

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07C 381/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510074134.9

[45] 授权公告日 2009年2月11日

[11] 授权公告号 CN 100460388C

[22] 申请日 2005.4.15

[21] 申请号 200510074134.9

[30] 优先权

[32] 2004.4.15 [33] DE [31] 102004018193.4

[73] 专利权人 朗盛德国有限责任公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 H·布丁

[56] 参考文献

US3869435 A 1975.3.4

US 5442099A 1995.8.15

审查员 刘广南

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 韦欣华 王景朝

权利要求书 1 页 说明书 8 页

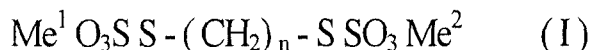
[54] 发明名称

硫代硫酸衍生物的制备

[57] 摘要

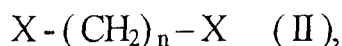
本发明涉及在水中通过有机二卤化物与硫代硫酸反应制备硫代硫酸的 S-烷基酯的盐的新方法。

1. 一种制备式(I)化合物的方法:



其中 Me^1 和 Me^2 相同或不同, 并且各自是单价的金属离子或铵离子, 并且 n 是从 2 到 8 的整数,

其特征在于式(II)的化合物



其中 X 是卤素, 并且 n 如式(I)所定义

在 80°C 至 150°C 的反应温度下与硫代硫酸盐离子反应, 反应在没有加入醇的水中进行, pH 的范围是 3 至 9.8。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于反应在 pH 范围为 4 至 9.4 下进行。

3. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于反应在 85°C - 140°C 的温度下进行。

4. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于: 以所使用的式(II)的有机二卤化合物的摩尔量为基准, 使用 200 至 250 摩尔%的硫代硫酸盐。

硫代硫酸衍生物的制备

技术领域

本发明涉及硫代硫酸的 S-烷基酯的盐的制备方法。

背景技术

硫代硫酸的 S-烷基酯的盐(Bunte 盐)的制备原理是已知的(参考: 例如 B. Milligan 和 J.M. Swan 在 Rev. Pure and Applied Chemistry 12, 1962, 第 72 至 94 页, 以及 H. Distler 在 Angew. Chem. 79,1967,第 520 至 529 页的论述)。

根据 B. Milligan 等的观点, Bunte 盐一般可通过将烷基卤和硫代硫酸钠在 50%的含水乙醇的沸腾溶液中反应制备得到(第 74 页, 右边一栏, 第三段)。 仅在水溶性的烷基卤的情况下水被用作唯一的溶剂。

EP - A 70 143 描述了使用 1:1 的水和乙醇的混合物作为制备六亚甲基 1,6-二硫代硫酸的钠盐水合物的溶剂。 然而, 所公开的该发明的溶剂是乙二醇和二甘醇(第 16 页, 第 2 行至第 9 行)。 任何存在于乙二醇或二甘醇中的水, 以及在硫代硫酸盐中的结晶水在加入二卤化物之前都要通过蒸馏除去。 通过加入某些溶剂使得溶解在二醇溶剂中的反应产物沉淀出来。 所提到的这样的溶剂(沉淀剂)中的一种是异丙醇。 该方法的缺点是: 第一在反应开始之前必须通过蒸馏使二醇和硫代硫酸盐脱水; 第二必须处理大量的有机溶剂(二醇和沉淀剂)。 在合成的末尾, 必须通过蒸馏处理二醇和沉淀剂, 这导致成本高并且不便。

DE - A 22 56 511, 其中在第 40 页描述了如下的制备二 Bunte 盐的方法:

1,4 - 二氯丁烯- 2 在含水乙醇中与五水合硫代硫酸钠在溶剂混合物的沸点温度下反应, 然后在反应结束通过蒸馏除去乙醇。 溶于水的二- Bunte 盐无需分离即可用作下一个合成阶段的反应物。 该方法的缺点是必须从反应混合物中蒸馏除去乙醇。

重现使用 1, 6-二氯己烷实例的 DE-A 22 56 511 的教导, 其结果为:

1,6 -二氯己烷和五水合硫代硫酸钠在乙醇和水的混合物中反应, 当从该反应物中蒸馏除去乙醇时, 可以观察到: 乙醇携带着反应混合物中的恶臭的副产物, 因此使得如果没有额外的成本高并且不便的纯化方式, 就无法进行蒸馏,

其结果是必须被送去焚烧。而且，当乙醇被蒸出时，蒸馏塔在一定程度上会被有恶臭的副产物的油腻沉淀弄脏，从而不得不清洗蒸馏塔。

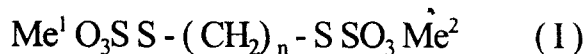
专利申请 EP - A385 072 和 EP - A 432 417 详述了很通用的合成二 Bunte 盐的方法，该方法使用 1,2-二氯乙烷和硫代硫酸钠在水溶液中反应作实例。没有提及使用什么样的反应条件更为有利。也没有给出任何用于合成的实施例。基于对利用 1,6 -二氯己烷作实例的 EP-A 432 417 的总体说明的重现的室内实验，结果所用的二卤化物的转化率也仅仅为 89%左右(参见实施例 6)。二卤化物这样低的转化率需要将其从反应混合物中蒸馏除去，接着还要进行处理以回收。此外，可以料想：这样低的 α,ω -二氯烷烃转化率，即使硫代硫酸钠过量，得到的不仅有想要的二- Bunte 盐，而且有相当多的不希望得到的产物——其中只有一个卤素原子被 S - SO₃Na 取代。

发明内容

本发明的一个目的是提供一种简单的、工业上易于操作的、对环境友好的和非资源密集的方法，用于在水中制备硫代硫酸的 S -烷基酯的盐，无需加入额外的醇和/或二醇，就会带来原料 α,ω -二卤代烷的高转化率，以及工业上良好的产率和高含量的硫代硫酸的 S-烷基酯的盐。

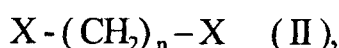
不可能通过已知的方法达到上述目标。

现在已经发现实际上在没有醇和/或二醇的条件下，当保持一定的 pH 范围时，不溶于水的 α,ω -二卤烷烃可以在作为反应介质的水中与硫代硫酸盐离子反应，以高转化率得到具有工业上良好的产率和高含量的二- Bunte 盐。因此本发明提供了一种制备式(I)化合物的方法：



其中 Me¹ 和 Me² 相同或不同，并且各自是单价的金属离子或铵离子，并且 n 是从 2 到 8 的整数，

其特征在于式(II)的化合物



其中 X 是卤素，并且 n 如式(I)所定义

在 80°C 至 150°C 的反应温度下，与硫代硫酸盐离子反应，反应在水中进行的，没有加入醇和/或二醇，pH 的范围是 3 至 9.8。

式(I)中的序数 n 是从 2 至 8 的整数，优选从 3 至 8，最优选从 4 到 8。

在式(I)中, Me^1 和 Me^2 相同或不同, 并且各自是单价的金属离子或铵离子。 Me^1 和 Me^2 优选相同, 并且各自是碱金属或铵离子, 优选是碱金属离子。在碱金属离子中优选是钠和钾离子, 特别优选钠离子。

在式(II)中, X 优选是氯或溴。本发明的式(II)化合物可以是混合的卤化物, 即可以同时包含不同的卤素原子。

在没有加入醇和/或二醇的水中, 在密闭的或开放的系统中进行式(II)化合物与硫代硫酸盐离子的反应。硫代硫酸盐离子优选以碱金属硫代硫酸盐或硫代硫酸铵盐的形式被使用。在碱金属硫代硫酸盐中, 由于可用性的原因优选使用硫代硫酸钠或五水合硫代硫酸钠; 然而, 理论上也可能使用硫代硫酸锂、硫代硫酸钾、硫代硫酸铯或硫代硫酸铷或它们的混合物。

当本发明的反应混合物在室温下在反应开始之前 pH 没有立即达到 3 至 9.8 的范围时, 通过加入酸或碱适当地调整 pH 在该范围是有利的, 优选使用无机酸, 例如盐酸, 或通过碱金属氢氧化物, 如氢氧化钠的溶液, 以便随后开始本发明的反应。

在本发明的范围内在反应过程中反应混合物的 pH 维持或调整在 3 至 9.8, 优选从 4 至 9.4, 最优选从 5 到 9。

现已发现: 随着式(II)化合物与硫代硫酸盐离子的反应进行, 该反应混合物变得更显酸性。

在所述情况下, 在本发明的式(II)化合物的反应中, 通过加入有机的或无机碱或它们的混合物调节 pH 值。用于本发明的有机碱优选为带有 2 至 14 个碳原子烃基的叔烷基胺。用于本发明的无机碱优选为碱金属或碱土金属氢氧化物, 最优选为碱金属氢氧化物。在碱金属氢氧化物中优选为氢氧化钠或氢氧化钾, 特别优选为氢氧化钠。在碱中, 优选使用无机碱用来建立本发明的 pH 范围。然而, 本发明的 pH 值还可以通过缓冲体系来建立, 该缓冲体系不对发明的反应产生消极作用并且具有好的废水相容性, 例如碳酸氢钠。通过实验可以容易地确定最恰当的用量。

为了调整本发明的式(II)化合物与硫代硫酸盐离子反应的 pH, 可以以水溶液的形式或直接加入碱。为了获得快速的分布并且由此快速地调整 pH, 优选以非常稀的水溶液的形式将碱加入至反应混合物中。就氢氧化钠和氢氧化钾而言, 0.01 至 15 重量%, 优选 0.1 至 10 重量%的水溶液特别合适。至于其它的

碱，可以通过实验容易地确定其最佳浓度。

本发明所用的硫代硫酸盐的量大致为 200 至 250 摩尔%，优选为 200 至 240 摩尔%，最优选为 200 至 230 摩尔%，以所用的式 (II) 化合物的摩尔量为基准。虽然有可能使用较小量的硫代硫酸盐，但是在产率和二- Bunte 盐的含量上会有损耗。同样地可以使用大量的硫代硫酸盐，但不仅从考虑废水的生态学观点来看、还是从形成的副产物的角度来看都不理想。

在本发明的式 (II) 化合物与硫代硫酸盐的反应中被用作反应介质的水的量并不严格。在式 (I) 化合物的分离过程中或在随后的不用分离式 (I) 化合物的反应阶段，针对废水的最小量的背景，在式 (II) 化合物的反应中应选择最小量的水。然而，有利的是所选的水的量要足够大，使得在反应温度下所用的硫代硫酸盐以及形成的式 (I) 化合物仍然刚好能溶解在反应混合物中。

根据本发明，本发明制备方法的反应温度是约 80°至 150°C、优选是 85°至 140°C、最优选为 90°至 130°C。在标准气压下的开放体系中，优选使用反应混合物的沸点温度。在本发明的范围内式 (II) 化合物在与硫代硫酸盐离子的反应中的转化率至少为 94%，优选至少为 96%，最优选至少为 98%。式 (II) 化合物的转化率可以如下确定，例如通过反应混合物的气相色谱法(内标或外标)进行确定。根据本发明的制备方法，硫代硫酸的 S-烷基酯的盐的净收率(=纯度 x 含量)至少为 70%，优选至少为 75%，最优选至少为 80%。

因为式 (II) 化合物实际上不溶于水，在本发明的转化过程中必须确保反应混合物能很好的混合，例如通过搅拌。

本发明的式 (I) 化合物可以以它们的含水的反应混合物的形式，作为化学合成的构成单元，用于完成式 (II) 化合物的转化。在被分离的状态，本发明的式 (I) 化合物任选含结晶水，可以与硫以及促进剂结合起来交联二烯橡胶。

如果需要，本发明的式 (I) 化合物可以与金属阳离子反应来交换本发明的阳离子 Me^1 和 Me^2 。这可以在例如，相应地负载金属阳离子的阳离子交换树脂的帮助下在水溶液中完成。

具体实施方式

实施例

实施例 1

在氮气吹扫的、内置温度计、带有气泡计的回流冷凝器和 pH 电极的 2 升

四口搅拌烧瓶中，一边搅拌，一边装入 300 克软化水和 136.5 克(0.55 摩尔)的五水合硫代硫酸钠。在硫代硫酸盐溶解之后，加入 38.8 克(0.25 摩尔) 1,6-二氯己烷。用几滴 2.5%氢氧化钠溶液调整弱酸性混合物至 pH7.2。再一次用氮气简单地冲洗反应容器，然后混合物在回流下沸腾 9 小时，并且通过计量泵添加 2.5%氢氧化钠溶液，使得在该期间，反应混合物的 pH 一直维持在 7.2 ± 0.1 (pH 电极)。在每反应 6 和 8 小时之后，从回流冷凝器短暂地移开气泡计。在每个情况下将大约 5 毫升软化水通过洗瓶从回流冷凝器的顶部喷射到回流冷凝器中，以便将一些还没有滴流回烧瓶中的 1,6-二氯己烷冲洗回烧瓶内。在反应时间终了之后，大约 15 毫升的 2.5%氢氧化钠溶液消耗在控制 pH 上。反应混合物是澄清和均相的。在短暂的冷却以后，从反应混合物中取出样品并通过气相色谱法(GC)来测定 1,6-二氯己烷的转化率。用内标法进行 GC 分析，得到 1,6-二氯己烷的残余含量 < 10 ppm。与之对应 1,6-二氯己烷的转化率 $> 99.9\%$ 。

从含有硫代硫酸钠和大量氯化钠的反应混合物中过夜结晶出一些絮状沉淀，它们是六亚甲基 1,6-二硫代硫酸盐的二钠盐二水合物。借助于一种烧结玻璃料分离出该沉淀，每次用大约 25 毫升乙醇洗涤两次。并且在 50°C 的真空干燥箱中干燥。得到大约 3.7 克的细晶体粉末，以六亚甲基 1,6-二硫代硫酸的二钠盐二水合物为基准进行元素分析，它们不是分析纯：

C 计算值：18.46% H 计算值：4.13% S 计算值：32.85%

C 实验值：17.3/17.3% H 实验值：3.5/3.5% S 实验值：32.0/32.9%

该粗晶体粉末的红外光谱(KBr)与预期的结构一致：

3564, 3458 cm^{-1} (结晶水)

2927, 2858 cm^{-1} (CH 键)

1619 cm^{-1} (OH 变形)

1465 cm^{-1} (CH_2 , 不对称变形)

1214, 1048, 654 cm^{-1} (S-SO_3^{-1})

浓缩母液以进一步获得产物。

为了测定产率，再一次重复反应。然而，并不从反应混合物中取出 GC 分析用样品。这个反应中，六亚甲基 1,6-二硫代硫酸的二钠盐二水合物的净产率是大约 93.3%¹⁾。

¹⁾ 如下由所得的反应溶液的后续反应的产率间接地测定六亚甲基 1,6-二硫

代硫酸的二钠盐二水合物的净产率, 本发明的反应溶液和预先制备的二苄基二硫代氨基甲酸钠盐水溶液(NaBEC 溶液) 反应, 之后处理, 得到大约 156.9 克的结晶(理论值的 90.5%)。借助于 HPLC(外标法) 测定 1,6 -二(N,N-二苄基硫代氨基甲酰二硫基) 己烷的含量大约是 96%。1,6 -二(N,N -二苄基硫代氨基甲酰二硫基) 己烷的净产率大约是 86.9%。使含量为 98%的六亚甲基 1,6-二硫代硫酸的二钠盐二水合物(从 Flexsys /比利时得到的 Duralink[®] HTS)在水溶液中和 NaBEC 溶液在与以上列举的反应同样的反应条件下反应, 获得 1,6-二(N,N- 二苄基硫代氨基甲酰二硫基) 己烷, 收率为 96% (理论值的), 并且其含量大约 99%, 与之对应的净产率是 $96\% \times 0.99 \times 0.98 = 93.1\%$ 。因此, 在本发明的 1,6 -二氯己烷和五水合硫代硫酸钠反应获得的六亚甲基 1,6 -二硫代硫酸的二钠盐二水合物的净产率大约是 $93.3\% (86.9 \times 1 / 0.931 = 93.3\%)$ 。

实施例 2 至 5

重复实施例 1 的步骤, 除了 1,6-二氯己烷的反应在 pH 分别恒定为 5, 6, 8 以及 9 下进行之外。在具体反应开始之前, 用 2.5%氢氧化钠溶液调整弱酸性混合物 pH 至分别为 5, 6, 8 以及 9(用 pH 电极测量)。

	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
反应中的 pH 值	5.0±0.1	6.0±0.1	8.0±0.1	9.0±0.1
残余的 1,6-二氯己烷的含量(ppm)	<10	<10	<10	大约 11
1,6-二氯己烷的转化率(%)	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9

在所有的实施例(实施例 2 到 5) 中, 所得的反应混合物是澄清、均相的。

为了测定实施例 2 和 5 的净产率, 它们都重复一次。然而, 并不从具体的反应混合物中取出 GC 分析用样品。重复实施例 2, 六亚甲基 1,6 -二硫代硫酸的(二) 钠盐(二) 水合物的净产率大约是 $91.4\%^{2)}$; 重复实施例 5, 净产率大约是 $90.6\%^{2)}$ 。

²⁾ 再次像实施例 1 一样进行实施例 2 和 5 的合成, 该合成是通过将在每种情况下获得的反应溶液和 NaBEC 水溶液进行反应, 从而获得净产率。在这个步骤中, 根据实施例 2 的反应, 1,6 -二(N,N- 二苄基硫代氨基甲酰二硫基) 己烷的产率大约是理论值的 89.6%, 并且其含量是 95%; 根据实施例 5, 产率大约

是理论值的 89.7%，并且含量大约是 94%。因而，在本发明 1,6 -二氯己烷和五水合硫代硫酸钠反应中，六亚甲基 1,6 -二硫代硫酸(二) 钠盐(二) 水合物的净产率根据实施例 2 大约是 91.4% ($89.6\% \times 0.95 \times 1 / 0.931 = 91.4\%$)；根据实施例 5，其净产率大约是 90.6% ($89.7\% \times 0.94 \times 1 / 0.931 = 90.6\%$)。

实施例 6 (类似于 EPA432 417 第 4 页，第 50 到 54 行的比较实施例)

重复实施例 1 的步骤。然而，pH 调节或 pH 校正既不在 1,6-二氯己烷的反应之前也不在该反应的过程中进行。pH 的范围从在反应沸腾时开始的大约 6 到 7 移至在反应时间结尾时的大约 2.7。为了进行 GC 分析，从外观稍微不透明的淡黄色的反应混合物中取出样品。在这个样品里，测定的 1,6 二氯己烷的残余含量大约是 0.9% (9000 ppm)，相应于其转化率仅仅是大约 89%。

为了测定产率，没有取出用于 GC 分析的样品时重复实验。在这个重复实验的末尾，沸腾时的 pH 大约是 1.8。在标准气压下将未转变的 1,6 -二氯己烷和水通过共沸蒸馏从反应混合物中蒸出。已经蒸馏出的二卤化物和水的总质量大约为 120 克，又以软化水的形式再次加入到混合物中。六亚甲基 1,6 -二硫代硫酸的(二) 钠盐(二) 水合物的净产率大约是 16.4%³⁾。

³⁾ 象实施例 1 一样通将所得的反应溶液和 NaBEC 水溶液再次进行反应测量净产率。得到含有大约 52% 1,6 -二(N,N - 二苄基硫代氨甲酰二硫基) 己烷的粘性的固体大约 44.8 克(理论值的 25.8%)。通过用甲苯萃取除去利用抽滤从母液中分离出的油状黄色物质。在甲苯已经蒸发完以后，得到大约 19.1 克(理论值的 11.0%) 粘性的、黄色的油，根据 HPLC，它含有大约 17% 的 1,6 -二(N,N - 二苄基硫代氨甲酰二硫基) 己烷。这样，1,6 -二(N,N - 二苄基硫代氨甲酰二硫基) 己烷的总的净产率大约是 15.3%。因而，根据现有技术的 1,6 -二氯己烷和五水合硫代硫酸钠反应得到的六亚甲基 1,6 -二硫代硫酸(二) 钠盐(二) 水合物的净产率大约是 16.4% ($15.3\% \times 1 / 0.931 = 16.4\%$)。

评价：依据该现有技术，所得到的六亚甲基 1,6 -二硫代硫酸的(二) 钠盐(二) 水合物的净产率完全不能令人满意。

实施例 7 (在 pH 10 的比较实施例)

重复实施例 1 的步骤，除了 1,6 -二氯己烷从头到尾都在 pH 为 10.0 ± 0.1 下进行反应之外。在反应开始之前，用几滴 2.5% 氢氧化钠溶液调整弱酸性混合物的 pH 至 10。在反应时间的结尾，大约已消耗了 135 毫升的 2.5% 氢氧化钠

溶液。最终的反应混合物在沸腾时呈现出一些白色沉淀。对最终的反应混合物进行 GC 分析可知 1,6 -二氯己烷的残余量为大约 23 ppm，与之对应其转换率 >99.9%。

再一次重复该反应，但是没有取出用于 GC 分析用的样品。六亚甲基 1,6-二硫代硫酸的(二)钠盐(二)水合物的净产率大约是 63.1 %⁴⁾。

⁴⁾象实施例 1 一样通将所得的反应溶液和 NaBEC 水溶液再次进行反应测定净产率。得到一种非常精细的沉淀。通过几个小时的抽滤将它从反应混合物中分离出来。由于这个缘故，从抽滤器分离出来的固体没有洗涤。代之以除去滤饼，滤液用饱和氯化钠溶液形成浆液，然后用甲苯进行萃取。再一次用甲苯萃取水相。首先用饱和氯化钠溶液洗涤合并的甲苯相，然后用去软化水洗涤。在减压下在旋转蒸发器上蒸发掉甲苯之后，随后在真空干燥箱中在 50°C 下干燥至恒重，得到大约 114.3 克(理论值的 66.0%)的粘性油，持续一段时间以后结晶。1,6 -二(N,N -二苄基硫代氨甲酰二硫基)己烷的含量是大约 89%。因此，1,6 -二氯己烷和五水合硫代硫酸钠反应得到的六亚甲基 1,6 -二硫代硫酸(二)钠盐(二)水合物的净产率大约是 63.1% ($66.0\% \times 0.89 \times 1 / 0.931 = 63.1\%$)。

评价：在本发明的 pH 范围之外，所得到的六亚甲基 1,6 -二硫代硫酸的(二)钠盐(二)水合物的净产率是不够的。