



(12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89103340.8

[51] Int.Cl⁴
C07D327/10

[43] 公开日 1989年12月6日

[22] 申请日 89.5.15

[30] 优先权

[32] 88.5.16 [33] FR [31] 8806523

[71] 申请人 罗纳-布朗克制药公司

地址 法国安东尼

[72] 发明人 马索尼奥·维维安

木尔赫瑟·米凯尔

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

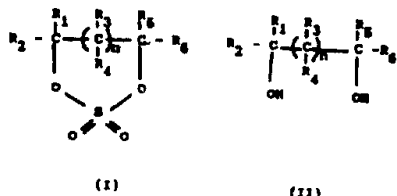
代理人 吴大建

说明书页数: 3 附图页数: 1

[54] 发明名称 环状硫酸酯的制法

[57] 摘要

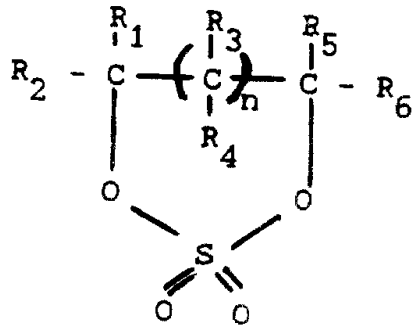
式(I)环状硫酸酯制法是于150—250℃下将浓硫酸与式(II)乙二醇反应。式(I)或(II)中,



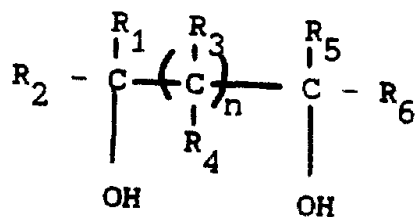
R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 和 R₆ 相同或不同, 可为氢, 卤素, 烷基, 烷氧基, 芳基, 芳氧基或烷氧羰基且 n 为 0 或 1.

^<20

1. 下式环状硫酸酯的制法:

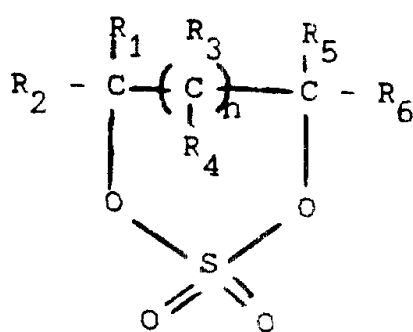


其中 R_1 , R_2 , R_2 , R_4 , R_5 和 R_6 相同或不同, 可为氢原子或卤原子或烷基, 芳基, 烷氧基, 芳氧基或烷氧羰基且 n 为 0 或 1, 其中烷基和烷氧基或烷氧羰基的烷基部分含 1 - 4 碳且必要时可由一个或多个相同或不同选自卤原子和烷氧基或烷氧羰基的原子或基团取代, 而且芳基和芳氧基含 6 - 10 碳且必要时可由一个或多个相同或不同选自卤原子和烷基, 烷氧基, 芳氧基或烷氧羰基的原子或基团取代, 且 n 为 0 或 1, 其特征是在 150 - 250 °C 下将浓硫酸迅速与下式乙二醇反应:

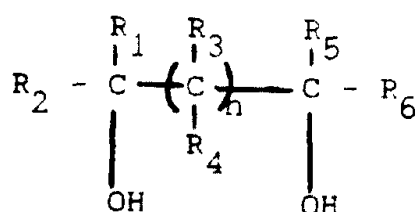


其中 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 和 n 同前述并收集所得环状硫酸酯。

2. 下式环状硫酸酯的制法:



其中 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 和 R_6 相同或不同, 可为氢原子或烷基且 n 为 0 或 1, 其特征是在 $150 - 250^\circ\text{C}$ 下将浓硫酸迅速与下式的乙二醇反应:



其中 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 和 n 同前述并收集所得环状硫酸酯。

3. 权利要求 1 或 2 的方法, 其特征是采用基本上等摩尔的乙二醇和浓硫酸的混合物。

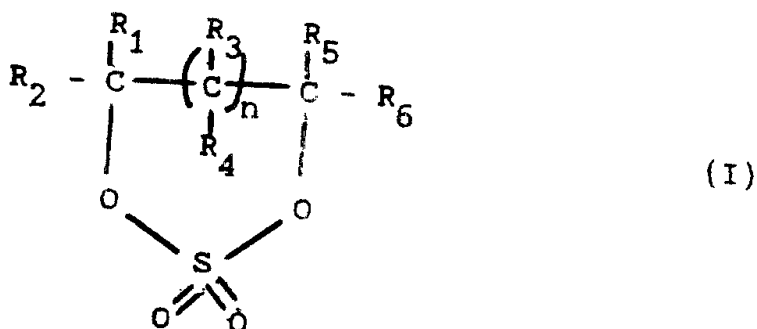
4. 权利要求 1 或 2 的方法, 其特征是减压操作。

5. 权利要求 4 的方法, 其特征是压力近于 1 mm Hg 或 0.13 kPa 。

6. 权利要求 1 的方法, 其特征是乙二醇和硫酸的混合物用惰性气体载带。

环状硫酸酯的制法

本发明涉及下式环状硫酸酯的制法：



其中取代基 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 和 R_6 相同或不同, 可为氢原子或卤原子, 烷基, 芳基, 烷氧基, 芳氧基或烷氧羰基, n 为 0 或 1。

以上和以下叙述中：

烷基和烷氧基或烷 中的烷基部分含 1 - 4 碳并可在必要时由一个或多个相同或不同选自卤原子和烷氧基, 芳氧基或烷氧 的原子或基团所取代,

芳基和芳氧基中的芳基部分含 6 - 10 碳并可在必要时由一个或多个相同或不同选自卤原子和烷基, 烷氧基, 芳氧基或烷氧羰基的原子或基团所取代。

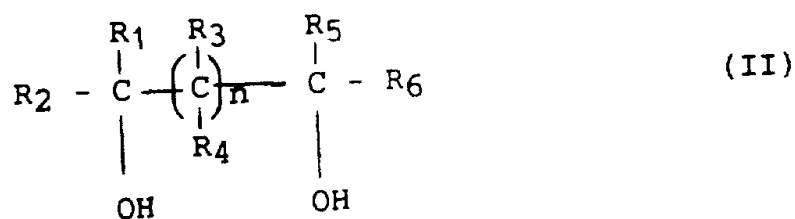
更具体地讲, 本发明涉及式(I)环状硫酸酯的制法, 其中 n 为 0 或 1, 而 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 和 R_6 相同或不同, 可为氢原子或烷基。

通式(I)硫酸酯为有机化学上可用来进行羟乙基化反应的中间产物。按照 DE 1 0 4 9 8 7 0, 将乙二醇, 硫酸和过量的亚硫酸氯回

流加热50小时制硫酸亚乙酯。

按照J. Lichtenberger et R. Lichtenberger, Bull Soc. Chim (France), 1002 (1943), 还已知将发烟硫酸与二醇的氯仿溶液反应, 其中每mol二醇采用至少2mol游离SO₃, 发烟硫酸浓度47% (SO₃)。尽管该法可用于伯-仲二醇, 可在乙二醇时无效。

现已发现, 这也是本发明目的, 式(I)环状硫酸酯可用简单而廉价的方法制得, 该法在150-250°C下将浓硫酸迅速与下式乙二醇反应:



其中R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆和n同前述。

式(I)环状硫酸酯经冷却或溶于适当溶剂中进行收集。

一般, 采用基本上摩尔比的式(II)乙二醇和浓硫酸的混合物。

优选的是, 该法减压进行, 一般近于1mmHg (0.13kpa)。

例如, 该法可将浓硫酸和式(II)乙二醇的混合物快速通入加热至150-250°C的管状反应器中并减压保持。

可有效地用惰性载气载带反应混合物。

下述非限制性实施例表明本发明如何实施。

实施例

6.2g乙二醇(0.1mol)和9.8g97%硫酸

(0.097 mol)。

用注射器将2.5 g混合物引入图1的反应器中。反应器用热带加热至200℃。装置放置于1 mmHg (0.13 kPa) 减压下。乙二醇-硫酸混合物在反应器加热部分的停留时间为10分钟。

形成的硫酸亚乙酯在放入干冰筒中的Vigreux柱中进行收集。反应结束后，Vigreux柱用二氯甲烷冲洗。倾析出所得溶液并蒸出二氯甲烷后得0.85 g硫酸亚乙酯白色晶体。收率45%，以所用硫酸计。

图中：

- (1) 为反应物入口
- (2) 为反应物流动管
- (3) 为热带
- (4) 为Vigreux冲洗后收集硫酸亚乙酯的容器
- (5) 为Vigreux柱
- (6) 为冷却筒
- (7) 为减压装置