



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104918913 B

(45)授权公告日 2018.02.09

(21)申请号 201380060149.2

(22)申请日 2013.11.15

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104918913 A

(43)申请公布日 2015.09.16

(30)优先权数据

61/727,616 2012.11.16 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.05.18

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/070410 2013.11.15

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/078725 EN 2014.05.22

(73)专利权人 特里纳普克公司

地址 美国加利福尼亚州

(72)发明人 马丁·R·约翰逊

(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

代理人 马爽 臧建明

(51)Int.Cl.

C07C 311/48(2006.01)

(56)对比文件

WO 2012/129322 A1, 2012.09.27, 权利要求1-3、7-8, 说明书第[8]、[13]、[24]和[27]段.

CN 102378755 A, 2012.03.14, 说明书第1—10页.

审查员 王一婷

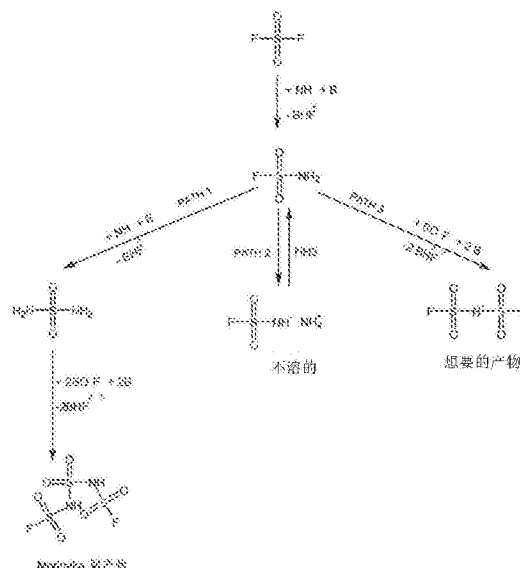
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

四丁铵双(氟磺酰基)酰亚胺及相关盐的合成

(57)摘要

本发明涉及一种方法,包括将氨作为铵盐或者作为气体,在压力低于0.01MPa下,添加至磺酰氟溶液中,从而在非常适合大规模生产的条件下形成双(氟磺酰基)胺阴离子。由此制备的双(氟磺酰基)胺可以通过现有技术描述的方法来分离,或者作为有机离子例如作为烷基铵固体盐,或者作为离子液体而分离。



1. 一种制备含双(氟磺酰)亚胺阴离子 $[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$ 的盐的方法,其中所述方法包括:
在非质子碱的存在下,在密封反应器中将磺酰氟(SO_2F_2)添加到固体氟化铵在溶剂中的悬浮液、粒丸或其他形式中,以及
分离所述盐。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中将氟化铵添加到包含磺酰氟(SO_2F_2)的溶液的步骤包括:
向在密封反应器中的溶剂中提供固体氟化铵;
在密封反应器中提供非质子碱和初始量的磺酰氟(SO_2F_2);以及
持续添加额外量的 SO_2F_2 直到达到预定的化学计量,同时保持所述密封反应器内压力等于或低于0.3MPa。
3. 根据权利要求1所述的方法,进一步包括对密封反应器施加真空。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中溶剂选自由乙腈、丙腈、二乙醚、四氢呋喃、丁腈、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、四甲基脲、二甲基丙烷基脲、二甲基乙烯基脲及其组合组成的组。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中非质子碱是N,N,N',N'-四甲基-1,3-丙二胺。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中氟化铵与 SO_2F_2 的预设化学计量为摩尔比1:3到1.1:2。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中在添加磺酰氟(SO_2F_2)的步骤中,反应维持在 -30°C 到 $+50^\circ\text{C}$ 的温度范围。
8. 根据权利要求1所述的方法,分离获得的所述盐的步骤包括加入含有有机阳离子的盐的溶液。
9. 根据权利要求1所述的方法,其中磺酰氟(SO_2F_2)与氟化铵反应以制备含阴离子 $[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$ 的溶液,并且所述方法进一步包括:
将含 $[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$ 的溶液与含 M^{x+} 的盐的溶液混合以制备所述盐,其中所述盐为 $\text{M}^{x+}_m[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-_n$, M^+ 是无机或有机阳离子,并且x,n和m为1-4的整数。

四丁铵双(氟磺酰基)酰亚胺及相关盐的合成

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2012年11月16日递交的美国临时专利申请No.61/727,616的权益,其内容以全文参考的方式引入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及显著改进的四丁铵双(氟磺酰基)酰亚胺, $[\text{Bu}_4\text{N}]^+[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$ 及相关盐的制备方法。

背景技术

[0004] 含双(氟磺酰基)酰亚胺 $[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$ 的化合物是有用的,例如,作为路易斯酸催化剂、离子转运剂、有机化合物合成、电解质等的领域。

[0005] 用于双(氟磺酰基)胺及相关化合物合成的各种方法已经被提出(参见,如,Ruff, Inorg.Chem.4(10):1446(1965);Ruff, Inorg.Synth.XI:138(William,ed.,McGraw-Hill Book Co.,1968);Vij等,Coord.Chem.Rev.158:413(1997);Krumm等,Inorg.Chem.37:6295(1998);Beran等,Z.Anorg.Allg.Chem.631:55(2005);U.S.Patent No.8,377,406, U.S.Patent No.5,723,664;and U.S.Patent No.5,874,616;DE Patent No.1199244)。然而,这些方法可能不适合工业化规模生产,要么因为它们的低产率,要么因为需要形成例如危险的中间物和/或需要腐蚀性的/昂贵的原料。

[0006] 改进的获得 $[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$ 及其盐的方法在Morinaka (US2012/0028067A1和US2012/0070358A1) 中公开,以全文参考的方式引入本文,其在非质子碱的存在下,用氨气处理 SO_2F_2 的乙腈溶液,获得高产率的 $[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$ 的盐。这里使用的“非质子碱(aprotic base)”没有不稳定的氢原子。例如,二乙胺是质子碱,三乙胺是一种非质子碱。利用高压条件,Morinaka能控制 SO_2F_2 ,从而使得它与高浓度氨反应。

[0007] 本领域的技术人员可认识到Morinaka的方法使用的反应器压力高于大气压。Morinaka描述的高压条件对于 $[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$ 盐的商业化规模合成是有问题的,因为大规模合成需要大型加压容器。与设计的用于在大气压或更低压力下使用的低成本容器相比,用于商业化规模合成的大型加压容器成本昂贵。此外,在高压下处理高毒性的、完全不能通过感官或常规形式检测而发现的 SO_2F_2 ,具有增加的安全问题。而暴露于 SO_2F_2 对操作者是致命的。

[0008] 因此,需要一种改进的 $[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$ 的盐的合成方法,该方法可以安全地和经济地放大到商业化应用。

[0009] 本发明部分地基于在Morinaka方法条件下,即在0.01MPa以上压力下,发生气相反应器结垢的发现。结垢是一个增加劳动成本问题,在运行期间必须要清除污垢物。这远远超出简单的冲洗,因为任何其表面包含部分的反应器顶部空间的组件必须拆卸。污垢物是挥发性的、有毒的、含氟化熔渣。即使组件非常洁净,结垢可以通过对例如搅拌轴承和密封件的腐蚀和磨损造成设备故障。对于 $[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$ 盐的工业化规模生产,在不会淤塞反应器,并

且SO₂F₂泄漏危险最小的条件下的操作是更加优选的。

发明内容

[0010] 本发明的一个目的是提供一种方法,其中在非质子碱的存在下,在SO₂F₂溶液上方的顶部空间缓慢而持续地注入氨(NH₃),可以在压力低于0.01MPa下安全并商业化规模的实现。从该方法得到的[(FSO₂)₂N]⁻盐的产率大于或等于Morinaka所报道的。此外,反应器结垢通过在此较低压力下操作而消除。

[0011] 本发明的另一个目的是提供一种方法,其中NH₃以盐的形式加入到SO₂F₂中,例如以铵盐(如NH₄F)的形式引入NH₃。通过NH₃盐的添加,可以安全使用高于0.01MPa的反应器压力。产率与在较低压力注入气体是相同的并且没有结垢发生。

[0012] 本发明的又一目的是提供一种用于制备双(氟磺酰基)酰亚胺阴离子(M⁺_n[(FSO₂)₂N]⁻_m)的盐的方法,其中M⁺是无机的或者有机阳离子并且n和m是1-4,包括:

[0013] 在非质子碱存在下,在密闭反应器中将氨添加到磺酰氟(SO₂F₂)的溶剂溶液中,同时保持密封反应器内压力低于0.01MPa(75托),以制备含有产物离子[(FSO₂)₂N]⁻(“FSI”)的溶液;

[0014] 将所述含有产物离子[(FSO₂)₂N]⁻(“FSI”)的溶液添加到含有M⁺的盐的溶液中,以及;

[0015] 分离获得的含有双(氟磺酰基)酰亚胺阴离子(M⁺_n[(FSO₂)₂N]⁻_m)的盐。

附图说明

[0016] 图1显示了一个SO₂F₂与NH₃反应的反应流程图。

具体实施方式

[0017] 一般而言,SO₂F₂与NH₃的反应只发生在液体溶液中,而不发生在气相中。然而,反应器结垢表明会发生表面反应。SO₂F₂与NH₃的一些相关反应如图1所示。

[0018] SO₂F₂与NH₃的最初反应是剧烈的氨基脱氟作用(aminodefluorination),得到氟磺酰胺FSO₂NH₂。然后FSO₂NH₂可以以下几种方式之一反应:第二次氨基脱氟作用得到磺酰胺(路径1),或去质子化,得到氟磺酰胺阴离子(FSO₂NH⁻,路径2和3)。溶解的FSO₂NH⁻是中间产物,其可制备本文和Morinaka的发明的产物。FSO₂NH⁻具有足够的惰性使得FSO₂NH₂可通过中间罐的酸化而被高产率分离(参见,例如,美国专利申请2012/028292A1)。FSO₂NH⁻经过与SO₂F₂的进一步缓慢反应得到(FSO₂)₂NH,其迅速去质子化得到产物阴离子(FSO₂)₂N⁻,作为离子对分离。

[0019] 使用氨气作为反应物:

[0020] 气态NH₃与溶解的SO₂F₂反应是高度放热的和非常快速的,且气态NH₃加入的速率必须小心控制。在一个优选的具体实施方式中,向剧烈搅拌的SO₂F₂的溶液中缓慢加入气态NH₃超过至少90分钟时间,或更优选两小时或更长。加入速率通常是超过起始温度的温度上升程度来调节的。在一些具体实施方式中,在添加NH₃的过程中,从起始的静态温度起的温度上升维持在±5℃或更少,更加优选±2℃或更少。为了移除反应热需要有效冷却反应器。

[0021] 精确控制的 SO_2F_2 和/或 NH_3 的添加可以通过,例如,使用质量流量控制器,caliper 测量仪(caliper gauges)等维持。在一些实施例中, NH_3 的添加(和/或 SO_2F_2 的添加)速率是由内部反应器压力、反应器温度、或其他变量条件控制。

[0022] 在一定限制内, NH_3 和 SO_2F_2 的添加顺序和速率是可以改变的。在 NH_3 添加过程中在反应器中一定要有大摩尔过量的 SO_2F_2 。例如,可以以连续速率添加 NH_3 到装有 SO_2F_2 的反应器中,以达到70托(0.0093MPa),额外的 SO_2F_2 使用如闸阀以压力依赖的方式分多次添加。在优选的具体实施方式中,以控制的速率同时加入两种试剂。例如,当反应器压力低于如70托时,可以加入额外的 SO_2F_2 。

[0023] NH_3 的添加速率可以作为反应器内容物的搅拌程度的函数而变化:反应器内更好的搅拌允许 NH_3 更快的添加。应控制 NH_3 添加速率以减少副产物的形成。对于具有最大搅拌速率的2加仑反应器,两个小时的添加时间足以提供95%或更高的产率。尽管在本发明范围内,在类似条件下以恒定速率添加 NH_3 超过一个小时导致产量降低、大量的不溶性副产物形成。

[0024] 优选的,非质子碱(B)能够作为具有制备的阴离子(即 $\text{BH}^+(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{BH}^+\text{FSO}_2\text{NH}^-$ 和 BH^+F^-)的离子对保持溶解。Morinaka描述了示例性的无反应性碱(和许多失效碱(inoperative bases)),其没有描述TMPDA,它是已发现的对于所述方法最有用的碱。三烷基胺是优选的碱,更优选TMPDA。TMPDA能使反应器负荷最高,廉价并且可回收。TMPDA产生澄清的罐装液体,所以反应器简单冲洗后可以重新使用。TMPDA作为过程用碱(process base)生产具有低熔点和广泛的溶解性的浓缩物。TMPDA有温和沸点使得其可再利用。

[0025] 可接受的溶剂包含醚类(如二乙醚、四氢呋喃等)、腈类(如乙腈、丁腈等)、酯类(如乙酸乙酯等)、卤代烃(如二氯甲烷等)和叔酰胺(如N,N-二甲基乙酰胺(DMA)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、四甲基脲(TMU)、二甲基丙基脲(DMPU)等等。具有较高极性的溶剂更优选。 SO_2F_2 在其中良好溶解的溶剂更优选。

[0026] 理论上 NH_3 和 SO_2F_2 的比例是1:2。实际上,已使用1.008:2的摩尔比。也可以使用更高的摩尔比但没有任何优势,并增加了副产物形成的可能性。

[0027] 碱与 SO_2F_2 的理论比例是3:2。在实际中,TMPDA与 SO_2F_2 摩尔比为1.03:1(当量比2.06:1或4:2),获得85-95%的产率。所述比例可以降低到接近理论水平而不会实质性影响产率,只要所述碱是比 NH_3 更强的碱即可,如具有两个氮原子的TMPDA是比 NH_3 更强的碱。

[0028] 溶剂量取决于产物的溶解度。低极性溶剂不能给出1摩尔不形成锅体固体(pot solids)的反应器负荷,大多数需要更低负荷来防止这种情况的发生。更多的极性溶剂能给出超过1摩尔的负荷。分别将乙腈和TMPDA作为溶剂和碱,负荷1.1摩尔产生澄清的液体并没有罐装固体形成。固体在大于约1.1摩尔的所述溶剂/碱组合时开始形成。

[0029] 分别使用乙腈和TMPDA作为溶剂和碱,在 -10°C 和70托下进行 NH_3 的添加,并在1摩尔当量的 SO_2F_2 添加之前完成,仍然能获得高产率(实施例3)。这表明添加的 NH_3 在添加过程是部分游离的(即作为 NH_4F) (参见图1)。实施例3添加的 SO_2F_2 的亚化学计量也表明中间物 FSO_2NH_2 是部分游离的,在这些条件下,进行可逆路径2而不是不可逆路径1(见图1)。

[0030] 在 NH_3 添加过程升高的压力产生结垢,用溶剂和碱浸泡的固体使得内表面所有区域都不是液体湿润的。每次这些反应中在约0.1MPa(1标准大气压)下两加仑(7.57升)具有架空搅拌器的帕尔反应器的顶部空间都会结垢。所有通入顶部空间的管道、止回阀、搅拌组

件都结垢。每次运行后反应器需要拆卸和清洗。搅拌组件不容易清洗,一般运行三次后就不能再用了,由于污垢物磨损和/或轴承的膨胀,或腐蚀,即碳从轴承浸析而进入污垢物中。虽然PTFE(“TeflonTM”)轴承减轻了腐蚀问题,但是磨损的问题依然存在。

[0031] 结垢只发生在NH₃添加过程,通过利用低于0.01MPa(75托)的反应器压力而消除。反应器的压力可以在NH₃添加之后升高,这使得结垢不再是一个问题。升高压力可通过增加温度,更加优选的添加SO₂F₂,或者这两者的组合进行。

[0032] 反应器温度取决于反应的阶段和使用的溶剂,并在某种程度上取决于溶剂和碱的蒸汽压。例如,乙腈在高于大约10℃有显著的蒸汽压。乙腈作为溶剂时,NH₃的添加是在-30至+20℃,优选-15至+5℃之间进行。在本发明的范围内,可以在高温(40℃)下使用更高沸点溶剂和碱进行NH₃的添加。非挥发性碱(如叔胺的聚合物等),在本发明的范围内可以使用。

[0033] 如果使用挥发性溶剂(如乙腈),一旦加入NH₃,温度会被提高到+10至+40℃,更优选的24—28℃,为了及时完成反应,通过引入SO₂F₂提高反应器压力至低于0.1MPa(750托)(图1中,路径3)。可以使用更高的压力但为了安全最好低于大气压。在一个适当脱气的反应中,随着SO₂F₂完全消耗,终点压力将会接近溶剂的蒸汽压。然后将内容物作为澄清液体从反应器移出。

[0034] 在一优选的具体实施方式中,反应器可被重新利用,而无需进行深度清洁。

[0035] 在一优选的具体实施方式中,如果使用合适的高沸点溶剂/碱的组合,反应在压力低于0.01MPa下可充分地完成。

[0036] 使用铵盐作为反应物:

[0037] 在本发明的另一优选具体实施方式中,通过引入NH₃作为铵盐(如NH₄F)抑制结垢。需要额外当量的碱。在这一实施例中,反应器压力可以大于0.1MPa,达到0.3MPa,但为了安全反应器压力优选低于0.1MPa。压力略低于大气压力是最优选的。氟化铵较其他盐优选,因为副产物通常更容易溶解在过程用溶剂中。例如,尽管在本发明范围内,如氯化铵是不优选的,它产生一种不溶性的副产物和受污染的产物(比较实施例1)。

[0038] 氟化铵在大多数非质子有机溶剂中是不溶解的。此外,在工艺条件下,在例如TMPDA存在下,悬浮NH₄F转变为游离氨是非常缓慢的,即使使用磨碎的固体。这使得NH₃缓慢添加到罐中,并防止了任何NH₃逃逸到顶部空间。获得了没有结垢的澄清的罐装液体。本发明这一实施方式分离的产物的产率与使用氨气获得的产率一样(实施例1和2)。

[0039] 在本发明的具体实施方式中,可以使用0—50℃,更优选的24—28℃的温度。

[0040] 通过使用以上的改进,可以以可接受的成本和提高的安全性实现商业上可行的放大。

[0041] 本发明的实施例获得的罐装液体可按以下所描述的进行处理以分离产物。

[0042] 产物离子[(FSO₂)₂N]⁻(“FSI”)可以作为例如金属盐、有机盐、或其他盐而分离。固体盐较离子液体优选,虽然其也在本发明的范围内。在一些实施例中,C₁-C₅四烷基铵盐被用于沉淀FSI,例如,溴化四丁铵(Bu₄NBr)。在一些实施例中,季铵氢氧化物(如Bu₄NOH等)是优选的。Bu₄NFSI这一产物具有约99℃的熔点,使它能够环境条件下被处理,其不溶于水,略溶于冷甲醇,非常易溶于热甲醇。这样能实现FSI的极大回收从而获得高于Morinaka所报道的分离产率。另一种盐,Me₄N⁺FSI⁻(通过Me₄NCI)产生了具有10—17ppm氯化物(通过离子色谱法)的初始沉淀,且在蒸馏水二次重结晶之后,含有无法检测量的氯(<10ppm)。然而,FSI

作为Me₄NFSI的回收率大约比作为Bu₄NFSI回收率低10%。本发明获得的固体烷基铵盐纯度非常高,并可以被干燥到非常低的含水量。

[0043] 实施例

[0044] 实施例1

[0045] 对1升,4口圆底烧瓶装配搅拌子、进气口、压力补偿滴液漏斗和温度计,并装入ACS级氟化铵(16.06g,0.43mol)和1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP,462g)。在滴液漏斗内装入1,3-双(二甲氨基)丙烷(TMPDA,120g,0.92mol)。之后密封烧瓶并伴随磁力搅拌在动态真空下排空,因此TMPDA和NMP都进行了排气。在20托下几秒钟后,停止真空,在烧瓶中充入SO₂F₂气体直到达到700托的稳定压力。然后在超过10秒钟的时间内将TMPDA滴入到搅拌着的烧瓶内容物中,在25℃水浴条件下搅拌烧瓶内容物并在设定压力(700托)下持续添加SO₂F₂。21小时后,计算量的SO₂F₂(87.7g,87.7mol)都被添加,反应器压力为347托。烧瓶中顶部空间没有观察到固体。然后组装烧瓶用于真空蒸馏,溶剂和一些碱被蒸馏掉(1.6托,65℃水浴,53℃蒸馏头)。将烧瓶内容物(203g),澄清的黄色油状物缓慢的倒入搅拌的溴化四丁铵(161g,0.5mol)的温水溶液(1.5kg)中。将由此获得的固体进行抽吸过滤、用橡胶障压缩,在热的甲醇溶液中溶解。在热的情况下对溶液进行精良过滤(polish filtered),加水(40mL)稀释到1升的总量,再冷却到-25℃。通过过滤收集由此获得的晶体并在45℃真空烘箱干燥至恒重。产量为154.3g(0.36mol,85%),熔点为97-99℃。

[0046] 实施例2

[0047] 在2升不锈钢反应器(帕尔仪器公司,莫林,IL)中装入ACS级氟化铵(NH₄F,36.2g,0.98mol),TMPDA(327g,2.5mol)和乙腈(842g)。密封反应器并排空至57托压力,之后开始搅拌。在设定压力650-750托下伴随温和搅拌持续添加磺酰氟(208.8g,2.05mol)。温度从12℃缓慢上升到25℃,剩余的SO₂F₂添加过程中温度保持在25℃-27℃,大约24小时。将过量的气体泵出并打开反应器。在反应器顶部空间没有发现固体。内容物用氨气饱和,滤出获得的固体被并用乙腈洗涤。将合并的滤液浓缩成澄清的黄色油状物(306g)并如前所述用溴化四丁铵处理,分两批从甲醇获得产物,360.6g(0.85mol,87%),熔点为98.5-99.5℃。

[0048] 实施例3

[0049] 在2升不锈钢反应器中装入TMPDA(375g,2.88mol)和乙腈(750g),冷却到-10℃,并伴随搅拌排空至19托。向反应器加入SO₂F₂直到出口压力为70托,并在该压力和温度下向反应器通入氨气(23.4g,1.37mol)超过2小时。在氨气添加结束后,加入117g(1.15mol)SO₂F₂。然后将反应器的温度提高到25℃并在250-500托压力下加入额外的165g SO₂F₂,将反应器内容物搅拌过夜。泵出过量的气体并打开反应器。在暴露的冷凝管上可以观察到少量的固体但反应器顶部空间没有发现固体。产物如上所述用溴化四丁铵处理,并且得到单批产物(487g,1.15mol,84%),熔点为97-101℃。

[0050] 比较例1

[0051] 在2升不锈钢反应器(帕尔仪器公司,莫林,IL)装入ACS级氯化铵(NH₄Cl,43g,0.8mol),TMPDA(259g,1.99mol)和乙腈(838g)。密封反应器并排空至122托压力,之后开始搅拌。反应器温度达到25℃,在设定压力650-750托下,伴随在25-27℃温和搅拌,持续添加磺酰氟(162.4g,1.59mol)超过18小时。泵出过量的气体并打开反应器。反应器顶部空间的界面上有一些积累的固体。滤出一定量沉淀的固体并用乙腈洗涤。将合并后的滤液浓缩成

澄清的黄色油状物 (321g) 并如前所述用溴化四丁铵处理, 从甲醇中得到产物, 只收集到一批产物 (226g), 该产物具有较广的熔点范围 98–120+°C, 表明受到污染。

[0052] 比较例2

[0053] 在2加仑 (7.57L) 不锈钢高压反应器 (美国帕尔仪器公司, 莫林, IL) 中装入乙腈 (3.72kg) 和四甲基-1,3-丙二胺 (TMPDA, 1.50kg, 11.5mol)。伴随温和搅拌 (medium stirring) 将反应器排空直到在 10°C 43–45托的静态真空保持至少10分钟。通过压力门控浸管将磺酰氟 (SO_2F_2) 通入反应器中直到达到760托的设定压力。加入结束后, 总共加入 227.5g SO_2F_2 , 反应器温度从 11°C 上升到 14°C。将搅拌速率设置为最大速率的80%并且在超过3个小时时间内以恒定速率添加 NH_3 气体 (96g, 5.63mol), 使得温度上升到 23–25°C, 必要时进行冷却以保持在这个温度范围内。在设定的压力下添加 SO_2F_2 在整个时间段内是持续进行的。 NH_3 的添加完成后, 添加 SO_2F_2 直到加入理论重量 (1.14kg, 11.2mol)。之后以降低的搅拌速率搅拌反应器10小时, 在这一时间段内, 压力从760托下降到123托, 温度从 25°C 下降到 15°C。将反应器内容物, 澄清的淡黄色液体在减压下通过浸管转移到大型旋转蒸发器中, 密封的反应器再通过浸管用 1kg 乙腈清洗。在 60°C/150托到 60°C/80托下浓缩合并的液体得到 2.886kg 的粘性液体残留物, 其以恒定速率添加到剧烈搅拌的溴化四丁铵 (2kg, 6.2mol) 的温水 (31°C) 溶液 (10kg) 中超过14分钟。玻璃容器用 3×25mL 的甲醇冲洗并和加入到搅拌罐中, 额外搅拌该罐20分钟。通过抽吸过滤和橡胶障压缩收集获得的固体。从温的甲醇 (4.93kg) 中取出湿的固体 (3.245kg), 进行精良过滤, 并冷却到 -20°C。通过过滤收集结晶状产物、滤饼用冷的甲醇清洗两次, 并在 45°C 在动态真空中干燥至恒重。产量是 1.992kg (4.71mol, 84.4%), 白色结晶状产物, 熔点是 97°C–99°C。第二批产物 (208.2g, 0.49mol, 8.8%) 熔点是 97°C–99°C, 通过滤液的浓缩得到。剩下的滤液与来自产物的初次分离的水性残留物合并并且进一步在 60°C 旋转蒸发 (rotovapped down), 获得的固体如前所述从甲醇分离并重结晶, 产生了第三批产物 (44.6g, 0.1mol, 1.9%) 熔点是 97°C–99°C。总产率是 2.245kg (5.31mol, 95.1%)。在内容物移出后打开反应器, 在反应器顶部空间、进气管和止回阀中发现有大量的固体沉积。

[0054] 这些例子列举了本发明的可能实施方式。虽然本发明的各种实施例已经如上文描述, 应理解的是这些实施例仅是以举例的方式提出, 而不作为对本发明的限制。对于本领域的技术人员来说在不背离本发明的精神和本发明的范围内进行各种形式和细节改变是显而易见的。因此, 本发明的广度和范围不应受到任何上述具体实施例的限制, 而是如按照随附权利要求及其等价形式所限定的。

[0055] 本文所有引用的文件, 包含出版的期刊论文或摘要, 或发布的相关的美国或外国专利申请, 或外国专利, 或任何其他文件都通过全文参考的方式, 包括在引用文件中的所有数据、表、图和正文, 引入本文。

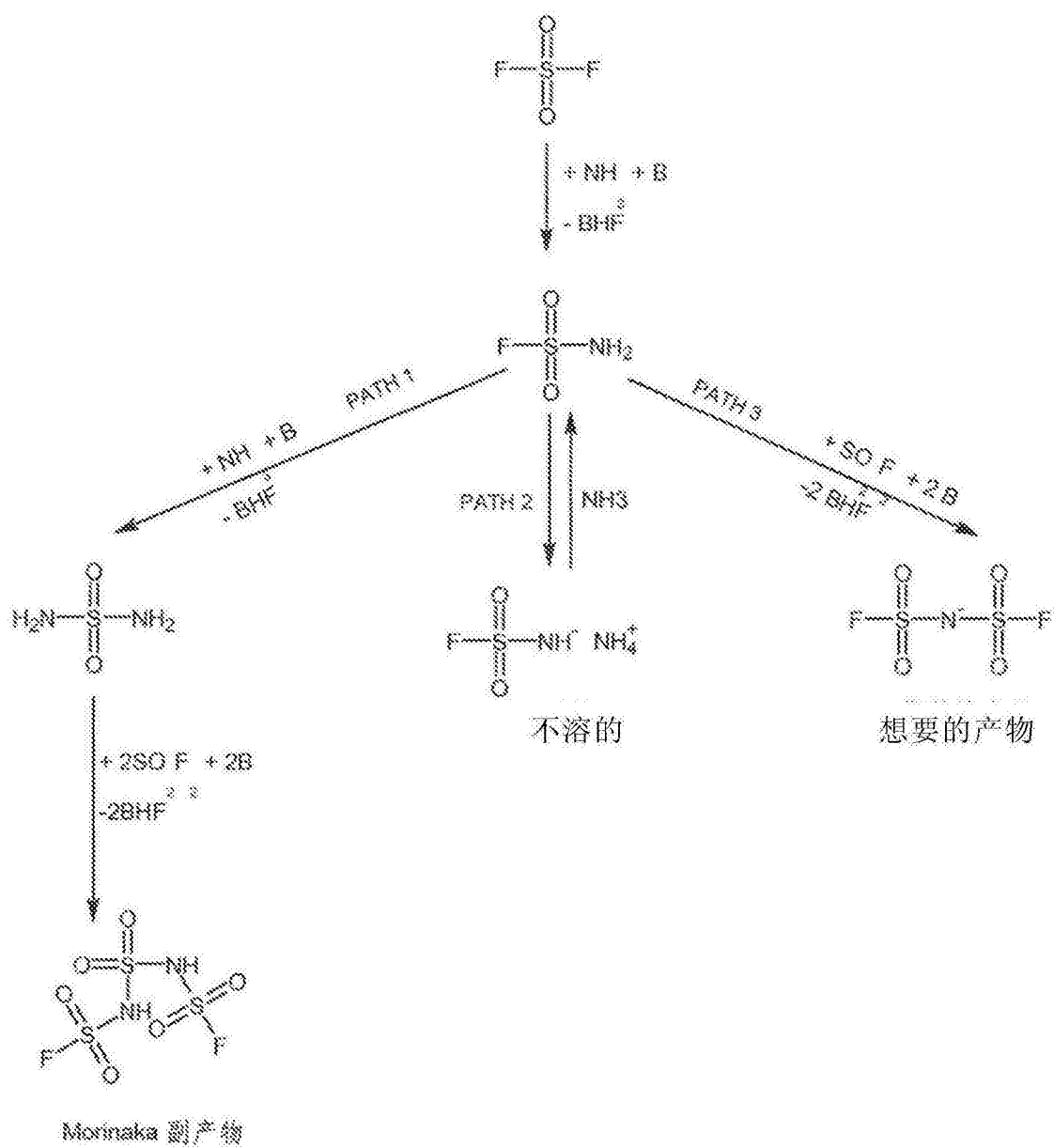


图1