

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C303/38

C07C311/03

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97180414.1

[45]授权公告日 2002年7月24日

[11]授权公告号 CN 1088057C

[22]申请日 1997.11.27

[21]申请号 97180414.1

[30]优先权

[32]1996.12.11 [33]GB [31]9625781.1

[86]国际申请 PCT/GB97/03272 1997.11.27

[87]国际公布 WO98/25890 英 1998.6.18

[85]进入国家阶段日期 1999.6.8

[73]专利权人 曾尼卡有限公司

地址 英国英格兰伦敦

[72]发明人 S·M·布朗 J·P·穆克斯沃尔斯

B·D·戈特

[56]参考文献

AUST. J. CHEM., 1969, 22(2) 1969. 1. 1 B. CHAUNCY

等人 "A NEWSYNTHESIS OF PHENANTHR

C. A VOL. 119 NO. 9 ABSTRACT NO. 9 1993. 8. 30

EP0333557 1991. 8. 7

EP0439687 1995. 10. 3

EP0439687 1991. 8. 7

US5455377 1995. 10. 3

US5455377 1995. 10. 3 B. CHAUNCY 等人

"A NEWSYNTHESIS OF PHENANTHR

US5455377 1995. 10. 3

US5455377 1995. 10. 3

US5455377 1969. 1. 1 B. CHAUNCY 等人

"A NEWSYNTHESIS OF PHENANTHR

C. A VOL. 119 NO. 9 ABSTRACT NO. 95095X 1989. 9. 20

EP0333557 1989. 9. 20

审查员 陈 矛

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制备磺酰胺的方法

[57]摘要

本发明涉及一种制备式 $RSO_2NR^1R^2$ 的一种磺酰胺的方法(式中 R 代表 $C_1 - C_{10}$ 烷基或 $C_6 - C_{10}$ 芳基;和 R^1 和 R^2 分别代表氢、 $C_1 - C_{10}$ 烷基或 $C_6 - C_{10}$ 芳基),它包括使相应式 RSO_2Hal 的烷烃-或芳烃磺酰卤(式中 Hal 代表卤素)与相应式 NHR^1R^2 的化合物在含水溶剂中反应并将磺酰胺从得到的混合物提取到一极性有机溶剂中。

ISSN 1008-4274

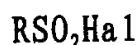
权 利 要 求 书

1. 一种制备下式的一种磺酰胺的方法:



5 式中 R 代表 C₁-C₁₀ 烷基; 和

R¹ 和 R² 分别代表氢、C₁-C₁₀ 烷基或 C₆-C₁₀ 芳基; 它包括使相应下式的烷烃-或芳烃磺酰卤:



式中 Hal 代表卤素; 与相应下式的化合物:



在水中反应并将磺酰胺从得到的混合物中提取到一极性有机溶剂中, 其中所述极性有机溶剂是一种腈、一种酮、一种醚或一种酯。

2. 按照权利要求 1 的方法, 其中 R¹ 和 R² 代表氢。

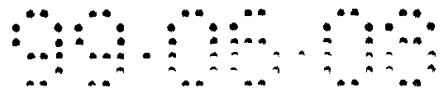
3. 按照权利要求 1 的方法, 用于制备甲磺酰胺。

15 4. 按照权利要求 1 的方法, 其中式 RSO₂Hal 的化合物是一种磺酰氯。

5. 按照权利要求 1 的方法, 其中所述溶剂是乙腈、甲乙酮或四氢呋喃。

20 6. 按照前述权利要求中任一项的方法, 其中过量的式 NHR¹R² 化合物在反应完成后通过用碱置换而除去。

7. 按照权利要求 6 的方法, 其中所述碱是氧化钙或氢氧化钙。

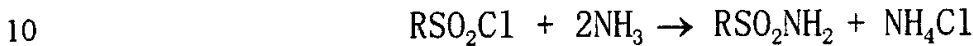


说明书

制备磺酰胺的方法

5 本发明涉及制备烷烃-磺酰胺的方法，具体地说，本发明涉及获取烷烃-磺酰胺在极性有机溶剂中的溶液的方法。

烷烃-和芳烃磺酰胺为人所熟悉并可用于化学的不同方面例如在合成除草活性化合物中的中间体。磺酰胺可方便地通过磺酰卤与相应的伯胺或仲胺或氨反应来制备，例如：

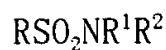


有各种文献阐述了在有机溶剂中这种类型的合成，例如 US 5455377 公开了用脂族腈如乙腈作为溶剂，EP 519235 公开了使用二氧戊环作为溶剂。使用有机溶剂具有下列缺点：需要再循环系统和其通常为挥发性且昂贵的溶剂。此外这种方法产生溶剂湿润的卤化铵或氢卤化胺，它们可能会产生处理问题。

15 EP 439687 公开了一种在没有另外的溶剂存在的沸腾条件下制备烷烃-和芳烃磺酰胺的方法。该方法具有需要使用无水氨或胺的缺点。在所述反应中产生的卤化铵或氢卤化胺副产物可用碱金属氢氧化物如氢氧化钠或氢氧化钾处理而形成可回收的相应碱的卤化物盐和游离氨或烷基胺。所述磺酰胺/盐混合物可直接用于其计划的用途或者可通过溶剂提取后过滤从所述盐中回收。EP 439687 的一个对比例公开了使用氢氧化铵水溶液制备甲磺酰胺的方法。但是，在这个具体实施例中，反应一旦完成后就将水减压蒸发，没有尝试将得到的甲磺酰胺和氯化铵分离。

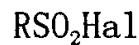
25 EP 333557 公开了一种产生两相混合物的从芳基磺酰卤制备芳基磺酰胺的方法。

本发明提供了制备下式的磺酰胺的方法：





式中 R 代表 C₁-C₁₀ 烷基;和 R¹和 R²分别代表氢、C₁-C₁₀ 烷基或 C₆-C₁₀ 芳基;它包括使相应下式的烷烃-或芳烃磺酰卤:



式中 Hal 代表卤素;与相应下式的化合物:

5



在含水溶剂中反应并将磺酰胺从得到的混合物提取到一极性有机溶剂中。

本发明方法可分批、半连续或连续进行。

10 按照本发明方法制备的烷烃磺酰胺可包括直链、支链或环状 C₁-C₁₀ 烷基。本发明方法具体可用于制备短链烷烃磺酰胺如 C₁-C₄ 烷烃磺酰胺,特别是甲磺酰胺和乙磺酰胺。

用作原料的式 RSO₂Hal 的磺酰卤优选磺酰氯。

15 当 R¹和 R²代表 C₁-C₁₀ 烷基或 C₆-C₁₀ 芳基时,它们可代表的具体基团包括苯基、萘基和直链、支链或环状 C₁-C₁₀ 烷基。但是, R¹和 R²优选代表氢,就是说所述式 NHR¹R² 化合物是氨。

本发明方法所需的原料可从市场上购买或者可通过本领域技术人员熟知的方法制备。

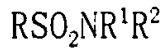
20 在本发明的方法中,优选将磺酰卤加入到式 NHR¹R² 化合物的水溶液中。用于所述反应的化合物 NHR¹R² 的溶液优选为 10-35% 的溶液,更优选为饱和溶液。用于所述反应中的化合物 NHR¹R² 与磺酰卤的摩尔比率优选为约 2.5-5.0,更优选为 3.0-4.0。磺酰卤加入到反应混合物中的操作优选在从环境温度到约 80℃ 的温度、更优选在 25-50℃ 的温度下进行。

25 在本发明方法中,优选将碱加入到反应混合物中以置换和回收过量的式 NHR¹R² 化合物。所述碱优选为一种碱金属或碱土金属氢氧化物或碳酸盐或一种碱土金属氧化物,具体可提出的碱包括氢氧化钠、氧化钙和氢氧化钙。氧化钙和氢氧化钙是特别优选的,因为它们形成氯化钙盐,其具有产生提高的工艺生产率和提高的溶剂提取

效率的高饱和值和产生改善的溶剂和水相分离的高密度的优点。所用碱

的摩尔比率，对于碱金属氢氧化物来说优选为 1-1.05，对于碱金属碳酸盐和碱土金属氢氧化物和氧化物来说优选为 0.5-0.53。所述碱加入到反应混合物中的操作优选在约 50-90℃ 的温度、更优选在 60-70℃ 的温度下进行。

5 本发明的另一方面提供一种制备下式磺酰胺的方法：



式中 R 代表 C₁-C₁₀ 烷基或 C₆-C₁₀ 芳基；和

R¹ 和 R² 分别代表氢、C₁-C₁₀ 烷基或 C₆-C₁₀ 芳基；它包括使相应下式的烷烃-或芳烃磺酰卤：



式中 Hal 代表卤素；与相应下式的化合物：



在含水溶剂中反应并接着通过加入选自氢氧化钙和氧化钙的一种碱置换过量的式 NHR¹R² 的化合物。

15 许多有机溶剂可被用于从含水反应混合物提取磺酰胺，但是已经发现一些极性溶剂例如腈类如乙腈、酮类如甲乙酮或丙酮、醚类如四氢呋喃和酯类如乙酸乙酯是特别适用的。特别优选的溶剂有乙腈、四氢呋喃和甲乙酮。

20 根据所用溶剂的沸点，所述提取可在从环境温度到约 70℃ 的温度范围内进行。本方法的提取效率可通过将所述提取在升高的温度如 40-60℃ 的温度、优选约 50℃ 的温度下进行来改善。

所述提取处理可使用任何常规提取方法进行，例如多批提取或逆流连续液-液提取。

25 得到的烷烃-或芳烃磺酰胺的溶液可被部分蒸馏以将溶液浓缩和除去水或者可蒸发而得到一种磺酰胺的熔融物。

在提取过程完成后获得的残留水溶液将用提取溶剂饱和，根据所用溶剂的不同，其可达到约 1-10% (w/w) 的浓度。可将水溶液汽提来回收提取溶剂供循环使用。

本发明方法具有过量氨或胺可在反应完成后除去并在反应系统内循环的优点。此外，提取产物的有机溶剂可被部分蒸馏掉而产生一种浓缩的烷烃-或芳烃磺酰胺溶液并且蒸馏液可被循环和再用于提取下面的产物。本方法并不产生被溶剂污染的固体无机物，也不产生
5 度卤化铵或氢卤化胺，溶剂也没有必要保持干燥。

本反应将参照下列实施例进一步说明。

实施例 1

用氧化钙作为碱并提取到乙腈中的甲磺酰胺的制备

将氨水(170g, 35%, 3.5mol)装入到一个清洁干燥的分流(split)
10 反应器中并在搅拌下滴加甲磺酰氯(100g, 99%, 0.865mol)。加入过程中，让温度上升到 65-70℃。在加入氧化钙(25.7g, 98%, 0.45mol)过程中维持该温度。将得到的白色悬浮液逐步加热到 90℃并在该温度下保持 6 小时，同时用氮气清洗以除去残留氨。一旦反应混合物中没有氨可除去，将混合物的温度调节到 50℃。将乙腈(206 ml-约
15 与水相等体积)装入到烧瓶中并搅拌 15 分钟。在将水相和有机相分离前让混合物沉降约 15 分钟。用分别为 190ml 和 154ml 的乙腈在 50℃的温度下重复提取两次。合并提取液得到含 12.6% 甲磺酰胺(收率 87.5%)和 8.6% 水的乙腈溶液。

实施例 2

20 用氢氧化钠作为碱并提取到乙腈中的甲磺酰胺的制备

将氨水(170g, 35%, 3.5mol)装入到一个清洁干燥的具 220 转/分
汽轮式搅拌器的分流反应器中。在搅拌下滴加甲磺酰氯(100g, 99%,
0.865mol)。加入过程中，让温度上升到 65-70℃并在加入氢氧化钠
溶液(70g, 50%, 0.875mol)过程中维持该温度。加入氢氧化钠溶液
25 后将温度上升到 90℃并保持该温度，同时用氮气清洗以除去残留氨
(收集在一个盐酸阱中)。一旦反应混合物中没有氨可除去，将混合
物的温度调节到 50℃并将溶液用等体积(241ml)的乙腈提取。用分别
为 232ml 和 169ml 的乙腈在 50℃的温度下重复提取两次。提取物重

量如下：

第一次提取：16.6% (w/w) = 34.7g 甲磺酰胺。

第二次提取：9.5% (w/w) = 22.7g 甲磺酰胺。

第三次提取：9.1% (w/w) = 5.7g 甲磺酰胺。

5 合并提取液并通过在 75℃ 和 200-300 mm Hg 下蒸馏除去乙腈得到 96.6% 含量的结晶甲磺酰胺。