



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112321421 A

(43) 申请公布日 2021.02.05

(21) 申请号 202011052333.0

(22) 申请日 2020.09.29

(71) 申请人 宿迁科思化学有限公司

地址 223800 江苏省宿迁市生态化工科技  
产业园扬子路22号

(72) 发明人 陈凯 陆笑迎 刘建生 杨茂霞

(74) 专利代理机构 北京康思博达知识产权代理  
事务所(普通合伙) 11426

代理人 刘冬梅 范国锋

(51) Int. Cl.

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 69/63 (2006.01)

C07C 29/66 (2006.01)

C07C 33/42 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

一种1-乙酰氧基-4-氯-3-甲基-2-丁烯的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种1-乙酰氧基-4-氯-3-甲基-2-丁烯的制备方法,包括以下步骤:将异戊二烯和含氯化合物进行氯醇化反应,将反应后的产物与乙酸酐进行酯化反应,最后经后处理制得1-乙酰氧基-4-氯-3-甲基-2-丁烯。本发明所述的制备方法反应条件温和,安全性更高,制备过程中产生的副反应较少,由于采用强酸负载树脂作为本发明的催化剂,提高了整体反应速率,有效提高了产物的纯度和收率,且本发明所述制备方法中的含氯化合物和催化剂回收套用方便,不但降低了制备成本,工业放大可行性高,还符合绿色化工的生产理念。

1. 一种1-乙酰氧基-4-氯-3-甲基-2-丁烯的制备方法,其特征在于,所述制备方法以异戊二烯、含氯化合物和乙酸酐为原料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,该制备方法包括以下步骤:

步骤1、异戊二烯和含氯化合物进行氯醇化反应;

步骤2、将步骤1制得的产物和乙酸酐进行酯化反应;

步骤3、经后处理,制得最终产物。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤1中,

所述含氯化合物选自能反应产生次氯酸的含氯化合物;

所述含氯化合物与异戊二烯的摩尔比为(1~3):1。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤1中,所述含氯化合物优选为加入异戊二烯、水和阻聚剂混匀后再添加;

所述含氯化合物与水的摩尔比为1:(1~50)。

5. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤1中,

所述氯醇化反应温度为-5~25℃,氯醇化反应时间为0.5~5h。

6. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤2中,所述步骤1制得的产物与乙酸酐的摩尔比为1:(1~3);

所述酯化反应在有催化剂条件下进行,催化剂优选在步骤1制得产物和乙酸酐混合后加入。

7. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤2中,催化剂选自强酸负载树脂中的一种或几种;

催化剂与乙酸酐的质量比为1:(10~30)。

8. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤2中,所述酯化反应温度为0~100℃,酯化反应时间为1~10h。

9. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤3中,所述后处理包括过滤、清洗和萃取,

所述萃取次数为1~2次;萃取后加入碱性水溶液,调节水相pH为6~8。

10. 一种1-乙酰氧基-4-氯-3-甲基-2-丁烯,其特征在于,所述1-乙酰氧基-4-氯-3-甲基-2-丁烯由权利要求1至9之一所述的制备方法制得。

## 一种1-乙酰氧基-4-氯-3-甲基-2-丁烯的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于化工技术领域,具体涉及一种1-乙酰氧基-4-氯-3-甲基-2-丁烯的合成新方法。

### 背景技术

[0002] 氯(卤)代异戊烯醋酸酯是合成医药(降血脂药、降血糖药、维生素A、维生素E等)、香料(香茅醛、薰衣草醇等)、颜料(樱红色、橙红色、深蓝色、橙色等)等产品的重要中间体。

[0003] 目前一种方法采用异戊二烯和次氯酸钠进行氯醇化反应,分别得到1-氯-2-甲基-3-丁烯-2-醇和4-氯-3-甲基-2-丁烯-1-醇两种加成产物(以下以1,2-氯醇及1,4-氯醇简称),然后在酸催化下与乙酸酐反应酯化重排得到1-乙酰氧基-4-氯-3-甲基-2-丁烯(1,4-氯酯)。

[0004] 专利CN 101041619A曾报道异戊二烯的氯醇化反应可以在乙酸水溶液中分批加入次氯酸钙固体,利用生成的活性次氯酸直接进行氯醇化;该方法在经我们实验验证后发现产物的收率和含量不高,可能是游离氯及其他杂离子的存在使烯烃的双键发生了二氯加成等副反应,造成杂质增多。

[0005] 专利CN 100410230C曾报道异戊二烯的氯醇化反应可以在水中分批加入三氯异氰尿酸固体,利用生成的活性次氯酸直接进行氯醇化,经我们实验验证后发现产物的纯度较高,收率不高,且三氯异氰尿酸活性过强,反应过程中易产生杂质,保存条件较为苛刻,不利于工业化;

[0006] 专利CN 101475471A曾报道异戊二烯的氯醇化反应可以在水中分批加入二氯海因固体,利用生成的活性次氯酸直接进行氯醇化,经我们实验验证后发现产物的纯度较高,收率不高,且二氯海因的保存条件较为苛刻不利于工业化;

[0007] 专利CN 101475471A曾报道了氯醇产物的氯酯化反应可以在对甲苯磺酸催化剂条件下,与乙酸酐发生酯化反应,1-乙酰氧基-4-氯-3-甲基-2-丁烯;该方法在经过我们实验验证后发现产物的收率和含量不高且催化剂对甲苯磺酸在反应结束后较难回收,可能是由于对甲苯磺酸酸性不足导致需要在较高温度下进行酯化转位导致反应过程中有大量焦油产生。

[0008] 因此,急需一种反应条件温和、反应速率快、安全性好,且副产物较少的制备1-乙酰氧基-4-氯-3-甲基-2-丁烯的绿色环保新方法。

### 发明内容

[0009] 基于上述技术背景,本发明人进行了锐意进取,结果发现:采用异戊二烯和含氯化合物进行氯醇化反应后,再将其与乙酸酐进行酯化反应,最后经后处理制得1-乙酰氧基-4-氯-3-甲基-2-丁烯。本发明所述1-乙酰氧基-4-氯-3-甲基-2-丁烯的制备方法反应条件温和,反应更安全,由于采用了强酸负载树脂作为本发明的催化剂,有效提高了反应速率,使1-乙酰氧基-4-氯-3-甲基-2-丁烯的收率和纯度提高,且该制备方法中的含氯化合物和催

化剂回收套用方便,不但降低了制备成本,还符合绿色化工的生产理念。

[0010] 本发明的第一方面在于提供一种1-乙酰氧基-4-氯-3-甲基-2-丁烯的制备方法,所述制备方法以异戊二烯、含氯化合物和乙酸酐为原料。

[0011] 具体的,该制备方法包括以下步骤:

[0012] 步骤1、异戊二烯和含氯化合物进行氯醇化反应;

[0013] 步骤2、将步骤1制得的产物进行酯化反应;

[0014] 步骤3、经后处理,制得最终产物。

[0015] 本发明的第二方面在于提供一种根据本发明第一方面所述1-乙酰氧基-4-氯-3-甲基-2-丁烯的制备方法制得的1-乙酰氧基-4-氯-3-甲基-2-丁烯。

[0016] 本发明提供的1-乙酰氧基-4-氯-3-甲基-2-丁烯的制备方法具有以下优势:

[0017] (1) 本发明所述制备方法反应条件温和,反应速率快,安全性较高;

[0018] (2) 本发明所述制备方法收率高,副产物少,并且所述副产物可循环回反应过程中;

[0019] (3) 本发明所述制备方法所使用的催化剂可以回收套用,且回收套用方便,具有较高的经济价值,同时符合绿色化工的理念。

### 具体实施方式

[0020] 下面将对本发明进行详细说明,本发明的特点和优点将随着这些说明而变得更为清楚、明确。

[0021] 本发明提供了一种1-乙酰氧基-4-氯-3-甲基-2-丁烯的制备方法,所述制备方法以异戊二烯、含氯化合物和乙酸酐为原料。

[0022] 具体的,所述方法包括以下步骤:

[0023] 步骤1、异戊二烯和含氯化合物进行氯醇化反应;

[0024] 步骤2、将步骤1制得的产物和乙酸酐进行酯化反应;

[0025] 步骤3、经后处理,制得最终产物。

[0026] 以下对该步骤进行具体描述和说明。

[0027] 步骤1、异戊二烯和含氯化合物进行氯醇化反应。

[0028] 将异戊二烯和水置于容器中进行反应,所述容器优选为四口瓶,更优选为配有温度计和固体加料口的四口瓶。

[0029] 所述氯醇化反应还加入阻聚剂,本发明人发现,添加阻聚剂后可提高最终产物的收率,这可能是由于阻聚剂的添加可避免异戊二烯发生氧化和聚合,从而促进氯醇化反应的有效进行,进而提高最终产物的收率。

[0030] 阻聚剂优选为对苯二酚,所述异戊二烯与对苯二酚的质量比为(100~400):1,优选为(110~350):1,更优选为(115~348):1。

[0031] 含氯化合物优选为加入异戊二烯、水和阻聚剂充分混匀后再添加,所述混合优选为搅拌混合,混合温度为0~30℃,优选为0~25℃。搅拌时间为0.5~1h,优选为0.5h。以保证异戊二烯、水和阻聚剂充分混匀。

[0032] 所述含氯化合物优选为在0~10℃条件下加入,更优选为0~5℃温度下进行,本发明人发现,该温度下加入含氯化合物,可减少含氯化合物生成的次氯酸与产物发生副反应,

使产物具有更高的纯度和收率,可取得更好的反应结果。

[0033] 根据本发明,氯胺T的添加方式可以从加料口一次性加入,也可以逐渐加入或先加入一部分再逐渐加入。优选地,氯胺T的加入方式为逐渐加入,逐渐加入的添加方式有利于更好的控制反应,同时有利于反应向正向进行,进而提高产物的收率。

[0034] 在本发明中,所述含氯化合物选自能反应产生次氯酸的含氯化合物,优选地,所述含氯化合物选自氯胺T、次氯酸钙、次氯酸钠、二氯异氰尿酸和三氯异氰尿酸中的一种或几种,更优选地,所述含氯化合物为氯胺T。本发明人发现,氯胺T与水反应能生成次氯酸,可有效提高最终产物的收率和纯度,同时氯胺T的稳定性较高,其暴露在空气中一年仅减少0.1%,氯胺T在反应结束后可回收套用,降低了成本,还能大大减少三废的产生,符合绿色化工的生产理念。

[0035] 所述含氯化合物与异戊二烯的摩尔比为(1~3):1,优选为(1~2):1,更优选为(1~1.5):1。根据本发明,含氯化合物的摩尔用量应等于或大于异戊二烯的摩尔用量,保证异戊二烯能够完全反应。

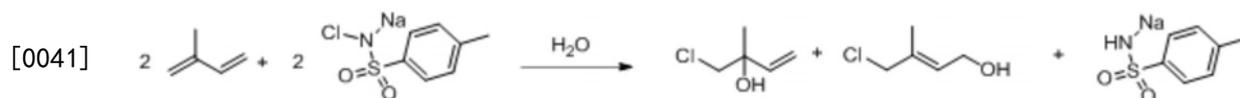
[0036] 任选地,在本发明中还可加入溶剂,所述溶剂选自有机溶剂中的一种或几种,优选为甲醇和乙醇中的一种或两种。在本发明中任选加入溶剂,是由于本发明加入的水也可作为溶剂。

[0037] 本发明中,水与含氯化合物的摩尔比应大于等于1,含氯化合物与水的摩尔比为1:(1~50);优选水与含氯化合物的摩尔比大于1,含氯化合物与水的摩尔比优选为1:(1~47)。由于氯胺T需先与水反应生成活性次氯酸,生成的活性次氯酸再与异戊二烯进行反应,当氯胺T与水的摩尔比大于等于1时,可使反应尽量充分进行,氯胺T得到有效利用,使最终制得的产物收率更高。

[0038] 根据本发明,所述氯醇化反应温度为-5~25℃,优选为-5~10℃,更优选为0~5℃。经试验发现,反应温度为-5~25℃更有利于氯醇化反应的进行,反应产物纯度更高、收率更高。

[0039] 氯醇化反应时间为0.5~5h,优选为0.5~3h,更优选为1~3h,例如1h。反应时间短,反应不充分,不利于产物产率的提高。本发明人发现,反应时间延长反而不利于产物纯度和收率的提高,这可能是由于其它副反应的发生导致的。

[0040] 本发明所述氯醇化反应可由下式表示(以含氯化合物为氯胺T为例):



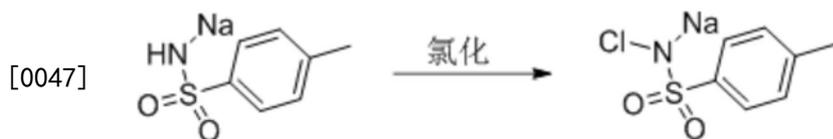
[0042] 待反应结束后,对其进行后处理:抽滤、萃取和减压回收,抽滤用于除去固体,以便对产物进行萃取。

[0043] 在本发明中,将上述抽滤后得到的液相中的水层进行萃取,萃取结束后并入有机相中。所述萃取剂优选为二氯甲烷,萃取次数为2~5次,优选为3次,萃取次数将会影响步骤1制得产物的收率和纯度,萃取次数太少,产物的收率和纯度较低。

[0044] 然后进行减压回收,减压回收的目的为回收溶剂和未反应的异戊二烯。以达到降低制备成本、绿色生产的目的。

[0045] 减压回收的温度为20~50℃,优选为20~40℃。

[0046] 氯胺T的回收工艺由下式表示:



[0048] 经后处理,本发明步骤1制得产物为1-氯-2-甲基-3-丁烯-2-醇和4-氯-3-甲基-2-丁烯-1-醇混合物,该混合物的收率在85%以上,优选地,收率为85%~95%。该混合物的纯度在85%以上,优选地,纯度为87%~96%。

[0049] 步骤2、将步骤1制得的产物和乙酸酐进行酯化反应。

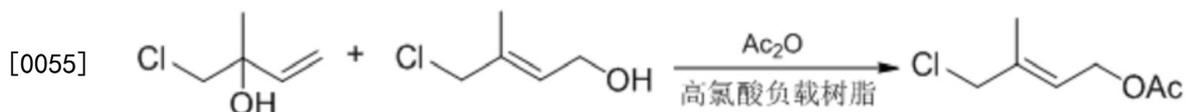
[0050] 将步骤1制得的产物和乙酸酐混合,所述步骤1制得的产物与乙酸酐的摩尔比为1:(1~3),优选为1:(1~2),更优选为1:(1.5~2)。在本发明中,乙酸酐的摩尔用量应大于等于步骤1制得产物的摩尔用量,以确保酯化反应更充分的进行,步骤1制得的产物更充分的得到利用。

[0051] 所述酯化反应在有催化剂条件下进行,催化剂优选在步骤1制得产物和乙酸酐混合后再加入,步骤1制得产物和乙酸酐为搅拌混合,搅拌时间为0.5~2h,优选为0.5h。

[0052] 在本发明中,催化剂选自强酸负载树脂中的一种或几种,优选地,所述催化剂选自高氯酸负载树脂、磺酸负载树脂和硫酸负载树脂中的一种或几种,更优选地,所述催化剂为高氯酸负载树脂或磺酸负载树脂,例如高氯酸负载树脂。经试验发现,当催化剂选用高氯酸负载树脂时,反应选择性更高,制得产物的纯度和收率更高。

[0053] 根据本发明,催化剂与乙酸酐的质量比为1:(10~30),优选为1:(15~25),更优选为1:(20~22)。经试验发现,本发明所述催化剂只需少量添加即可得到较好的催化效果,特别是当催化剂与乙酸酐的质量比为1:(10~30)时,制得产物的纯度和收率更高。

[0054] 根据本发明一种优选地实施方式,酯化反应可由下式表示(以高氯酸负载树脂为例):



[0056] 加入催化剂后,升温后再次进行搅拌,优选升高至酯化反应温度后再进行搅拌。

[0057] 在本发明中,所述酯化反应温度为0~100℃,优选地,所述酯化反应温度为20~60℃,更优选地,所述酯化反应温度为30~50℃,例如40℃。本发明人发现,酯化反应温度会影响最终制得产物的纯度和收率,酯化反应高于100℃或低于0℃,都不利于酯化反应的进行,可能会产生其它副反应,从而不利于最终产物纯度和产率的提高。

[0058] 酯化反应时间为1~10h,优选为3~7h,更优选为4~6h,例如5h。酯化反应温度会影响最终制得产物的收率和纯度,若酯化反应时间过长,可能会有其他副反应的产生,从而导致最终产物的纯度和收率降低。

[0059] 任选地,所述酯化反应可以在有机溶剂的存在下进行,所述有机溶剂选自二氯甲烷、二氯乙烷、乙腈、乙酸、乙酸酐、二甲基亚砷或二甲基甲酰胺。

[0060] 步骤3、经后处理,制得最终产物。

[0061] 待酯化反应结束降温后,对其进行后处理,所述后处理包括过滤、清洗和萃取。

[0062] 将上述步骤2酯化反应后的体系过滤得到树脂,将树脂进行清洗,所述清洗液优选为二氯甲烷,向二氯甲烷和树脂的混合物中加入水后分层,然后进行萃取。

[0063] 本发明所述萃取剂优选为二氯甲烷,将上层水相用萃取剂进行萃取,萃取次数为1~3次,优选为2次。萃取次数会影响最终制得产物的纯度和产率,萃取次数太少,产物纯度和产率均较低。

[0064] 萃取后取下层二氯甲烷相并入上述得到的有机相中,然后向其中加入碱性水溶液,调节水相pH后静置,所述碱性水溶液优选为氢氧化钠水溶液,更优选为质量分数为10%的氢氧化钠水溶液。所述pH优选为6~8,本发明人发现,若体系中酸性较强,在后续处理过程中,产物会发生降解,不利于产物收率的提高,调节pH到6~8后,可防止产物降解,从而有效提高产物收率。

[0065] 调节pH后静置分层得到有机相,将上述有机相脱除二氯甲烷即得1-乙酰氧基-4-氯-3-甲基-2-丁烯粗品,所述脱除方式优选为减压脱除,更优选为有机相温度低于30℃进行脱除。

[0066] 上述经后处理得到的1-乙酰氧基-4-氯-3-甲基-2-丁烯纯度在90%以上,优选为92%~95%。

[0067] 在本发明中,任选地,还可将上述制得的1-乙酰氧基-4-氯-3-甲基-2-丁烯进行精馏,精馏可进一步提高产物的纯度。

[0068] 精馏后1-乙酰氧基-4-氯-3-甲基-2-丁烯的纯度在95%以上,优选为96%~98%,收率可达70%~90%,优选为80%~90%。

[0069] 本发明的第二方面在于提供一种根据本发明第一方面所述1-乙酰氧基-4-氯-3-甲基-2-丁烯的制备方法制得的1-乙酰氧基-4-氯-3-甲基-2-丁烯。

[0070] 本发明可取得以下有益效果:

[0071] (1) 本发明首次使用氯胺T与水反应生成次氯酸,代替现有的次氯酸钠等与乙酸水溶液反应制备得到次氯酸,大大减少了三废的产生,且氯胺T的稳定性较高,其反应结束后可回收套用,降低了制备成本,工业放大可行性高;

[0072] (2) 本发明使用负载型离子交换树脂作为催化剂,有效降低了制备反应温度,同时该离子交换树脂可回收再利用,且回收方法简单易行,具有较高工业价值;

[0073] (3) 本发明反应条件温和,反应速率快,安全性高,产生的副反应较少;

[0074] (4) 本发明方法制得的1-乙酰氧基-4-氯-3-甲基-2-丁烯纯度和收率较高,纯度可达90%以上,其收率为70%~90%。

[0075] 实施例

[0076] 以下通过具体实例进一步阐述本发明,这些实施例仅限于说明本发明,而不用于限制本发明范围。

[0077] 实施例1 1-氯-2-甲基-3-丁烯-2-醇和4-氯-3-甲基-2-丁烯-1-醇混合物

[0078] 将配有温度计和固体加料口的1000ml四口瓶放在酒精冷浴中,加入纯度98%异戊二烯34.76g (0.50mol), 500ml (27.74mol) 水, 0.1g阻聚剂对苯二酚,控制内温在2℃条件下搅拌0.5h充分混匀,后控制内温在2℃条件下,从加料口分批加入纯度96%的氯胺T(有效氯30%),共142.28g (0.60mol),约2h添加完成。保温2℃反应1h,抽滤除去固体,水层用200ml二氯甲烷萃取3次后并入有机相,有机相于25℃减压回收溶剂和未反应的异戊二烯后得粗品58.6g,气相分析表明产物总含量为95.5%,收率93.3%,可直接用于下一步反应。通过精馏可得到氯醇纯品。

[0079] 实施例2 1-氯-2-甲基-3-丁烯-2-醇和4-氯-3-甲基-2-丁烯-1-醇混合物

[0080] 将配有温度计和固体加料口的1000ml四口瓶放在酒精冷浴中,加入纯度98%异戊二烯34.76g (0.50mol), 500ml (27.74mol) 水, 0.1g阻聚剂对苯二酚,控制内温在0℃条件下搅拌0.5h充分混匀,后控制内温在0℃条件下,从加料口直接加入纯度96%的氯胺T(有效氯30%),共142.28g (0.60mol)。保温0℃反应3h,抽滤除去固体,水层用200ml二氯甲烷萃取3次后并入有机相,有机相25℃减压回收溶剂和未反应的异戊二烯后得粗品57.0g,气相分析表明产物总含量为93.8%,收率89.1%,可直接用于下一步反应。

[0081] 实施例3 1-氯-2-甲基-3-丁烯-2-醇和4-氯-3-甲基-2-丁烯-1-醇混合物

[0082] 将配有温度计和固体加料口的1000ml四口瓶放在酒精冷浴中,加入纯度98%异戊二烯34.76g (0.50mol), 11ml (0.61mol) 水, 500ml 甲醇0.3g阻聚剂对苯二酚,控制内温在5℃条件下搅拌0.5h充分混匀,后控制内温在5℃条件下,从加料口分批加入纯度96%的氯胺T(有效氯30%),共142.28g (0.60mol),约2h添加完成。保温5℃反应1h,抽滤除去固体,水层用300ml二氯甲烷萃取3次后并入有机相,有机相30℃减压回收溶剂、未反应的异戊二烯和溶剂甲醇后再减压蒸馏得粗品54.4g,气相分析表明产物总含量为94.7%,收率85.9%,可直接用于下一步反应。

[0083] 实施例4 1-氯-2-甲基-3-丁烯-2-醇和4-氯-3-甲基-2-丁烯-1-醇混合物

[0084] 将配有温度计和固体加料口的1000ml四口瓶放在酒精冷浴中,加入纯度98%异戊二烯34.76g (0.50mol), 500ml (27.74mol) 水, 0.3g阻聚剂对苯二酚,控制内温在8℃条件下搅拌0.5h充分混匀,后控制内温在8℃条件下,从加料口分批加入纯度96%的氯胺T(有效氯30%),共142.28g (0.60mol),约2h添加完成。保温8℃反应1h,抽滤除去固体,水层用200ml二氯甲烷萃取3次后并入有机相,有机相25℃减压回收溶剂和未反应的异戊二烯后得粗品59.6g,气相分析表明产物总含量为87.1%,收率86.5%。

[0085] 实施例5 1-乙酰氧基-4-氯-3-甲基-2-丁烯

[0086] 向500ml四口瓶中加入实施例1得到的产物62.84g (含量95.5%, 0.5mol) 和乙酸酐83.20g (0.82mol),搅拌0.5h后加入4g高氯酸负载树脂,升温至40℃搅拌。反应5h后降温,过滤得到树脂并用二氯甲烷清洗树脂,加入200ml水分层,上层水相使用200ml二氯甲烷分两次萃取,萃取出下层二氯甲烷相并入有机相,有机相用10%氢氧化钠水溶液调节水相PH为7,静置分层,分出有机相。有机相25℃减压脱除二氯甲烷得粗品氯化物75.4g (含量93.5%),精馏得到无色透明溶液71.5g (含量97.1%),收率85.7%。

[0087] 实施例6 1-乙酰氧基-4-氯-3-甲基-2-丁烯

[0088] 向500ml四口瓶中加入实施例1制得产物62.84g (含量95.5%, 0.5mol) 和乙酸酐83.20g (0.82mol),搅拌0.5h后加入4g高氯酸负载树脂,升温至30℃搅拌。反应5h后降温,过滤得到树脂并用二氯甲烷清洗树脂,加入200ml水分层,上层水相使用200ml二氯甲烷分两次萃取,萃取出下层二氯甲烷相并入有机相,有机相用10%氢氧化钠水溶液调节水相PH为7.5,静置分层,分出有机相。有机相28℃减压脱除二氯甲烷得粗品氯化物67.9g (含量92.9%),精馏得到无色透明溶液62.5g (含量96.1%),收率74.1%。

[0089] 实施例7 1-乙酰氧基-4-氯-3-甲基-2-丁烯

[0090] 向500ml四口瓶中加入实施例1制得产物62.84g (含量95.5%, 0.5mol) 和乙酸酐83.20g (0.82mol),搅拌0.5h后加入4g高氯酸负载树脂,升温至50℃搅拌。反应5h后降温,过

滤得到树脂并用二氯甲烷清洗树脂,加入200ml水分层,上层水相使用200ml二氯甲烷分两次萃取,萃取出下层二氯甲烷相并入有机相,有机相用10%氢氧化钠水溶液调节水相PH为7,静置分层,分出有机相。有机相25℃减压脱除二氯甲烷得粗品氯化物75.4g(含量92.8%),精馏得到无色透明溶液70.4g(含量96.5%),收率83.8%。

[0091] 实施例8 1-乙酰氧基-4-氯-3-甲基-2-丁烯

[0092] 向500ml四口瓶中加入实施例1制得产物62.84g(含量95.5%,0.5mol)和乙酸酐83.20g(0.82mol),搅拌0.5h后加入4g磺酸负载树脂,升温至40℃搅拌。反应5h后降温,过滤得到树脂并用二氯甲烷清洗树脂,加入200ml水分层,上层水相使用200ml二氯甲烷分两次萃取,萃取出下层二氯甲烷相并入有机相,有机相用10%氢氧化钠水溶液调节水相PH为7,静置分层,分出有机相。有机相25℃减压脱除二氯甲烷得粗品氯化物76.1g(含量92.3%),精馏得到无色透明溶液70.5g(含量96.7%),收率84.2%。

[0093] 对比例

[0094] 对比例1

[0095] 将配有温度计和固体加料口的1000ml四口瓶放在酒精冷浴中,加入纯度98%异戊二烯34.76g(0.50mol),500ml(27.74mol)水,0.1g阻聚剂对苯二酚,控制内温在2℃条件下搅拌0.5h充分混匀,后控制内温在2℃条件下,从加料口分批加入次氯酸钙(有效氯65%),共131.99g(0.60mol)和98%乙酸36.77g(0.60mol),约2h添加完成。保温2℃反应1h,抽滤除去固体,水层用200ml二氯甲烷萃取3次后并入有机相,有机相于25℃减压回收溶剂和未反应的异戊二烯后得粗品56.81g,气相分析表明产物总含量为75.3%,收率71.3%。

[0096] 对比例2

[0097] 重复实施例5的操作步骤,区别仅在于向500ml四口瓶中加入对比例1制得产物,减压脱除二氯甲烷得粗品氯化物65.5g(含量89.7%),精馏得到无色透明溶液61.1g(含量96.2%),收率72.6%。

[0098] 以上结合具体实施方式和范例性实例对本发明进行了详细说明,不过这些说明并不能理解为对本发明的限制。本领域技术人员理解,在不偏离本发明精神和范围的情况下,可以对本发明技术方案及其实施方式进行多种等价替换、修饰或改进,这些均落入本发明的范围内。本发明的保护范围以所附权利要求为准。