

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07F 9/24

C07F 9/22

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99118407.6

[43]公开日 2000 年 3 月 29 日

[11]公开号 CN 1248582A

[22]申请日 1999.8.31 [21]申请号 99118407.6

[30]优先权

[32]1998.8.31 [33]US [31]09/143,769

[71]申请人 美国拜尔公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72]发明人 V·C·德塞 D·T·埃尔德曼

K·耶利希

P·E·内瓦利斯

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴玉和 王其源

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 O,S-二烷基硫代磷酰胺的 N-酰基衍生物改进的制备方法

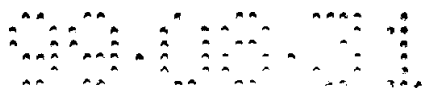
[57]摘要

本发明涉及通过在酸存在下使 O,S-二烷基硫代磷酰胺与酰化剂反应,制备 O,S-二烷基硫代磷酰胺的酰基衍生物改进的方法,其中改进之处在于,在酰化反应完成之后加入 C₄-C₈脂肪醇到 O,S-二烷基硫代磷酰胺,酰化剂和酸的混合物中。在本发明的实施方案中,酰化反应是在没有溶剂存在下进行的。脂肪醇可容易地回收并且在以后的酰化反应中可以重复使用。

ISSN 1000-8424

权 利 要 求 书

1. 在酸存在下通过 O,S - 二烷基硫代磷酰胺与酰化剂反应制备 O,S - 二烷基硫代磷酰胺的 N - 酰基衍生物的方法, 其中改进之处包括在酰化反应完成之后加入 C₄ ~ C₈ 脂肪醇, 以分离并收集所述 N - 酰基衍生物。
5
2. 权利要求 1 所述方法, 其中酰化反应是在没有溶剂存在下进行的。
3. 权利要求 1 所述方法, 其中将反应混合物加热到约 20 ~ 80 °C。
4. 权利要求 1 所述方法, 其中 O,S - 二烷基硫代磷酰胺选自 O -
10 甲基 - S - 甲基硫代磷酰胺、O - 甲基 - S - 乙基硫代磷酰胺、O - 乙基 - S - 甲基硫代磷酰胺、O - 乙基 - S - 乙基硫代磷酰胺或 O - 乙基 - S - 丙基硫代磷酰胺。
5. 权利要求 1 所述方法, 其中酰化剂选自酰基卤、烯酮或酸酐。
6. 权利要求 1 所述方法, 其中酸催化剂的重量占 O,S - 二烷基硫
15 代磷酰胺和酰化剂总重量的约 0.5% ~ 50 %。
7. 权利要求 1 所述方法, 其中脂肪醇选自正丁醇、戊醇或其各种异构体、4 - 甲基 - 2 - 戊醇、叔丁醇、异丁醇、2 - 甲基 - 1 - 丁醇、己醇或其各种异构体、庚醇或其各种异构体、或辛醇或其各种异构体。
8. 权利要求 1 所述方法, 其中在酰化反应完成之后将水加到反应混
20 合物中。
9. 权利要求 1 所述方法, 其中碱加到反应混合物中以便中和混合物至 pH 约 7.0 - 7.2。
10. 权利要求 1 所述方法, 其中将酰化反应生成的有机相进行分离, 水相用脂肪醇萃取, 得到的醇相合并, 使混合物冷至约 0 ~ 10 °C,
25 并过滤, 得到所需的 N - 酰基衍生物, 然后将滤液蒸馏以便回收脂肪醇。



说明书

O,S - 二烷基硫代磷酰胺的 N - 酰基 衍生物改进的制备方法

5 本发明涉及 O,S - 二烷基硫代磷酰胺的酰基衍生物的制备方法。更具体地说,本发明是关于 O,S - 二甲基硫代磷酰胺的酰基衍生物(称为乙酰甲胺磷)改进的制备方法。乙酰甲胺磷是在酸存在下由 O,S - 二烷基硫代磷酰胺与一酰化剂反应制得,其中改进之处包括在酰化反应完成之后加入 $C_4 \sim C_8$ 脂肪醇,分离并得到乙酰甲胺磷。

10 O,S - 二甲基硫代磷酰胺的酰基衍生物称为乙酰甲胺磷。乙酰甲胺磷通常是由 O,S - 二甲基硫代磷酰胺与常用的酰化剂如酸酐反应制得。乙酸酐是优选的酰化剂。该酰化反应通常是在 $0^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$ 于催化量的酸和溶剂存在下完成的。所述溶剂包括二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃和苯(例如参见美国专利 3,716,600 和 3,732,344)。

15 在所述方法中应用的溶剂被怀疑为致癌物。此外,四氢呋喃在贮存中易形成危险的过氧化物。因此,二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃和苯在工业上不是适用的溶剂。人们希望研究不需要应用挥发性、有毒溶剂的制备乙酰甲胺磷的方法。

20 本发明的目的是提供 O,S - 二烷基硫代磷酰胺的酰基衍生物改进的制备方法,该方法包括在酸存在下使 O,S - 二烷基硫代磷酰胺与酰化剂反应,其中改进之处在于在酰化反应完成之后将 $C_4 \sim C_8$ 脂肪醇加到反应混合物中,分离并得到乙酰甲胺磷。

本发明的目的还在于提供在没有挥发性、有毒溶剂存在下制备 O,S - 二烷基硫代磷酰胺的酰基衍生物的方法。

25 通过下面的步骤,本技术领域技术人员会明白上述和其他目的:在酰化反应完成之后将 $C_4 \sim C_8$ 脂肪醇加到酰化混合物中,分离并得到 O,S - 二烷基硫代磷酰胺的酰基衍生物。

30 本发明涉及 O,S - 二烷基硫代磷酰胺的酰基衍生物改进的制备方法,该方法是在酸存在下使 O,S - 二烷基硫代磷酰胺与酰化剂反应,其中改进之处在于加入 $C_4 \sim C_8$ 脂肪醇作为溶剂,以分离并得到 O,S - 二甲基硫代磷酰胺的酰基衍生物。在酰化反应完成之后,将 $C_4 \sim C_8$ 脂肪醇加到 O,S - 二烷基硫代磷酰胺、酰化剂和酸的混合物中。在本发明的

一个实施方案中，酰化反应是在没有溶剂存在下进行。脂肪醇可容易地回收并可在以后的步骤中重复使用，以分离并回收所述 O,S - 二烷基硫代磷酰胺。

在优选的实施方案中，将 O,S - 二烷基硫代磷酰胺、酰化剂和酸加
5 到反应器中并于约 20 ~ 80 °C（优选 40 ~ 60 °C）加热约 0.5 ~ 8 小时（优选约 1 ~ 3 小时）。于真空下除去过量的酰化剂。混合物冷至约 0 ~ 10 °C，并加入碱中和至 pH 约 7.0 ~ 7.2。所述碱包括氢氧化铵、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠或碳酸钾。在酰化反应完成之后，将约 10 % ~ 50 % 重量（以反应物的总重量为基准）的水、脂肪醇加到混合物中。分
10 离得到的两相（有机醇相和水相），水相用所述醇萃取。醇相合并、浓缩，使混合物冷至约 0 ~ 10 °C，过滤，得到所需的酰基衍生物。蒸馏滤液，以回收脂肪醇。

O,S - 二烷基硫代磷酰胺以及制备方法在先有技术中是已知的，见美国专利 3,309,266，将其收编在本申请中作为参考。所述 O,S - 二
15 烷基硫代磷酰胺包括 O - 甲基 - S - 甲基硫代磷酰胺，O - 甲基 - S - 乙基硫代磷酰胺，O - 乙基 - S - 甲基硫代磷酰胺，O - 乙基 - S - 乙基硫代磷酰胺，O - 乙基 - S - 丙基硫代磷酰胺等。优选的 O,S - 二烷基硫代磷酰胺为 O - 甲基 - S - 甲基硫代磷酰胺。

在先有技术中酰化剂也是已知的，包括酰基卤、烯酮和酸酐。优选
20 的酰化剂是乙酸酐和乙酰氯。

酸催化剂是已知的，包括磷酸、硫酸、甲磺酸、硝酸、盐酸、高氯酸和酸性离子交换树脂（如 Amberlyst N15）。优选的酸催化剂是硫酸。

酰化反应通常在约 0 ~ 80 °C 进行。在反应中压力不是关键的。为
25 了方便起见，通常在大气压力下进行。在通常条件下，应用化学计算量或略过量的酰化剂。酸催化剂的用量在广泛的范围内变化，通常为约 0.5% ~ 50 % 重量，优选约 1 % ~ 3 % 重量（以 O,S - 二烷基硫代磷酰胺和酰化剂的总重量为基准）。

本发明改进的方法包括在酰化反应完成之后将 C₄ ~ C₈ 脂肪醇加
30 入，分离并得到 O,S - 二甲基硫代磷酰胺的酰基衍生物。所述脂肪醇包括正丁醇、戊醇及其各种异构体、4 - 甲基 - 2 - 戊醇、叔丁醇、异丁醇、2 - 甲基 - 1 - 丁醇、己醇及其各种异构体、庚醇及其各种异构体、

辛醇及其各种异构体。优选的醇为正丁醇、正戊醇和 4 - 甲基 - 2 - 戊醇。醇的用量可以在广泛的范围内变化,通常为约 100 % ~ 500 % 重量,优选约 200 % ~ 400 % 重量(以 O,S - 二烷基硫代磷酰胺与酰化剂的总重量为基准)。

- 5 优选的实施方案包括在酰化反应完成之后加水到混合物中。水的用量可以在广泛的范围内变化,通常为约 10 % ~ 50 % 重量(以 O,S - 二烷基硫代磷酰胺和酰化剂的总重量为基准)。

通过下述实施例详细说明本发明,但不是企图限制本发明,除非另有说明,否则实施例中各个部分和百分比均为按重量计。

10

实施例

于 40 - 50 °C,向 O,S - 二甲基硫代磷酰胺 (1.0mole, 183.2g, 77 % 纯度) 和浓硫酸 (0.05mole, 5.1g, 96% 纯度) 的混合物中慢慢加入乙酸酐 (1.30mole, 132.6g), 用时 45 分钟。

- 15 然后将混合物于 50 - 55 °C 加热 1 ~ 1.5 小时。应用旋转蒸发器于 75 °C/10mm 蒸去生成的乙酸和过量的乙酸酐。

- 20 将含有 N - 乙酰基 O,S - 二甲基硫代磷酰胺的熔融物质与 100ml 水 (新鲜的或从上批得到的再利用的) 和 750ml 4 - 甲基 - 2 - 戊醇 (脂肪醇) 混合。然后使混合物冷至 5 °C, 并用 30 % 氢氧化铵水溶液中和至 pH 约 6.8 ~ 7.2。控制混合物的温度和 pH 是重要的, 以便防止 O,S - 二甲基硫代磷酰胺的 N - 乙酰基衍生物的水解。分出水相, 并用 2 × 200ml 新鲜的 4 - 甲基 - 2 - 戊醇 (脂肪醇) 萃取。

- 25 合并有机 (醇) 相, 浓缩至 400ml。将浓缩的有机相冷至 10 °C, 经过滤收集 N - 乙酰基 - O,S - 二甲基硫代磷酰胺。滤饼用冷的 (5 ~ 10 °C) 4 - 甲基 - 2 - 戊醇洗涤两次 (每次 50ml)。收集的乙酰甲胺磷结晶进一步纯化如下: 母液与洗液合并, 其 70 % 在下批中再利用, 其余 30 % 用 100ml 水萃取 (如以上所述, 该水可与含有 N - 乙酰基 O,S - 二甲基硫代磷酰胺的熔融物质混合)。蒸馏有机相以便回收 4 - 甲基 - 2 - 戊醇。

- 30 收集的乙酰甲胺磷与 400ml 4 - 甲基 - 2 - 戊醇于 40 °C 混合 10 分钟, 激烈搅拌, 冷至 10 °C, 过滤并干燥。得到的乙酰甲胺磷纯度为 99 %。经 10 次重复, 乙酰甲胺磷的平均收率为 84 %。



上面虽然叙述了本发明的目的，但是应该明白，上面的叙述只是为了达到上述目的，在不偏离本发明精神和权利要求所限定范围的情况下，熟悉本技术领域的专业人员可以进行各种变化。