

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.<sup>7</sup>  
C07D277/32



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01813963.9

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1204129C

[22] 申请日 2001.7.30 [21] 申请号 01813963.9

[30] 优先权

[32] 2000.8.10 [33] DE [31] 10038977.5

[86] 国际申请 PCT/EP2001/008789 2001.7.30

[87] 国际公布 WO2002/012209 德 2002.2.14

[85] 进入国家阶段日期 2003.2.10

[71] 专利权人 拜尔农作物科学股份公司

地址 德国蒙海姆

[72] 发明人 M·德克 D·施泰恩巴赫

T·塔施纳

审查员 何湘琼

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 邵红

权利要求书 1 页 说明书 3 页

[54] 发明名称 提纯 2-氯-5-氯甲基嘧啶的方法

[57] 摘要

本发明涉及通过添加低聚物聚醚进行蒸馏来分离纯 2-氯-5-氯甲基嘧啶(CCMT)的方法。

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

1. 提纯 2-氟-5-氟甲基-噻唑的方法，其特征在于该化合物的粗物料在聚醚存在下在减压下进行蒸馏，其中聚醚是聚乙二醇或聚丙二醇，并且聚醚具有在 200 - 3000 道尔顿之间的平均摩尔质量。
- 5        2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于聚醚具有在 300 - 600 道尔顿之间的平均摩尔质量。
3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于聚醚具有 400 道尔顿的平均摩尔质量。
4. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于该方法是在 0.5mbar 至  
10 10mbar 之间的压力下进行的。
5. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于该方法是在 1mbar 至 4mbar 之间的压力下进行的。
6. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于该方法是在 60℃ 至 150℃ 之间的温度下进行的。
- 15       7. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于该方法是在 70 - 120℃ 之间的釜底温度下进行的。
8. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于所添加的聚醚量是在无稀释剂的粗产物量的 0.01 - 10 倍之间，该值以重量来计。
- 20       9. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于所添加的聚醚量是在无稀释剂的粗产物量的 0.1 - 4 倍之间，该值以重量来计。

## 提纯 2-氯-5-氯甲基噻唑的方法

5 本发明涉及通过添加低聚物聚醚进行蒸馏来制备纯 2-氯-5-氯甲基噻唑 (CCMT) 的方法。

CCMT 例如用作杀虫剂制备中的中间体。因此需要以高产率制备非常纯的 CCMT。

10 EP-B 0 446 913 和 EP-B 0 763 531 公开了具有通过分馏的后续提纯过程或具有通过简单蒸馏和后续结晶的提纯过程的 CCMT 制备方法。

这些方法的缺点是，由于高沸点，甚至在 CCMT 的蒸馏过程中发生分解，导致了无法进一步处理的固体釜底料。这仅仅能够通过保留足够的 CCMT 以保持在液体状态来避免，这样导致产率减少。

15 此外，在分馏过程中，热应力高于在简单蒸馏过程中的热应力，导致因分解而有更大的产物损失。对于简单蒸馏的情况，需要后续的重结晶以获得高的产物纯度。这一附加的工艺步骤引起了经由母液的额外产量损失。

本发明的目的是寻找 CCMT 的改进的蒸馏提纯方法。

20 现在令人惊奇地发现，当粗 CCMT 在低聚物聚醚存在下蒸馏时，以非常良好的产率和非常纯的形式获得了 CCMT。

因此，本发明涉及提纯 CCMT 的方法，其特征在于 CCMT 是在低聚物聚醚存在下进行蒸馏的。

25 令人惊奇的是，在低聚物聚醚存在下的 CCMT 的简单蒸馏得到了更高的产率和比没有该添加剂时更高纯度的馏出物。而且，由于聚醚添加剂的存在，釜底物保持在液体状态下并可以在蒸馏之后排泄出来。

简单蒸馏可以间歇或连续进行。

30 合适的聚醚尤其是具有一个或两个末端羟基的低聚物脂族聚醚。优选使用聚乙二醇或聚丙二醇，特别优选聚乙二醇，在每种情况下具有在 200 - 3000 道尔顿范围内、优选在 300 - 600 道尔顿范围内的平均摩尔质量，特别优选具有 400 道尔顿的平均摩尔质量。

在本发明的方法中所添加的聚醚的量可以在较宽范围内变化。一般，它是在无稀释剂的粗产物量的 0.01 - 10 倍 (w/w = 重量比重量) 之

间。聚醚的量优选是在粗产物量的 0.1 - 4 倍 (w/w) 之间和特别优选在粗产物量的 0.15 - 0.4 倍 (w/w) 之间。

根据本发明所使用的聚醚是已知的和可商购的。

在本发明的方法中，蒸馏釜底的温度可以在较宽的范围内变化。  
5 一般，该方法是在 60°C 至 150°C 之间，优选在 70°C 至 120°C 之间的釜底温度下，特别优选在 90°C 至 110°C 之间进行。

根据本发明的方法是在减压下进行的。蒸馏压力优选是在 0.5mbar 至 10mbar 之间的范围内。该方法特别优选是在 1mbar 至 4mbar 之间进行。

10 CCMT 可以例如通过在 EP-B 0 446 913 和 EP-B 0 763 531 中描述的方法来制备。所获得的粗产物初始被除去可仍然存在的任何稀释剂。然后根据本发明的方法一般涉及添加低聚物聚醚，然后降低压力和合适的温度下蒸馏 CCMT。然而，根据本发明，也有可能甚至在从合成中除去任何残留的稀释剂之前添加低聚物聚醚。

15 如果根据本发明的方法是连续地进行，则在第一个蒸馏阶段中除去稀释剂和让含有 CCMT 的蒸馏釜底物通入到第二个蒸馏阶段中，在该阶段中一旦压力降低，蒸馏出 CCMT。在本发明的方法中，低聚物聚醚可以在第一阶段或第二阶段中添加。

20 如果本发明的方法是间歇地进行，则含有稀释剂的粗产物与低聚物聚醚搀混。随后，首先除去稀释剂，然后降低压力和蒸馏出 CCMT。

CCMT 例如用作杀虫剂制备中的中间体 (参见 EP-A 0 376 279)。

### 实施例

#### 合成

25 将 500g (3.74mol) 的 2-氯烯丙基异硫氰酸酯溶于 1250g 的乙腈中。在 10 - 15°C 下引入 282g (3.98mol) 的氯气 (Chlor)，混合物在 20 - 25°C 下再搅拌 2 小时。混合物然后在减压下于 30 - 35°C 下脱气。

这会获得 1944g 的 CCMT 在乙腈中的 29.3% 浓度的溶液 (GC, 内部标准) (产率: 理论值的 91%)。

混合物被分成两个等同部分。

30 部分 a): 没有添加剂的蒸馏

在减压下 (约 350mbar) 蒸馏出乙腈，压力然后降低至 0.6 - 0.7mbar，在约 75°C 的蒸馏头顶温度下蒸馏 (überdestilliert) 出

CCMT, 直至釜底温度达到 110℃ 为止。

这得到了 263.1g 的桔黄色馏出物 (94.3% 纯度, GC, 内部标准)。

产率: 理论值的 87%, 基于蒸馏中所使用的量。

5 黑色釜底物 (41.2g), 冷却时以玻璃状方式固化, 具有 5.9% (GC, 内部标准) 的 CCMT 含量, 这对应于另外 0.9% 的理论产率。

部分 b): 添加聚醚的蒸馏

在减压下 (约 350mbar) 蒸馏出乙腈, 然后将 43g 的平均摩尔质量 400 的聚乙二醇加入到粗 CCMT 中。

10 压力进一步降至 1 - 2mbar 并在约 75℃ 的蒸馏头顶温度下蒸馏出 CCMT, 直至釜底物温度达到 110℃ 为止。

这得到了 268.2g 的 CCMT, 为具有 98.5% 的纯度 (GC, 内部标准) 的几乎无色的馏出物。

产率: 理论值的 93%, 基于蒸馏中所使用的量。

15 黑色釜底物 (79.1g) 甚至在室温下保持为液体。它具有 13.7% (GC, 内部标准) 的 CCMT 含量, 对应于另外 3.8% 的理论产率。