

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D279/20

C07C211/55



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00120445.9

[45] 授权公告日 2004 年 7 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1156460C

[22] 申请日 2000.7.7 [21] 申请号 00120445.9

[30] 优先权

[32] 1999. 7. 9 [33] CH [31] 1280/1999

[71] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 S·埃范斯 S·阿伦巴赫

P·杜布斯

审查员 周胡斌

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 杨丽琴

权利要求书 3 页 说明书 11 页

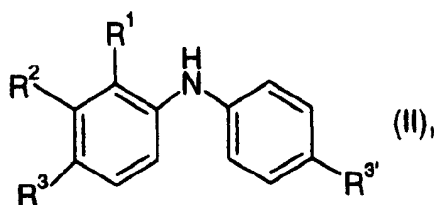
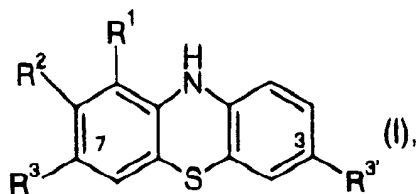
[54] 发明名称 烷基化吩噻嗪和二苯胺的混合物制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种新颖而工艺上优越的制备烷基化吩噻嗪和二苯胺混合物的方法。该方法从二苯胺开始,在碘存在下使其与元素硫进行反应,然后将所得二苯胺和吩噻嗪的混合物在酸催化剂存在下用烯烃进行处理。

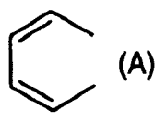
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种制备包含通式 (I) 烷基化吩噻嗪和通式 (II) 相应取代的二苯胺混合物的方法;



5

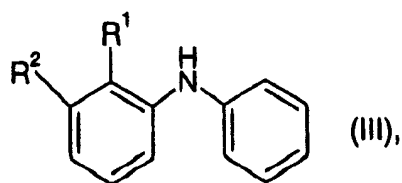
式中, R^1 和 R^2 是氢, 或者连在一起为下述基团 (A)



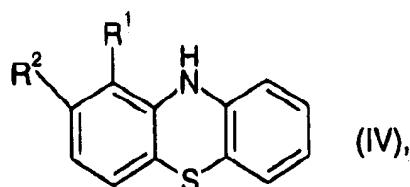
10 如果 R^1 和 R^2 是氢, 那末 R^3 和 $R^{3'}$ 之一是氢, 另一个是 $C_2 \sim C_{30}$ 烷基、环 $C_5 \sim C_{12}$ 烷基- $C_2 \sim C_4$ 烷基, α - $C_1 \sim C_2$ 烷基苄基或 α , α -二甲基苄基; 或者, R^3 和 $R^{3'}$ 两者是 $C_2 \sim C_{30}$ 烷基、环- $C_5 \sim C_{12}$ 烷基- $C_2 \sim C_4$ 烷基、 α - $C_1 \sim C_2$ 烷基苄基或 α , α -二甲基苄基; 或者

15 如果 R^1 和 R^2 连在一起是基团 A, 那末 R^3 是氢和 $R^{3'}$ 是 $C_2 \sim C_{30}$ 烷基、环- $C_5 \sim C_{12}$ 烷基- $C_2 \sim C_4$ 烷基、 α - $C_1 \sim C_2$ 烷基苄基或 α , α -二甲基苄基;

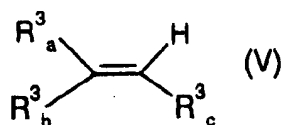
所述方法包括: 在选自碘、溴化铝、氯化铝、氯化铁 (III)、氯化铈、碘化铜和碘化硫的缩合催化剂存在下, 使通式 III 二苯胺与元素硫进行反应:



5 式中, R^1 和 R^2 如上述 所定义; 并在酸催化剂存在下, 使所得的二苯胺 (III) 和通式 (IV) 吩噻嗪的混合物就地与通式 (V) 烯烃进行反



式中 R^1 和 R^2 如上述 所定义,



10

其中 R^3_a , R^3_b 和 R^3_c 之一是环 $C_6 \sim C_{12}$ 烷基或者苯基, 而其它基团是氢或甲基, 或者 R^3_a , R^3_b 和 R^3_c 彼此无关各自是氢或 $C_1 \sim C_{28}$ 烷基; 然后离析出化合物 (I) 和 (II) 的混合物。

15 2. 按照权利要求 1 的制备烷基化吩噻嗪 (I) 和二苯胺 (II) 的混合物的方法, 该方法包括: 在作为缩合催化剂的碘存在下, 使二苯胺 (III) 与元素硫进行反应; 在酸催化剂存在下使所得的二苯胺 (III) 和吩噻嗪 (IV) 的混合物就地与烯烃 (V) 进行反应, 其中 R^3_a , R^3_b 和 R^3_c 如权利要求 1 所定义; 然后离析出化合物 (I) 和 (II) 的混合物。

20

3. 按照权利要求 1 的制备烷基化吩噻嗪 (I) 和二苯胺 (II) 的

混合物的方法，其中 R^1 和 R^2 是氢， R^3 和 $R^{3'}$ 之一是氢，而另一个是 1, 4, 4-三甲基-2-戊基或壬基，或者 R^3 和 $R^{3'}$ 两者是 1, 4, 4-三甲基-2-戊基或壬基；该方法包括：在作为缩合催化剂的碘存在下，使二苯胺（III），其中 R^1 和 R^2 是氢，与元素硫进行反应；在酸催化
5 剂存在下，使所制得的二苯胺（III）和吩噻嗪（IV）的混合物就地与二异丁烯或三聚丙烯进行反应；然后离析出化合物（I）和（II）的混合物。

4. 按照权利要求 1 的制备烷基化吩噻嗪（I）和二苯胺（II）的混合物的方法，其中 R^1 和 R^2 是氢， R^3 和 $R^{3'}$ 之一是氢，而另一个是 1,
10 4, 4-三甲基-2-戊基或壬基，或者 R^3 和 $R^{3'}$ 两者是 1, 4, 4-三甲基-2-戊基或壬基；该方法包括：在作为缩合催化剂的碘存在下，使二苯胺（III），其中 R^1 和 R^2 是氢，与元素硫进行反应；在以片状硅酸盐，蒙脱土为基础的活性催化剂存在下，或者在膨润土为基础的
15 土存在下，使所制得的二苯胺（III）和吩噻嗪（IV）的混合物就地与二异丁烯或三聚丙烯进行反应；然后离析出化合物（I）和（II）的混合物。

5. 按照权利要求 1 的制备烷基化吩噻嗪（I）和二苯胺（II）的混合物的方法，该方法包括将二个工艺步骤以一釜工艺完成。

20

烷基化吩噻嗪和二苯胺的混合物制备方法

5 本发明涉及一种新颖而工艺上优越的制备烷基化吩噻嗪和二苯胺混合物的方法。

在工业技术上具有广泛用途的许多有机产品，如润滑剂、液压流体、金属加工液、燃料或聚合物中，往往加入添加剂，以便改善其工作性能。

10 胺类抗氧化剂的液体混合物已经应用了一些时候，特别是应用在内燃机润滑油中。从 US - 2433658 已知通过二苯胺与硫反应制备吩噻嗪。EP - A - 0 475 904 叙述了通过烷基化二苯胺与硫反应制备烷基化吩噻嗪的混合物。而烷基化二苯胺混合物则通过 EP - A - 0 149 422 所述方法预先进行制备，该方法包括使二苯胺与作为烷基化剂的烯烃，如二异丁烯进行反应。烷基化法不是很有选择性的，因为得到的是不同烷基化产物的混合物，例如 2, 2'-、2, 4'-、4-、4, 4'-和 2, 4, 4'-烷基化二苯胺的混合物。随后这类混合物按照 EP - A - 0 475 904 所述方法进行反应，以低选择性制得相应烷基化二苯胺和吩噻嗪的混合物。

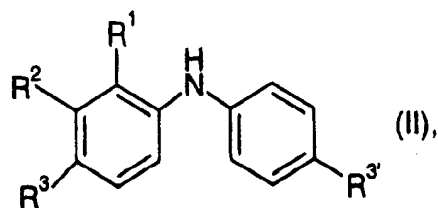
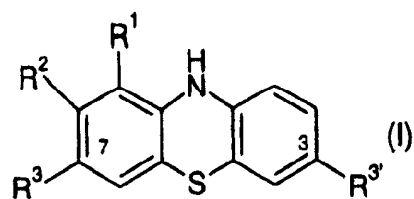
20 本发明总的目的是提供 3- 和 7- 位烷基化反应选择性提高的烷基化二苯胺和吩噻嗪的混合物。

EP - A - 0 659 749 叙述了采用诸如二异丁烯等烯烃使二苯胺和吩噻嗪的混合物进行选择性的烷基化反应。然而，该方法不利之处在于所述合成要求二苯胺和吩噻嗪的混合物需作为原材料存在。

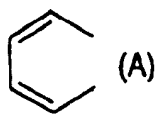
25 本发明的目的更明确限定于：从仅有的原材料纯二苯胺或萘胺开始，制备 3- 和 7- 位烷基化选择性提高的烷基化二苯胺和吩噻嗪的混合物。

通过本发明涉及的制备烷基化吩噻嗪和二苯胺混合物的所谓单釜法实现该目的。

30 本发明涉及制备包含通式 (I) 烷基化吩噻嗪和通式 (II) 相应取代的二苯胺混合物的方法；



式中, R^1 和 R^2 是氢, 或者连在一起为下述基团 (A)



5

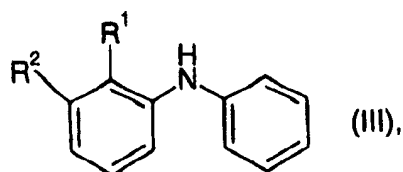
如果 R^1 和 R^2 是氢, 那末 R^3 和 $R^{3'}$ 之一是氢, 另一个是 $C_2 \sim C_{30}$ 烷基、环 $C_5 \sim C_{12}$ 烷基- $C_2 \sim C_4$ 烷基、 α - $C_1 \sim C_2$ 烷基苄基或 α , α -二甲基苄基; 或者, R^3 和 $R^{3'}$ 两者是 $C_2 \sim C_{30}$ 烷基、环- $C_5 \sim C_{12}$ 烷基- $C_2 \sim C_4$ 烷基、 α - $C_1 \sim C_2$ 烷基苄基或 α , α -二甲基苄基; 或者

10

如果 R^1 和 R^2 连在一起是基团 A, 那末 R^3 是氢和 $R^{3'}$ 是 $C_2 \sim C_{30}$ 烷基、环- $C_5 \sim C_{12}$ 烷基- $C_2 \sim C_4$ 烷基、 α - $C_1 \sim C_2$ 烷基苄基或 α , α -二甲基苄基;

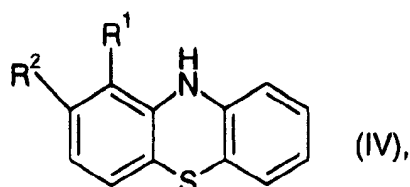
所述方法包括: 在选自碘、溴化铝、氯化铝、氯化铁 (III)、氯化铈、碘化铜和碘化硫的缩合催化剂存在下, 使通式 III 二苯胺与元素硫进行反应:

15

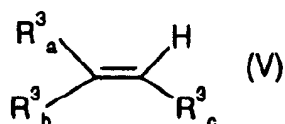


式中, R^1 和 R^2 如通式 I 所定义; 并在酸催化剂存在下, 使所得的二苯胺 (III) 和通式 (IV) 吩噻嗪的混合物就地与通式 (V) 烯烃进行反应,

5



式中 R^1 和 R^2 如通式 I 所定义,



- 10 其中 R^3_a , R^3_b 和 R^3_c 之一是环 $C_5 \sim C_{12}$ 烷基或者苯基, 而其它基团是氢或甲基, 或者 R^3_a , R^3_b 和 R^3_c 彼此无关各自是氢或 $C_1 \sim C_{28}$ 烷基; 然后离析出化合物 (I) 和 (II) 的混合物。

在本发明的特别优选的实施方案中, 两个工艺步骤以一釜完成。

- 15 定义为 $C_2 \sim C_{30}$ 烷基的 R^3 和 $R^{3'}$ 优选为 $C_2 \sim C_{20}$ 烷基, 更优选为 $C_4 \sim C_{12}$ 烷基, 例如支链或支链 (自 3 个碳原子) 烷基, 一般为乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、2-乙基-正丁基、1-甲基-正戊基、1, 3-二甲基丁基、正庚基、异庚基、1, 1, 3, 3-四甲基丁基、1-甲基己基、2-甲基己基、正辛基、异辛基、1, 4, 4-三甲基-2-戊基、1-甲基庚烷、
20 正壬基、1, 1, 3-三甲基己基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、1-甲基十一烷基、正十二烷基、正十四烷基、正十六烷基、正十八烷基或正二十烷基。

- 25 环 $C_5 \sim C_{12}$ 烷基- $C_2 \sim C_4$ 烷基, 例如是环戊基-1, 1-乙基, 环己基-1, 1-乙基、环戊基-1, 2-乙基、环己基-1, 2-乙基、环戊基-1, 2-丙基或环己基-1, 2-丙基。

α - $C_1 \sim C_2$ 烷基苄基, 例如是甲基苄基 (= 1, 1-苄乙基)。

本方法的优选实施方案中，反应在约 0.001 ~ 10 mol % 缩合催化剂存在下，采用约 0.5 ~ 200 mol % 元素硫，于约 80 ~ 250℃ 下进行。所述缩合催化剂选自碘、溴化铝、氯化铝、氯化铁 (III)、氯化镱、碘化铜和碘化硫。

- 5 本方法的另一个优选实施方案中，反应采用 10 ~ 150 mol % 元素硫，优选为 15 ~ 100 mol %。

本方法的优选实施方案包括采用 0.001 ~ 1.0 mol % 缩合催化剂进行反应。

- 10 本方法特别优选的实施方案中，反应采用 0.001 ~ 0.01 mol % 元素碘进行。

反应温度为约 80℃ ~ 250℃，优选为 120℃ ~ 190℃。反应过程中，形成硫化氢 (H₂S)。由于硫化氢的毒性和难闻的气味，所以将它从反应容器中排出，导入碱金属氢氧化物水溶液中。形成碱金属的硫化物，以后能够容易地进行处置。

- 15 在第一工艺步骤中，反应时间是例如约 1 ~ 15hr。反应时间 2 ~ 4hr 是常用的，优选约 1 ~ 2hr。

- 反应可以通过把适当溶解在所列举的溶剂之一中的二苯胺 (III) 加到硫和催化剂中进行。加热所得混合物，同时进行搅拌，至所述湿度。通过硫化氢形成可观察反应过程。在所述反应时间过后，或者分析显示没有任何游离硫时，第一工艺步骤的反应可以结束，例如，将反应容器冷却到约 100℃ 终止反应。

可以将化合物 (III) 和 (IV) 混合物以摩尔比约 95: 5 至 5: 95，优选为 30: 70 至 70: 30 应用在第二工艺步骤中。

- 25 本方法的优选工艺第二工艺步骤中，所使用的化合物 (III) 和化合物 (IV) 的摩尔比为约 30: 70 至 5: 95，特别优选 20: 80 至 10: 90。

在第二工艺步骤中，使用烯烃 (V)，以每摩尔化合物 (III) 和 (IV) 的混合物计，该烯摩尔数为约 0.5 ~ 4.0mol，优选为 1.0 ~ 3.0mol，更优选 1.0 ~ 2.0mol。

- 30 烯烃 (V) 中的碳原子数相当于 R³ 或 R^{3'} 中的碳原子数。如果 R³ 或 R^{3'} 是叔辛基或 1, 4, 4-三甲基-2-戊基，那末使用二异丁烯作烯烃 (V)。其它适宜的烯烃例如是乙烯、丙烯、异丁烯、2-甲基-戊烯、

三聚丙烯、四聚丙烯、苯乙烯或甲基苯乙烯。

适宜的酸催化剂是质子给体（所谓的布朗斯台德酸）、电子受体化合物（所谓的路易斯酸）、阳离子交换树脂、硅铝酸盐、或者天然或改性片状硅酸盐。

- 5 适宜的质子给体（所谓的布朗斯台德酸），例如是成盐的无机或有机酸，例如，盐酸、硫酸或磷酸等无机酸，乙酸等羧酸，或者甲磺酸、苯磺酸或对甲苯磺酸等磺酸。对甲苯磺酸是特别适宜的。

10 适宜的电子受体化合物（所谓的路易斯酸），例如是四氯化锡、氯化锌、氯化铝或三氟化硼醚合物。四氯化锡和氯化铝是特别适宜的。

适宜的阳离子交换树脂，例如是含有起离子交换作用的磺酸基团的苯乙烯-二乙烯基苯共聚物，如 Rohm 和 Hass 公司的已知产品 Amberlite®和 Amberlyst®，如 AMBERLiTE200，或者 Dow Chemicals 公司的 Dowex®50，全氟代离子交换树脂，如 DuPont 公司的 Nafion®H，或者其它超强酸离子交换树脂，如 T.Yamaguchi 在“应用催化”（Applied Catalysis）61, 1-25 (1990) 中，或者 M.Hino 等在“化学会志化学通报”（J.Chem.Soc.Chemical Comm）1980, 851-852 中所叙述的那些。

20 适宜的硅铝酸盐，例如是含有约 10-30% 二氧化硅和约 70-90% 氧化铝的、用在石油化学中的无定形硅酸铝，如 Ketjen (AKzo) 的 Aluminium Silicate HA-HPV®，或结晶硅酸铝，如用作无机阳离子交换剂、称为分子筛，或者在石油化学中称为裂化催化剂的所谓沸石，如 Union Carbide 公司的八面沸石，如 Zeolith R®、Zeolith Y® 和超稳定沸石；Mobil Oil 公司的 Zeolith Beta®和 Zeolith ZSM-25 12®，或者 Norton 公司的 Zeolith Mordenit®。

30 适宜的天然片状硅酸盐也称作酸土，是用如硫酸和/或盐酸等无机酸活化的、优选含水量 10% 以下，更优选 5% 以下的蒙脱土，例如，所谓的 Fuller 型土，如 Laporte Industries 公司的商品名为 Fulcat®的市售型如 20, 22A、22B 和 40 型（硫酸活化的氧化铝），商品名 Fulmont®，如 XMP-4、XMP-3、700C 和 237，或者 Südchemie 公司型号 K0 和 K10（用盐酸活化）、KS 和 KSF（用硫酸活化）或 KSFO（用盐酸和硫酸活化）的酸土，以及以膨润土为基础的土，如 Engelhard

公司的型号为 Filtrol®或 Retrol®的产品。

本发明方法的特别优选的实施方案，包括使用 Fulcat®22B 和酸活化的蒙脱土，后者含有 4% 游离水，酸滴定度为 20mg KOH/g。

改性片状硅酸盐也称作柱状粘土，其衍生自上述天然片状硅酸盐，在该硅酸盐层之间含有诸如锆、铁、锌、镍、铬、钴或镁的氧化物或者稀土元素。改性的片状硅酸盐，特别由 J.Clark 等人在“化学会志化学通报”，1989，1353-1354 中介绍过。特别优选的改性片状硅酸盐，例如是 Contract Chemicals 公司生产的产品 Envirocat®EPZ-10、EPZG 或 EPIC。

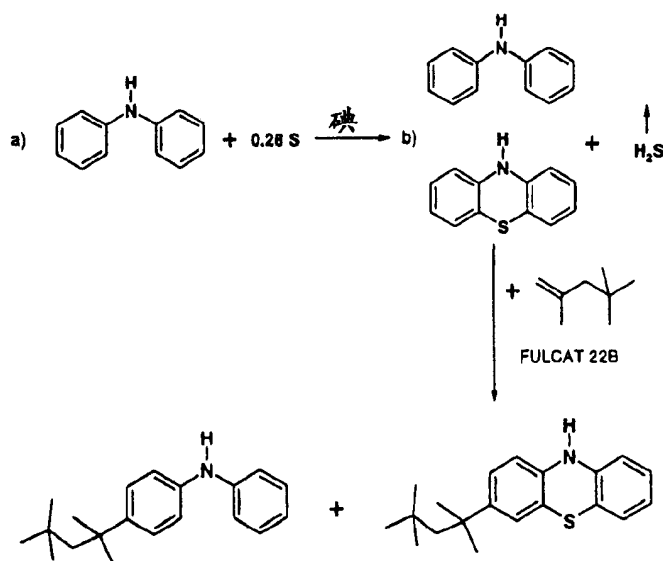
10 酸性催化剂可以下述用量加入，例如 1-50wt%，优选 5-25wt%，特别优选 5-20wt%，或者，如果是所谓的布朗斯台德酸或路易斯酸，那末用量为 0.002-10mol%，优选为 0.1-5.0mol%。

第二反应步骤中的反应温度为约 60-250℃，优选为 110-200℃，特别优选为 160-195℃。

15 在两个反应步骤中，反应可在采用（或者优选不采用）溶剂或稀释剂下进行。如果使用溶剂，那末溶剂在给定反应条件下应该是惰性的，并且应该有适当高的沸点。适宜的溶剂例如是视需要采用的卤代烃、极性非质子传递溶剂、液体酰胺和醇。作为例子可提及石油醚馏分（优选高沸点者），甲苯、苯、二氯苯、四氢呋喃（THF）、二甲基甲酰胺（DMF）、二甲基乙酰胺（DMA）、六甲基磷酸三酰胺（HMPTA）、
20 甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、二甲基亚砷（DMSO）、四甲基脲（TMU）、醇类，如丁醇或乙二醇。

工艺步骤的顺序可举例说明如下，例如：

通过与二异丁烯反应，制备烷基化二苯胺和吩噻嗪的混合物：



本发明优选涉及制备烷基化吩噻嗪 (I) 和二苯胺 (II) 混合物的方法, 该方法包括: 在选自碘、溴化铝、氯化铝、氯化铁 (III)、氯化镱、碘化铜和碘化硫的缩合催化剂存在下, 使二苯胺 (III) 与元素硫进行反应; 在酸性催化剂存在下使所得的二苯胺 (III) 和吩噻嗪 (IV) 的混合物就地与烯烃 (V) 进行反应, 烯烃 (V) 含有 R^3 或 $R^{3'}$ 中的碳原子个数, 其中 R^3_a 、 R^3_b 和 R^3_c 如前述定义; 然后离析出化合物 (I) 和 (II) 的混合物。

本发明特别优选涉及制备烷基化吩噻嗪 (I) 和二苯胺 (II) 的混合物的方法, 该方法包括: 在作为缩合催化剂的碘存在下, 使二苯胺 (III) 与元素硫进行反应; 在酸催化剂存在下使所得的二苯胺 (III) 和吩噻嗪 (IV) 的混合物就地与烯烃 (V) 进行反应, 烯烃 (V) 含有 R^3 或 $R^{3'}$ 中的碳原子个数, 其中 R^3_a 、 R^3_b 和 R^3_c 如前述定义; 然后离析出化合物 (I) 和 (II) 的混合物。

另一个优选的实施方案涉及制备烷基化吩噻嗪 (I) 和二苯胺 (II) 的混合物的方法, 其中 R^1 和 R^2 是氢, R^3 和 $R^{3'}$ 之一是氢, 而另一个是 1, 4, 4-三甲基-2-戊基或壬基, 或者 R^3 和 $R^{3'}$ 两者是 1, 4, 4-三甲基-2-戊基或壬基; 该方法包括: 在作为缩合催化剂的碘存在下, 使二苯胺 (III), 其中 R^1 和 R^2 是氢, 与元素硫进行反应; 在酸催化剂存在下, 使所制得的二苯胺 (III) 和吩噻嗪 (IV) 的混合物就地与二异丁烯或三聚丙烯进行反应; 然后离析出化合物 (I) 和

(II) 的混合物。

按照本发明的方法制得的烷基化吩噻嗪(I)和二苯胺(II)的混合物适用于稳定有机化合物抗光、热和/或氧化降解。这些混合物尤其可作为稳定剂与下述适宜的基质组合使用,所述基质可为合成、
5 半合成或天然聚合物,特别是热塑性塑料和弹性体,还有功能性流体,特别是润滑剂、金属加工液和液压流体。

所列功能性流体,例如润滑组合物润滑脂、齿轮油、金属加工液体和液压流体等,还可含有其它添加剂,以便进一步改进其基本性能。这些添加剂包括:抗氧化剂、金属减活剂、防锈剂、粘度指数改
10 进剂、滞止点(stock point)抑制剂、分散剂、去垢剂、高压添加剂和抗磨剂。这些添加剂的通常加入量分别各自为约 0.01 ~ 10.0wt%。

所列举的组分可以本身已知的方法混入润滑剂中。也可制备浓缩液或所谓添加剂共混物,可按照消耗量稀释到相应润滑剂所用浓度。

15 如此改良的无机和合成润滑油,润滑脂、液压流体和弹性体,具有优良的抗氧化性能,表现为其所保护的材料抗老化性能显著提高。这些混合物在润滑油中是特别有利的,表现为抗氧化和抗腐蚀作用优良,而不形成任何酸或残渣。

以惯用方法混合或施加本发明方法制得的混合物和视需要加入
20 的添加剂,可结合入各种应用领域的材料中。

现以下述实例说明本发明。

实例 1

1.1 将 507.7g(3.0 mol)二苯胺和 26.75g(0.834 mol)硫置于
25 加热至 195℃的油浴中。在约 100℃内温下,加入 0.1g(0.0016 mol)碘,温度进一步升高。在反应时间 15min 之后,温度达到 175℃,此时,硫化氢开始分离出,通过将其导入 5% 氢氧化钠水溶液而被分解。将温度恒温在 185℃控制 45min。薄层色谱分析(DC)表明,褐色反应混合物中已没有任何硫被检测出。

30 1.2. 工艺步骤 1.1. 的物料冷却至约 100℃。加入 132g(1.176 mol)二异丁烯和 50g FULCAT 22B,在水分离器中再加热整批物料,直至

剧烈回流,并分离出约 9ml 水。在反应时间 30min 后,内温升高到 184℃。滴加 396.5g (3.534mol) 另外的二异丁烯,其滴速要使温度不降低到 165℃ 以下(滴加时间为 $5\frac{1}{2}$ hr)。然后在恒温下(170~175℃)使混合物反应 2 小时,直至反应完成。

- 5 1.3. 将所得整批物料冷却至约 50℃,然后用 400ml 己烷稀释。过滤除去催化剂,在旋转蒸发器中浓缩浅黄色滤液。在 10^{-2} mbar 真空中,于浴温 150℃ 下,以 3hr,从浅黄色油中蒸馏出未反应的二苯胺。制得 867.3g 浅黄褐色透明油状物。

特征鉴定

- 10 元素分析: 4.25%N, 1.29%S。混合物经气相色谱分析,其组成见下表。

实例 2

- 15 通过加入较大量的硫可制备出吩噻嗪含量较高的混合物。步骤与实例 1 相似,只是使用 48.1g (1.5mol) 硫。制得 893g 浅黄褐色透明油状物。

特征鉴定

- 20 元素分析: 4.38%N, 2.75%S。混合物经气相色谱分析,其组成见下表。

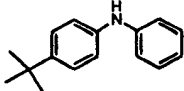
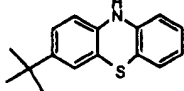
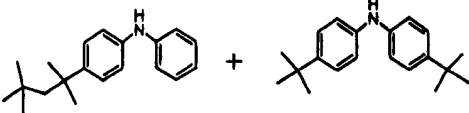
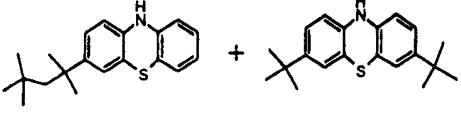
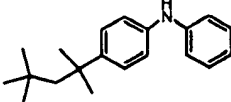
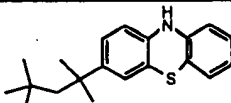
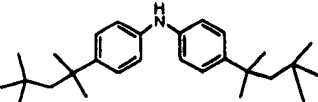
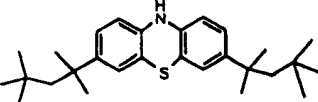
实例 3

- 25 通过加入较大量的硫,使用较大量的二异丁烯进行烷基化,可制备出吩噻嗪含量较高、烷基化程度较高的混合物。步骤与实例 1 相似,只是使用 144.3g (4.5mol) 硫、158g 二异丁烯。制得 928g 浅黄褐色透明油状物。

特征鉴定

- 元素分析: 4.19%N, 7.07%S。混合物经气相色谱分析,其组成见下表。

表: 根据气相色谱分析的混合物组成¹⁾

混合物的组分 ²⁾	含量, wt%		
	实施例1	实施例2	实施例3
二苯胺	0.8	0.7	1.4
吩噻嗪	0.6	1.7	3.3
	5.8	6.5	1.3
	1.2	2.1	4.0
	28.2	30.6	9.6
	5.9	9.4	26.9
	15.2	11.1	3.1
	2.4	3.7	10.1
	33.5	24.1	10.2
	5.9	8.1	30.3

¹⁾气相色谱仪: HP 5890, 2型; 柱: Macherey-Nagel, Optima-5胺, 30 × 0.32, 1 μm.

²⁾蒸馏出二苯胺之后

实例 4

4.1. 将 338.45g (2.0mol) 二苯胺和 96.2g (3mol) 硫置于加热到 195℃ 的油浴中。在内温约 100℃ 下，加入 0.1g (0.0016 mol) 碘，使温度进一步升高。在反应时间 40min 后，温度达到 175℃，此时开始
5 分离出硫化氢，通过将其导入 5% 氢氧化钠水溶液而被分解。使温度恒温在 185℃ 下，控制 45min。

4.2. 使工艺步骤 1.1 得到的整批物料冷却到约 100℃。加入 250g 三聚丙烯（壬烯）和 35g FULCAT 22B，在水分离器中再加热所得物料，直至剧烈回流，分离出约 9ml 水。在反应时间 30min 后，内温升
10 高到 164℃。随后，以 3hr 滴加 760g 三聚丙烯。温度降至 143℃。然后，在恒温条件下（143℃ ~ 145℃）经 6hr 使反应完成。

4.3. 将所得整批物料冷却至约 50℃，然后用 400ml 己烷稀释。过滤除去催化剂，在旋转蒸发器中浓缩浅黄色滤液。在旋转蒸发器中从浅黄色滤液中除去没反应的三聚丙烯。褐色油在 10^{-2} mbar 和浴温
15 80℃ 下经 3hr 干燥，制得 721.6g 褐色透明油状物。

特征鉴定

元素分析：4.28%N, 6.56%S.