

# 苯醌酮中间体二氯二苯醚的制备工艺研究

## Study on the preparation

## technology to dichlorodiphenyl ether

王海陶 (南通天泽化工有限公司, 江苏 南通 226000)

Wang Haitao (Nantong Tiandenci Chemical Co., Ltd., Jiangsu Nantong 226000)

**摘要:** 以碳酸钾为缚酸剂, 以对氯苯酚和间二氯苯为原料经缩合制备苯醌酮中间体二氯二苯醚, 考察了反应时间、原料配比、碳酸钾用量、助溶剂使用量等因素对二氯二苯醚缩合反应的影响。最优工艺条件为: 对氯苯酚与间二氯苯的摩尔配比为 1:6, 反应时间为 8 h, 碳酸钾浓度 15%wt, 助溶剂使用量为 8%wt, 二氯二苯醚的转化率达到 99.32%。中间体二氯二苯醚可进一步通过傅克酰基化反应制备苯醌酮。

**关键词:** 对氯苯酚; 间二氯苯; 助溶剂; 二氯二苯醚

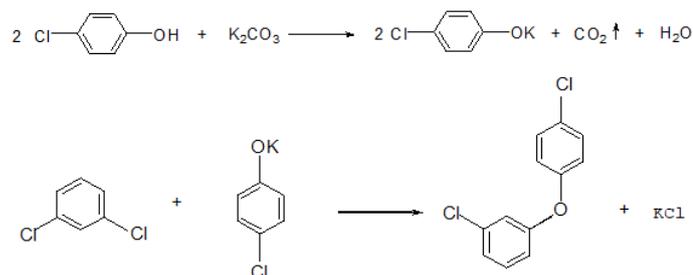
**Abstract:** Dichlorodiphenyl ether, an intermediate of phenyl ether ketone, was prepared by condensation with potassium carbonate as acid binding agent and p-chlorophenol and m-dichlorobenzene as raw materials. The effects of reaction time, raw material ratio, amount of potassium carbonate and amount of cosolvent on the condensation reaction of dichlorodiphenyl ether were investigated. The optimum process conditions were as follows: the molar ratio of p-chlorophenol to m-dichlorobenzene was 1:6, the reaction time was 8 h, the concentration of potassium carbonate was 15% wt, the amount of cosolvent was 8% wt, and the conversion of dichlorodiphenyl ether reached 99.32%. The intermediate dichlorodiphenyl ether can be further prepared by Friedel crafts acylation..

**Key words:** p-chlorophenol; m-dichlorobenzene; cosolvent; dichlorodiphenyl ether

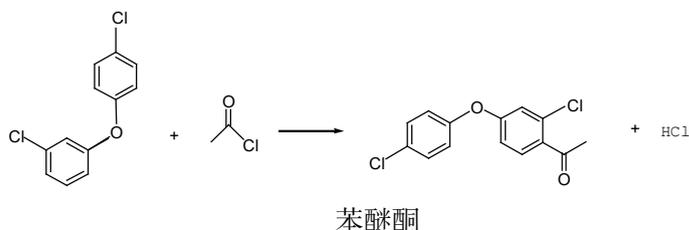
苯醌酮全名为 2-氯-4-(4-氯苯氧基)苯乙酮【2-chloro-4-(4-chlorophenoxy)acetophenone】, 主要用于合成新型低毒杀菌剂农药苯醚甲环唑, 也用于香料配制、医药中间体和有机合成等。而二氯二苯醚是合成苯醌酮的关键中间体, 同时也是一种重要的有机合成原料和医药中间体, 具有广泛的应用, 可以用于香料特别是皂用香料和玫瑰型混合香料的配制, 也可用于合成树脂, 有机合成原料, 有机高温热载体。由于二氯二苯醚应用的广泛性和重要性, 因此其合成工艺的研究日益受到人们的重视。

苯醌酮的合成, 以对氯苯酚、间二氯苯和乙酰氯为起始原料, 经成盐-Ullmann 缩合反应生成二氯二苯醚, 再经傅克酰基化反应制得产品苯醌酮。

成盐-Ullmann 缩合:



傅克酰基化:



本文主要研究了第一步反应, 重点考察了反应时间、原料配比、碳酸钾用量、助溶剂使用量等因素对二氯二苯醚缩合反应的影响。

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂及仪器

试剂: 对氯苯酚, 间二氯苯为工业品 (含量  $\geq 99.0\%$ ); 碳酸钾, 工业品 (含量  $\geq 99.0\%$ ); N,N-二甲基乙酰胺 DMAC, 工业品 (含量  $\geq 99.0\%$ ); 仪器: 日本岛津 GC-2014 气相色谱仪。

#### 1.2 实验过程

在装有搅拌器、温度计及分水装置的四口烧瓶中, 于氮气保护下依次加入间二氯苯、氯苯酚、助溶剂 DMAC、碳酸钾, 升温回流分出反应生成的水, 至原料对氯苯酚  $\leq 1\%$ 。冷却降温至  $40^\circ\text{C}$ , 抽滤, 滤渣用间二氯苯洗涤, 合并滤液去减压蒸馏得产品。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应时间对缩合反应的影响

控制对氯苯酚与间二氯苯的摩尔配比 1:8, 碳酸钾浓度 15%wt, 助溶剂使用量为 8%wt, 考察不同反应时间对缩合反应的影响, 结果见表 1。

表 1 反应时间对缩合反应的影响

Tab.1 Effect of reaction time on condensation reaction

序号	反应时间 /h	对氯苯酚转化率 /%
1	5	91.23
2	6	96.41
3	7	97.76
4	8	99.12
5	9	98.85

由表 1 可见, 对氯苯酚的转化率随着反应时间的延长而增加, 当延长反应时间至 8h 以后, 转化率最高。因此, 优选反应时间为 8h。

### 2.2 对氯苯酚与间二氯苯的比对缩合反应的影响

控制碳酸钾浓度 15%wt, 助溶剂使用量为 8%wt, 反应时间为 8h, 考察对氯苯酚与间二氯苯的投料比对缩合反应的影响, 结果见表 2。

表 2 原料比对缩合反应的影响

Tab.2 Effect of ratio of raw materials on condensation reaction

序号	对氯苯酚: 间二氯苯摩尔比	对氯苯酚转化率 /%
1	1:2	95.48
2	1:4	99.08
3	1:6	99.36
4	1:8	99.36
5	1:10	99.32

由表 2 可见, 随着间二氯苯用量的提高, 对氯苯酚的转化率明显提高, 当对氯苯酚与间二氯苯的投料摩尔比从 1:1 提高到 1:6 时, 转化率达到最高 99.36%, 继续提高投料比时, 转化率基本不变。因此, 对氯苯酚与间二氯苯的优选摩尔配比为 1:6。

### 2.3 碳酸钾用量对缩合反应的影响

表 3 碳酸钾用量对缩合反应的影响

Tab.3 Effect of sodium hydroxide dosage on condensation reaction

序号	碳酸钾浓度 /%wt	对氯苯酚转化率 /%
1	10	98.12
2	15	99.01
3	20	99.06
4	23	97.52
5	25	95.48

碳酸钾在该反应中主要用于缚酸剂, 控制反应时间为 8 h, 对氯苯酚与间二氯苯的摩尔配比 1:6, 助溶剂使

用量为 8%wt, 考察不同碳酸钾用量对缩合反应的影响, 结果见表 3。

由表 3 可见, 提高碳酸钾浓度至 20%wt 时, 对氯苯酚转化率达到最高, 继续提高碳酸钾浓度时, 转化率反而下降。因此, 优选碳酸钾用量为 20%wt。

### 2.4 助溶剂用量对缩合反应的影响

该反应体系中, 间二氯苯既是反应原料, 也是反应过程的溶剂。控制反应时间为 8 h, 对氯苯酚与间二氯苯的摩尔配比 1:6, 碳酸钾浓度 15%wt, 对比是否添加助溶剂的反应效果, 并考察不同助溶剂用量对缩合反应的影响, 结果见表 4。

表 4 助溶剂用量对缩合反应的影响

Tab.4 Effect of sodium hydroxide dosage on condensation reaction

序号	助溶剂用量 /%wt	对氯苯酚转化率 /%
1	0	94.86
2	5	97.20
3	8	99.15
4	10	99.18
5	15	99.16

由表 4 可见, 未添加助溶剂时, 反应速率最慢, 且反应转化率最低, 添加助溶剂后, 反应转化率明显提高。当提高助溶剂的用量至 10%wt、15%wt 时, 反应转化率没有太大的变化, 可见继续提高助溶剂用量对反应转化率没有太大的影响。因此, 优选助溶剂用量为 8%wt。

## 3 结论

本文对缩合反应制备二氯二苯醚的工艺参数进行了试验研究和讨论, 得到较优的反应条件为: 对氯苯酚与间二氯苯的摩尔配比为 1:6, 反应时间为 8h, 碳酸钾浓度 15%wt, 助溶剂使用量为 8%wt, 二氯二苯醚的转化率达到 99.32%。

### 参考文献:

- [1] 李宗英, 丁秀丽, 徐泽刚. 新型杀菌剂苯醚甲环唑合成研究 [J]. 应用化工, 2009, 38(3): 463-464.
- [2] 翟智卫. 2-氯-4-(4-氯苯氧基)-苯乙酮合成方法的研究 [J]. 化工时刊, 2010, 34(8): 63-65.
- [3] 刘宏宇, 蒋玉仁. 一锅法合成 2-氯-4-(4-氯苯氧基)-苯乙酮 [J]. 化工技术与开发, 2008, 37(2): 9-11.
- [4] 王良清, 孙克, 刘长令等. 一种制备 2-氯-4-(4-氯苯氧基)-苯乙酮的方法: 中国, CN, 200710177383[P]. 2009.
- [5] 孙亮, 郑卓, 徐雪峰等. 一种连续化制备 3,4'-二氯二苯醚的方法: 中国, CN, 108069834[P]. 2020.
- [6] 高桂祥, 徐志远, 王志军. 2-氯-4-(4-氯苯氧基)-苯乙酮的制备 [J]. 精细化工中间体, 2006, 36(1): 43-44.

### 作者简介:

王海陶 (1985-), 男, 民族: 汉族, 籍贯: 江苏铜山人, 学历: 本科, 现有职称: 高级工程师, 研究方向: 主要从事新产品中试开发及产业化设计等工作。