



(10) 授权公告号 CN 117986162 B

(45) 授权公告日 2024.06.21

(21) 申请号 202410391695.4

C07C 303/32 (2006.01)

(22) 申请日 2024.04.02

C07C 309/04 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 117986162 A

(56) 对比文件

CN 101875623 A, 2010.11.03

CN 103992251 A, 2014.08.20

(43) 申请公布日 2024.05.07

CN 114956990 A, 2022.08.30

(73) 专利权人 寿光诺盟化工有限公司

CN 115920774 A, 2023.04.07

地址 262700 山东省潍坊市寿光市侯镇工
业园联盟路5号

审查员 刘露

(72) 发明人 张召举

(74) 专利代理机构 山东诺诚智汇知识产权代理
事务所(普通合伙) 37309

专利代理师 郝宪宵

(51) Int. Cl.

C07C 303/02 (2006.01)

C07C 309/80 (2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种乙基磺酰氯的制备方法

(57) 摘要

本发明属于有机合成领域,尤其涉及一种乙基磺酰氯的制备方法,以氯乙烷和亚硫酸钠为原料,在催化剂的作用下,合成中间体乙基磺酸钠,经氯化、水解、蒸馏等步骤,得到乙基磺酰氯。本发明制备方法简单,原料易得,产品收率高,成本低,易于实现工业化。

1. 一种乙基磺酰氯的制备方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

步骤1、通过高压釜进料口将溶剂、亚硫酸钠、催化剂一加入到釜中;

步骤2、釜中通入氯乙烷,进行催化磺化反应;

步骤3、反应结束后,将反应液后处理,得到乙基磺酸钠;

步骤4、将乙基磺酸钠投入反应釜中,加入氯化剂、催化剂二进行氯化反应;

步骤5、将得到的氯化反应液进行后处理,得到乙基磺酰氯;步骤1所用的溶剂为甲醇、乙醇、异丙醇中的一种或几种与水的混合溶剂,其中亚硫酸钠与溶剂的质量比为1:(1-5);步骤1所用的催化剂一为四甲基溴化铵、四乙基溴化铵、四丁基溴化铵、四丁基氯化磷、四苯基溴化磷中的一种或几种的混合物;步骤4所使用的催化剂二为吡啶;步骤4中的反应温度为100°C-105°C,保温反应4小时,反应压力最大1MPa;步骤4所用的氯化剂为氯化亚砷;步骤4、步骤5产生的二氧化硫经氢氧化钠吸收后,得到的产物亚硫酸钠再次利用到反应中;步骤5得到的乙基磺酰氯需要经过水解、水洗、脱溶工序,处理步骤如下:

步骤5-1、反应液继续升温,将过量的氯化剂蒸出;

步骤5-2、蒸馏结束后,将反应液放入水中水解;

步骤5-3、水解液进行水洗、干燥;

步骤5-4、浓缩溶剂,得到精品乙基磺酰氯;所述方法得到的乙基磺酰氯,其纯度达到99%以上,收率90%以上。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤1和步骤2中,氯乙烷的添加量与亚硫酸钠的添加量摩尔比为1:(0.8-1.5)。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤3得到的乙基磺酸钠需要经过脱溶、脱水工序后使用,处理步骤如下:

步骤3-1、反应液降温至室温后过滤;

步骤3-2、过滤后的滤饼,使用异丙醇/水的混合溶剂进行洗涤;

步骤3-3、洗涤后的滤饼经烘干脱水,得到乙基磺酸钠。

一种乙基磺酰氯的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机合成领域,尤其涉及一种乙基磺酰氯的制备方法。

背景技术

[0002] 乙基磺酰氯或乙烷磺酰氯,结构式 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$,主要用于有机合成,是磺酰胺类药物和磺酰脲类除草剂的重要中间体。

[0003] 目前国内外文献报道的合成方法有乙硫醇氯化法、二乙基硫氯化法、硫氰酸乙酯氯化法、硫代硫酸钠氯化法以及二乙基硫电解氧化法。

[0004] EP0645357A1报道了以乙硫醇和水按照比例连续向反应器中加入,同时通氯气,控制温度 29°C ,反应得到乙基磺酰氯。该工艺要求连续进出料并将微反应的乙硫醇循环回用,达到完全转化,对设备、操作及自动化控制要求较高。同时,乙硫醇具有强烈的臭味,对操作环境有极大的挑战。

[0005] 与乙硫醇工艺类似,《现代化学通用试剂》中描述:以二乙基二硫为原料,氯气为氯化剂,得到了纯度较高的乙基磺酰氯。该工艺同样存在设备要求高、货源供应不易解决的问题。

[0006] 硫氰酸乙酯氯化法是目前工业上使用比较广泛的合成方法,报道称,将硫氰酸乙酯加入到水中,降温至 $0-5^\circ\text{C}$,开始通入氯气,直至反应出现持久黄绿色为止。将有机层分出,使用碳酸钠洗涤、氯化钙干燥后,减压蒸馏,得到产物。该方法收率偏低,同时废水中含有大量刺激性气味的油状液滴。其次,在氯化过程中会产生具有高爆性能的三氯化氮,对安全生产产生巨大的影响。

[0007] 硫代硫酸钠法是将硫酸二甲酯加入到硫代硫酸钠的水溶液中,通入氯气进行氯化。该工艺收率较低,只有50%左右。

发明内容

[0008] 为了克服上述合成中存在的问题,本发明提供了一种适合工业化生产乙基磺酰氯的合成方法,该方法乙基磺酰氯收率达到90%以上,乙基磺酰氯含量达到99%以上,极具生产价值。

[0009] 本发明提供了一种乙基磺酰氯的制备方法,其特征在于,制备工艺路线所述的方法包括以下步骤:

[0010] 步骤1、通过高压釜进料口将溶剂、亚硫酸钠、催化剂加入到釜中;

[0011] 步骤2、釜中通入氯乙烷,进行催化磺化反应;

[0012] 步骤3、反应结束后,将反应液后处理,得到乙基磺酸钠;

[0013] 步骤4、将乙基磺酸钠投入反应釜中,加入氯化剂、催化剂进行氯化反应;

[0014] 步骤5、将得到的氯化反应液进行后处理,得到乙基磺酰氯。

[0015] 步骤1和步骤2中,氯乙烷的添加量与亚硫酸钠的添加量摩尔比为 $1:(0.8-1.5)$ 之间,更优选择为 $1:(0.8-1.1)$ 。

[0016] 步骤1所用的溶剂为水、甲醇、乙醇、异丙醇中的一种或几种的混合溶剂。其中亚硫酸钠与溶剂的质量比为1:(1-5),更优选为1:(2-3)。

[0017] 步骤1所用的催化剂为四甲基溴化铵、四乙基溴化铵、四丁基溴化铵、四丁基氯化磷、四苯基溴化磷中的一种或几种的混合物。

[0018] 步骤4所用的氯化剂为氯化亚砷、氯磺酸、三氯氧磷中的一种。优选为氯化亚砷。其中氯乙烷与氯化亚砷的使用量摩尔比为1:(1-2)。

[0019] 步骤4所使用的催化剂为N,N-二甲基甲酰胺、吡啶、三乙胺中的一种,优选为吡啶。

[0020] 步骤4、步骤5产生的二氧化硫经氢氧化钠吸收后,得到的产物亚硫酸钠,亚硫酸钠可以再次利用到反应中,大大减少废料的产生,经济环保。

[0021] 步骤3得到的乙基磺酸钠需要经过脱溶、脱水等工序后使用,处理步骤如下:

[0022] 步骤3-1、反应液降温至室温后过滤;

[0023] 步骤3-2、过滤后的滤饼,使用异丙醇/水的混合溶剂进行洗涤;

[0024] 步骤3-3、洗涤后的滤饼经烘干脱水,得到乙基磺酸钠。

[0025] 步骤5得到的乙基磺酰氯需要经过水解、水洗、脱溶等工序,处理步骤如下:

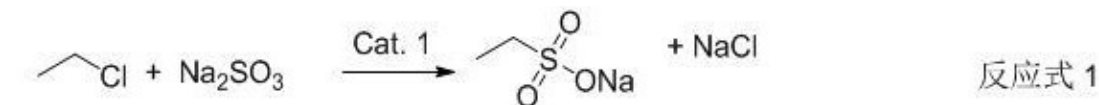
[0026] 步骤5-1、反应液继续升温,将过量的氯化剂蒸出;

[0027] 步骤5-2、蒸馏结束后,将反应液放入水中水解;

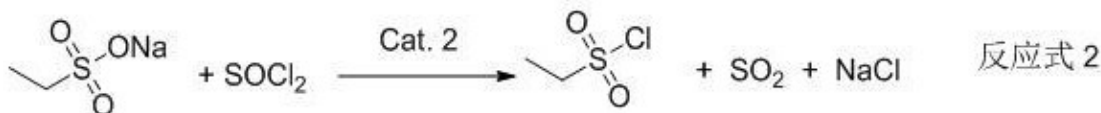
[0028] 步骤5-3、水解液进行水洗、干燥;

[0029] 步骤5-4、浓缩溶剂,得到精品乙基磺酰氯。

[0030] 本发明乙基磺酰氯的制备工艺路线为:



[0031]



[0032] 相对于现有技术,本发明提供的方法得到的乙基磺酰氯,其纯度达到99%以上,收率90%以上,而且制备方法简单,原料易得,成本低,易于实现工业化,具有极高的应用价值。

具体实施方式

[0033] 实施例1:向2L高压釜中加入亚硫酸钠347.1g,水395g,甲醇300g,四甲基溴化铵3g,关闭高压釜,将釜内温度降至10°C以下。使用钢瓶将氯乙烷300g通入高压釜中。开始升温至釜内温度100°C-105°C,保温反应4小时,反应压力最大1MPa。反应结束后,将釜内温度降低至室温,反应液倒出后离心。离心固体使用1:1的甲醇/水溶液打浆,然后离心。固体物料转入烘箱进行烘干,烘干后的固体为乙基磺酸钠。

[0034] 将得到的乙基磺酸钠加入到2L带有温度计、机械搅拌的四口玻璃瓶中,加入327.82g氯化亚砷,N,N-二甲基甲酰胺3g,升温至回流,并保温2小时。保温结束后,负压将过量的氯化亚砷蒸出。釜内物料加入到1000g水中进行水解。水解后经水洗,氯化钙干燥,浓缩溶剂,最终蒸馏得到乙基磺酰氯294g,摩尔收率83%,GC检测含量99.15%。

[0035] 实施例2:本实施例乙基磺酰氯的制备方法与实施例1的区别在于:乙基磺酸钠的

合成溶剂改为水:异丙醇=1:1的比例,其它步骤不变。得到乙基磺酰氯311.7g,摩尔收率88%,GC检测含量99.13%。

[0036] 实施例3:本实施例乙基磺酰氯的制备方法与实施例1的区别在于:亚硫酸钠347.1g,水695g,四甲基溴化铵3g,加入到反应釜中,通入300g氯乙烷反应。其它步骤不变。得到乙基磺酰氯226.7g,摩尔收率64%,GC检测含量98.53%。

[0037] 实施例4:本实施例乙基磺酰氯的制备方法与实施例2的区别在于:将得到的乙基磺酸钠加入到2L的四口玻璃瓶中,加入327.82g氯化亚砷,吡啶3g,升温至回流,并保温2小时。其它步骤不变。得到乙基磺酰氯319.1g,摩尔收率90.1%,GC含量检测99.3%。

[0038] 实施例5:本实施例乙基磺酰氯的制备方法与实施例4的区别在于:将得到的乙基磺酸钠加入到2L的四口玻璃瓶中,加入491.7g氯化亚砷,吡啶3g,升温至回流,并保温2小时。其它步骤不变。得到乙基磺酰氯328.3g,摩尔收率92.6%,GC含量检测:99.35%。

[0039] 以上所述仅是本发明的示范性实施方式,而非用于限制本发明的保护范围,本发明的保护范围由所附的权利要求确定。