

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01120592. X

[43] 公开日 2002 年 2 月 20 日

[11] 公开号 CN 1336363A

[22] 申请日 2001. 7. 25 [21] 申请号 01120592. X
[71] 申请人 张元宾
地址 065206 河北省三河市李旗庄镇白浮图村北
共同申请人 三河市原野食品化工有限公司
[72] 发明人 田年寿 刘海明

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 乙酰磺胺酸钾的合成制备方法

[57] 摘要

本发明涉及乙酰磺胺酸钾的合成制备方法, 取代苯氧基磺酰氯 的制备: 取代苯氧基磺酰胺的制备: 乙酰乙酰胺基 - N - 磺酰一取代苯 氧基的制备: 乙酰磺胺酸钾的制备: 本发明的优点在于: 工艺方法 简便, 反应时间较短, 三废处理容易。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 乙酰磺胺酸钾的合成制备方法，其特征在于：

(1) 取代苯氧基磺酰氯的制备：用取代苯酚钠或取代苯酚与磺酰氯反应制得取代苯氧基磺酰氯，反应温度为 $-10^{\circ}\text{C}\sim 20^{\circ}\text{C}$ ，用烷基或烷氧基卤化铵做催化剂，在烷基芳香烃或卤代烷烃类的溶剂中进行反应；

(2) 取代苯氧基磺酰胺的制备：在反应塔中，将取代苯氧基磺酰氯溶在卤代烷烃类的溶剂中，冷却至 $-5^{\circ}\text{C}\sim +30^{\circ}\text{C}$ ，压力控制在 $2\sim 10\text{Mpa}$ ，在催化剂的作用下，通入液氨或氨气，进行反应；

(3) 乙酰乙酰胺基-N-磺酰一取代苯氧基的制备：用取代苯氧基磺酰胺与双乙烯酮在苯、卤代烷烃类，醚，酮，四氢呋喃和乙腈有机溶剂中进行反应，反应温度为 $-5^{\circ}\text{C}\sim +5^{\circ}\text{C}$ ，用烷基胺或芳基胺做催化剂；

(4) 乙酰磺胺酸钾的制备：在室温中，将乙酰乙酰胺-N-磺酰一取代苯氧基溶在低级醇中，在搅拌下，滴加碱金属的氢氧化物或其碳酸盐的低级醇类溶液，进行环合反应。

2. 根据权利要求1所述的乙酰磺胺酸钾的合成制备方法，其特征在于，所述步骤(1)中使用的取代苯氧基钠盐或取代苯酚其取代基R可以为H-，2- CH_3 ，6- CH_3 ，2, 6-二 CH_3 ，2-Cl-，4-Cl-，6-Cl-，2- NH_2 ，6- NH_2 ，催化剂采用烷基或烷氧基卤化铵鎓盐，具体选自苄基三乙基氯化铵，苄基三乙基溴化铵，四正丁基溴化铵，四叔丁基氯化铵，四叔丁基溴化铵。

3. 根据权利要求2所述的乙酰磺胺酸钾的合成制备方法，其特征在于，所述步骤(1)中使用的有机溶剂选自苯，各种甲苯，一氯甲烷，二氯甲烷，1, 1-二氯乙烷，1, 2-二氯乙烷。

4. 根据权利要求1所述的乙酰磺胺酸钾的合成制备方法，其特征在于，所述步骤（2）中使用的氨为液态或气态氨；催化剂选自六亚甲基四胺， $\text{SiO-Al}_2\text{O}_3$ ， TiO_2 ， ThO_2 及各种金属氧化物的混合物；溶剂选自苯，二氯甲烷，三氯甲烷，1，1—二氯乙烷，1，2—二氯乙烷，甲苯，邻、间、对—三种二甲苯，四氢呋喃。

5. 根据权利要求1所述的乙酰磺胺酸钾的合成制备方法，其特征在于，所述步骤（3）中，所用溶剂选自苯，一氯甲烷，二氯甲烷，三氯甲烷，四氯化碳，一氯代乙烷，1，1—二氯乙烷，1，2—二氯乙烷，乙醚，甲、乙醚，丙酮，四氢呋喃，乙腈，烷基胺选自二乙胺，三乙胺。

6. 根据权利要求1所述的乙酰磺胺酸钾的合成制备方法，其特征在于，所述步骤（4）中，所述的碱金属的氢氧化物或其碳酸盐选自 NaOH 、 KOH 、 Na_2CO_3 ， K_2CO_3 ；醇类溶剂选自1-3个碳原子的低级烷基醇，甲醇，乙醇，丙醇；闭环温度范围控制在 $10^\circ\text{C}\sim 30^\circ\text{C}$ ，PH值为8-12。

7. 根据权利要求2所述的乙酰磺胺酸钾的合成制备方法，其特征在于，所述取代基R为4-Cl—；催化剂为四丁基溴化铵或苄基三乙基氯化铵。

8. 根据权利要求3所述的乙酰磺胺酸钾的合成制备方法，其特征在于，所述有机溶剂为二氯甲烷或苯。

9. 根据权利要求4所述的乙酰磺胺酸钾的合成制备方法，其特征在于，所述压力控制在5~10Mpa。

10. 根据权利要求6所述的乙酰磺胺酸钾的合成制备方法，其特征在于，所述碱金属的氢氧化物为 KOH 。

说明书

乙酰磺胺酸钾的合成制备方法

(一) 技术领域

本发明涉及一种化学物质的制备方法，特别是乙酰磺胺酸钾的合成制备方法。

(二) 背景技术

目前乙酰磺胺酸钾的化学合成方法有如下几种：

(1) 以氟或氯磺酰基异腈酸酯 (FSO_2NCO 或 ClSO_2NCO) 与乙酰乙酸异丁基酯反应，在此方法中，中间体氯磺酰基异腈酸酯需用剧毒药 NaCN 来制备。因为 NaCN 为剧毒药品，极易发生人身死亡事故，所以不宜用在工业生产上，另外此反应在低温中进行，能耗大，使产品成本增高，故此法不适合工业生产。

(2) 乙酰乙酰胺与氟磺酰反应。

(3) 双乙烯酮与氨基氟磺酰反应。

在 (2)、(3) 方法中， SO_2F_2 及 $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{F}$ 较难进行工业生产，目前国内尚无此产品，这两种产品均需用 HF ，一般厂家生产不了。故此二法也不能采用。

(4) 用 SO_3 低温环合法。

在此法中 SO_3 用量为乙酰乙酰胺—N—磺酸的 4~5 倍。每生产 1 吨乙酰磺胺酸钾即有 2 吨硫酸付产物，给三废处理带来很大困难。环合反应要在 $-40^\circ\text{C} \sim -30^\circ\text{C}$ 低温下进行，故能耗很大， SO_3 非常容易聚合生成二聚或三聚物，它们的凝固点较高，在室温下为固体，因此在实际操作中， SO_3 浓度不易掌握，如 SO_3 浓度降低，则成品产率下降，要使 SO_3 浓度合适，却是一件不易做到的事，以致使产率经常

出现忽高忽低的波动现象，另外 SO_3 为强氧化物质，吸水后成 H_2SO_4 ，对设备腐蚀性很强，所以用此法生产也是不理想的方法。

中国专利 93102189.8，名称为（6-甲基-1, 2, 3-噁噻嗪-4（3H）-酮-2, 2-二氧化物及其盐的合成方法）。

在该专利中，不足之处一：第（2）步骤用 NaN_3 生成的叠氮化物，在蒸馏溶剂时，温度不能超过 25°C ，否则易引起爆炸，如不超过 25°C 残留溶剂不易除尽，影响下一步反应及产率。不足之处二：第（3）步骤用 NaBH_4 来还原叠氮化物，所用还原剂 NaBH_4 在四氢呋喃中不溶，仅能用其混悬液，还原时间很长，效果也不理想，产率忽高忽低。

（三）发明内容

本发明的目的在于克服上述专利 93102189.8 中的两种不足之处，提供一种乙酰磺胺酸钾的合成制备方法。

本发明的目的是以如下方式实现的：

乙酰磺胺酸钾的合成制备方法，其特征在于：

（1）取代苯氧基磺酰氯的制备：用取代苯酚钠或取代苯酚与磺酰氯反应制得取代苯氧基磺酰氯，反应温度为 $-10^\circ\text{C} \sim 20^\circ\text{C}$ ，用烷基或烷氧基卤化铵做催化剂，在烷基芳香烃或卤代烷烃类的溶剂中进行反应；

（2）取代苯氧基磺酰胺的制备：在反应塔中，将取代苯氧基磺酰氯溶在卤代烷烃类的溶剂中，冷却至 $-5^\circ\text{C} \sim +30^\circ\text{C}$ ，压力控制在 $2 \sim 10\text{Mpa}$ ，在催化剂的作用下，通入液氨或氨气，进行反应；

（3）乙酰乙酰胺基-N-磺酰一取代苯氧基的制备：用取代苯氧基磺酰胺与双乙烯酮在苯、卤代烷烃类，醚，酮，四氢呋喃和乙腈有机溶剂中进行反应，反应温度为 $-5^\circ\text{C} \sim +5^\circ\text{C}$ ，用烷基胺或芳基胺做催化剂；

(4) 乙酰磺胺酸钾的制备：在室温中，将乙酰乙酰胺-N-磺酰—取代苯氧基溶在低级醇中，在搅拌下，滴加碱金属的氢氧化物或其碳酸盐的低级醇类溶液，进行环合反应。所述步骤(1)中使用的取代苯氧基钠盐或取代苯酚其取代基R可以为H-，2-CH₃，6-CH₃-，2, 6-二CH₃-，2-Cl-，4-Cl-，6-Cl-，2-NH₂-，6-NH₂-，催化剂采用烷基或烷氧基卤化铵鎓盐，具体选自苄基三乙基氯化铵，苄基三乙基溴化铵，四正丁基溴化铵，四叔丁基氯化铵，四叔丁基溴化铵。所述步骤(1)中使用的有机溶剂选自苯，各种甲苯，一氯甲烷，二氯甲烷，1, 1—二氯乙烷，1, 2—二氯乙烷。所述步骤(2)中使用的氨为液态或气态氨；催化剂选自六亚甲基四胺，SiO-Al₂O₃，TiO₂，ThO₂及各种金属氧化物的混合物；溶剂选自苯，二氯甲烷，三氯甲烷，1, 1—二氯乙烷，1, 2—二氯乙烷，甲苯，邻、间、对—三种二甲苯，四氢呋喃。所述步骤(3)中，所用溶剂选自苯，一氯甲烷，二氯甲烷，三氯甲烷，四氯化碳，一氯代乙烷，1, 1—二氯乙烷，1, 2—二氯乙烷，乙醚，甲、乙醚，丙酮，四氢呋喃，乙腈，烷基胺选自二乙胺，三乙胺。所述步骤(4)中，所述的碱金属的氢氧化物或其碳酸盐选自NaOH、KOH、Na₂CO₃，K₂CO₃；醇类溶剂选自1-3个碳原子的低级烷基醇，甲醇，乙醇，丙醇；闭环温度范围控制在10℃~30℃，PH值为8-12。

本发明的要点是将专利93102189.8中公布的第(2)步骤中所用的NaN₃去掉，改用液氨，在催化剂和一定的压力、温度下进行反应。

在反应塔中，装入催化剂SiO-Al₂O₃，将取代苯氧基磺酰氯二氯甲烷液用泵加入反应塔中，在0~15℃下通入液氨，液氨通入速度不可太快，使表压在2小时内达到5Mpa，在此压力温度下反应3小时，压力下降可适量通入液氨调节，取样检查取代苯氧基磺酰胺，

含量达到 85~90% 时反应即可完毕。将反应后的溶液放入蒸馏器中，减压蒸出多余的氨再减压蒸去二氯甲烷，得到对氯苯氧基磺酰胺。

本发明的优点在于：工艺方法简便，反应时间较短，三废处理容易。克服了专利 93102189.8 中的几点不足之处。

(四) 具体实施方式

下面以实施例进一步详述本发明：

乙酰磺胺酸钾的合成制备方法，其特征在于：

(1) 取代苯氧基磺酰氯的制备：用取代苯酚钠或取代苯酚与磺酰氯反应制得取代苯氧基磺酰氯，反应温度为 $-10^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C}$ ，用烷基或烷氧基卤化铵做催化剂，在烷基芳香烃或卤代烷烃类的溶剂中进行反应；

(2) 取代苯氧基磺酰胺的制备：在反应塔中，将取代苯氧基磺酰氯溶在卤代烷烃类的溶剂中，冷却至 $-5^{\circ}\text{C} \sim +30^{\circ}\text{C}$ ，压力控制在 $2 \sim 10\text{Mpa}$ ，在催化剂的作用下，通入液氨或氨气，进行反应；

(3) 乙酰乙酰胺基-N-磺酰一取代苯氧基的制备：用取代苯氧基磺酰胺与双乙烯酮在苯、卤代烷烃类，醚，酮，四氢呋喃和乙腈有机溶剂中进行反应，反应温度为 $-5^{\circ}\text{C} \sim +5^{\circ}\text{C}$ ，用烷基胺或芳基胺做催化剂；

(4) 乙酰磺胺酸钾的制备：在室温中，将乙酰乙酰胺-N-磺酰一取代苯氧基溶在低级醇中，在搅拌下，滴加碱金属的氢氧化物或其碳酸盐的低级醇类溶液，进行环合反应。

所述步骤 (1) 中使用的取代苯氧基钠盐或取代苯酚其取代基 R 可以为 H-，2- CH_3 ，6- CH_3 ，2, 6-二 CH_3 ，2-Cl-，4-Cl-，6-Cl-，2- NH_2 ，6- NH_2 ，催化剂采用烷基或烷氧基卤化铵鎓盐，具体选自苄

基三乙基氯化铵，苄基三乙基溴化铵，四正丁基溴化铵，四叔丁基氯化铵，四叔丁基溴化铵。

所述步骤（1）中使用的有机溶剂选自苯，各种甲苯，一氯甲烷，二氯甲烷，1，1—二氯乙烷，1，2—二氯乙烷。

所述步骤（2）中使用的氨为液态或气态氨；催化剂选自六亚甲基四胺， $\text{SiO-Al}_2\text{O}_3$ ， TiO_2 ， ThO_2 及各种金属氧化物的混合物；溶剂选自苯，二氯甲烷，三氯甲烷，1，1—二氯乙烷，1，2—二氯乙烷，甲苯，邻、间、对—三种二甲苯，四氢呋喃。

所述步骤（3）中，所用溶剂选自苯，一氯甲烷，二氯甲烷，三氯甲烷，四氯化碳，一氯代乙烷，1，1—二氯乙烷，1，2—二氯乙烷，乙醚，甲、乙醚，丙酮，四氢呋喃，乙腈，烷基胺选自二乙胺，三乙胺。

所述步骤（4）中，所述的碱金属的氢氧化物或其碳酸盐选自 NaOH 、 KOH 、 Na_2CO_3 ， K_2CO_3 ；醇类溶剂选自1-3个碳原子的低级烷基醇，甲醇，乙醇，丙醇；闭环温度范围控制在 $10^\circ\text{C}\sim 30^\circ\text{C}$ ，PH值为8-12。所述取代基R为4-Cl-；催化剂为四丁基溴化铵或苄基三乙基氯化铵。所述有机溶剂为二氯甲烷或苯。所述压力控制在5~10Mpa。所述碱金属的氢氧化物为 KOH 。

实验一 对氯苯氧基磺酰氯的制备

在100升反应釜中加入干燥的二氯甲烷60升，加入9公斤（60mol）对氯苯酚钠，在不断搅拌下，至釜内溶液温度降至 0°C ，在1.5小时内滴加8.1公斤（60mol）溶在3000ml CH_2Cl_2 的磺酰氯溶液，滴加完毕后，在 0°C 下搅拌1.5小时，再在室温继续搅拌2小时，然后抽滤，蒸去溶剂，得对氯苯氧基磺酰氯9.1kg，产率63%。

实验二，对氯苯氧基磺酰胺的制备

将 9 公斤 (37mol) 对氯苯氧基磺酰胺和 900 克六亚甲基四胺溶在 60 升二氯甲烷中, 送入反应塔中, 在反应塔中先加入固体催化剂 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 1800~3000 克, 然后通入冷却盐水, 并开动转轴, 使溶液冷却至 $-5^\circ\text{C}\sim 15^\circ\text{C}$, 通入液氨, 压力保持在 2~5Mpa, 时间约为 2 小时左右, 在此压力和温度下, 继续搅动反应 2 小时, 停止冷却, 使温度升至室温, 在此温度下再搅动反应 2 小时, 取样分析, 分析溶液中对氯苯氧基磺酰胺浓度为 12.4%。计算收率为 90%。

实验三 乙酰乙酰胺-N-磺酰一对氯苯氧基的制备

取 2.08 公斤 (10mol) 对氯苯氧基磺酰胺和 1.01 公斤 (10mol) 三乙胺放入 50 升反应塔中, 加入 20 升二氯甲烷, 搅拌使之全部溶解, 并将溶液温度降至 $-5^\circ\text{C}\sim 0^\circ\text{C}$, 然后将 1.05kg 双乙烯酮溶在 5 升二氯甲烷液体中, 在 2 小时内滴加完毕, 反应混合物温度保持在 $-5^\circ\text{C}\sim 0^\circ\text{C}$ 继续搅拌 1.5 小时, 再升至室温搅拌 6 小时, 然后减压, 蒸去 CH_2Cl_2 残留物再用 CH_2Cl_2 重结晶, 得 2.35 公斤乙酰乙酰胺-N-磺酰一对氯苯氧基, 收率 80%。

实验四 乙酰磺胺酸钾的制备

将 2.35 公斤乙酰乙酰胺-N-磺酰一对氯苯氧基溶在 10 升无水甲醇中, 使溶液温度保持在 $10^\circ\text{C}\sim 30^\circ\text{C}$, 在不断搅拌下, 滴加 460 克 KOH 溶在 10 升无水甲醇中的溶液, 滴完后在同一温度下搅拌 1 小时, 溶液 PH 值应在 8—10, 减压蒸去甲醇, 得乙酰磺胺酸钾 1.38 公斤, 产率 82%。