文.

(43)申请公布日 2017.08.15

冯旭.以亚铁氰化钾作为环境友好氰化试剂所进行的氰化反应的研究.《中国优秀硕士学位论文工程科技I辑》.2010,(第06期),第22-27页.

(73)专利权人 京博农化科技股份有限公司

地址 256500 山东省滨州市博兴县经济开发区

刘卫东等.苯氧菌酯的合成研究.《精细化工中间体》.2003,第33卷(第4期),10-11页.

(72)发明人 刘庆莲 戴荣华 韦能春 王建刚
于连友

审查员 耿梅

(74)专利代理机构 济南舜源专利事务所有限公
司 37205

代理人 赵斌 苗峻

(51)Int.Cl.

C07C 255/40(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氰的
制备方法

(57)摘要

本发明涉及化学合成领域,具体公开了一种2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氰的制备方法,该方法以亚铁氰化钾作为氰化剂,与2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氯制备即可获得目标产品2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氰;与现有技术相比,本发明所采用的亚铁氰化钾做为氰化剂,价格低廉、无毒无害的,且最终反应收率达到90%以上,反应更为安全,且原料成本低,工艺简单,操作方便,为工业化生产提供良好条件。

1. 一种2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氰的制备方法,其特征在于:采用亚铁氰化钾为氰化剂,2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氯与亚铁氰化钾的摩尔比为1.0:0.17-1.0:0.19;其具体步骤如下:

首先将亚铁氰化钾加水溶解,溶解后亚铁氰化钾质量分数为20-22%,加入定量溶剂,溶剂与亚铁氰化钾质量比为5-5.5:1,之后向上述体系中加入相转移催化剂,然后滴加2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氯,滴加完毕后缓慢升温至35-38℃,保温反应1-2h;

所述的溶剂为苯或甲苯或二甲苯;

所述的相转移催化剂为四丁基溴化铵。

一种2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氰的制备方法

技术领域

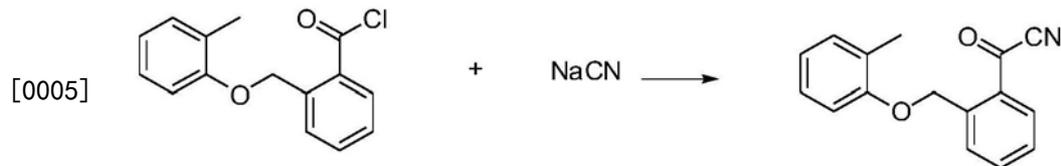
[0001] 本发明属于有机合成领域,特别涉及一种2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氰的制备方法。

背景技术

[0002] 醚菌酯是一种高效、广谱、新型甲氧丙烯酸酯类杀菌剂,其作用机理为作用于细胞色素复合物上,阻断病菌线粒体呼吸链的电子传递过程,从而抑制病菌细胞能量供应,使病菌细胞缺乏能量而死亡。针对白粉病、炭疽病、梨黑星病等病害具有良好的防效;同时兼具有良好的保护和治疗作用,与其它常用的杀菌剂无交互抗性,且比常规杀菌剂持效期长;具有高度的选择性,对作物、人畜及有益生物安全,对环境基本无污染。

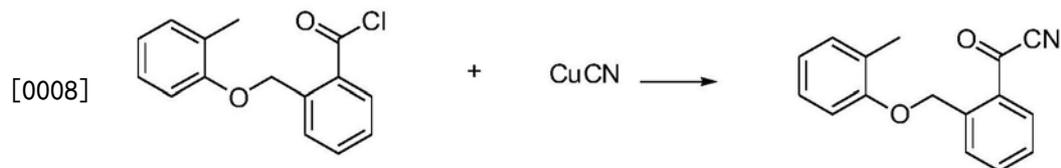
[0003] 2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氰是生产醚菌酯必不可少的中间产物,目前合成2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氰的方法主要有以下两种:

[0004] 一是由2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氯与氰化钠反应合成2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氰。其反应方程式为:



[0006] 该方法采用氰化钠作为氰化剂,反应条件温和,收率较高,但氰化钠剧毒,反应不安全,原料成本较高。

[0007] 二是由2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氯与氰化亚铜反应合成2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氰。其反应方程式为:



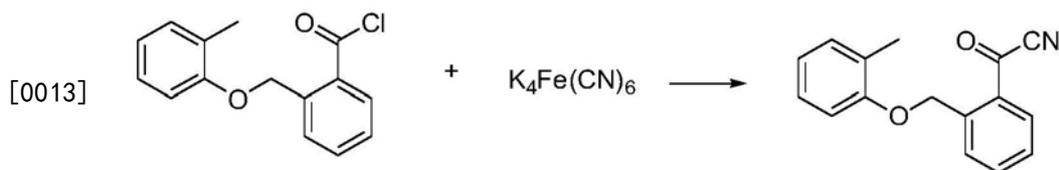
[0009] 该方法采用氰化亚铜作为氰化剂,反应温度高,反应时间长,收率偏低。

[0010] 因此如何提供一种较高收率且更加安全的2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氰的合成方法成为亟待解决的问题。

发明内容

[0011] 本发明的目的在于提供一种2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氰的制备方法,该方法以亚铁氰化钾作为氰化剂,与2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氯制备即可获得目标产品2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氰;与现有技术相比,本发明所采用的亚铁氰化钾做为氰化剂,价格低廉、无毒无害的,且最终反应收率达到90%以上,反应更为安全,且原料成本低,工艺简单,操作方便,为工业化生产提供良好条件。

[0012] 本发明的具体技术方案如下:反应方程式:



[0014] 其具体步骤如下:

[0015] 采用亚铁氰化钾为氰化剂,2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氯与亚铁氰化钾的摩尔比为1.0:0.17-1.0:0.19;其具体步骤如下:

[0016] 首先将亚铁氰化钾加水溶解,溶解后亚铁氰化钾质量分数为20-22%,加入定量溶剂,溶剂与亚铁氰化钾质量比为5-5.5:1,之后向上述体系中加入相转移催化剂,然后滴加2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氯,滴加完毕后缓慢升温至35-38℃,保温反应1-2h。

[0017] 亚铁氰化钾在现有技术一般是作为芳酰氯取代反应氰化剂使用,与现有技术相比,本发明第一次采用亚铁氰化钾为氰化剂制备2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氰,较之先前使用的其他氰化剂,本发明所采用的氰化剂反应更为安全,收率明显提高,收率较之现有技术提高7-8%,大大提高了反应的效率降低了生产成本。

[0018] 上述的反应溶剂为苯或甲苯或二甲苯;所述的相转移催化剂为四丁基溴化铵;选用上述物质可以与本发明的其他物料起到最佳的适配作用。

[0019] 更进一步的,发明人进一步限定2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氯与亚铁氰化钾的摩尔比为1.0:0.17-1.0:0.19,在上述比值范围内可以取得最佳的效果。

[0020] 更进一步的,上述过程中溶解后亚铁氰化钾质量分数优选为20%,加入定量溶剂时溶剂与亚铁氰化钾质量比为5.2:1;

[0021] 与现有技术相比本发明的技术方案具有以下优势:

[0022] (1) 本发明采用价廉易得、无毒无害的亚铁氰化钾为氰化剂,反应更为安全,避免了传统方法引起的安全压力。

[0023] (2) 本发明以亚铁氰化钾为氰化剂,亚铁氰化钾结构中的6个CN都可参加反应,氰基的原子利用率高,原料用量降低,减轻环境压力,符合国家环保政策。

[0024] (3) 本发明合成方法简单,操作简便,成本低廉,有利于工业化生产。

[0025] 综上所述,本发明采用的亚铁氰化钾做为氰化剂,价格低廉、无毒无害的,且最终反应收率达到90%以上,反应更为安全,且原料成本低,工艺简单,操作方便,为工业化生产提供良好条件。

具体实施方式

[0026] 下面结合实施例对发明涉及的技术方案进行进一步说明,以便有助于本发明的理解,但不作为对技术方案的限制,除特别提及的以外,组分比例均为重量百分比。

[0027] 实施例1

[0028] 称取21.5g (0.051mol) 亚铁氰化钾,加入86g水,111.8g甲苯,0.69g四丁基溴化铵,在20-25℃滴加2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氯(78.2g,0.3mol),滴加完成后缓慢升温至35-38℃搅拌反应1-2h,得到产物2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氰69.9g,含量97.8%,收率90.8%。

[0029] 实施例2

[0030] 称取26.6g (0.063mol) 亚铁氰化钾,加入103.7g水,131.6g甲苯,0.78g四丁基溴化铵,在20-25℃滴加2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氯(88.6g,0.34mol),滴加完成后于35-38℃搅拌反应1-2h,得到产物2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氰78.7g,含量98%,收率90.3%。

[0031] 实施例3

[0032] 称取30.2g (0.071mol) 亚铁氰化钾,加入114.4g水,160.1g甲苯,0.92g四丁基溴化铵,在20-25℃滴加2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氯(104.2g,0.4mol),滴加完成后于35-38℃搅拌反应1-2h,得到产物2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氰92.7g,含量98.2%,收率90.6%。

[0033] 实施例4

[0034] 称取22.9g (0.054mol) 亚铁氰化钾,加入83.2g水,123.7g甲苯,0.64g四丁基溴化铵,在20-25℃滴加2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氯(72.9g,0.28mol),滴加完成后于35-38℃搅拌反应1-2h,得到产物2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氰64.7g,含量98%,收率90.2%。

[0035] 实施例5

[0036] 称取31.2g (0.074mol) 亚铁氰化钾,加入119.3g水,165.4g甲苯,0.98g四丁基溴化铵,在20-25℃滴加2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氯(112g,0.43mol),滴加完成后于35-38℃搅拌反应1-2h,得到产物2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氰99.6g,含量97.9%,收率90.3%。

[0037] 比较例

[0038] 称取28.6g (0.58mol) 氰化钠,加入88.4g水,103.7g二氯甲烷,0.69g四丁基氯化铵,在20-25℃滴加2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氯(78.2g,0.3mol),滴加完成后于35-38℃搅拌反应1-2h,得到产物2-(2-甲基苯氧基)-亚甲基苯甲酰氰68.3g,含量91.3%,收率82.8%。

[0039] 可见采用氰化钠作为氰化剂的收率和含量均远低于本发明的技术方案,另外,氰化钠属于剧毒品,作为氰化剂操作及反应均不安全,而本发明做采用的亚铁氰化钾则无毒无害,且亚铁氰化钾价格低廉、原料易得,作为氰化剂更为合适,且与本发明专门选择的溶剂和相转移催化剂配合使用,效果更好。