

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07F 9/20

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96105676.2

[45] 授权公告日 2001 年 5 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1065247C

[22] 申请日 1996.5.17 [24] 颁证日 2000.12.29

[21] 申请号 96105676.2

[30] 优先权

[32] 1995.5.17 [33] US [31] 442623

[73] 专利权人 美国拜尔公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 V·A·普拉萨 P·E·尼瓦利斯

小·E·L·富特

[56] 参考文献

US4035449 1977.7.12 C07F9/20

审查员 张轶东

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 一种制备二硫代磷酸酯酰二氯的方法

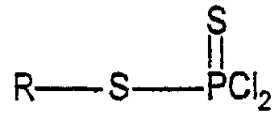
[57] 摘要

本发明公开了一种制备二硫代磷酸酯酰二氯的方法,它包括在碱催化剂存在下使硫醇、三氯化磷、硫代磷酸氯和硫反应。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 制备下述通式的二硫代磷酸酯酰二氯的方法，



式中 R 代表最多有 8 个碳原子的直链或支链烷基，

所述方法包括使下述物质反应：

- (i) 式 R-SH 的硫醇，其中 R 具有上述意义；
- (ii) 三氯化磷；
- (iii) 硫代磷酸酰氯；及
- (vi) 硫；

其中反应在叔胺存在下进行。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中三氯化磷和硫代磷酸酰氯存在在粗制的硫代磷酸酰氯中。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中所述胺选自 5-乙基-2-甲基吡啶、2-甲基吡啶、2,4-二甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶、2,4,6-三甲基吡啶、三正丙基胺和三正丁基胺。

4. 根据权利要求 3 的方法，其中所述胺是 5-乙基-2-甲基吡啶。

5. 根据权利要求 3 的方法，其中所述胺是三正丁基胺。

6. 根据权利要求 1 的方法，其中所述硫醇是选自下列硫醇的烷基硫醇：甲硫醇、乙硫醇、正丙硫醇、异丙硫醇、正丁硫醇、仲丁硫醇、叔丁硫醇和异丁硫醇。

7. 根据权利要求 6 的方法，其中所述硫醇是正丙硫醇。

8. 根据权利要求 1 的方法，它还包括蒸馏二硫代磷酸酯酰二氯和

副产物硫代磷酸氯提供液态蒸馏残渣，它含有催化剂。

9. 根据权利要求8的方法，还包括使所述的蒸馏残渣与硫醇、硫代磷酸氯和三氯化磷以及硫反应，而基本上不加入新鲜催化剂。

说明书

一种制备二硫代磷酸酯酰二氯的方法

本发明涉及改进的制备二硫代磷酸酯酰二氯的方法，二硫代磷酸酯酰二氯可用作合成杀虫活性化合物的中间体。

先有技术中公开了通过将相应的磷酸烷基酯酰二氯与硫化磷(V)加热到140 - 150 °C制备二硫代磷酸酯酰二氯的方法(参见: Houben-Weyl: "Die Methoden Der Organischen Chemie"(The Methods of Organic Chemistry), Volume 12/2, Page 682[1964], George Thieme Verlag Stuttgart). 或者, 可以使O-烷基酯酰二氯直接与硫化磷(V)反应, 得到二硫代磷酸烷基酯酰二氯。

在工业上进行这些方法时, 人们发现存在着分离和除去五氧化二磷副产物的问题。分离所产生的二硫代磷酸烷基酯酰二氯后, 剩下了固态五氧化二磷和含硫的、恶臭的化合物, 通过在碱性介质中氧化将它们除去而留下无味的产物只是部分可行的, 并且需要长时间和高成本。

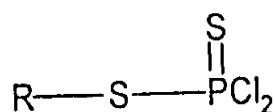
另一种制备二硫代磷酸酯酰二氯的方法包括使元素硫与硫代磷酸酯酰二氯反应, 后者由硫醇与三氯化磷反应得到。硫与硫代磷酸酯酰二氯的反应只在100 °C以上温度下发生。硫代磷酸酯酰二氯的硫化伴随着显著的歧化成二硫代磷酸二酯酰氯和三氯化磷的反应。为了抑制歧化反应, 硫化反应必须在高压下进行(参见 Houben-Weyl, loc. cit.)。

美国专利3,879,500和Russian专利187,785公开了一种似乎简单的制备二硫代磷酸酯酰二氯的方法。该方法包括使相应的硫醇化合物

与硫代磷酸氯反应。然而，如果在该反应中使用大量的硫醇化合物，那么作为反应产物几乎排外地是三硫代磷酸二酯酰氯和四硫代磷酸酯，即使在酸结合剂存在下也是如此（也参见：Houben-Weyl, loc. cit.）。

美国专利 4,082,822 公开了一种在催化剂存在下通过硫醇化合物与硫代磷酸卤反应制备二硫代磷酸酯酰二氯的方法。截然不同地，所述催化剂选自金属、无水金属卤化物、路易斯酸、N-烷基化的内酰胺或在大约 0-170 °C 温度下的 N, N-二取代的羧酸酰胺或磷酸酰胺。

本发明提供了高效的制备下述通式的二硫代磷酸酯酰二氯的方法，



式中 R 代表最多 8 个碳原子的直链或支链烷基（它可任选地被烷氧基或烷硫基取代）、5 或 6 元的环脂基、具有 6 - 8 个碳原子的芳烷基，所述方法包括使下述物质反应：

- (i) 式 R - SH 的硫醇，其中 R 具有上述意义；
- (ii) 三氯化磷 (PCl₃)；
- (iii) 硫代磷酸氯 (PSCl₃)；及
- (vi) 硫；

其中反应在碱性催化剂存在下进行。

与已知的制备二硫代磷酸酯酰二氯的方法相比，本发明方法有许多优点。它需要的起始原料易得，该原料可以按易于调节的一釜法反应，得到高产率的所期望的产物。该方法可以用来制备具有各种可能的取代基的二硫代磷酸酯酰二氯。按照本发明方法得到的二硫代磷酸

酯酰二氯可以通过简单的操作诸如蒸馏或结晶从反应混合物中离。有利的是，本发明方法不污染环境。副产物氯化氢易于除去，催化剂可以反复循环。因此，催化剂用后不必要从反应容器中弃去。

所述硫醇是一种选自下列硫醇的烷基硫醇：甲硫醇、乙硫醇、正丙硫醇、异丙硫醇、正丁硫醇、仲丁硫醇、叔丁硫醇和异丁硫醇。较优选地，所述硫醇是丙硫醇。

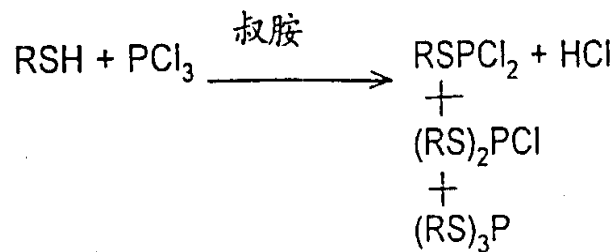
进行本发明的方法时，各反应物按本发明以生产二硫代磷酸酯酰二氯的有效比率使用。就每摩尔硫代磷酸氯而言，可以使用 0.5-1.0、优选 0.5 - 0.75 摩尔的三氯化磷。就每摩尔硫醇而言，可以使用 0.75-1.5、优选 0.9-1.0 摩尔的硫代磷酸氯。本发明的区别特征是可以含三氯化磷的硫代磷酸氯粗品作为所要求保护的本发明的反应物(ii)和(iii)的来源。就每摩尔 PCl_3 而言，可以使用 1.0 摩尔的硫 ($M = 32$)。

本发明所用的催化剂是叔胺类化合物，它们可选自吡啶类如 5-乙基-2-甲基吡啶、2-甲基吡啶、2,4-二甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶或 2,4,6-三甲基吡啶；三烷基胺类如三正丙基胺和三正丁基胺。作为催化剂，优选的是 5-乙基-2-甲基吡啶和三正丁基胺。就每摩尔硫醇而言，可以以 0.005-0.1 摩尔的量使用催化剂。

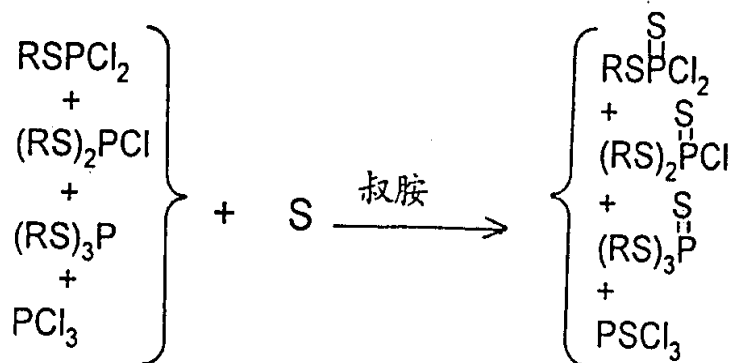
当进行本发明的方法时不必要使用溶剂或稀释剂，但可以使用卤代烃类如单氯代苯或二氯代苯。

在下述说明性而非限制性的本发明的具体实施方案中，所述方法包括在硫存在下使正丙硫醇与粗制的含三氯化磷的硫代磷酸氯反应。该反应在大约 50 °C 至 80 °C、优选 55 °C 至 60 °C 的初始温度下进行。

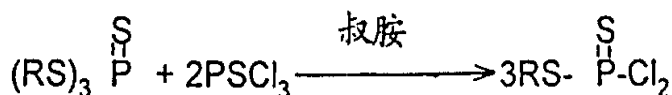
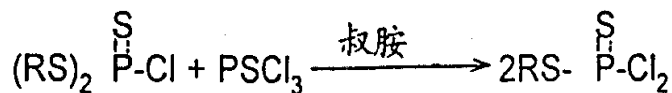
并不是与任何具体的理论相联系，相信反应如下发生：



在较高的温度下,包括 PCl_3 在内的所有试剂均与硫反应,该反应导致了三价磷化合物向五价磷化合物的转化. 较高的温度可以是 $60^\circ - 150^\circ \text{C}$, 优选 $90^\circ - 140^\circ \text{C}$. 相信该反应如下进行:



下列也产生二硫代磷酸酯酰二氯的各平衡反应也在升高的温度下发生.



反应完成并蒸掉过量的硫代磷酸酰氯和二硫代磷酸酯酰二氯后,再使含有催化剂的蒸馏残渣与硫代磷酸酰氯和硫醇反应,而不用加入大量的新鲜催化剂. 因此,制备二硫代磷酸酯酰二氯(它们通过蒸馏纯化的方法可以通过循环含催化剂的残渣进行. 通常,二硫代磷酸酯酰二

氯是液体，可以通过减压蒸馏分离。

如可以从前述看出的，本发明的方法可以由使用叔胺催化剂的优点而特征化，对反应混合物蒸馏之后，它产生液体残渣，可通过本发明方法制备的二硫代磷酸酯酰二氯可用作合成杀虫硫代磷酸酯的中间体。该新的制备二硫代磷酸酯酰二氯的方法允许使用粗制的、通常含0.5摩尔当量至1摩尔当量的 PCl_3 的 PSCl_3 ，而不影响二硫代磷酸酯酰二氯的纯度和产率。

本发明进一步通过下述实施例来说明，但并不是企图用这些实施例限制本发明。实施例中所有份数和百分率都是按重量计，除非另有说明。

实施例 1

通过正丙硫醇与 PSCl_3 、 PCl_3 和硫反应合成二硫代磷酸正丙酯酰二氯。

用5-乙基-2-甲基吡啶催化

进料:

PCl_3 68.5g (0.5mol)

硫 16.0 (0.5mol)

PSCl_3 169.4 (1.0mol)

5-乙基-2-甲基吡啶 1g

正丙硫醇 76.16g (1.0mol)

步骤:

向装配有高架搅拌器、温度计、加液漏斗、盐水冷却的冷凝器(-5℃)、NaOH 涤气系统和氮气入口的1000ml四颈圆底烧瓶中装入169.4g PSCl_3 、68.5g PCl_3 和16g 硫。充分搅拌得到的混合物。向充分搅拌过的混合物中加入来自前面产生的各批的酯酰二氯的“残渣”的混合物(100g)。(所述残渣通过 PCl_3 、硫和硫醇在90° - 110℃反

应制备)。然后向混合物中加入 1.0g 5 - 乙基 - 2 - 甲基吡啶催化剂, 将混合物的温度逐渐升到 55° - 60 °C, 在 1 小时内用轻轻的氮气流向反应混合物中加入 76.16g(1.0mol)正丙硫醇。将反应温度逐渐升至 145 °C, 并在该温度下蒸煮反应混合物 4 小时。

对反应混合物进行真空蒸馏 (10mmHg), 在 25° - 79 °C 温度范围内收集头馏分 (大部分是 PSCl_3), 在 95° - 110 °C 温度范围内收集主馏分, 分析结果含 90 % 酯酰二氯。将含 $(\text{PrS})_2\text{P}(=\text{S})\text{Cl}$ 和 $(\text{PrS})_3\text{P}=\text{S}$ 作为主要组分的残渣残余物留下用于下一批反应。通过在 10mm Hg 下真空蒸馏进一步精制粗产物。收集 PSCl_3 和二丙基二硫化物 (DPDS) 作为头馏分。作为主要馏分收集酯酰二氯, 同时将较高沸点的组分馏在“残渣”中, 合并所有的头馏分和“残渣”残余物 (大约 100g) 用于循环到下一批反应中。

蒸馏过的产物分析结果含 97.4% 活性成分 (气相色谱分析), 含 0.4 % PSCl_3 、0.2% 二丙基二硫化物和 0.5% $(\text{PrS})_2\text{P}(=\text{S})\text{Cl}$ 作为主要杂质。

在随后的各批中不另加 5 - 乙基 - 2 - 甲基吡啶重复上述方法 20 批。整个 20 批中, 蒸馏过的产物的产率基于丙硫醇进料高达 97.0%。

实施例 2 - 5

在下述实施例中, 基本上使用实施例 1 中所述的同样的方法步骤和评估。结果列在以下各表中。

催化剂	试验 编号	% R SPCl ₂	% DPDS	% 产率, 基于PrSH	纯度
MEP	1	48.3	0.2	86.1	活性成分 (A.I.) 97.4%
	2	57.2	0.3	94.1	
	3	62.7	0.3	96.2	
	4	63.1	0.3	97.3	
2,4-二甲基吡啶	1	48.4	0.3	85.3	A.I. 97.3%
	2	57.0	0.3	94.7	
	3	62.5	0.3	96.1	
	4	63.3	0.3	97.2	

MEP = 5 - 乙基 - 2 - 甲基吡啶

R = 正丙基

2,6-二甲基吡啶	1	47.3	0.4	83.6	A.I. 97.2%
	2	56.8	0.3	93.9	
	3	62.3	0.3	97.1	
	4	63.0	0.3	97.1	
三丁胺	1	48.5	0.2	86.2	A.I. 97.4%
	2	57.1	0.3	94.3	
	3	62.8	0.3	96.2	
	4	63.5	0.3	97.5	
N,N-二甲基苄胺	1	47.8	0.3	85.4	A.I. 97.2
	2	56.3	0.2	93.9	
	3	61.8	0.3	95.8	
	4	62.9	0.3	96.5	

虽然为了具体说明目的在上面已详述了本发明，但是应该理解，这样详述只是为了说明的目的，而本领域技术人员在不离开本发明的精神和范围的情况下可以进行各种变化，除非它可以被所述权利要求限定。