

中间体

5,5,5-三氯-2-甲基-2-戊烯的制备*

张今令,王 华,刘中民

(中国科学院大连化学物理研究所 天然气化工与应用催化研究室,辽宁 大连 116023)

摘要:在耐高温强酸性阳离子交换树脂催化剂作用下,由5,5,5-三氯-2-甲基-2-戊醇(TCPOL)脱水生成5,5,5-三氯-2-甲基-2-戊烯(TCPE-2),同时伴有异构体5,5,5-三氯-2-甲基-1-戊烯(TCPE-1)的生成。当 $v(\text{催化剂})/v(\text{TCPOL})/v(\text{溶剂}) = 12/10$,反应温度 100°C ,反应时间6 h时,TCPOL转化率为100%, $n(\text{TCPE-2})/n(\text{TCPE-1}) = 9/19$ 。脱水后的物料在强酸性阳离子交换树脂催化剂作用下进行异构化反应,反应温度从 100°C 到 0°C 不断降低,可使TCPE-1不断向TCPE-2转化,在 $v(\text{催化剂})/v(\text{物料})/v(\text{溶剂}) = 1/15$,经60 h左右, $n(\text{TCPE-2})/n(\text{TCPE-1}) = 9/73$ 。

关键词:5,5,5-三氯-2-甲基-2-戊烯;脱水;5,5,5-三氯-2-甲基-2-戊醇;阳离子交换树脂

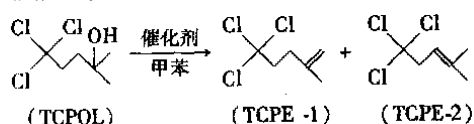
中图分类号:TQ457 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-5214(2002)10-0590-03

5,5,5-三氯-2-甲基-2-戊烯(TCPE-2)是合成拟除虫菊酯杀虫剂的重要中间体——二氯菊酸的前体化合物^[1]。由5,5,5-三氯-2-甲基-2-戊醇^[2](TCPOL)在酸催化剂作用下脱水制备TCPE-2是较成熟的方法,此方法在生成TCPE-2的同时,总伴有其异构体5,5,5-三氯-2-甲基-1-戊烯(TCPE-1)的生成,由于两者沸点相近,性质相似,较难分离。传统的TCPOL脱水反应催化剂为对甲基苯磺酸^[3-5],此工艺不仅存在腐蚀设备、污染环境、催化剂与反应物料分离困难等问题,而且反应选择性较差, $[n(\text{TCPE-2})/n(\text{TCPE-1}) = 6/73]$ 。

作者使用DNW-I耐高温强酸性树脂为脱水反应催化剂,在一定反应条件下,可使TCPOL的转化率达100%, $n(\text{TCPE-2})/n(\text{TCPE-1}) = 9/19$;脱水产物再经强酸性阳离子交换树脂在不断降低反应温度的情况下进行异构化催化,最终可使 $n(\text{TCPE-2})/n(\text{TCPE-1}) = 9/73$ ^[6]。此过程不仅避免了传统方法中液体酸的使用带来的一系列问题,是环境友好过程,而且作为副产物, $x(\text{TCPE-1}) = 3\%$,具有较高的经济性。

1 实验

1.1 反应式



1.2 催化剂制备

DNW-I耐高温树脂(丹东化工三厂)和苯乙烯

系强酸性阳离子交换树脂(丹东化工三厂)各100 mL,分别经300 mL丙酮室温浸泡过夜,然后用 $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$ 溶液于室温下交换4次,再水洗4次,晾干后用300 mL乙醇浸泡1 h,倒掉乙醇溶液,于 60°C 真空烘箱中放置8 h,制得催化剂。耐高温型和普通型编号分别为C301、C302。

1.3 TCPOL脱水反应

在装有回流冷凝管的三口烧瓶内加入一定量的TCPOL和催化剂C301,甲苯做溶剂,搅拌,在一定温度下进行脱水反应。

1.4 烯烃异构反应

在装有回流冷凝管三口烧瓶内加入一定量的TCPOL脱水产物(经无水硫酸镁干燥)和催化剂C302,甲苯做溶剂,充分搅拌,在一定温度下进行烯烃异构反应。

1.5 分析方法

采用气相色谱对产物进行定量分析,2 m SE-30填充柱,柱温 110°C ,FID检测器。用色-质谱对产物进行定性分析,并用标样标定。

2 结果与讨论

2.1 温度对TCPOL脱水反应的影响

考察不同温度下TCPOL脱水反应,结果见表1。

* 收稿日期:2002-04-26

表 1 不同温度对脱水反应的影响

	t/				
	60	90	100	120	150
TCPOL 转化率/ %	60	80	100	100	100
$n(\text{TCPE}2)$ $n(\text{TCPE}1)$	6535	7723	919	919	919
备注	脱 HCl 脱 HCl				

反应条件: $V(\text{C}301) V(\text{TCPOL}) V(\text{溶剂}) = 1210$, 反应时间 6 h, 溶剂为甲苯。反应在高压釜中进行。反应溶液用 pH 试纸检测酸性, 并用色-质谱对产物组成进行分析。

从表 1 看出, 在脱水反应温度较低时, TCPOL 转化率较低, 反应选择性也较差; 随着反应温度升高, TCPOL 转化率提高, 在 100 时 TCPOL 转化率达 100%, 而且 $n(\text{TCPE}2) n(\text{TCPE}1) = 919$ 。反应温度高于 100 时, TCPOL 转化率及脱水反应选择性均不发生变化, 但反应液呈酸性, 经色-质谱分析, 证明有脱 HCl 产物(1,1-二氯-4-甲基-1,3-戊二烯和 1,1-二氯-4-甲基-1,4-戊二烯)生成。

2.2 催化剂及溶剂用量对 TCPOL 脱水反应的影响

考察不同催化剂及溶剂用量对 TCPOL 脱水反应的影响, 结果见表 2。

表 2 催化剂及溶剂用量对 TCPOL 脱水反应的影响

	$V(\text{C}301) V(\text{TCPOL}) V(\text{溶剂})$				
	III	125	1210	1310	1315
TCPOL 转化率/ %	100	100	100	95	92
$n(\text{TCPE}2) n(\text{TCPE}1)$	919	919	919	919	919
备注	脱 HCl	脱 HCl			

注: 反应温度为 100, 反应时间为 6 h, 溶剂为甲苯。

从表 2 数据可以看出, 在相同的反应温度下, 溶剂用量较少时, 虽然 TCPOL 转化率及反应选择性都较高, 但有脱 HCl 的副反应发生。固定催化剂和反应原料用量, 增加溶剂用量(表 2 中最后两组实验数据), TCPOL 转化率下降趋势较明显, 而反应选择性没有变化。在 $V(\text{C}301) V(\text{TCPOL}) V(\text{溶剂}) = 1210$ 时, 脱水反应转化率及选择性达到最佳。

2.3 温度对烯烃异构反应的影响

酸性催化剂可以催化烯烃异构反应, 在 TCPOL 脱水反应中实际上是脱水反应与烯烃异构反应同时进行, 但因催化剂 C301 酸性较弱, TCPOL 脱水反应产物中 $n(\text{TCPE}2) n(\text{TCPE}1)$ 最高为 919。为提高 TCPE-2 选择性, 采用酸性较强的催化剂 C302 进行烯烃异构化反应。由初步的实验可知, 低温有利于 TCPE-1 向 TCPE-2 转化, 但反应速度较慢。因此采用不断降低反应温度的方法, 以便在较短的时间内, 使 TCPE-1 尽可能地向 TCPE-2 转化, 用色谱监测反应进程, 直到两烯烃异构体达到平衡, 再降低

反应温度, 使 TCPE-2 与 TCPE-1 不断达到新的平衡。结果见表 3。

表 3 温度对异构反应的影响

	t/				
	100	60	25	0	-20
反应前 $n(\text{TCPE}2) n(\text{TCPE}1)$	919	928	937	955	973
t/ h	3	16	16	24	32
反应后 $n(\text{TCPE}2) n(\text{TCPE}1)$	928	937	955	973	973

注: 反应条件: $V(\text{C}302) V(\text{脱水产物}) V(\text{溶剂}) = 115$, 溶剂为甲苯。

由表 3 可以看出, 随着异构化温度的不断降低, $n(\text{TCPE}2) n(\text{TCPE}1)$ 不断达到新的平衡, 在 0 时达到 973, 异构温度降至 -20 时, 虽然反应时间长达 32 h, 但由于反应温度低, 反应速度太慢, 两种烯烃的比例没有出现较明显的改变。由此, 可以证实, 降低温度确实有利于 TCPE-1 向 TCPE-2 的异构, 但反应温度太低时, 分子运动速度太慢, 达到平衡所需时间太长, 可采用不断降低异构化温度的方法使两异构体不断形成新的平衡。

2.4 催化剂 C302 的重复使用性能

对催化剂 C302 的重复使用性能进行考察, 实验条件为 $V(\text{C}302) V(\text{原料}) = 15$, 其中原料为脱水产物 [$n(\text{TCPE}2) n(\text{TCPE}1) = 919$], 先在 60 下反应 16 h, 然后降至 25, 再反应 16 h, 固液分离后, 进行第二次实验, 依此类推, 具体结果见表 4。

表 4 催化剂 C302 重复使用性能实验结果

	使用次数					
	1	2	3	4	5	6
60 时 $n(\text{TCPE}2) n(\text{TCPE}1)$	946	937	937	937	937	937
25 时 $n(\text{TCPE}2) n(\text{TCPE}1)$	946	955	955	955	964	955

从表 4 可以看出, 随着反应次数的增加, 该树脂依然具有很高的反应活性。将催化剂 C302 放置在甲苯中, 于室温下浸泡 1 个月, 没有出现明显溶胀现象。由此可见, 强酸性阳离子交换树脂在异构反应过程中可多次重复使用。

3 结论

TCPOL 在甲苯溶剂中于 100 下进行脱水反应, 以耐高温强酸性树脂 C301 为催化剂, 在 $V(\text{C}301) V(\text{TCPOL}) V(\text{溶剂}) = 1210$, 反应 6 h 的条件下, 可使 TCPOL 转化率达 100%, $n(\text{TCPE}2) n(\text{TCPE}1) = 919$ 。以强酸性阳离子交换树脂 C302 为烯烃异构化催化剂, 在 $V(\text{C}302) V(\text{脱水产物}) V$

(溶剂) = 115, 反应温度从 100 到 0 不断降低的条件下, 经过 60 h 左右, 可使 $n(\text{TCPE-2})/n(\text{TCPE-1}) = 973$ 。并且 C302 催化剂重复使用性能较好。

参考文献:

- [1] 陈万义, 薛振祥, 王能武. 新农药研究与开发[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996. 178 - 199.
 [2] 郑卓, 刘国生, 仇敏, 等. 一种 5,5,5-三氯-2-甲基-2-戊醇的合成方法[P]. CN:99 112 924, 2000 - 11 - 22.
 [3] Kurara Co. Ltd. 1,1,1-Trichloro-4-methylpentenes [P]. JP: 58

038 222, 1983 - 05 - 25.

- [4] Fujita Yoshiji, Omura Yoshiaki, Mori Fumioi, *et al.* 1,1,1-Trichloro-4-methyl-3 (and 4)-Pentenes [P]. JP: 52 087 107, 1977 - 06 - 20.
 [5] Fujita Yoshiji, Omura Yoshiaki, Mori Fumio, *et al.* 1,1,1-Trichloro-4-methylpentenes [P]. Ger Offen: 2 616 528, 1976 - 10 - 28.
 [6] 张今令, 王华, 孙承林, 等. 一种制备 5,5,5-三氯-2-甲基-2-戊烯的方法[P]. CN: 99 126 064, 2001 - 07 - 18.

作者简介: 张今令 (1974 -), 女, 助理研究员, 主要从事工业催化方面的研究。

Preparation of 5,5,5-Trichloro-2-methyl-2-pentene

ZHANG Jin-ling, WANG Hua, LIU Zhong-min

(Laboratory of Natural Gas Chemical Industry and Applied Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: 5,5,5-Trichloro-2-methyl-2-pentene (TCPE-2), the main intermediate for synthesis of permethrinic acid, was prepared by the dehydration reaction of 5,5,5-trichloro-2-methyl-2-pentanol (TCPOL) in the presence of DNW - I high temperature resin catalyst. TCPOL conversion of up to 100 % and TCPE-2 selectivity of 91 % were obtained under the conditions of $V(\text{catalyst})/V(\text{TCPOL})/V(\text{solvent}) = 1210$, reaction temperature 100 and reaction time 6 h. The dehydrating product was treated with strongly acidic cation-exchange resin catalyst under the conditions of $V(\text{catalyst})/V(\text{TCPE})/V(\text{solvent}) = 115$ and the reaction temperature continually reduced from 100 to 0. 5,5,5-Trichloro-2-methyl-1-pentene (TCPE-1), the isomer of TCPE-2, was converted to the desired product, and the mol ratio of TCPE-2 to TCPE-1 was 973 after reacting for 60 h.

Key words: 5,5,5-trichloro-2-methyl-2-pentene; dehydration; 5,5,5-trichloro-2-methyl-2-pentanol; cation-exchange resin

(上接第 586 页)

- [12] 何培新, 肖卫东, 黄鹤, 等. 高吸水性三元共聚树脂的合成及性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, (6): 65 - 68.
 [13] 崔英德, 郭建维, 廖列文, 等. 二元共聚高吸水性树脂的合成与溶胀性能[J]. 化工学报, 2001, (7): 601 - 605.

作者简介: 刘洋 (1978 -), 男, 湖南衡阳人, 湘潭大学高分子化学与物理系硕士研究生, 现主要从事高吸水性树脂的合成及性能研究。

Synthesis and Absorbency of the Copolymer of Acrylamide and 2-Acrylamido-2-methylpropanesulfonic Acid

LIU Yang, XIE Jiam-jun, KANG Hong-mei, WANG Xing-zhu, ZHANG Xir-ying
 (College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: Some superabsorbents were prepared in water solution using acrylamide (AM) and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) as monomers, potassium persulfate (KPS) as initiator, and *N,N*-methylenebisacrylamide (MBA) as crosslinker. By orthogonal test and single factor test, the optimum reaction conditions were determined, i. e., $w(\text{MBA}) = 0.02\%$, $w(\text{KPS}) = 0.02\%$, $w(\text{AM} + \text{AMPS}) = 20\%$, $n(\text{AM})/n(\text{AMPS}) = 11$, neutralization degree 65 %, reaction temperature 50 - 80 and reaction time 7 h. Under these conditions the resin obtained can absorb 2215 g distilled water and 119 g NaCl solution [$w(\text{NaCl}) = 0.9\%$] per gram.

Key words: superabsorbent; acrylamide; 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid; solution polymerization

Foundation items: Supported by natural science foundation of Hunnan Province (NO: 01JJ Y2045) and foundation of the Education Committee of Hunnan Province (NO: 01C068).