



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95121533.7

[51]Int.Cl⁶

[43]公开日 1996 年 9 月 25 日

C07C309 / 04

[22]申请日 95.11.29

[30]优先权

[32]94.11.29[33]FR[31]9414279

[71]申请人 埃勒夫阿托化学有限公司

地址 法国普托

[72]发明人 E·邦舍罗 S·拉孔布

J·奥利维耶

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建

C07C303 / 16

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 由光氧化含硫衍生物制备链烷磺酸

[57]摘要

本发明涉及由光氧化含硫衍生物(硫醇、硫化物、二硫化物)制备链烷磺酸。

该操作是在含水或醇的乙腈溶液中用 200—400nm 光源照射进行的。

权 利 要 求 书

1. 由相应的含硫衍生物 $R-S-X$ 制备链烷磺酸 $R-SO_3H$ 的方法, 其中 X 代表氢原子、烷基 R 或烷基硫代基 $-SR$, 其特征在于该方法是让在含水或醇的乙腈中的含硫衍生物溶液, 在氧存在下受到波长为200-400nm光线的辐射。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中含硫衍生物的一个或多个烷基 R 是含有1-4个碳原子的直链或支化烷基。

3. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中在起始反应溶液中含硫衍生物浓度可以是0.01-5摩尔/升, 优选为0.05-0.5摩尔/升。

4. 根据权利要求1-3之任一权利要求所述的方法, 其中反应溶液中水或醇的量为每摩尔含硫衍生物1-100摩尔, 优选为1-50摩尔。

5. 根据权利要求1-4之任一权利要求所述的方法, 其中在 $-20^{\circ}C$ 至反应混合物的沸点之间的温度下操作, 优选为 $5-45^{\circ}C$ 。

6. 根据权利要求1-5之任一权利要求所述的方法, 其中于大气压或压力下进行操作。

7. 根据权利要求1-6 之任一权利要求所述方法应用于由二甲基二硫化物合成甲基磺酸。

说 明 书

由光氧化含硫衍生物制备链烷磺酸

本发明涉及链烷磺酸的合成,具体地本发明的内容在于,由相应的含硫衍生物制备 C_1-C_4 链烷磺酸。

链烷磺酸及其盐在工业上有许多应用,具体如洗涤剂,乳化剂,酯化催化剂,以及某些树脂的硬化剂。

工业上,链烷磺酸往往是由链烷经磺化作用或氯磺化作用制备的。然而这两种合成方法的缺点是导致在烃链的不同碳原子上生成磺化副产物。另一方面,链烷磺酰氯水解一般得到或多或少带色的链烷磺酸,和生成不希望的盐酸。

近几年来,许多工作都致力于有机含硫化合物(硫醇、硫化物、二硫化物)的大气光化学,这些化合物呈痕量状态,是生物源的大气组分,或者更经常是来自于生产能量工艺的污染物。这些光化学研究大部分都是在空气、氧、洗脱气体和有时氮氧化物存在下以低压(≤ 1 大气压)气相进行的,所有得到的结果都说明生成二氧化硫、磺酸和硫酸,以及依其使用的条件而得到其他各种产物。

有机含硫化合物溶液的光氧化作用的研究几乎只是放在光敏剂存在下的硫化物光氧化作用方面,以便制备亚砷和砷。两篇文章,一篇为R.W.Murray等人(J.Org.Chem.Soc, 37, 1972, pp3516- 3520)和另一篇为E.L.Clennan等人Tetrahedron Lett. 35, 1994, pp4723-6), 都涉及到在光敏剂存在下由光氧化二硫化物制备硫代亚磺酸

酯和硫代磺酸酯。

现在发现如果在含水乙腈和醇的乙腈中以溶液操作,使用200-400nm辐射光源时,在无催化剂有氧存在的情况下,由硫醇、硫化物和二硫化物经光氧化作用可以达到极好的链烷磺酸产率。

因此,本发明的目的在于由相应的R-S-X含硫衍生物制备R-SO₃-H链烷磺酸的方法,其式中X代表氢原子,R烷基或-SR烷基硫代基,其特征在于该方法是让在水或醇的乙腈中的含硫衍生物溶液,在氧存在下受到波长为200-400nm光线的辐射。

本发明的方法具体地应用于可以含有1-4个碳原子的直的或支化烃链的链烷磺酸的合成。作为起始产品使用的含硫衍生物实例,可以作为非限制性地列出二甲硫、二甲基二硫化物、二乙基二硫化物、二丙基二硫化物、n-丁基硫醇、二-n-丁基硫化物、二-n-丁基二硫化物、二-叔-丁基二硫化物。

在起始反应溶液中,含硫衍生物浓度一般为0.01-5摩尔/升,但优选为0.05-0.5摩尔/升。

在反应溶液中水或醇量的变化范围很大。其量可以最高达到每摩尔含硫衍生物为100摩尔,但最好是每摩尔含硫衍生物为1-50摩尔。作为醇,优选使用C₁-C₄醇,更具体地是甲醇。

该反应所必需的氧可以纯氧或诸如氮气之类的惰性气体稀释的氧提供。优选地,氧逐渐地加入到反应溶液里。必需的总氧量是起始溶液中每摩尔硫醇或每摩尔硫化物至少2摩尔,每摩尔二硫化物至少4摩尔。最好用至少50%过量氧操作。

本发明光氧化作用可以在温度-20°C至反应混合物的沸点之间的温度下进行,但优选地在5-45°C之间操作。在大气压下进行这种

操作有利,但在压力下进行也并不超出本发明的范围。

在任何光化学反应器中,例如在配备一个或多个低压、中压或高压汞蒸汽灯,或在紫外发射激发态原子灯的浸没式反应器或下垂膜(a film tombant)式反应器中,可以间断或连续方式实施本发明方法。

下面的实施例说明本发明而不是对其限制

实施例1

使用配备中心灯座的浸没光化学反应器。光源是Hanovia灯,中等汞压、450W(标准679A),使用的灯座是石英。连同这个灯座,在反应器中液体体积是250ml,光程为6.5mm,由循环流动的水使反应器和灯座恒温,氧气由反应器底部经烘结玻璃(孔隙度4)在大气压力下加入。为了使挥发的产物带走减至最小,由反应器出来的气体流出物经过用水冷却的冷却器,然后将其气体流出物送到苏打气泡吸收器,最后送去燃烧。

在反应器中,加入250ml 0.2M二甲基二硫化物(即 0.05 摩尔DMDS)在含有27ml水的乙腈中的溶液。让溶液在15°C继续鼓氧气(流量:2.8升/小时)达5-10分钟,然后打开灯,同时保持同样的氧流量,再在35-40°C辐照2小时45分钟。

在此期间之后,溶液清亮且均匀,并未见到任何沉淀物。在蒸去溶剂之后,得到17.3克无色液体,用电位法、重量分析法和 RMN^1H 分析其液体,表明DMDS几乎完全转化(98%),产率为62% 甲基磺酸(AMS)和19%硫酸。

实施例2(对比)

重复实施例1,但使用250ml 0.2M DMDS在无水乙腈中的溶液,继续辐照4小时15分钟。

在蒸去溶剂之后,得到7.7克栗色不均匀的粗制产品,在用水溶解和氯仿萃取之后,分析其产品表明DMDS完全转化(100%),产率为44%甲基磺酸和1.2%硫酸。

实施例3-10

重复实施例1,但改变水量。所得到的结果汇集于下表。

表 I

实施例	3	4	5	6	7	8	9	10
水量(毫升)	0.9	1.8	1.8	2.7	9.9	18	57.6	90
辐照时间 (小时和分)	3小时	1小时 30分	3小时 30分	3小时 30分	3小时	2小时 45分	2小时 40分	3小时
DMDS转化率,%	98	60	99	99	99	98	100	100
AMS产率,%	44	55*	57	55	66	70	62	44.1
硫酸产率,%	4	3.4*	10	14	19	18	21	21.5

* 与消耗的DMSM相比的产率

实施例11-14

如实施例1那样操作,但用相同摩尔量的其他二硫化物R-SS- R代替DMDS,并且只使用1.8ml水(每摩尔二硫化物为2摩尔)。得到的结果汇集于下表。

表 II

实施例	11	12	13	14
R烷基	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉
辐照时间(小时和分)	4小时30分	4小时	4小时30分	6小时
二硫化物转化率,%	100*	100**	100*	100
R-SO ₃ H酸转化率,%	49	46	56	50
硫酸转化率,%	17.1	16	13	16

* 3小时30分之后

** 3小时之后

实施例15和16

如实施例1那样操作,但用相同摩尔量的二-n-丁基硫化物(实施例15)或n-丁基硫醇(实施例16)代替DMDS,并且只使用1.8ml水(每摩尔含硫衍生物为2摩尔)。

得到的结果汇集在下表3中。

表 III

实施例	15	16
辐照时间, 小时	3小时	3小时
含硫衍生物转化率, %	100	100
	(在2小时)	(在2小时)
n-丁基磺酸产率, %	50	63
硫酸产率, %	10.4	21