



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111574415 A

(43)申请公布日 2020.08.25

(21)申请号 202010461258.7

(22)申请日 2020.05.27

(71)申请人 山东阳谷华泰化工股份有限公司
地址 252300 山东省聊城市阳谷县清河西
路399号

(72)发明人 王庆振 吕寻伟 马松 马德龙

(74)专利代理机构 济南泉城专利商标事务所
37218

代理人 贾波

(51) Int. Cl.

C07C 319/02(2006.01)

C07C 323/03(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种全氯甲硫醇的合成方法

(57)摘要

本发明公开了一种全氯甲硫醇的合成方法,以三氯甲烷和二氯化硫为反应原料,有机碱为催化剂和缚酸剂得到全氯甲硫醇。本方法方法安全简单,可操作性强,避免了二硫化碳和氯气的使用,有效解决了由于二硫化碳和氯气的使用而存在的安全隐患,安全性更高,所得产品外观为黄色油状液体,收率在85%以上,密度在1.69以上,符合使用要求,具有工业化应用价值。

1. 一种全氯甲硫醇的合成方法,其特征是:以三氯甲烷和二氯化硫为底物,在有机碱存在下合成全氯甲硫醇。
2. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征是包括以下步骤:
 - (1) 将三氯甲烷和有机碱混合,然后滴加二氯化硫进行反应;
 - (2) 反应后对反应液进行处理,得到全氯甲硫醇。
3. 根据权利要求1或2所述的合成方法,其特征是:所述有机碱为三乙胺、吡啶或乌洛托品。
4. 根据权利要求1或2所述的合成方法,其特征是:所述有机碱为三乙胺。
5. 根据权利要求1或2所述的合成方法,其特征是:三氯甲烷、二氯化硫和有机碱中的氮的摩尔比为1.05-1.2:1:1-1.2,优选为1.05-1.1:1:1。
6. 根据权利要求2所述的合成方法,其特征是:步骤(1)中,在0-20℃下滴加二氯化硫,滴完后继续在此温度下进行保温反应。
7. 根据权利要求2或6所述的合成方法,其特征是:步骤(1)中,二氯化硫的滴加时间为1-3h,二氯化硫滴加完成后继续反应1-2h。
8. 根据权利要求2所述的合成方法,其特征是:反应液后处理过程为:反应后,过滤除去反应形成的盐,然后剩余的反应液水洗去除未反应的有机碱,剩余反应液蒸馏去除三氯甲烷,得到全氯甲硫醇。

一种全氯甲硫醇的合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机化工原料全氯甲硫醇的合成方法,具体涉及一种生产工艺简单安全、废水量少、绿色环保、产品收率高的全氯甲硫醇的合成方法,属于有机合成技术领域。

背景技术

[0002] 全氯甲硫醇是克菌丹、灭菌丹、土菌灵等农药杀菌剂重要的化工原料,另外全氯甲硫醇还是橡胶用防焦剂V.E(又称防焦剂E)关键的合成原料。防焦剂V.E是德国拜耳公司开发的针对浅色橡胶硫化专用防焦剂,本品不污染不着色而且高温混炼时不发泡,不仅对次磺酰胺类有效,更适用硫醇类、秋兰姆类促进剂的硫化系统。橡胶目前广泛应用于我们日常生活、医用行业、轨道交通业等各行各业,在人们的生活中具有不可替代的作用。天然橡胶和合成橡胶在当前的社会和生活被广泛应用,而且随着经济的不断发展,各行各业对于橡胶的需求也在不断增长,因此防焦剂V.E的需求量也在不断增加,这也导致全氯甲硫醇的需求量在大量增加。

[0003] 现在,全氯甲硫醇的合成工艺一般采用向二硫化碳中通氯气的方法,该工艺存在着反应时间长、产品收率低、二硫化碳和氯气在反应过程中会从体系中逸出的问题,二硫化碳的逸出存在一定的安全隐患,氯气的逸出需要尾气吸收装置,同时有着较大的气味,影响操作个人的身体健康,造成生产成本提高。

发明内容

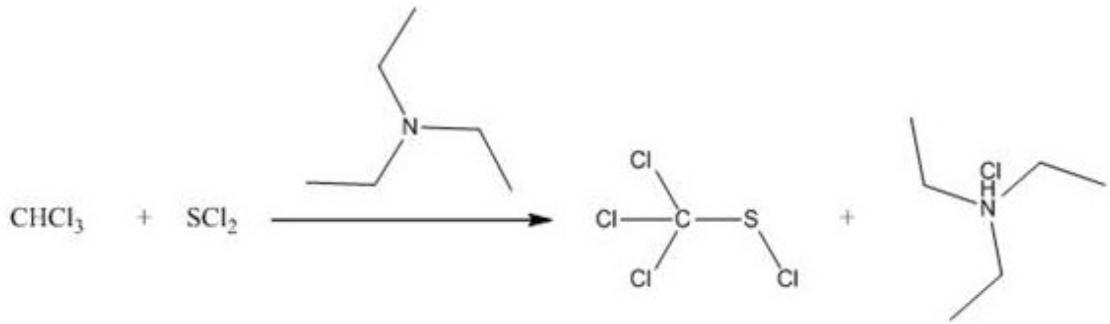
[0004] 针对现有技术存在的不足,本发明提供了一种全氯甲硫醇的合成方法,该方法以三氯甲烷和二氯化硫为底物,以有机碱兼做催化剂和缚酸剂,方便快捷的合成了全氯甲硫醇,该合成方法安全且操作简单,避免了因二硫化碳和氯气的使用而存在的安全隐患。

[0005] 本发明具体技术方案如下:

一种全氯甲硫醇的合成方法,该方法以三氯甲烷和二氯化硫为底物,在有机碱存在下合成全氯甲硫醇。有机碱兼做催化剂和缚酸剂,一方面起到活化三氯甲烷的作用,促进氢的离去,提高三氯甲烷的反应活性;另一方面起到捕捉副产物氯化氢的作用,使反应正向进行。

[0006] 进一步的,所述有机碱可以是任意能够与氯化氢反应成盐、并且能对三氯甲烷的活性有促进作用的有机碱,可以是三乙胺、吡啶、乌洛托品等,常用的有机碱为三乙胺。

[0007] 进一步的,当有机碱为三乙胺时,产品的收率更高,可操作性更强。反应方程式如下所示:



进一步的,上述合成方法中,三氯甲烷、二氯化硫和有机碱中的氮的摩尔比为1.05-1.2:1:1-1.2,优选为1.05-1.1:1:1。

[0008] 进一步的,本发明合成方法无须在有机溶剂中进行反应,成本更低。具体包括以下步骤:

- (1) 将三氯甲烷和有机碱混合,然后滴加二氯化硫进行反应;
- (2) 反应后对反应液进行处理,得到全氯甲硫醇。

[0009] 进一步的,上述步骤(1)中,在0-20℃下滴加二氯化硫,滴完后继续在此温度下进行保温反应。一般的二氯化硫的滴加时间控制在1-3h,二氯化硫滴加完成后继续保温反应1-2h。反应后,反应液中含有全氯甲硫醇和有机碱盐酸盐,还含有微量未反应的三氯甲烷和有机碱。

[0010] 进一步的,上述步骤(2)中,反应液后处理过程为:反应后,过滤除去反应形成的盐,然后剩余的反应液水洗去除未反应的有机碱,剩余反应液蒸馏去除三氯甲烷,得到全氯甲硫醇。

[0011] 相较于传统的通氯气与二硫化碳、稀盐酸反应制备全氯甲硫醇的工艺,本发明具有以下优势:

1、以三氯甲烷和二氯化硫为底物,避免了二硫化碳和氯气的使用,有效解决了由于二硫化碳和氯气的使用而存在的安全隐患,安全性更高。

[0012] 2、本发明以有机碱兼做催化剂和缚酸剂,更有利于反应的正向进行,反应温度较低,反应时间短。

[0013] 3、本方法生产工艺安全简单,可操作性强,所得产品外观为黄色油状液体,收率在85%以上,密度在1.69以上,符合使用要求,具有工业化应用价值。

[0014] 4、本方法不需要使用有机溶剂,成本更低,后处理简单,产生的废水少,更为绿色环保。

具体实施方式

[0015] 下面结合实施例对本发明做进一步说明,但下述实施例仅是示例性的,并不对其内容进行限制。

[0016] 下述实施例中,收率的计算方式为:所得产品质量/产品理论质量。

[0017] 实施例1

在1L反应釜中加入154.10g三氯甲烷,124.39g三乙胺,控制温度为10℃,开启搅拌,缓慢滴加126.58g二氯化硫于该体系中,约2h后,二氯化硫滴加完成,保持该温度继续搅拌约2h,反应完成。将所得反应液进行抽滤,除去副产物三乙胺盐酸盐,然后加入约100g水进行

洗涤,除去微量未反应的三乙胺,然后将收集到的下层液升温至65℃,蒸出微量未反应的三氯甲烷,最终得到210.6g黄色油状液体,即为全氯甲硫醇,以二氯化硫计收率为92.21%,经检测密度为1.69。

[0018] 以全氯甲硫醇为原料进行防焦剂E的合成实验,具体方法为:控制体系温度为10℃,向含N-苯基苯磺酰胺、溶剂油、氢氧化钠溶液的反应体系中滴加全氯甲硫醇,反应结束后进行离心并烘干,所得防焦剂E的纯度为99.15%,与购买的全氯甲硫醇合成的防焦剂E相比收率和纯度相近,满足使用要求。

[0019] 实施例2

在1L反应釜中加入151g三氯甲烷,116.34g三乙胺,控制温度为10℃,开启搅拌,缓慢滴加118.39g二氯化硫于该体系中,约2h后,二氯化硫滴加完成,保持该温度继续搅拌约2h,反应完成。将所得反应液进行抽滤,除去副产物三乙胺盐酸盐,然后加入约100g水进行洗涤,除去微量未反应的三乙胺,然后将收集到的下层液升温至65℃,蒸出微量未反应的三氯甲烷,最终得到199.2g黄色油状液体,即为全氯甲硫醇,以二氯化硫计收率为93.25%,经检测密度为1.69,满足使用要求。

[0020] 实施例3

在1L反应釜中加入167.28g三氯甲烷,118.15g三乙胺,控制温度为0℃,开启搅拌,缓慢滴加120.23g二氯化硫于该体系中,约1h后,二氯化硫滴加完成,保持该温度继续搅拌约1h,反应完成。将所得反应液进行抽滤,除去副产物三乙胺盐酸盐,然后加入约100g水进行洗涤,除去微量未反应的三乙胺,然后将收集到的下层液升温至65℃,蒸出微量未反应的三氯甲烷,最终得到195.78g黄色油状液体,即为全氯甲硫醇,以二氯化硫计收率为90.24%,经检测密度为1.69,满足使用要求。

[0021] 实施例4

在1L反应釜中加入135.63g三氯甲烷,104.50g三乙胺,控制温度为20℃,开启搅拌,缓慢滴加106.34g二氯化硫于该体系中,约2h后,二氯化硫滴加完成,保持该温度继续搅拌约2h,反应完成。将所得反应液进行抽滤,除去副产物三乙胺盐酸盐,然后加入约100g水进行洗涤,除去微量未反应的三乙胺,然后将收集到的下层液升温至65℃,蒸出微量未反应的三氯甲烷,最终得到175.21g黄色油状液体,即为全氯甲硫醇,以二氯化硫计收率为91.31%,经检测密度为1.69,满足使用要求。

[0022] 实施例5

在1L反应釜中加入172.97g三氯甲烷,133.28g三乙胺,控制温度为10℃,开启搅拌,缓慢滴加135.62g二氯化硫于该体系中,约3h后,二氯化硫滴加完成,保持该温度继续搅拌约2h,反应完成。将所得反应液进行抽滤,除去副产物三乙胺盐酸盐,然后加入约100g水进行洗涤,除去微量未反应的三乙胺,然后将收集到的下层液升温至65℃,蒸出微量未反应的三氯甲烷,最终得到231.25g黄色油状液体,即为全氯甲硫醇,以二氯化硫计收率为94.50%,经检测密度为1.69,满足使用要求。

[0023] 实施例6

在1L反应釜中加入152.86g三氯甲烷,98.77g吡啶,控制温度为10℃,开启搅拌,缓慢滴加128.57g二氯化硫于该体系中,约2h后,二氯化硫滴加完成,保持该温度继续搅拌约2h,反应完成。将所得反应液进行抽滤,除去副产物吡啶盐酸盐,然后加入约100g水进行洗涤,除

去微量未反应的吡啶,然后将收集到的下层液升温至65℃,蒸出未反应的三氯甲烷,最终得到207.26g黄色油状液体,即为全氯甲硫醇,以二氯化硫计收率为89.34%,经检测密度为1.69,满足使用要求。

[0024] 实施例7

在1L反应釜中加入142.87g三氯甲烷,47.93g乌洛托品,控制温度为10℃,开启搅拌,缓慢滴加117.36g二氯化硫于该体系中,约2h后,二氯化硫滴加完成,保持该温度继续搅拌约2h,反应完成。将所得反应液进行抽滤,除去副产物乌洛托品盐酸盐和未反应的乌洛托品,加入约100g水进行洗涤,然后将收集到的下层液升温至65℃,蒸出未反应的三氯甲烷,最终得到185.36g黄色油状液体,即为全氯甲硫醇,以二氯化硫计收率为87.53%,经检测密度为1.69,满足使用要求。

[0025] 对比例1

按照实施例2的方法合成全氯甲硫醇,不同的是:控制滴加和反应温度为40℃。所得产品收率为80.23%,经检测密度为1.67,所合成的V.E纯度为95.23%,不满足使用要求。

[0026] 对比例2

按照实施例2的方法合成全氯甲硫醇,不同的是:三氯甲烷、二氯化硫和三乙胺的摩尔比为1.3:1:1.1。所得产品收率为93.30%,经检测密度为1.69。由此可以看出,增加三氯甲烷的用量产品收率变化不大,但增加了成本。

[0027] 对比例3

按照实施例2的方法合成全氯甲硫醇,不同的是:以N,N-二甲基苯胺代替三乙胺,按照三氯甲烷、二氯化硫和N,N-二甲基苯胺1.05:1:1的摩尔比进行投料。所得产品收率为73.65%,经检测密度为1.66,不满足使用要求。

[0028] 对比例4

按照实施例2的方法合成全氯甲硫醇,不同的是:以偶氮二异丙腈代替三乙胺,按照三氯甲烷、二氯化硫和偶氮二异丙腈1.05:1:1的摩尔比进行投料。所得产品收率为42.36%,经检测密度为1.63,不满足使用要求。