



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102040586 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 12

(21) 申请号 201010542736. 3

(22) 申请日 2010. 11. 10

(73) 专利权人 兰州安杰利生物化学科技有限公司

地址 730000 甘肃省兰州市城关区雁滩路华峰大厦 2404 室

(72) 发明人 朱丹 秦誉

(74) 专利代理机构 甘肃省知识产权事务中心  
62100

代理人 张英荷

(51) Int. Cl.

C07D 339/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4447623 , 1984. 05. 08,

EP 0844225 A1, 1998. 05. 27,

JP 昭 61-118333 A, 1986. 06. 05,

CN 101052610 A, 2007. 10. 10,

Friedrich Boberg, uber

1. 2-Dithia-cyclopentene, V 4, 5-Dichlor-1, 2

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

4, 5- 二氯 -1, 2- 二硫环戊烯酮的合成方法

(57) 摘要

本发明公开了一种 4, 5- 二氯 -1, 2- 二硫环戊烯酮的合成方法, 属于化学合成领域。本发明以四氯乙烯、三氯甲烷为始料, 经过傅克反应、碱性脱氯成烯、催化和硫环合三步反应, 得到 4, 5- 二氯 -1, 2- 二硫环戊烯酮, 并经气相色谱、液相色谱、质谱进行数据表征。本发明原料廉价易得, 合成工艺简单, 反应条件较温和; 反应环境良好; 催化剂价廉, 且基本都能回收使用, 合成成本低; 产品的收率高, 产品纯度高, 易于工业化生产。

1. 一种合成 4,5-二氯-1,2-二硫环戊烯酮的方法,包括以下工艺步骤:

(1) 将四氯乙烯与三氯甲烷以 1 : 1.2 ~ 1 : 2.5 的摩尔比混合,在三氯化铝或三氯化铁的催化下,于 40 ~ 65℃ 下反应 4 ~ 5 小时,过滤回收催化剂,得七氯丙烷;

(2) 以四丁基卤化铵为相转移催化剂,七氯丙烷与碱以 1 : 1.1 ~ 1 : 1.5 的摩尔比,于室温反应 2 ~ 8 小时,分出有机相,得六氯丙烯;

(3) 以铝粉或铁粉为催化剂,在水蒸气环境中,将六氯丙烯与升华硫以 1 : 1.5 ~ 1 : 3 的摩尔比,于 125 ~ 150℃ 下反应 8 ~ 14 小时;反应完全后,减压蒸馏得目标化合物 4,5-二氯-1,2-二硫环戊烯酮;

所述催化剂铝粉或铁粉的加入量为六氯丙烯摩尔量的 0.1 ~ 0.3%。

2. 如权利要求 1 所述合成 4,5-二氯-1,2-二硫环戊烯酮的方法,其特征在于:步骤 (1) 中,三氯化铝或三氯化铁的加入量为四氯乙烯摩尔量的 0.03 ~ 0.3 倍。

3. 如权利要求 1 所述合成 4,5-二氯-1,2-二硫环戊烯酮的方法,其特征在于:步骤 (2) 中,所述碱为质量浓度为 10% ~ 35% 的氢氧化钠、氢氧化钾的水溶液。

## 4,5-二氯-1,2-二硫环戊烯酮的合成方法

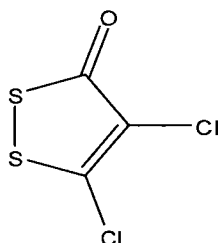
### 技术领域

[0001] 本发明属于化学合成技术领域,涉及一种4,5-二氯-1,2-二硫环戊烯酮的合成方法。

### 背景技术

[0002] 4,5-二氯-1,2-二硫环戊烯酮是近年来才开发出的高效广谱杀菌剂,是很多污水污泥处理剂、水处理剂、杀菌剂、杀虫剂、农药产品的主要有效成分,被广泛适用于供水系统、污水处理系统、油漆、杀菌剂、杀虫剂、润滑、石油油添加剂、化妆品、家居用品等领域。4,5-二氯-1,2-二硫环戊烯酮的结构式如下:

[0003]



[0004] 传统合成4,5-二氯-1,2-二硫环戊烯酮的方法,是由六氯丙烯和4倍量的硫磺在180-190℃反应8小时,过滤掉未反应完的升华硫得红色滤液,红色滤液减压蒸馏得3,4,5-三氯-1,2-二硫环戊烯,收率42.8%;3,4,5-三氯-1,2-二硫环戊烯再和水反应,用二氯甲烷等有机溶剂萃取,脱溶,重结晶得终产物,总收率为32.1%。上述方法存在以下几个缺点:(1)反应复杂;(2)副反应产物很多,不能大规模生产;(3)反应复杂带来的设备复杂;(4)原料成本高,限制了产品的市场竞争力;(5)反应温度高,产率低,只有32.1%。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是为了解决现有技术中存在的问题,提供一种合成4,5-二氯-1,2-二硫环戊烯酮的新方法。

[0006] 本发明以四氯乙烯为原料,经过傅克反应、碱性脱氯成烯、催化和硫环合三步反应,得到4,5-二氯-1,2-二硫环戊烯酮。具体工艺如下:

[0007] (1) 傅克反应:将四氯乙烯与三氯甲烷以1:1.2~1:2.5的摩尔比混合,在三氯化铝或三氯化铁的催化下,于40~65℃下反应4~5小时,过滤回收催化剂,得七氯丙烷。

[0008] 其中,三氯化铝或三氯化铁的加入量为四氯乙烯摩尔量的0.03~0.3倍。

[0009] (2) 脱氯成烯:以四丁基卤化铵为相转移催化剂,七氯丙烷与碱以1:1.1~1:1.5的摩尔比,于室温反应2~8小时,分出有机相,得六氯丙烯。

[0010] 所述碱为质量浓度为10%~35%的氢氧化钠、氢氧化钾的水溶液。

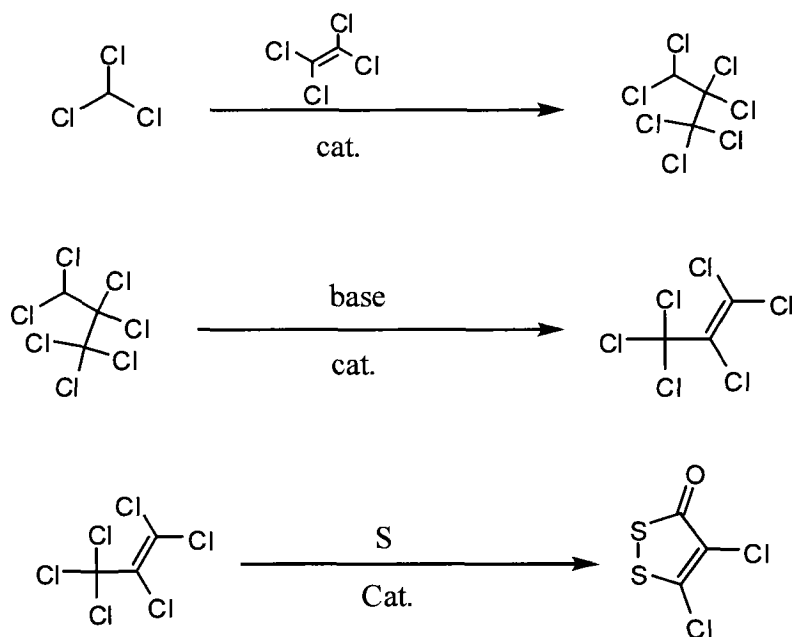
[0011] (3) 以铝粉或铁粉为催化剂,在水蒸气环境中,将六氯丙烯与升华硫以1:1.5~1:3的摩尔比,于125~150℃下反应8~18小时;反应完全后,减压蒸馏得目标化合物

4,5-二氯-1,2-二硫环戊烯酮。

[0012] 催化剂铝粉或铁粉的加入量为六氯丙烯摩尔量的 0.1 ~ 0.3%。

[0013] 具体合成路线如下所示：

[0014]



[0015] 反应产物经过质谱、高效气相色谱、液相色谱，熔点测定等方法进行检测并表征，具体表征数据如下：

[0016] 1、质谱数据：分子离子是 185.84，主要特征离子 186, 188, 190, 79, 123。

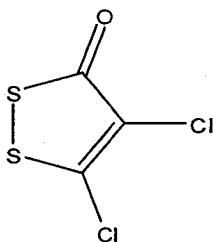
[0017] 2、高效气相色谱：含量为 99.829%。

[0018] 3、高效液相色谱：含量为 99.6%。

[0019] 4、熔点分析：59-60℃。

[0020] 综合分析上述质谱，高效气相色谱、液相色谱、熔点测定，表明本发明合成的最终产品为 4,5-二氯-1,2-二硫环戊烯酮。纯度为大于 99.5%，总收率达为 73.1% 以上。产品的结构式为：

[0021]



[0022] 本发明相对于传统工艺具有以下优点：

[0023] 1、以廉价原料四氯乙烯、三氯甲烷为原料，经傅克反应，脱氯成烯、环合反应三步而成，反应条件较温和，合成工艺简单，合成成本低，有利于工业化生产。

[0024] 2、采用价廉的催化剂，而且催化剂基本都能回收使用，合成成本低，反应环境良好。

[0025] 3、在第三步中使用“一锅法”使操作简单，易于工业化。

[0026] 4、本发明产品的总收率高（可达 73.1% 以上），产品纯度高（大于 99.5%）。

[0027] 附图说明

[0028] 图 1 为本发明合成产品的质谱图

[0029] 图 2 为本发明合成产品的高效气相色谱图

[0030] 具体实施方式

[0031] 下面通过具体实施例对本发明的合成方法做进一步说明。

[0032] 实施例 1

[0033] (1) 将无水三氯化铝 20kg 和三氯甲烷 323kg 加入到 500L 的反应釜中,在搅拌下加入四氯乙烯 250kg,缓慢升温至 50℃,反应 4 小时,GC 检测四氯乙烯反应完为反应终点;通冷却水降温至 20℃,过滤回收催化剂三氯化铝,滤液蒸馏出过量的三氯甲烷,得七氯丙烷 417kg,收率 97%。

[0034] (2) 将 417kg 七氯丙烷加入 1000L 反应釜中,再向釜中加入四丁基氯化铵 0.54kg,开启搅拌,然后向釜中滴加入质量浓度 20% 的氢氧化钾水溶液 491kg,滴完继续反应 3h,GC 检测原料反应完为反应终点,静置分层,分出下层有机相,得六氯丙烯 337kg。收率 93%,上层碱性水相留作第三步使用。

[0035] (3) 将 670kg 六氯丙烯抽入上述反应釜中,开启搅拌,加入升华硫 214kg 和 0.2kg 铁粉,升温至 130℃,温度稳定后开始缓慢通入水蒸气,维温 130 度反应 12 ~ 18 小时,尾气用第二步的碱性水相吸收,GC 检测原料反应完为反应终点,直接减压蒸馏得产品 4,5-二氯-3H-1,2-二硫环戊-4-烯-3-酮 405kg,收率 81%。产品纯度为大于 99%。总收率为 73.1%。

[0036] 实施例 2

[0037] (1) 将无水氯化铁 351g 和三氯甲烷 3240g 加入到 5000ml 的四口瓶中,在搅拌下加入四氯乙烯 1800g,加完后缓慢升温至 65℃,反应 5 小时,检测四氯乙烯反应完为反应终点;冷水降温至 20℃,过滤回收催化剂,减压蒸馏掉溶剂得七氯丙烷 2631g,收率 85%。

[0038] (2) 将 990g 七氯丙烷加入 3000ml 四口瓶中,搅拌下加入四丁基溴化铵 1.12g,然后向釜中加入质量浓度 20% 的氢氧化钠水溶液 791g,滴完继续反应 5h,检测原料反应完为反应终点,静置分层,分出下层有机相,得六氯丙烯 716.7g。收率 83%。

[0039] (3) 将 761g 六氯丙烯加入三口瓶中,开启搅拌,加入 0.2g 铝粉和 230g 升华硫,升温至 130℃,温度稳定后开始缓慢通入水蒸气,维温 130 度反应 16 小时,GC 检测原料反应完为反应终点,直接减压蒸馏得产品 4,5-二氯-3H-1,2-二硫环戊-4-烯-3-酮 301g,收率 52.9%。产品纯度为 99%,总收率为 37.3%。

[0040] 实施例 3

[0041] (1) 将无水三氯化铝 40g 和三氯甲烷 1432g 加入到 5000ml 的四口瓶中,在搅拌下加入四氯乙烯 1658g,缓慢升温至 50℃,反应 4.5 小时,GC 检测四氯乙烯反应完为反应终点;冷水降温至 20℃,过滤回收催化剂三氯化铝,滤液蒸馏出过量的三氯甲烷,得七氯丙烷 2224.6g,收率 78%。

[0042] (2) 将 2224g 七氯丙烷加入 5000ml 四口瓶中,再加入四丁基氯化铵 2.8g,开启搅拌,然后向釜中滴加入质量浓度 20% 的氢氧化钾水溶液 3276g,滴完继续反应 3h,GC 检测原料反应完为反应终点,静置分层,分出下层有机相,得六氯丙烯 1416g。收率 73%,上层碱性水相留作第三步使用。

[0043] (3) 将 1416g 六氯丙烯加入三口瓶中,开启搅拌,加入升华硫 364g 和 0.41g 铁粉,升温至 130℃,温度稳定后开始缓慢通入水蒸气,维温 130 度反应 12 ~ 18 小时,尾气用第二步的碱性水相吸收,GC 检测原料反应完为反应终点,直接减压蒸馏得产品 4,5-二氯-3H-1,2-二硫环戊-4-烯-3-酮 825g,收率 78%。产品纯度为大于 99%。总收率为 44.4%。

#### [0044] 实施例 4

[0045] (1) 将无水氯化铁 486g 和三氯甲烷 2985g 加入到 5000ml 的四口瓶中,在搅拌下加入四氯乙烯 1658g,加完后缓慢升温至 65℃,反应 5 小时,检测四氯乙烯反应完为反应终点;冷水降温至 20℃,过滤回收催化剂,减压蒸馏掉溶剂得七氯丙烷 2567g,收率 90%。

[0046] (2) 将 2567g 七氯丙烷加入 10000ml 四口瓶中,搅拌下加入四丁基溴化铵 2.9g,然后向釜中加入质量浓度 20% 的氢氧化钠水溶液 2700g,滴完继续反应 3h,检测原料反应完为反应终点,静置分层,分出下层有机相,得六氯丙烯 1858g。收率 83%。

[0047] (3) 将 1858g 六氯丙烯加入三口瓶中,开启搅拌,加入 0.6g 铝粉和 717g 升华硫,升温至 130℃,有少量不溶解的升华硫,温度稳定后开始缓慢通入水蒸气,维温 130 度反应 14 小时,GC 检测原料反应完为反应终点,直接减压蒸馏得产品 4,5-二氯-3H-1,2-二硫环戊-4-烯-3-酮 833g,收率 60%。产品纯度为 99.1%。总收率为 44.8%

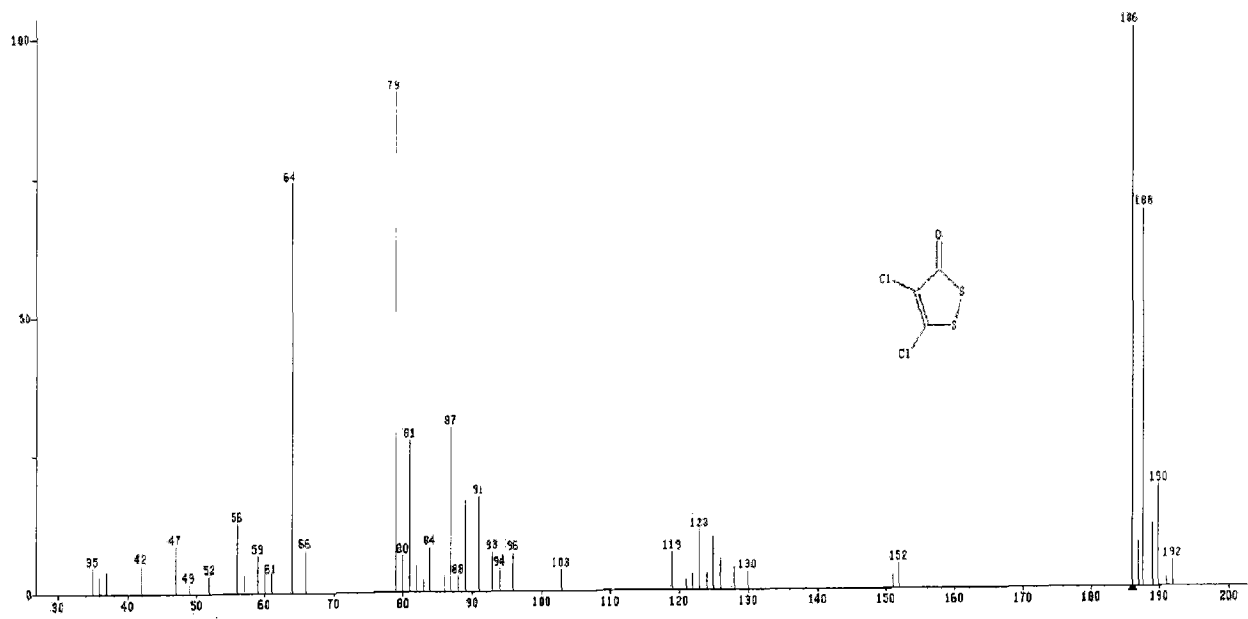


图 1

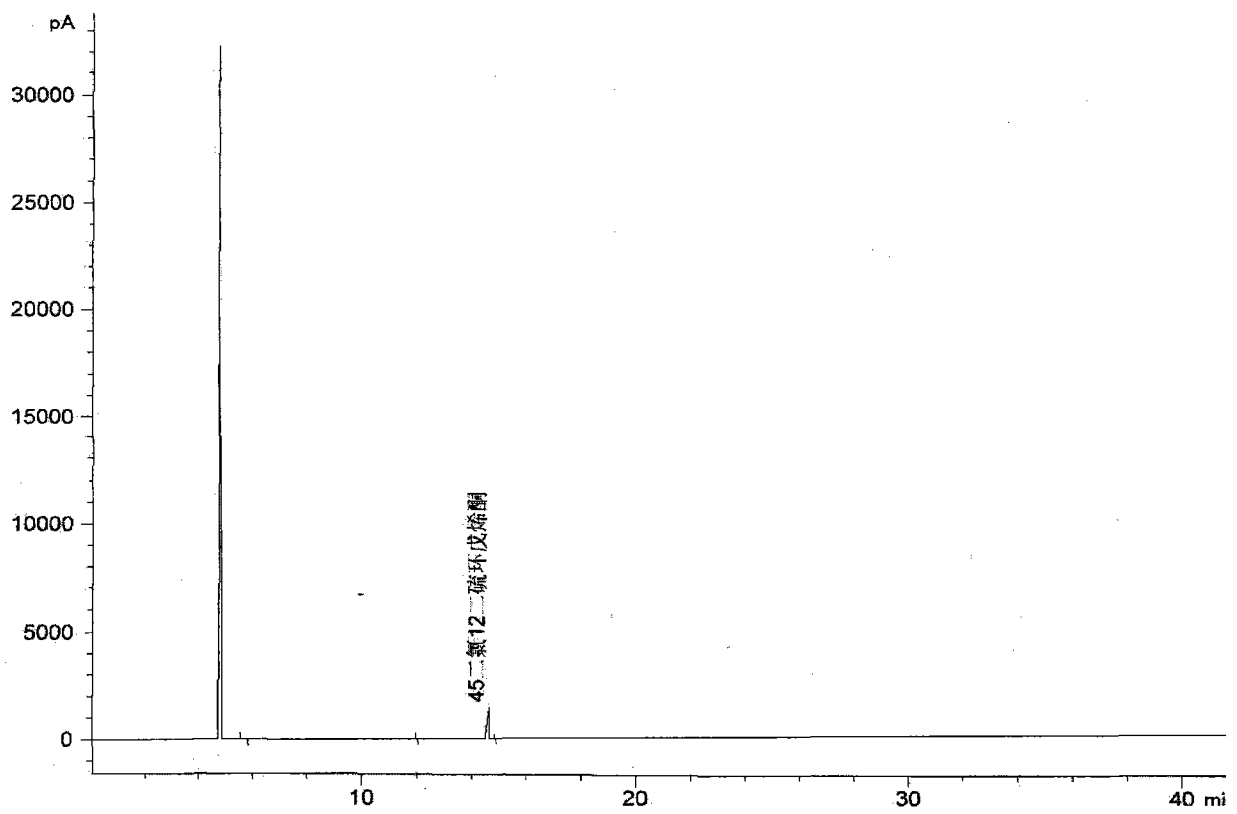


图 2