



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103992251 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 20

(21) 申请号 201410217318. 5

(22) 申请日 2014. 05. 19

(71) 申请人 景立秋

地址 044000 山西省运城市盐湖区大渠工业  
园山西浩腾科技有限公司(邮电所东)

(72) 发明人 景立秋 赵景临

(74) 专利代理机构 北京风雅颂专利代理有限公  
司 11403

代理人 李弘 杨红梅

(51) Int. Cl.

C07C 309/80(2006. 01)

C07C 303/02(2006. 01)

权利要求书2页 说明书5页

(54) 发明名称

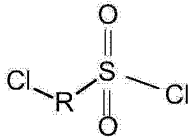
一种氯烷基磺酰氯的制备方法

(57) 摘要

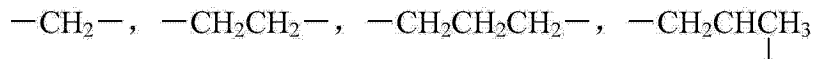
一种氯烷基磺酰氯的制备方法,以亚硫酸钠和氯代烷烃为原料,在压力,催化剂 I 和温度条件下,在溶剂中制备出产物 I 氯烷基磺酸钠,经过处理后,在催化剂 II 和温度条件下,于溶剂中进一步反应制备出磺酰氯,经过精制,提纯,得产品。本发明的目的在于提供一种氯烷基磺酰氯的制备方法,该方法所制备的氯烷基磺酰氯工艺简单,原材料易得,成本低,产物纯度高,易于分离,同时产生的三废少。利于工业化生产的顺利进行。

1. 一种氯烷基磺酰氯的制备方法,其特征在于,以亚硫酸钠和氯代烷烃为原料,在压力,催化剂条件下,在溶剂中制备出产物 I 氯烷基磺酸钠,经过处理后,在催化剂和温度条件下,于溶剂中进一步反应制备出磺酰氯,经过精制,提纯,得产品。

2. 如权利要求 1 所述氯烷基磺酰氯及其异构体的制备方法,其结构式如下:



其中 R 为:



3. 如权利要求 1 所述的氯烷基磺酰氯的制备方法,其特征在于,产物 I 的合成过程中各组分之间的比例为:亚硫酸钠与水的质量比为 1:0.5-1:10,亚硫酸钠与氯代烃的质量比为 1:2-1:10,催化剂 I 的用量为体系总质量的 0.1%-3%。

4. 如权利要求 1 所述的氯烷基磺酰氯的制备方法,其特征在于,产物 I 的合成过程中所采用的氯代烷烃为二氯甲烷,二氯乙烷,1,2-二氯丙烷和 1,3-二氯丙烷中的一种。

5. 如权利要求 1 所述的氯烷基磺酰氯的制备方法,其特征在于,产物 I 的合成过程中需用至催化剂 I,催化剂 I 包括:为四丁基溴化铵,四丁基氯化铵,苄基三乙基溴化铵,苄基三乙基氯化铵,十六烷基苄基二甲基氯化铵,十六烷基三甲基溴化铵,十六烷基三甲基氯化铵中的一种或两种或两种以上的混合物。

6. 如权利要求 1 所述的氯烷基磺酰氯的制备方法,其特征在于,产物 I 的合成过程中反应压力保持在 0.2-1.5MPa。

7. 如权利要求 1 所述的氯烷基磺酰氯的制备方法,其特征在于,产物 I 的合成过程的反应时间 3-15 小时。

8. 如权利要求 1 所述的氯烷基磺酰氯的制备方法,其特征在于,产物 II 的合成过程中,各组分的使用比例为:产物 I 与溶剂的质量比为 1:0.5-1:15,氯化试剂与产物 I 的摩尔比为 1:1-1:15,催化剂的用量为体系总重量的 0.1%-5%。

9. 如权利要求 1 所述的氯烷基磺酰氯的制备方法,其特征在于,产物 II 的合成过程中所采用的溶剂包括甲醇,乙醇,乙二醇丁醚,丙二醇甲醚,三缩二乙二醇二甲醚,甲苯,环己烷,二氧六环中的一种或两种或两种以上的混合物。

10. 如权利要求 1 所述的氯烷基磺酰氯的制备方法,其特征在于,产物 II 的合成过程中,所采用的氯化试剂为氯气,三氯氧磷,五氯化磷,氯化亚砷,草酰氯,次氯酸中的一种或两种或两种以上的混合物。

11. 如权利要求 1 所述的氯烷基磺酰氯的制备方法,其特征在于,产物 II 的合成过程中需用到催化剂 II,包括:三乙胺,乙二胺,吡啶,4-氨基吡啶,二甲基甲酰胺中的一种或两种或两种以上的混合物。

12. 如权利要求 1 所述的氯烷基磺酰氯的制备方法,其特征在于,反应温度为 40-80℃。

13. 如权利要求 1 所述的氯烷基磺酰氯的制备方法,其特征在于,产物 II 的合成过程中反应时间为 3-12 小时。

14. 如权利要求 1 所述的氯烷基磺酰氯的制备方法,其特征在于,产物 II 的精制过程

中,温度  $T = 70-80^{\circ}\text{C}$ ,真空度为  $0.08-0.1\text{MPa}$ ,

所述的合成方法如下:

向压力反应容器中加入水,亚硫酸钠,氯代烷烃及催化剂 I,升温至压力  $0.2-1.5\text{MPa}$  时,保温保压反应 3-15 小时,蒸馏,烘干,得产物 I;

向带有干燥及蒸馏装置的反应器中加入溶剂,氯化试剂,催化剂 II 及上述合成所得产物 I,升温至  $T = 40-80^{\circ}\text{C}$ ,保温反应 3-12 小时;停止反应,蒸馏除去溶剂;剩余产物在温度  $T = 70-80^{\circ}\text{C}$ ,真空度  $0.09\text{MPa}$  减压蒸馏,得产物 II。收率约为 60-85%;

通过本发明制备的氯烷基磺酰氯的技术指标如下:

外观:无色或淡黄透明液体,

纯度: $\geq 95\%$ ,

收率:60% -96%。

## 一种氯烷基磺酰氯的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种磺酰氯的制备方法,尤其是涉及氯烷基磺酰氯的制备方法,属于有机合成技术领域。

### 背景技术

[0002] 氯烷基磺酰氯作为一种重要的药物中间体,用于医药、农药的酯化改性,国外已有专利,国内尚未见相关文献报道。

[0003] 有文献报道,以 1, 3, 5- 三硫杂环己烷为原料合成氯甲基磺酰氯,该方法原材料昂贵,不易取得。且该合成工艺线路在合成过程中会产中一种双氯甲酯 (BCM) 的物质,该物质是一种致癌物质,被欧美和日本等多国政府严禁使用。

[0004] US629170B1 以亚硫酸钠和三光气为原料制备氯甲基磺酰氯,该合成工艺线路所用原材料三光气毒性大,但是后处理复杂,成本高,产物纯度低。能耗高,三废多,对环境产生较大影响,不利于工业化生产。

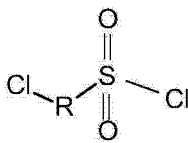
[0005] 本发明的目的在于提供一种氯烷基磺酰氯的制备方法,该方法所制备的氯烷基磺酰氯工艺简单,原材料易得,成本低,产物纯度高,易于分离,同时产生的三废少。利于工业化生产的顺利进行。

### 发明内容

[0006] 本发明旨在提出一种氯烷基磺酰氯的制备方法,该制备线路工艺简单,收率高,成本低,产物纯度高。

[0007] 本发明所制备的氯烷基磺酰氯的结构式如下:

[0008]



[0009] 其中 R 为:

[0010]



[0011] 具体合成方法如下:

[0012] 向压力反应容器中加入水,亚硫酸钠,氯代烷烃及催化剂 I,升温至压力 0.2-1.5MPa 时,保温保压反应 3-15 小时。蒸馏,烘干,得产物 I。

[0013] 向带有干燥及蒸馏装置的反应器中加入溶剂,氯化试剂,催化剂 II 及上述合成所得产物 I,升温至  $T = 40-80^\circ\text{C}$ ,保温反应 3-12 小时。停止反应,蒸馏除去溶剂。剩余产物在温度  $T = 70-80^\circ\text{C}$ ,真空度 0.09MPa 减压蒸馏,得产物 II。收率约为 60-85%。

[0014] 所述的产物 I 的合成过程中,亚硫酸钠与水的质量比为 1:0.5-1:10,亚硫酸钠与

氯代烃的质量比为 1:2-1:10, 催化剂的用量为体系总质量的 0.1% -3%。

[0015] 作为优选, 上述产物 I 的合成过程中所采用氯代烷烃为二氯甲烷, 二氯乙烷, 1, 2- 二氯丙烷和 1, 3- 二氯丙烷中的一种。

[0016] 作为优选, 本发明所采用的催化剂 I 为四丁基溴化铵, 四丁基氯化铵, 苄基三乙基溴化铵, 苄基三乙基氯化铵, 十六烷基苄基二甲基氯化铵, 十六烷基三甲基溴化铵, 十六烷基三甲基氯化铵中的一种或两种或两种以上的混合物。

[0017] 作为优选, 上述产物 I 的合成过程中, 反应压力保持在 0.2-1.5MPa。

[0018] 作为优选, 上述产物 I 的合成过程中, 反应时间保持在 3-15 小时。

[0019] 所述的产物 II 的合成过程中, 产物 I 与溶剂的质量比为 1:0.5-1:15, 氯化试剂与产物 I 的摩尔比为 1:1-1:15, 催化剂的用量为体系总重量的 0.1% -5%。

[0020] 作为优选, 本发明所采用的溶剂为甲醇, 乙醇, 乙二醇丁醚, 丙二醇甲醚, 三缩二乙二醇二甲醚, 甲苯, 环己烷, 二氧六环中的一种或两种或两种以上的混合物。

[0021] 作为优选, 本发明所采用的氯化试剂为氯气, 三氯氧磷, 五氯化磷, 氯化亚砷, 草酰氯, 次氯酸中的一种或两种或两种以上的混合物。

[0022] 作为优选, 本发明所采用的催化剂 II 为三乙胺, 乙二胺, 吡啶, 4- 氨基吡啶, 二甲基甲酰胺中的一种或两种或两种以上的混合物。

[0023] 作为优选, 在上述产物 II 的合成过程中, 反应温度为 40-80℃。

[0024] 作为优选, 在上述产物 II 的合成过程中, 反应时间为 3-12 小时。

[0025] 作为优选, 在上述产物 II 的精制过程中, 温度  $T = 70-80^{\circ}\text{C}$ , 真空度为 0.08-0.1MPa。

[0026] 通过本发明制备的氯烷基磺酰氯的技术指标如下:

[0027] 外观: 无色或淡黄透明液体

[0028] 纯度:  $\geq 95\%$

[0029] 收率: 60% -96%

[0030] 本发明以亚硫酸钠为原料, 通过烷基化反应, 氯化反应, 产物经过精制提纯, 制备出氯烷基磺酰氯, 避免了其它合成工艺原料毒性大, 不易取得, 反应副产物多, 难与分离与提纯, 总收率低, 制备过程中所产生的三废多, 对环境产生极大的污染等问题。本发明制备工艺简单, 产物纯度高, 易于分离, 成本低, 同时产生的三废少。利于进行工业化生产的顺利进行。

## 具体实施方式

[0031] 下面通过实施例进一步说明本发明, 但本发明决不仅局限于这些实施例。

[0032] 实施例 1

[0033] 氯甲基磺酰氯的合成

[0034] 向 2000ml 的带有压力和温度检测装置及的反应器中加入  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  252g, 水 500g, 二氯甲烷 504g, 十六烷基三甲基氯化铵 11.25g, 升温至反应器内压力为 0.2MPa 时, 保压反应 3hr, 停止反应, 降温, 卸压, 蒸馏除去反应水和未反应的溶剂, 烘干, 得产物 I 260g。产率: 95%。

[0035] 将上述合成的产物 I 加入 2000ml 的带有温度计, 干燥及蒸馏装置的反应瓶中,

加入甲醇 260g, 三乙胺 1.04g, 缓慢升温至  $T = 40^{\circ}\text{C}$  时, 维持该温度, 在 30min 内, 通氯气 13g, 保温反应 3.5hr, 结束反应。蒸馏除去溶剂。得粗品, 在温度  $T = 70\text{--}80^{\circ}\text{C}$ , 真空度为 0.08–0.1MPa 的条件下, 蒸馏, 得产品 240g。收率 85%。

[0036] 氯甲基磺酰氯技术指标:

[0037] 外观: 淡黄透明液体

[0038] 纯度: 95.3%

[0039] 收率: 80%

[0040] 实施例 2

[0041] 氯甲基磺酰氯的合成

[0042] 向 5000ml 的带有压力和温度检测装置及的反应器中加入  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  189g, 水 945g, 二氯甲烷 1890g, 四丁基溴化铵 60.48g, 升温至反应器内压力为 1.2MPa 时, 保压反应 6hr, 停止反应, 降温, 卸压, 蒸馏除去反应水和未反应的溶剂, 烘干, 得产物 I 200.4g。产率: 97.5%。

[0043] 将上述合成的产物 I 加入 2000ml 的带有温度计, 干燥及蒸馏装置的反应瓶中, 加入甲醇 200g, 三缩二乙二醇二甲醚 125g, 4-氨基吡啶 26.25g, 三氯氧磷 223.3g, 五氯化磷 303.6g, 缓慢升温至  $T = 60^{\circ}\text{C}$  时, 保温反应 7hr, 结束反应。蒸馏除去溶剂。得粗品, 在温度  $T = 70\text{--}80^{\circ}\text{C}$ , 真空度为 0.08–0.1MPa 的条件下, 蒸馏, 得产品 213.5g。收率 98.1%。

[0044] 氯甲基磺酰氯技术指标:

[0045] 外观: 无色透明液体

[0046] 纯度: 96.2%

[0047] 收率: 95.7%

[0048] 实施例 3

[0049] 氯乙基磺酰氯的合成

[0050] 向 2000ml 的带有压力和温度检测装置及的反应器中加入  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  252g, 水 378g, 二氯乙烷 1056g, 四丁基氯化铵 6.72g, 苄基三乙基溴化铵 2.52g, 升温至反应器内压力为 0.5MPa 时, 保压反应 9hr, 停止反应, 降温, 卸压, 蒸馏除去反应水和未反应的溶剂, 烘干, 得产物 I 281g。产率: 93%。

[0051] 将上述合成的产物 I 加入 2000ml 的带有温度计, 干燥及蒸馏装置的反应瓶中, 加入乙醇 281g, 乙二胺 3.84g, 草酰氯 24g, 缓慢升温至  $T = 60^{\circ}\text{C}$  时, 保温反应 5hr, 结束反应。蒸馏除去溶剂。得粗品, 在温度  $T = 70\text{--}80^{\circ}\text{C}$ , 真空度为 0.08–0.1MPa 的条件下, 蒸馏, 得产品 244g。收率 81%。

[0052] 氯乙基磺酰氯技术指标:

[0053] 外观: 淡黄透明液体

[0054] 纯度: 95.2%

[0055] 收率: 75.3%

[0056] 实施例 4

[0057] 氯乙基磺酰氯的合成

[0058] 向 5000ml 的带有压力和温度检测装置及的反应器中加入  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  315g, 水 1576g, 二氯乙烷 787.5g, 十六烷基苄基二甲基氯化铵 8.72g, 苄基三乙基溴化铵 15.2g, 升温至反应器内压力为 0.7MPa 时, 保压反应 8hr, 停止反应, 降温, 卸压, 蒸馏除去反应水和未反应的溶

剂,烘干,得产物 I366.1g。产率 :97%。

[0059] 将上述合成的产物 I 加入 2000ml 的带有温度计,干燥及蒸馏装置的反应瓶中,加入二氧六环 732.3g,吡啶 6.4g,缓慢升温至  $T = 65^{\circ}\text{C}$  时,加入草酰氯 28g,氯化亚砷,13g,保温反应 5hr,结束反应。蒸馏除去溶剂。得粗品,在温度  $T = 70-80^{\circ}\text{C}$ ,真空度为 0.08-0.1MPa 的条件下,蒸馏,得产品 378g。收率 92.8%。

[0060] 氯乙基磺酰氯技术指标 :

[0061] 外观 :淡黄透明液体

[0062] 纯度 :96.1%

[0063] 收率 :90.0%

[0064] 实施例 5

[0065] 氯丙基磺酰氯的合成

[0066] 向 5000ml 的带有压力和温度检测装置及的反应器中加入  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 466.2g,水 912g,1,3-二氯丙烷 1631.7g,四丁基溴化铵 12.2g,苄基三乙基溴化铵 9.3g,升温至反应器内压力为 0.2MPa 时,保压反应 15hr,停止反应,降温,卸压,蒸馏除去反应水和未反应的溶剂,烘干,得产物 I528.1g。产率 :86%。

[0067] 将上述合成的产物 I 加入 2000ml 的带有温度计,干燥及蒸馏装置的反应瓶中,加入甲苯 1016g,环己烷 508g,三乙胺 12g,缓慢升温至  $T = 70^{\circ}\text{C}$  时,加入三氯氧磷 43g,氯化亚砷 76g,保温反应 12hr,结束反应。蒸馏除去溶剂。得粗品,在温度  $T = 70-80^{\circ}\text{C}$ ,真空度为 0.08-0.1MPa 的条件下,蒸馏,得产品 467g。收率 71.4%。

[0068] 氯丙基磺酰氯技术指标 :

[0069] 外观 :淡黄透明液体

[0070] 纯度 :95.6%

[0071] 收率 :61.4%

[0072] 实施例 6

[0073] 氯异丙基磺酰氯的合成

[0074] 向 5000ml 的带有压力和温度检测装置及的反应器中加入  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 466.2g,水 1398g,1,2-二氯丙烷 1165g,四丁基溴化铵 16.7g,苄基三乙基溴化铵 12.3g,升温至反应器内压力为 1.5MPa 时,保压反应 15hr,停止反应,降温,卸压,蒸馏除去反应水和未反应的溶剂,烘干,得产物 I536.1g。产率 :87.2%。

[0075] 将上述合成的产物 I 加入 2000ml 的带有温度计,干燥及蒸馏装置的反应瓶中,加入甲苯 1072g,环己烷 5368g,三乙胺 12g,缓慢升温至  $T = 70^{\circ}\text{C}$  时,加入三氯氧磷 45g,五氯化磷 38g,保温反应 12hr,结束反应。蒸馏除去溶剂。得粗品,在温度  $T = 70-80^{\circ}\text{C}$ ,真空度为 0.08-0.1MPa 的条件下,蒸馏,得产品 479g。收率 82.5%。

[0076] 氯丙基磺酰氯技术指标 :

[0077] 外观 :淡黄透明液体

[0078] 纯度 :95.6%

[0079] 收率 :70.9%

[0080] 本发明并不局限于实施例中所描述的方法,它的描述是说明性的,并非限制性的,本发明的权限由权利要求所限定,基于本技术领域人员依据本发明所能够变化、重组等方

---

法得到的与本发明相关的技术及产品,都在本发明的保护范围之内。