



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113454061 A

(43) 申请公布日 2021.09.28

(21) 申请号 202080012853.0

(22) 申请日 2020.02.06

(30) 优先权数据

19156178.6 2019.02.08 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.08.05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2020/052968 2020.02.06

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2020/161226 EN 2020.08.13

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国莱茵河畔路德维希港

(72) 发明人 L·梅茨赫尔 C·舒兹

I·蒂埃尔 S·贝雷

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 侯婧 张广育

(51) Int.Cl.

C07C 315/06 (2006.01)

C07C 317/14 (2006.01)

权利要求书1页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称

获得4,4'-二氯二苯亚砜的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种从包含4,4'-二氯二苯亚砜和溶剂的液体混合物中获得4,4'-二氯二苯亚砜的方法,其包括:(a)将液体混合物冷却至4,4'-二氯二苯亚砜在所述溶剂中的饱和点以下的温度以获得包含结晶4,4'-二氯二苯亚砜的悬浮液;(b)使悬浮液固液分离以获得含有残留水分的固体4,4'-二氯二苯亚砜作为产物和母液;(c)浓缩母液;(d)将至少一部分浓缩母液循环到冷却步骤(a)中。

1. 一种从包含4,4'-二氯二苯亚砷和溶剂的液体混合物中获得4,4'-二氯二苯亚砷的方法,包括:

(a) 将液体混合物冷却至4,4'-二氯二苯亚砷在所述溶剂中的饱和点以下的温度以获得包含结晶4,4'-二氯二苯亚砷的悬浮液;

(b) 使悬浮液固液分离以获得含有残留水分的固体4,4'-二氯二苯亚砷作为产物和母液;

(c) 浓缩母液;

(d) 将至少一部分浓缩母液循环到冷却步骤(a)中。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述溶剂为氯苯、特别是一氯苯。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中冷却步骤(a)在气密封闭容器(100)中进行,通过

(i) 降低气密封闭容器(100)中的压力;

(ii) 蒸发溶剂;

(iii) 通过冷却而冷凝蒸发的溶剂;

(iv) 将冷凝的溶剂返回到气密封闭容器中。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中在步骤(i)中的减压期间进行步骤(ii)至(iv)。

5. 根据权利要求3或4所述的方法,其中继续步骤(i)中的减压直至气密封闭容器(100)中的压力达到20至350毫巴(绝对值)的预定值。

6. 根据权利要求3至5中任一项所述的方法,其中在压力达到预定值之后,该方法完成并且将压力设定为环境压力。

7. 根据权利要求3至6中任一项所述的方法,其中在设定步骤(i)中的减压之前进行以下步骤以使4,4'-二氯二苯亚砷开始结晶:

-降低气密封闭容器中的压力,使得混合物的沸点为80至95°C;

-蒸发溶剂直至发生固体的初始形成;

-增加容器中的压力,并将容器中的液体混合物加热至85至100°C的温度。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的方法,其中通过蒸馏或蒸发溶剂来浓缩母液。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中蒸馏或蒸发在20至800毫巴(绝对值)的压力下进行。

10. 根据权利要求8或9所述的方法,其中所述蒸馏在底部温度为40至110°C并且顶部温度为30至100°C的蒸馏塔中进行。

11. 根据权利要求8至10中任一项所述的方法,其中继续蒸发或蒸馏直至母液的量减少至进料到蒸发或蒸馏中的母液的量的4至80重量%。

12. 根据权利要求8至11中任一项所述的方法,其中继续蒸发或蒸馏直至母液中4,4'-二氯二苯亚砷的浓度为6至60重量%。

13. 根据权利要求1至12中任一项所述的方法,其中循环到冷却(a)中的浓缩母液的量为10至95重量%。

14. 根据权利要求1至13中任一项所述的方法,其中继续冷却(a)直至达到悬浮液中的固体含量为5至50重量%。

## 获得4,4'-二氯二苯亚砷的方法

[0001] 本发明涉及一种从包含4,4'-二氯二苯亚砷和溶剂的液体混合物中获得4,4'-二氯二苯亚砷的方法。4,4'-二氯二苯亚砷(下文中也称为DCDPSO)也称为1-氯-4(4-氯苯基)亚磺酰基苯或双(4-氯苯基)亚砷。

[0002] DCDPSO可用作制备4,4'-二氯二苯砷的前体,其例如用作制备聚合物如聚亚芳基醚如聚砷、聚醚砷或聚苯砷的单体,或用作药物、染料和农药的中间体。

[0003] 包含DCDPSO和溶剂的液体混合物通常源于DCDPSO的制备过程。还可通过混合DCDPSO和溶剂来制备该液体混合物,例如用于纯化DCDPSO。

[0004] 对于DCDPSO的制备,有几种方法是已知的。一种方法是在催化剂例如氯化铝的存在下使用亚硫酸氯和氯苯作为起始材料的Friedel-Crafts反应。通常,亚硫酸氯和氯苯的反应是作为制备4,4'-二氯二苯砷的第一部分公开的,其中使通过亚硫酸氯和氯苯的反应获得的中间反应产物在高温下水解,然后氧化以产生4,4'-二氯二苯砷。

[0005] 例如以下文献中公开了制备含硫二芳基化合物的一般方法:Sun,X.等人,“Investigations on the Lewis-acids-catalysed electrophilic aromatic substitution reactions of thionyl chloride and selenyl chloride,the substituent effect,and the reaction mechanisms”,Journal of Chemical Research 2013,第736至744页;Sun,X.等人,“Formation of diphenyl sulfoxide and diphenyl sulfide via the aluminum chloride-facilitated electrophilic aromatic substitution of benzene with thionyl chloride,and a novel reduction of sulfur (IV) to sulfur (II)”,Phosphorus,Sulfur,and Silicon,2010,第185卷,第2535-2542页;和Sun,X.等人,“Iron (II) chloride (FeCl<sub>3</sub>)-catalyzed electrophilic aromatic substitution of chlorobenzene with thionyl chloride (SOCl<sub>2</sub>) and the accompanying auto-redox in sulfur to give diaryl sulfides (Ar<sub>2</sub>S):Comparison to catalysis by aluminum chloride (AlCl<sub>3</sub>)”,Phosphorus,Sulfur,and Silicon,2017,第192卷,第3期,第376至380页。在这些文件中,比较了不同的反应条件和催化剂。

[0006] 以下文献中也公开了亚硫酸氯和氯苯在路易斯酸催化存在下的Friedel-Crafts酰化反应作为4,4'-二氯二苯砷制备的一部分:例如CN-A 108047101、CN-A 102351756、CN-A 102351757、CN-A 102351758或CN-A 104557626。

[0007] CN-B 104402780中公开了制备4,4'-二氯二苯砷的两阶段法,其中在第一阶段制备DCDPSO。为制备DCDPSO,记载了使用亚硫酸氯和氯苯作为原材料,以及无水氯化铝作为催化剂,在20至30℃下进行Friedel-Crafts反应。Friedel-Crafts反应之后是冷却、水解、加热和回流。进一步记载了在完成回流后,冷却反应混合物,并过滤出白色晶体形式的DCDPSO沉淀。然后将DCDPSO氧化以获得4,4'-二氯二苯砷。

[0008] SU-A 765262还公开了一种用于制备4,4'-二氯二苯砷的两阶段法,其中在第一阶段,在-10至50℃的温度下、在氯化铝的存在下,使用亚硫酸氯和氯苯通过Friedel-Crafts反应获得DCDPSO。根据实施例,将Friedel-Crafts反应中获得的混合物倒入到3%的盐酸水溶液中,并加热至DCDPSO完全溶解于过量加入的氯苯中。在分离成两相后,洗涤有机相,然

后冷却以使DCDPSO沉淀。在一个实施例中,通过收集Friedel-Crafts反应中放出的氯化氢来获得盐酸。

[0009] 本发明的一个目的是提供一种从包含DCDPSO和溶剂的液体混合物中获得4,4'-二氯二苯亚砜的方法,该方法允许从溶剂中有效分离DCDPSO,具有良好的收率、环境可持续性,并且是节能的。

[0010] 该目的通过一种从包含DCDPSO和溶剂的液体混合物(下文中称为“液体混合物”)获得DCDPSO的方法实现,所述方法包括:

[0011] (a) 将液体混合物冷却至DCDPSO在所述溶剂中的饱和点以下的温度以获得包含结晶DCDPSO的悬浮液;

[0012] (b) 使悬浮液固液分离以获得含有残留水分的固体DCDPSO作为产物和母液;

[0013] (c) 浓缩母液;

[0014] (d) 将至少一部分浓缩母液循环到冷却步骤(a)中。

[0015] 通过冷却,大部分DCDPSO结晶,然而,仍然有显著部分的DCDPSO保持溶解在溶剂中。通过浓缩母液并将母液循环到冷却步骤(a)中,可获得大部分溶解在溶剂中的DCDPSO,从而减少该过程中除去的产物的量。

[0016] 饱和点表示DCDPSO开始结晶时的液体混合物的温度。该温度取决于液体混合物中DCDPSO的浓度。液体混合物中DCDPSO的浓度越低,结晶开始的温度就越低。

[0017] 液体混合物中使用的溶剂可以是DCDPSO可充分溶解、特别是在适于工业规模生产的温度下,并且可以以方便的方式从其中分离结晶的DCDPSO的任何溶剂。这样的溶剂例如氯苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、甲醇或两种或更多种所述溶剂的混合物。由于DCDPSO通常源自DCDPSO的制备,因此液体混合物中使用的溶剂优选为氯苯、特别是一氯苯。

[0018] 可在任何结晶装置或允许冷却液体混合物的任何其他装置中进行使DCDPSO结晶的冷却(a),例如在具有可冷却表面的装置如具有冷却夹套、冷却盘管或冷却挡板(如所谓的“功率挡板”)的容器或罐中。

[0019] 可连续进行或分批进行液体混合物的冷却以使DCDPSO结晶。为避免在冷却表面上的沉淀和结垢,优选通过以下步骤在气密封闭容器中进行冷却:

[0020] (i) 降低气密封闭容器中的压力;

[0021] (ii) 蒸发溶剂;

[0022] (iii) 通过冷却而冷凝蒸发的溶剂;

[0023] (iv) 将冷凝的溶剂返回到气密封闭容器中。

[0024] 该方法允许冷却液体混合物而没有其上积聚结晶的DCDPSO并形成固体层的冷却表面。这提高了冷却过程的效率。此外,可以避免去除该固体层的额外努力。因此,特别优选使用没有冷却表面的气密封闭容器。

[0025] 为避免结晶的DCDPSO沉淀,进一步优选在结晶装置中搅拌液体混合物。因此,合适的装置例如搅拌罐或导流筒结晶器。如果结晶装置为搅拌罐,则可以使用任何搅拌器。通过搅拌装置输入结晶器中的比功率优选为0.2至0.5W/kg、更优选0.2至0.35W/kg。优选地,使用引起相当均匀的功率输入而没有与局部能量耗散有关的高梯度的搅拌器类型。

[0026] 为使DCDPSO结晶,优选提供晶核。为提供晶核,可使用添加到液体混合物中的干燥晶体或添加包含颗粒状DCDPSO的悬浮液作为晶核。如果使用干燥的晶体但晶体太大,则可

将晶体研磨成可用作晶核的较小颗粒。此外,还可通过向液体混合物施加超声来提供必要的晶核。优选地,晶核在初始化步骤中原位产生。初始化步骤优选包括在设定步骤(i)中的减压之前的以下步骤:

[0027] -降低气密封容器中的压力,使得液体混合物的沸点为80至95℃;

[0028] -蒸发溶剂直至发生固体的初始形成;

[0029] -增加容器中的压力,并将容器中的液体混合物加热至85至100℃的温度。

[0030] 通过降低容器中的压力使得液体混合物的沸点为80至95℃、更优选83至92℃,随后溶剂蒸发产生饱和溶液和DCDPSO沉淀。通过随后增加压力并将气密封容器中的液体混合物加热至85至100℃的温度,固化的DCDPSO再次开始部分溶解。这具有减少晶核数量的效果,允许制备较少量的具有较大尺寸的晶体。可在达到上述范围内的预设温度后立即开始冷却、特别是通过降低压力,以避免所产生的晶核完全溶解。然而,也可在停留时间例如在预设温度下0.5至1.5小时之后开始冷却。

[0031] 为在初始化步骤中产生晶核,可仅蒸发溶剂直至发生固体的初始形成。还可通过冷却将蒸发的溶剂完全冷凝,并将所有冷凝的溶剂返回到气密封容器中。后者具有使气密封容器中的液体冷却并形成固体的效果。两种方法的结合也是可行的,其中仅将一部分蒸发并冷凝的溶剂返回到气密封容器中。

[0032] 如果分批进行DCDPSO的冷却和结晶,则优选在步骤(i)中的减压期间进行步骤(ii)至(iv)。因此,特别优选连续降低步骤(i)中的压力,直至气密封容器中的温度达到0至45℃、优选10至35℃并且特别是20至30℃范围内的预定值。在这些预定温度下,气密封容器中的压力通常为20至350毫巴(绝对值)、更优选20至200毫巴(绝对值)并且特别是20至100毫巴(绝对值)。在达到预定温度值后,停止减压,然后将气密封容器排气,直至达到环境压力。优选选择气密封容器中的温度分布,使得液体混合物经受恒定的过饱和。可通过调整冷却曲线同时保持温度低于液相中DCDPSO各浓度的饱和温度来实现这些条件。详细地,基于相平衡、晶核质量和晶核的初始尺寸来选择适合的冷却曲线。此外,为适应冷却曲线,假定生长速率恒定。为确定用于调整冷却曲线的数据,可使用例如浊度探针、折射率探针或ATR-FTIR探针。温度分布和/或压力分布例如可以是阶梯式的、线性的或渐进的。

[0033] 为降低DCDPSO的溶解度,从而提高固化DCDPSO的产率,有必要改变饱和点。这通过在恒定温度下连续减少溶剂的量例如通过蒸发溶剂或通过恒定浓度下冷却液体混合物是可行的。由于在达到某个临界浓度时,溶剂量的减少导致非常粘稠的悬浮液,因此优选通过蒸发减少溶剂的量、随后降低温度来部分地提高固化的DCDPSO的产率。为降低DCDPSO在液体混合物中的溶解度,并改善结晶,可另外添加至少一种溶出剂(drowning-out agent),例如至少一种质子溶剂如水、醇和/或酸、特别是羧酸,或至少一种高度非极性溶剂如直链和/或环状烷烃。关于易于后处理,水、甲醇、乙醇、乙酸和/或甲酸,特别是水和/或甲醇是优选的溶出剂。

[0034] 在达到环境压力后,排出包含在溶剂中的颗粒状4,4'-二氯二苯亚砷的悬浮液(下文中称为“悬浮液”)——其通过冷却在气密封容器中形成,并进料到固液分离(b)中。

[0035] 如果DCDPSO的冷却和结晶连续进行,则优选分至少两步、特别是两至三步逐步进行冷却和结晶。如果分两步进行冷却和结晶,则在第一步中优选将液体混合物冷却至40至90℃的温度,并在第二步中优选冷却至-10至50℃的温度。如果冷却分多于两步进行,则第

一步优选在40至90℃的温度下进行,并且最后一步在-10至30℃的温度下进行。其他步骤在这些范围之间的温度下进行,温度随步骤进行而降低。如果分三步进行冷却和结晶,则第二步例如在10至50℃的温度下进行。

[0036] 如同在间歇过程中一样,连续操作过程中的温度可以通过使用具有待冷却表面的冷却和结晶装置来设定,例如冷却夹套、冷却盘管或冷却挡板,如所谓的“功率挡板”。为建立用于冷却和结晶的所述至少两个步骤,对于每个步骤至少使用一个用于冷却和结晶的装置。为避免DCDPSO沉淀,在连续过程中,还优选通过降低冷却和结晶装置中的压力来降低温度,其中冷却和结晶装置优选是气密的封闭容器。用于冷却和结晶的合适装置例如是搅拌罐结晶器、导流管结晶器、水平结晶器、强制循环结晶器或Oslo结晶器。为达到所需温度而设定的压力对应于液体混合物的蒸气压。由于压力降低,低沸物、特别是溶剂蒸发。冷却蒸发的低沸物使其冷凝,并将冷凝的低沸物返回到相应的冷却和结晶装置中,通过该装置设定温度。

[0037] 如果连续进行冷却和结晶,则从冷却和结晶装置中连续排出悬浮液流。然后将悬浮液进料到固液分离装置(b)中。为将用于冷却和结晶的装置中的液位保持在预定限度内,可将包含DCDPSO和溶剂的新鲜液体混合物以对应于或基本上对应于从该装置排出的悬浮液量的量进料到该装置中。每次达到用于冷却和结晶的装置中的最低液位时,可连续或分批加入新鲜的液体混合物。

[0038] 与分批或连续进行无关,优选地持续结晶直至结晶的最后步骤中悬浮液中的固体含量为5至50重量%、更优选5至40重量%并且特别是20至40重量%,基于悬浮液的质量计。

[0039] 尽管冷却和结晶可以连续或分批进行,但优选分批进行冷却和结晶,特别是根据包括步骤(i)至(iv)的上述方法通过降低压力来冷却液体混合物以避免结晶的DCDPSO在冷却和结晶装置的冷却表面上沉淀。分批冷却和结晶在操作窗口和结晶条件方面具有更高的灵活性,并且对工艺条件的变化更加稳健。

[0040] 无论冷却和结晶是连续进行还是分批进行,固液分离(b)均可连续进行或分批进行、优选连续进行。

[0041] 如果冷却和结晶分批进行并且固液分离连续进行,则至少使用一个缓冲容器,将从用于冷却和结晶的装置中排出的悬浮液装入该缓冲容器中。为提供悬浮液,从至少一个缓冲容器中排出连续流并进料到固液分离装置中。所述至少一个缓冲容器的容积优选为使得各缓冲容器在两次其中用于冷却和结晶的装置的内容物被送入到所述缓冲容器中的填充循环之间不完全排空。如果使用多于一个缓冲容器,则可以填充一个缓冲容器,而排出另一个缓冲容器的内容物并送入固液分离。在这种情况下,所述至少两个缓冲容器并联连接。缓冲容器的并联连接进一步允许在填充一个缓冲容器之后将悬浮液填充到另一个缓冲容器中。使用至少两个缓冲容器的优点在于,缓冲容器可具有比仅一个缓冲容器更小的体积。该较小的体积允许更有效地混合悬浮液以避免结晶的DCDPSO的沉淀。为保持悬浮液稳定并避免固体DCDPSO在缓冲容器中沉淀,可以为缓冲容器提供用于搅动悬浮液的装置,例如搅拌器,并搅动缓冲容器中的悬浮液。优选这样进行搅动,使得通过搅拌的能量输入保持在最低水平,该水平足够高以悬浮晶体但防止它们破裂。为此,能量输入优选为0.2至0.5W/kg、特别是0.25至0.4W/kg。

[0042] 如果冷却和结晶以及固液分离分批进行,则只要固液分离装置足够大以容纳用于

冷却和结晶的容器的全部内容物,就可以直接将用于冷却和结晶的容器的内容物进料到固液分离装置中。在这种情况下,可省略缓冲容器。当冷却和结晶以及固液分离连续进行时,也可以省略缓冲容器。在这种情况下,悬浮液也被直接进料到固液分离装置中。如果固液分离装置太小而不能容纳用于冷却和结晶的容器的全部内容物,则对于分批操作也需要至少一个额外的缓冲容器以允许清空结晶装置并开始新的批次。

[0043] 如果连续进行冷却和结晶并且分批进行固液分离,则将从冷却和结晶装置中排出的悬浮液进料到缓冲容器中,并将用于固液分离的各批次从缓冲容器中排出并进料到固液分离装置中。

[0044] 固液分离例如包括过滤、离心或沉降。优选地,固液分离为过滤。在固液分离中,将液体母液从固体DCDPSO中除去,并获得含有残留水分的DCDPSO(以下也称为“湿DCDPSO”)。如果固液分离是过滤,则湿DCDPSO也称为滤饼。

[0045] 无论连续进行还是间歇进行,固液分离均优选在环境温度或低于环境温度的温度下进行,优选在环境温度下进行。可以例如通过使用泵或通过使用具有更高压力的惰性气体例如氮气将悬浮液供给到具有升高压力的固液分离装置中。如果固液分离是过滤,并且将悬浮液在升高的压力下进料到过滤装置中,则过滤过程所需的压差通过在过滤装置中的滤液侧设置环境压力来实现。如果悬浮液在环境压力下被进料到过滤装置中,则在过滤装置的滤液侧设置减压以达到必要的压差。进一步地,还可以将过滤装置的进料侧压力设置为高于环境压力,将滤液侧压力设置为低于环境压力,或者将过滤装置中过滤器两侧的压力均设置为低于环境压力,其中还在这种情况下,滤液侧的压力必须低于进料侧的压力。另外,也可以仅利用过滤器上的液层的静压进行过滤处理来进行过滤。优选地,进料侧和滤液侧之间的压差以及因此过滤装置中的压差为100至6000毫巴(绝对值)、更优选300至2000毫巴(绝对值)并且特别是400至1500毫巴(绝对值),其中压差还取决于固液分离(b)中使用的过滤器。

[0046] 为进行固液分离(b),可以使用本领域技术人员已知的任何固液分离装置。合适的固液分离装置例如搅拌压力式吸滤器(agitated pressure nutsche)、旋转压力过滤器、转鼓过滤器、带式过滤器或离心机。固液分离装置中使用的过滤器的孔径优选为1至1000 $\mu$ m、更优选10至500 $\mu$ m并且特别是20至200 $\mu$ m。

[0047] 特别优选地,冷却和结晶分批进行,并且固液分离连续进行。

[0048] 根据本发明,在步骤(c)中浓缩从固-液分离装置、优选过滤装置中排出并因此耗尽4,4'-二氯二苯亚砜的母液。母液的浓缩优选通过蒸馏或蒸发、优选通过蒸发进行。

[0049] 用于浓缩母液的蒸馏或蒸发可以在环境压力下或在减压下进行,优选在20至800毫巴(绝对值)、更优选50至500毫巴(绝对值)并且特别是100至350毫巴(绝对值)下进行。

[0050] 在蒸发过程中,低沸物、特别是溶剂蒸发并排出。高沸物DCDPSO保留在液体母液中,因此DCDPSO的浓度增加。蒸发中母液减少的量取决于母液中DCDPSO的量和浓缩母液所需的浓度。母液可减少的最小量应大于母液中DCDPSO的量。此外,蒸发的低沸物的最小量应该使得浓缩母液中DCDPSO的浓度升高。因此,取决于母液中DCDPSO的浓度,优选继续蒸发过程直到母液的量减少至进料到蒸发装置中的母液量的4至80重量%、更优选至4至40重量%并且特别是4至20重量%。合适的蒸发装置例如是容器,优选搅拌容器、旋转蒸发器、薄膜蒸发器和降膜蒸发器。特别优选的蒸发装置是降膜蒸发器。

[0051] 除蒸发过程之外,还可以进行蒸馏过程以浓缩母液。在蒸馏过程中,包含溶剂的低沸物作为顶部料流除去。浓缩母液通常作为底部料流从蒸馏过程中排出。蒸馏过程例如在蒸馏塔中进行。合适的蒸馏塔例如是板式塔或填料塔。如果使用填料塔,则可以使用填充床或结构填料。用于操作这种蒸馏塔的合适压力例如为20毫巴(绝对值)至800毫巴(绝对值)、优选50至500毫巴(绝对值)、特别是100至350毫巴(绝对值)。蒸馏塔的底部温度和顶部温度取决于压力,并且底部温度优选为40至110℃、更优选55℃至100℃并且特别是55至80℃,顶部温度优选为30至100℃、更优选45至90℃并且特别是在45至80℃。

[0052] 优选继续蒸发或蒸馏直至母液中DCDPSO的浓度为6至60重量%、更优选10至50重量%并且特别是15至40重量%,基于浓缩母液的总量计。

[0053] 将至少一部分浓缩母液循环到冷却(a)中。为避免高沸点副产物和污染物的过度积聚,优选将一部分浓缩母液循环到冷却(a)中并从该过程中排出剩余的浓缩母液。循环到冷却(a)中的浓缩母液的量优选为10至95重量%、更优选40至90重量%并且特别是65至90重量%,各自基于浓缩母液的总量计。

[0054] 如果分批进行冷却(a),则优选将从一批中获得的浓缩母液循环到下一批中。

[0055] 优选将循环的浓缩母液与新鲜液体混合物混合并进料到冷却(a)中。新鲜液体混合物与浓缩母液的比优选为60:1至6:1、更优选15:1至7:1并且特别是10:1至7:1。

[0056] 可以在进料到发生冷却和结晶的装置中之前进行循环的浓缩母液和新鲜液体混合物的混合,从而将循环的浓缩母液和新鲜液体混合物的混合物进料到装置中。或者,将循环的浓缩母液和新鲜液体混合物分别进料到发生冷却和结晶的装置中,并在该装置中混合。

[0057] 该过程的产物是含有残余水分的固体4,4'-二氯二苯亚砷(下文中称为“湿DCDPSO”)。如果固液分离是过滤,则产物沉积在过滤装置的过滤器上。DCDPSO可用作例如杀虫剂。它更通常用作制备其他化合物的前体,例如在药物或聚合物领域。通常,DCDPSO用于在随后的氧化步骤中制备4,4'-二氯二苯砷。在进一步使用之前,例如将DCDPSO进料到氧化步骤中之前,可以进一步处理DCDPSO,例如在纯化步骤中。为纯化DCDPSO,例如可以重复结晶和过滤。为此,在过滤后,将DCDPSO与新鲜溶剂混合并加热至DCDPSO溶解在溶剂中的温度,以获得DCDPSO和溶剂的液体混合物。然后将该液体混合物冷却以使DCDPSO再次结晶。溶解DCDPSO并重复冷却和结晶(a)、过滤(b)、浓缩母液(c)和循环至少部分母液(d)的优点是可以除去结晶的DCDPSO中可能包含的杂质,从而可以获得更高纯度的产品。除重复该过程之外,纯化步骤还可包括用合适的洗涤液的洗涤步骤。合适的洗涤液例如是还用于制备DCDPSO和溶剂的液体混合物的溶剂。

[0058] 包含DCDPSO的液体混合物可源自其中会制备包含DCDPSO和溶剂的液体混合物的制备DCDPSO的任何方法。

[0059] 液体混合物可以例如在制备DCDPSO的方法中获得,包括:

[0060] (A) 以亚硫酸氯:氯苯:氯化铝为1:(6至9):(1至1.5)的摩尔比使亚硫酸氯、氯苯和氯化铝在0至低于20℃的温度下反应,形成中间反应产物和氯化氢;

[0061] (B) 在70至110℃的温度下混合盐酸水溶液和中间反应产物以获得包含DCDPSO的粗反应产物,

[0062] (C) 将粗反应产物分离成包含DCDPSO的有机相和水相,

[0063] (D)用萃取液洗涤有机相。

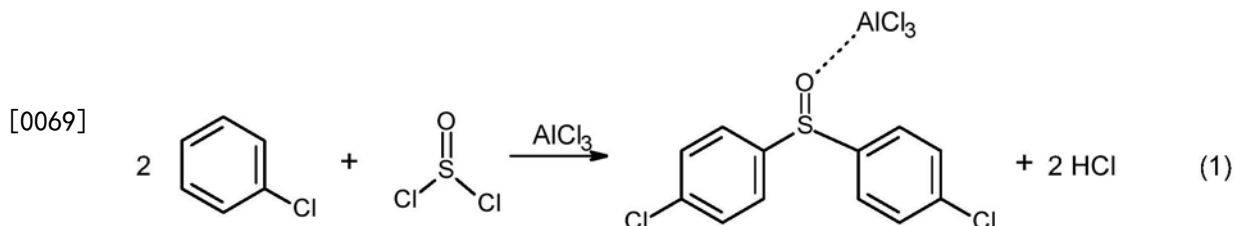
[0064] 为获得DCDPSO,在反应(A)中,将亚硫酸氯、氯苯和氯化铝以以下摩尔比进料到反应器中:亚硫酸氯:氯苯:氯化铝为1:(6至9):(1至1.5)、优选亚硫酸氯:氯苯:氯化铝为1:(6至8):(1至1.2)并且特别是亚硫酸氯:氯苯:氯化铝为1:(6至7):(1至1.1)。

[0065] 反应器可以是允许进料到反应器中的组分混合和反应的任何反应器。合适的反应器例如搅拌釜反应器或喷射环流反应器。如果使用搅拌釜反应器,则搅拌器优选为轴向输送搅拌器,例如斜叶式搅拌器。反应可以连续或分批进行。优选地,反应分批进行。

[0066] 亚硫酸氯、氯苯和氯化铝可以同时或依次加入。出于易于进行反应的原因——特别是在间歇反应的情况下——优选地,首先将氯化铝和氯苯进料到反应器中,然后将亚硫酸氯加入到氯化铝和氯苯中。在这种情况下,氯化铝和氯苯可以同时加入或依次加入。然而,在每种情况下,优选在加入亚硫酸氯之前混合氯化铝和氯苯。特别优选首先将氯化铝和氯苯进料到反应器中,然后将亚硫酸氯加入氯化铝和氯苯中。在反应期间形成氯化氢(HCl)——通常为气态形式,至少部分地将其从反应器中排出。添加亚硫酸氯的体积流量通常取决于从反应器排出的气体的散热和流速。

[0067] 过量加入反应器中并因此在化学反应期间仅部分转化的氯苯也充当反应产物的溶剂。

[0068] 亚硫酸氯和氯苯在氯化铝的存在下反应,由此形成中间反应产物和氯化氢。中间反应产物包含4,4'-二氯二苯亚砷-AlCl<sub>3</sub>加合物。氯化铝一般可以起到催化剂的作用。化学反应可以通过以下化学反应式(1)示意性地表示:



[0070] 反应(A)在0至低于20°C、优选在3至15°C并且特别是在5至12°C的温度下进行。

[0071] 因此,反应可以在恒定或几乎恒定的温度下进行。还可以在所述范围内的不同温度下进行反应,例如使用随反应时间或反应器的温度分布。

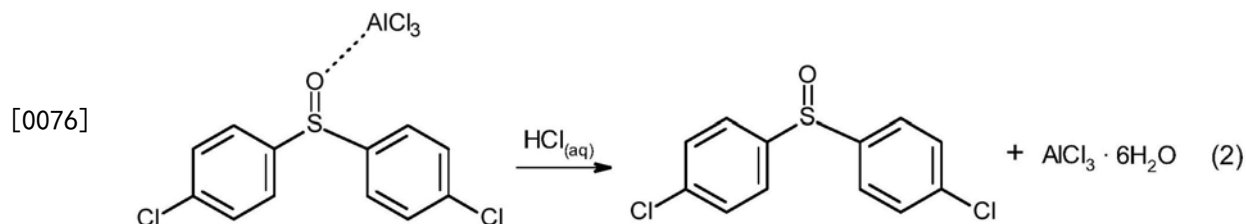
[0072] 反应时间通常取决于所用反应物的量并且随反应物量的增加而增加。在完成向氯化铝和氯苯的混合物中加入亚硫酸氯后,在将总量的亚硫酸氯进料到反应器中之后,优选继续反应10至120分钟、更优选20至50分钟。

[0073] 无论反应是连续操作还是分批操作,均选择亚硫酸氯的流速,使得反应产生的热量可以通过合适的冷却装置从反应器中消散,以将反应器中的温度保持在预定范围内。

[0074] 反应中产生的氯化氢(HCl)通常为气态形式并且至少部分地从反应器中除去。虽然它可以以气态形式用于其他用途,但优选地,将从反应中除去的氯化氢与水混合以制备盐酸水溶液。

[0075] 在反应后,将中间反应产物与盐酸水溶液混合。出于能量以及生产效率和可持续性的原因,特别优选地,由从反应(A)中除去的氯化氢制备盐酸水溶液。通过将中间反应产物与盐酸水溶液混合,可以发生中间反应产物的水解。获得包含DCDPSO的粗反应产物。粗反应产物还可包含氯化铝,其通常为水合形式,通常为AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O。水解可通过反应式(2)示

意性地表示：



[0077] 进行水解的温度为70至110℃、优选80至100℃并且特别是80至90℃。加入所有水解组分后的水解反应时间优选为30至120分钟、更优选30至60分钟并且特别是30至45分钟。该反应时间通常足以使中间反应产物水解以获得DCDCPSO。为促进水解并使其尽可能快地完成，可以搅动混合物，优选搅拌混合物。在完成水解后，混合物分离成包含 $\text{AlCl}_3$ 的水相和包含溶解在过量氯苯中的DCDCPSO的有机相。在搅拌混合物的情况下，停止搅拌以使混合物分离。

[0078] 盐酸水溶液可以具有任何浓度。然而，高于3重量%的盐酸浓度提高了氯化铝的溶解度。优选地，用于水解的盐酸水溶液的浓度为3至12重量%、更优选6至12重量%并且特别优选10至12重量%。上文和下文中以重量计的所有盐酸浓度均基于盐酸水溶液中氯化氢和水的总量计。较高浓度、特别是10-12重量%范围内的浓度的优点是水相的密度增加，并且水相因此形成下相，而上相是包含DCDCPSO的有机相，下文中也称为“有机相”。这允许更容易地排出水相以获得有机相。此外，更高的浓度允许更少量的水用于除去氯化铝。更高浓度的盐酸水溶液进一步引起更快的相分离。

[0079] (B)中所用的盐酸水溶液的量优选使得没有氯化铝沉淀并且形成另外两个液相，下相为水相，有机相为上相。为此，加入到反应混合物中的盐酸水溶液的量优选使得水解后水相与有机相的重量比为0.6至1.5kg/kg、更优选0.7至1.0kg/kg并且特别是在0.8至1.0kg/kg。少量的盐酸水溶液可能导致氯化铝沉淀。特别是在较高浓度的盐酸水溶液下，需要较大量以避免沉淀。因此，盐酸水溶液的浓度优选保持在12重量%以下。

[0080] 亚硫酰氯、氯苯和氯化铝的反应，以及与盐酸水溶液的混合，以及由此的水解可以在同一反应器中或不同反应器中进行。优选地，反应在第一反应器中进行并且水解在第二反应器中进行。如果使用第一反应器和第二反应器，则第一反应器对应于上述反应器。第二反应器也可以是进行间歇反应并且允许搅动、优选搅拌反应器中的组分的任何反应器。因此，第二反应器也优选为搅拌釜反应器。

[0081] 如果反应和水解在同一反应器中进行，则一个反应器或者优选使用的第一反应器和第二反应器分别以这样的方式设计，使得可以设定温度以调节反应器中的温度。为此，例如可以在反应器内部提供管道，加热介质或冷却介质可以通过该管道流动。在反应器维护容易和/或加热均匀性方面，优选地，反应器包括双层夹套，加热介质或冷却介质可通过该双层夹套流动。除反应器内部的管道或双夹套之外，反应器的加热和/或冷却可以以技术人员已知的各种方式进行。

[0082] 如果反应和水解在不同的反应器中进行，则特别优选在反应完成后和在将中间反应产物从第一反应器输送到第二反应器之前，将中间反应产物加热至高于中间反应产物在溶剂中溶解点的温度。由于在输送和进料到第二反应器之前加热中间反应产物，因此中间反应产物溶解并且输送没有固体组分的液体。这具有避免第一反应器结垢的优点。

[0083] 溶解点表示中间反应产物完全溶解在溶剂中时反应混合物的温度。该温度取决于中间反应产物在溶剂中的浓度。DCDPSO在有机相中的浓度越低,中间反应产物完全溶解在溶剂中的温度就越低。

[0084] 如果反应和水解在同一反应器中进行,则在反应完成后并且在将中间反应产物加热至水解温度后,将盐酸水溶液进料到反应器中。优选这样设定盐酸水溶液的流速,使得水解温度可以通过调节反应器而保持在水解的指定范围内。如果反应和水解在不同的反应器中进行,则优选首先将盐酸水溶液进料到第二反应器中,并将反应中间产物加入盐酸水溶液中。在这种情况下,这样设定将中间反应产物加入到第二反应器中的流速,使得第二反应器中的温度通过调节第二反应器而保持在水解的指定温度限制内。

[0085] 为从有机相中除去盐酸水溶液和剩余的氯化铝,分离出(C)中获得的有机相并用萃取液洗涤。

[0086] 水解后的相分离可在发生水解的反应器中或在用于相分离的单独容器中进行。在较低复杂性的方面,优选在发生水解的反应器中进行相分离。在完成相分离后,分别将水相和有机相从发生相分离的容器、优选进行水解的反应器中除去。使用具有较高浓度的盐酸水溶液、特别是浓度为10至12重量%的盐酸水溶液除去氯化铝,使得水相的密度增加并且水相因此形成下相,具有另外的优点是更容易排出水相,并且有机相的洗涤可以在与水解相同的装置中进行。

[0087] 在分离后,将有机相进料到洗涤步骤(D)中以除去残留的氯化铝和盐酸。用于洗涤有机相的萃取液优选为水。

[0088] 洗涤优选在单独的洗涤容器中进行。然而,也可以仅从发生水解的反应器中除去水相并在发生水解的反应器中进行洗涤步骤。如果在单独的洗涤容器中进行洗涤,则可以使用可以洗涤有机相的任何容器。洗涤容器通常包括将有机相与萃取液紧密混合的装置。优选地,洗涤容器为搅拌槽,将有机相和萃取液进料到其中然后混合。

[0089] 如果在用于相分离的容器中进行相分离,则可以在洗涤容器中或者替代地在用于相分离的容器中进行洗涤。如果在同一容器中进行相分离和洗涤,则必须提供在将从有机相中分离的水相排出后混合有机相与萃取液的装置。

[0090] 洗涤优选在70至110°C、更优选80至100°C并且特别是80至90°C的温度下进行。特别优选在与水解相同的温度下进行洗涤。

[0091] 通常,萃取液——其优选为水——的量足以从有机相中除去全部或基本上全部的氯化铝。在废物控制方面,通常优选使用尽可能少的萃取液。优选以这样的方式选择用于洗涤的水量,使得获得的水相与有机相的重量比为0.3至1.2kg/kg、更优选0.4至0.9kg/kg并且特别是0.5至0.8kg/kg。在可持续性和避免大量废水流方面,优选使用尽可能少的水用于洗涤步骤。特别优选使用这样量的水,使得来自洗涤步骤的整个水相可用于产生水解所需浓度的盐酸水溶液。为此,将用于洗涤的水分离出来并与反应中获得的氯化氢混合以获得盐酸水溶液。氯化氢和水的混合可以例如在洗涤塔中进行,将气态氯化氢和水进料到洗涤塔中。如果使用这样的洗涤塔,则优选氯化氢和水以逆流方式进料。除洗涤塔之外,还可以使用允许在水中吸收氯化氢的所有其他容器。因此,例如可以将水进料到容器中并将氯化氢引入到水中。为将氯化氢引入到水中,例如可以使用浸入水中的管道。为在水中分配氯化氢,可以在浸入水中的管端提供具有小孔的浸头,氯化氢通过所述小孔流入水中。作为替

代,也可以使用熔接物(frit)将氯化氢分配到水中。

[0092] 在预定的洗涤时间之后,停止混合以使混合物分离成水相和有机相。将水相和有机相分别从洗涤容器中除去。有机相包含液体混合物,所述液体混合物包含溶解在过量氯苯(作为溶剂)中的DCDPSO。预定洗涤时间优选尽可能短以允许较短的总处理时间。同时,需要足够的时间来除去氯化铝。

[0093] 该方法可包括一个或多于一个这样的洗涤循环。通常一个洗涤循环就足够了。

[0094] 根据装置尺寸和待加入的化合物的量,上述各工艺步骤可以仅在一个装置中或在多于一个装置中进行。如果使用多于一个装置用于工艺步骤,则所述装置可以同时操作,或者——特别是在分批操作方法中——在不同时间操作。这允许例如在一个装置中进行工艺步骤,同时用于相同工艺步骤的另一个装置得到维护,例如清洁。此外,在其中装置的内容物在添加所有组分之后保持一定时间的工艺步骤中,例如反应或水解,可以在将所有化合物进料到一个装置中之后将组分进料到另一个装置中,同时仍然继续第一装置中的工艺。然而,还可以将组分同时添加到所有装置中,并且也同时在装置中进行工艺步骤。

[0095] 本发明的说明性实施例在附图中示出并且在以下说明中更详细地解释。

[0096] 在附图中:

[0097] 图1显示了从包含DCDPSO和溶剂的液体混合物中获得DCDPSO的工艺流程示意图。

[0098] 图2用于DCDPSO结晶的容器。

[0099] 本发明方法的一个从包含DCDPSO和溶剂的液体混合物中获得DCDPSO的实施方案示于图1中。

[0100] 将包含DCDPSO和溶剂的液体混合物1进料到结晶步骤3中。在结晶步骤3中,将液体混合物冷却至低于DCDPSO在溶剂中的饱和点的温度。这具有使DCDPSO开始结晶并且形成悬浮液的效果,所述悬浮液包含在液体中的固体DCDPSO晶体,所述液体含有溶剂、未结晶的DCDPSO和液体副产物。将该悬浮液进料到固液分离步骤5中。通过固液分离例如过滤,将固体DCDPSO晶体与液相分离,获得作为产物的DCDPSO晶体7和母液。

[0101] 固液分离步骤5可以在任何合适的装置、特别是过滤装置中进行,例如搅拌压力式吸滤器、旋转压力过滤器、转鼓过滤器、带式过滤器或离心机。过滤装置中的压差优选为100和6000毫巴、更优选300至2000毫巴并且特别是400至1500毫巴。优选在环境温度下进行过滤。由于过滤步骤中必要的压差,可以在进料侧设置环境压力,这意味着滤液侧的压力低于环境压力,或者在滤液侧设置环境压力,并且在进料侧设置高于环境压力的压力。

[0102] 从该过程中除去固体DCDPSO 7,并将母液进料到浓缩步骤9中。在浓缩步骤9中,从母液中除去溶剂并作为流11从该过程中排出。

[0103] 为从该过程中除去未被溶剂除去的副产物和杂质,将一部分浓缩母液作为流13取出。将浓缩母液的剩余部分15循环到结晶步骤3中。

[0104] 浓缩步骤9例如为蒸馏或蒸发。在蒸馏或蒸发中,低沸物溶剂以气态形式除去,含有高沸物的浓缩母液以液体形式除去。如果母液通过蒸发或蒸馏浓缩,则蒸馏或蒸发优选在20至800毫巴(绝对值)、更优选50至500毫巴(绝对值)并且特别是100至350毫巴(绝对值)下进行。如果浓缩步骤通过蒸馏操作,则底部温度或蒸发温度优选为40和110℃、更优选55至100℃并且特别是55至80℃。

[0105] 图2显示了用于冷却DCDPSO和使DCDPSO结晶的容器。

[0106] 为避免在冷却和结晶装置的冷却表面上结垢,优选使用如图2中所示的气密密闭容器100来进行DCDPSO的冷却和结晶。冷却是通过减压和由于减压引起的沸点降低来进行的。

[0107] 将包含DCDPSO和溶剂的液体混合物通过进料管线101进料到容器100中。为在容器100中的液体中实现均匀的温度和浓度,容器100优选为包含至少一个搅拌器103的搅拌罐。通过搅拌容器中的液体混合物,进一步结晶的DCDPSO保持在结晶的DCDPSO形成的分散体和沉淀物中,从而避免结垢。

[0108] 为通过由于压力降低而降低液体混合物的沸点来冷却容器100中的液体混合物,提供连接至真空泵107的废气管线105。合适的真空泵107例如是液环泵、真空蒸汽喷射泵或蒸汽喷射泵。在容器100和真空泵107之间,冷凝器109容纳在废气管线105中。在冷凝器109中,从容器100中的沸腾的液体混合物中蒸发的溶剂通过冷却而冷凝。然后通过管线111将冷凝的溶剂返回到容器100中。此外,为从结晶中除去低沸物或提高液体混合物中DCDPSO的浓度以促进结晶并因此提高通过结晶获得的固体DCDPSO的收率,提供了一个排出管线113,冷凝的溶剂和低沸物——如果存在——可通过该管线从工艺中除去。

[0109] 通过排放管线115从容器100中排出包含结晶的DCDPSO的悬浮液。排放管线115连接至过滤步骤5以将悬浮液进料到过滤步骤5中。

[0110] 用于冷却和结晶的容器100可以分批或连续操作。如果用于冷却和结晶的容器100分批操作,则在第一步中将液体混合物进料到容器100中。在达到预定的填充水平后,停止输送液体混合物。在下一步骤中,使用真空泵107降低容器100中的压力,直至达到容器100中液体混合物的沸点为80至95°C的压力。由于压力降低,液体混合物开始沸腾,溶剂和低沸物蒸发。一旦达到DCDPSO在溶剂中的饱和点,就增加容器中的压力,并将液体混合物加热至85至100°C的温度以部分溶解DCDPSO,以获得尺寸均匀的晶核。在该加热阶段之后,再次降低容器100中的压力。通过这种压力降低,液体混合物的沸点下降,溶剂蒸发并通过废气管线105从容器100中排出。在冷凝器109中,蒸发的溶剂通过冷却而冷凝,并将冷凝的溶剂循环到容器100中。溶剂的这种循环使得液体混合物冷却,引起DCDPSO结晶。通过压力降低和液体蒸发使容器中的温度持续降低,直至容器中的温度为10至30°C、优选环境温度。

[0111] 在达到该温度后,在不加热液体混合物的情况下增加容器中的压力直至达到环境压力。因此,在容器100中产生的悬浮液在通过排放管线115从容器100中排出之前优选具有环境温度和环压力。

[0112] 通过用于冷却容器100中的液体的该过程,不必提供DCDPSO在其上结晶的冷却表面。因此,在结晶期间不会在壁上形成固体沉积物。

[0113] 如果容器100连续操作,则通过进料管线101将液体混合物连续进料到容器100中,将包含结晶的DCDPSO和溶剂的悬浮液通过排放管线115从容器100中连续除去。在连续方法中,优选使用至少两个串联的容器100。在第一个容器100中,将容器中的压力保持恒定在温度为65至85°C的值,并且在最后一个容器中,保持压力,使得温度为0至45°C。如果使用多于两个容器,则第一个容器和最后一个容器之间的容器中的压力介于第一个容器和最后一个容器中的温度之间,并且所有容器中的温度从第一个容器至最后一个容器降低。在每个容器100中,通过以下方法来设定温度:通过废气管线105排出蒸发的溶剂、在冷凝器109中通过冷却来冷凝蒸发的溶剂并将冷凝的溶剂通过管线111返回到容器100中。

[0114] 为保持恒定的气流进入冷凝器109以进行连续操作,优选将附加泵放置到容器100和冷凝器109之间的废气管线105中或放置到冷凝器109和容器100之间的管线111中。

### 实施例

[0115] 最终结晶温度(不浓缩回收母液)对4,4'-二氯二苯亚砷收率的影响

[0116] 以15K/h的冷却速率将包含基于液体混合物总量计25重量%的DCDPSO的液体混合物冷却至根据表1的所需温度,由此形成悬浮液。过滤悬浮液以获得滤饼。用一氯苯(100g)洗涤滤饼并在80℃和20毫巴(绝对值)下干燥过夜,得到所需产物4,4'-二氯二苯亚砷(4,4'-DCDPSO),为细白色结晶粉末(第1分离收率)。

[0117] 将母液蒸馏并浓缩至原始量的20重量%。将浓缩母液冷却至20℃,由此形成悬浮液。过滤该悬浮液以获得滤饼,将滤饼用氯苯(100g)洗涤,并在80℃和20毫巴(绝对值)下干燥过夜,得到所需产物4,4'-DCDPSO,为细白色结晶粉末(第2分离收率)。

[0118] 表1:结晶温度的变化

实验	结晶温度[°C]	第 1 和第 2 分离收率 [%]	4,4'-DCDPSO 纯度 [重量%]
[0119] 1	0	78.3 / n.d.	100 / -
2	20	77.9 / 5.5	100 / 92
[0120] 3	30	77.9 / 7.7	100 / 95
4	40	74.5 / 11.5	99.5 / 96

[0121] 在不浓缩和回收母液的情况下结晶(比较实施例)

[0122] 将在用于获得DCDPSO的反应中获得的包含25.2重量%DCDPSO、72.9重量%一氯苯、0.2重量%4,4'-二氯二苯硫醚和1.7重量%2,4'-二氯二苯亚砷的液体混合物进行蒸馏。从液体混合物中蒸馏出一氯苯直至在约88℃下达到饱和(通过浊度探针监测,蒸馏条件:200毫巴(绝对值))。然后通过降低压力来冷却液体混合物直至温度达到30℃。通过冷却,获得包含结晶DCDPSO的悬浮液,使其进行过滤过程以获得包含结晶DCDPSO的滤饼。

[0123] 在过滤并用一氯苯洗涤滤饼后,将结晶固体在100℃和100毫巴(绝对值)下干燥。

[0124] 获得的4,4'-二氯二苯亚砷的收率为83.2%,纯度为98.8重量%,含有0.6重量%的一氯苯、0.2重量%的4,4'-二氯二苯硫醚和0.4重量%的2,4'-二氯二苯亚砷。

[0125] 将母液浓缩并循环到结晶过程中的影响(本发明实施例)

[0126] 将在用于获得DCDPSO的反应中获得的包含26.7重量%DCDPSO、66.3重量%一氯苯、0.5重量%4,4'-二氯二苯硫醚和6.5重量%2,4'-二氯二苯亚砷的液体混合物进行蒸馏。从液体混合物中蒸馏出一氯苯直至在约88℃下达到饱和(通过浊度探针监测,蒸馏条件:200毫巴(绝对值))。然后通过降低压力来冷却液体混合物直至温度达到30℃。通过冷却,获得包含结晶的DCDPSO的悬浮液,将其用于过滤过程以获得包含结晶的DCDPSO的滤饼。

[0127] 在过滤并用一氯苯洗涤滤饼后,将结晶的固体在100℃和100毫巴(绝对值)下干燥。将合并的母液和洗涤滤液进行蒸馏。在蒸馏中除去一氯苯,直至合并的母液和洗涤滤液量减少到25重量%。蒸馏在90℃的底部温度和200毫巴(绝对值)下操作。

[0128] 将80重量%的所得底部产物转移到下一批的结晶中。

[0129] 在循环结晶的稳态下,4,4'-二氯二苯基亚砷的收率为1232g,相当于91.3%。

[0130] 4,4'-二氯二苯亚砷的纯度为98.9重量%,含有0.5重量%的一氯苯、0.3重量%的4,4'-二氯二苯硫醚和0.3重量%的2,4'-二氯二苯亚砷。

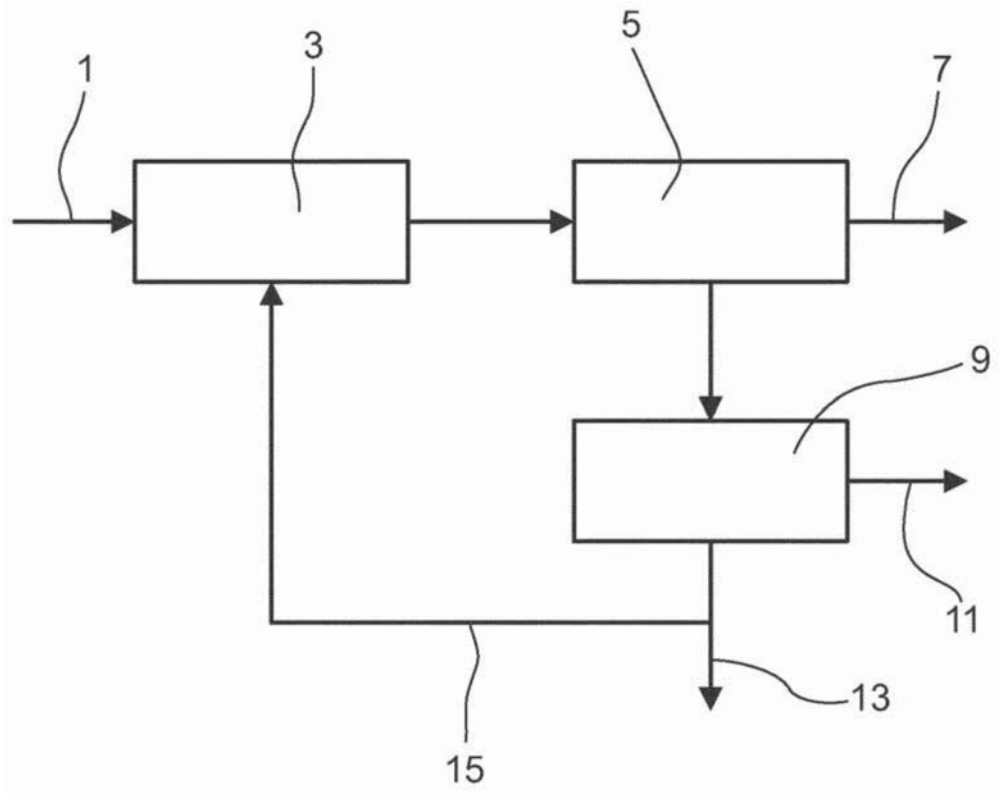


图1

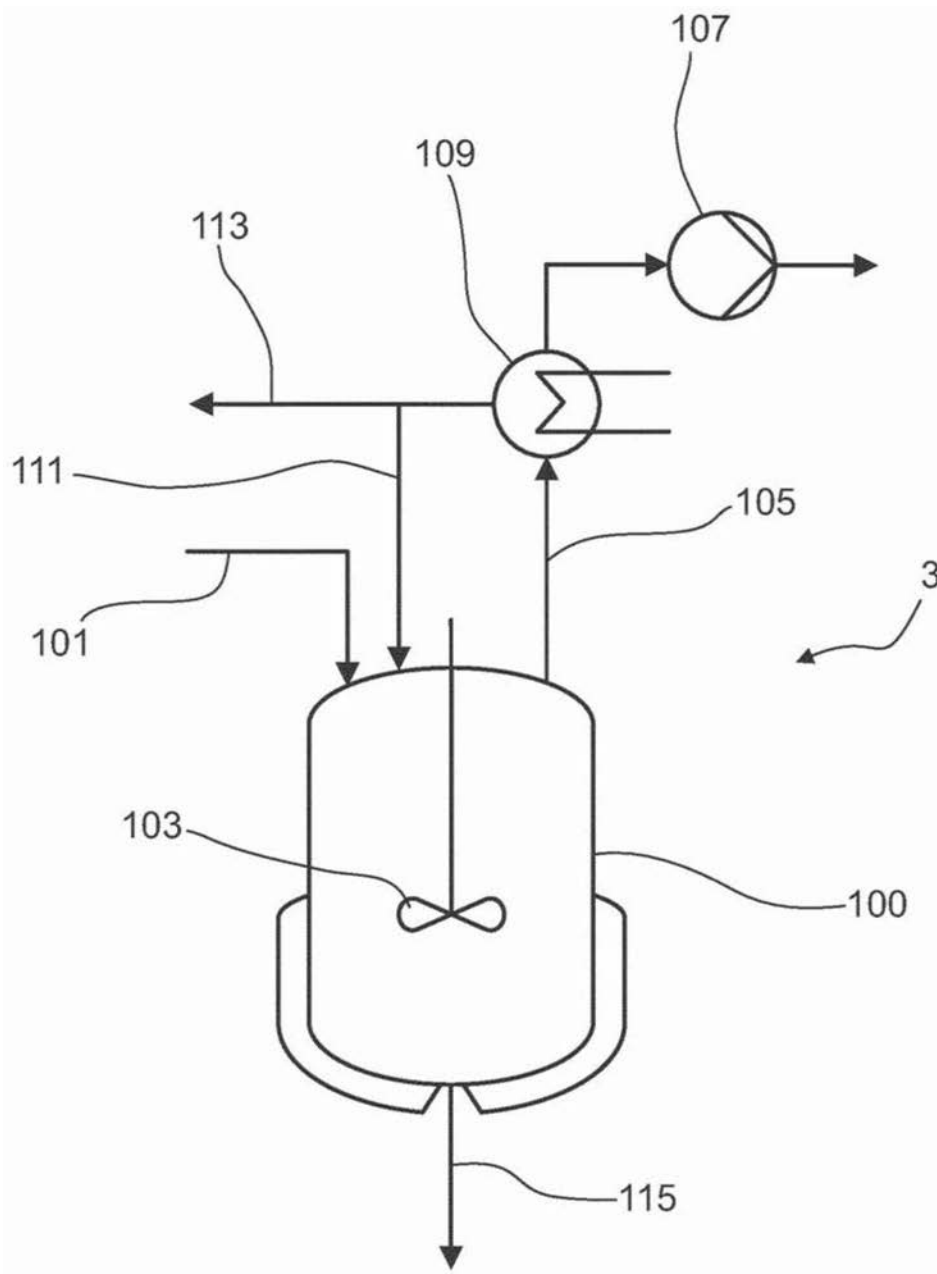


图2