

199888

本

申請日期	80.8.01
案 號	80106018
類 別	U7C 2276

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明
新型 專利說明書

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

一、發明 名稱	中 文	芳香硫醇酯之製法
	英 文	"PROCESS FOR PREPARATION OF AROMATIC THIOL ESTERS"
二、發明 人	姓 名	1. 海倫·李·傑諾斯基 HELEN LEA JANOSKI 2. 米契爾·喬伊·波威 MITCHELL JOEL PULWER
	籍 貫 (國籍)	美國
	住、居所	1. 美國米蘇里州聖彼得市萊斯特全斯廣場23號 2. 美國米蘇里州聖路易市老農場路13115 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商孟山都公司 MONSANTO COMPANY
	籍 貫 (國籍)	美國
	住、居所 (事務所)	美國米蘇里州聖路易市北林堡街800 號
	代表人 姓 名	洛伯特·堅·波特 ROBERT GENE POTTER

經濟部中央標準局印製

五、發明說明 (1)

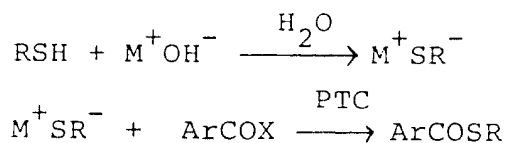
本發明提供一種製備芳香硫醇酯，包括二硫醇酯的方法。

發明的背景

眾所週知鹼基氯和醇之酯化，可以在鹼，如氫氧化鈉或氫氧化鉀，存在下，於水溶液中進行。即使是因溶解度的限制，而須用二相系統，反應仍快速進行。然而，當希望生成硫醇酯，因而必須使用硫醇而非醇時，在相同的條件下，反應無法進行。採用的是不同而且效率較差的無水反應條件。舉例來說，美國專利 4,692,184 號 (Lee, 9 月 8 日, 1987 年) 在其實例 141 和 146 — 149 中揭示了一種製造吡啶羧硫代酸酯的方法，但提到的唯一產率是 17.21 %。吡啶鹼基氯在第三—丁醇鉀存在下與所須之烷基硫醇和四氫呋喃混合，並分離所得之吡啶羧硫代酸酯。因此，對此技藝來說，仍需一改良方法，以改進產率，且較佳為只需要較便宜之溶劑及／或較便宜之鹼。

發明的概要

本發明提供一種製備芳香硫醇酯的方法，它包含數個步驟：將烷基或芳基硫醇與鹼金屬氫氧化物的水溶液混合；然後在一相轉移觸媒 (PTC) 存在下，讓如此形成之離子與一芳香鹼基鹵，在有機溶劑中反應。此可以下式表示：



五、發明說明 (2)

本發明方法的優點之一是：幾乎所有欲得的硫醇酯都會存於反應混合物的有機相中。含有相轉移觸媒和任何過量烷基硫醇或鹼金屬氫氧化物之水層，可輕易地分離出，然後補充反應物以供後續反應之用。因此，反應產生之廢棄物量可減至最少。

發明的詳述

大部分的相轉移觸媒都可在本發明的方法中作用。但該觸媒較佳為一四級銨鹽，例如，苄基三乙基氫氧化銨，四一正一丙基氯化銨，四一正一丁基氯化銨，四戊基氯化銨，參（二噁一3，6一庚基）胺，甲基三丁基氫氧化銨，或三辛醯基甲基氯化銨。這些觸媒可以液態或固態型式使用。

有機溶劑可以是任何能溶解芳香醯基氯，並且大抵上不會干擾反應之溶劑。該溶劑最好是與水不互溶者。實例包括：二氯甲烷，環己烷，甲基環己烷，及甲苯，但並不僅限於此。溶劑的混合物，如：芳香族150也可使用。最適之溶劑可依希望之產物及所選之觸媒以例行實驗來選擇。

進行反應的溫度範圍可在約5℃至所選溶劑之沸點間，而以約10℃至約50℃之間較佳，約25℃更佳。大氣壓力較佳，但非絕對必要。反應在約1至約12小時內大抵完成，時間長短則依所選之溫度而定。在一較佳的溫度下，要使反應完成百分之90以上則反應時間至少需約2 1/2 小時。

鹼金屬之氫氧化物以氫氧化鈉和氫氧化鉀為較佳。它是

CL

- 4 -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (3)

以水溶液形式採用。可使用任何濃度，但以溶於水中，並佔約10至約20重量百分比為較佳。

可用於本發明方法中的硫醇實例包括：甲烷硫醇，乙烷硫醇，丙烷硫醇，或丁烷硫醇。也可使用芳基硫醇，如苯基硫醇。只要經取代基不會明顯干擾反應步驟，則也可使一些經取代之烷基或芳基硫醇。

芳香鹵基鹵是依所欲產物而選定。它可以是一苯衍生物，例如：苯鹵氯，或者它也可以是雜芳香族衍生物，如吡啶碳鹵氯。它可含有不止一個鹵化鹵基，如二鹵基鹵。2-二氟甲基-4-(2-甲基丙基)-6-二氟甲基-3,5-吡啶二碳鹵氯是是一較佳的吡啶碳鹵鹵。此吡啶的硫醇酯經美國專利第4,692,184號(併於本文供參考)揭示為一有效之除草劑。這類二硫醇酯之一是二甲基2-二氟甲基-4-(2-甲基丙基)-6-三氟甲基-3,5-吡啶二羧硫代酸酯，此後以除草劑俗名一二硫吡(dithiopyr)代稱。

反應物之莫耳比不嚴格要求，但較佳為烷基或芳基硫醇之莫耳數，多於將與其反應的芳香鹵基鹵。更佳為以莫耳計超過30%。存在的鹼量必須至少足夠每一次酯化的化學計量，亦即，當一莫耳的單鹵基鹵與一莫耳的烷基硫醇反應時，至少要有一莫耳的鹼金屬氫氧化物存在。以使用約5至約30%過量較佳，而10%過量更佳。

相轉移觸媒可以先溶解在烷基或芳基硫醇和鹼金屬氫氧化物之水性混合物中，或者它也可與芳香鹵基鹵或有機溶

五、發明說明(4)

劑一起加入。可以將有機溶劑和芳香鹽基鹵加入水性混合物中，或是將水性混合物加入有機相中。添加速率依所選擇之順序而調整。

所欲之芳香硫醇酯可以藉習用方法由反應混合物中分離出。例如，可分離水相和有機相，並在減壓下移出有機溶劑以製得產物。

下列實例是在說明本發明，但絕非是指將本發明的應用範圍限制在所述及特定的反應物和條件中。本文中所使用的名稱，A336是指三辛鹽基甲基氯化銨；Tris是指參（二嗎一3，6-庚基）胺；BTE是指苄基三乙基氫氧化鈉；TP是指四丙基氯化銨；TB是指四-正-丁基氯化銨；MTBA是指甲基三丁基氫氧化銨；而TPENT是指四戊基氯化銨。Mecyclohexane是指甲基環己烷。

實例 1

二硫吡之製備

將0.5克之甲烷硫醇，在25℃下加入4.3克，10%氫氧化鈉水溶液中，並加以攪拌。然後，再加入0.1克之A336。加入溶於2克二氯甲烷中的2-二氟甲基-4-（2-甲基丙基）-6-三氟基甲基-3，5-吡啶二碳醯氯（如美國專利4,692,184實例141製備）2克。將含20%過量之烷基硫醇和20%過量之鹼的所得混合物，在25℃下劇烈攪拌12小時。分離有機相，並以水洗過，然後在硫酸鎂上乾燥。在減壓下除去溶劑，剩下一油狀物，靜置時固化。該固體以nmr分析，發現其為所需之產物一二

五、發明說明 (5)

硫吡，產率為100 %。

下列實例都是依實例1之一般程序來完成，但改變比例，條件或觸媒，如表1中所示。在實例13，14及15中，使用20%氫氧化鉀水溶液，而非10%氫氧化鈉水溶液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 1

實例編號	溶劑	觸媒	觸媒量	過量硫醇	過量鹼	溫度 °C	時間 (小時)	百分比 產率
2	環己烷	Tris	1%	10%	10%	25	7	54
3	環己烷	BTE	1%	10%	10%	25	6.5	50
4	環己烷	TP	1%	10%	10%	25	7	47
5	環己烷	BTE	2%	10%	10%	25	5	57
6	環己烷	TP	2%	10%	10%	25	5	63
7	環己烷	TP	4%	10%	10%	25	4	58
8	環己烷	TP	5%	30%	30%	25	1.5	84
9	甲基環己烷	TP	5%	30%	30%	25	2.5	99
10	甲基環己烷	TP	5%	30%	30%	25	2.5	99
11	甲苯	TB	5%	30%	30%	65	1.5	99
12	環己烷	TB	5%	30%	30%	65	1.0	83
13	芳族 150	TB	5%	30%	30%	25	1.5	97
14	甲苯	MTBA	4%	12%	12%	25	2.5	89
15	甲苯	TPENT	1%	12%	12%	25	2.5	87

五、發明說明 (6)

199888

A 6
B 6

五、發明說明 (7)

實例 16

二硫吡之比較製備

依照實例 1 之程序，但並未使用相轉移觸媒，而係使用 100 % 過量之甲烷硫醇和 100 % 過量之氫氧化鈉。經過 12 小時反應後，在有機層中偵測不到二硫吡。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

第 80106018 號專利申請案
中文說明書修正頁 (87年10月) 天

81.10.20

A5
B5

四、中文發明摘要(發明之名稱：芳香硫醇酯之製法)

一種製備芳香硫醇酯的方法，其包括步驟有：

- a 將 C_1-C_4 烷基硫醇與一鹼金屬氫氧化物之水溶液混合；以及
- b 于一種四級銨相轉移觸媒存在下，令步驟 a 之產物與溶於一與水不互溶之有機溶劑中的 3,5-吡啶二羰基鹵化物反應。

英文發明摘要(發明之名稱：PROCESS FOR PREPARATION OF AROMATIC THIOL ESTERS")

A process for the preparation of an aromatic thiol ester comprising the steps of

- a. mixing a C_1-C_4 alkyl thiol with an aqueous solution of an alkali metal hydroxide; and
- b. in the presence of a quaternary ammonium phase transfer catalyst, reacting the product of step a. with a 3,5-pyridinedi-carbonyl halide in an organic solvent which is immiscible with water.

附註：本案已向 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號：
美 1990.12.7 623,821

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種製備芳香硫醇酯的方法，其包括步驟有：
 - a 將 C_1-C_4 烷基硫醇與一鹼金屬氫氧化物之水溶液混合；以及
 - b 于一種四級銨相轉移觸媒存在下，令步驟 a 之產物與溶於一與水不互溶之有機溶劑中的 3,5-吡啶二羰基鹵化物反應。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該烷基硫醇是甲烷硫醇。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 a 和 b 是在 5°C 至該有機溶劑沸點間的溫度下進行。
4. 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中步驟 a 和 b 是在 10 至 50°C 間的溫度下進行。
5. 根據申請專利範圍第 4 項之方法，其中步驟 a 和 b 是在約 25°C 下進行。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該四級銨鹽是苺基三乙基氫氧化銨，四一正一丙基氯化銨，四一丁基氯化銨，四一戊基氯化銨，參（二嗎一 3，6 一庚基）胺，甲基三丁基氫氧化銨，或三辛醯基甲基氯化銨。
7. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該鹼金屬氫氧化物是氫氧化鈉或氫氧化鉀。
8. 根據申請專利範圍第 7 項之方法，其中該鹼金屬氫氧化物是以相對該烷基硫醇莫耳過量存在。
9. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該烷基硫醇是以相對該 3,5-吡啶二羰基鹵化物莫耳過量存在。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

10. 根據申請專利範圍第9項之方法，其中該烷基硫醇是以相對該3,5-吡啶二羰基鹵化物過量1至200%莫耳數存在。
11. 根據申請專利範圍第10項之方法，其中該烷基硫醇是以相對於該3,5-吡啶二羰基鹵化物約30%過量莫耳數存在。
12. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該有機溶劑是二氯甲烷，環己烷，甲基環己烷，或甲苯。
13. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該3,5-吡啶二羰基氯是2-二氟甲基-4-(2-甲基丙基)-6-三氟甲基-3,5-吡啶二羰基氯。
14. 一種製造二甲基2-二氟甲基-4-(2-甲基丙基)-6-三氟甲基-3,5-吡啶二羧硫代酸酯的方法，其包含步驟有：
- a 將甲烷硫醇與一鹼金屬氫氧化物之水溶液混合；以及
- b 于一四級銨相轉移觸媒存在下，令步驟a之產物與溶於與水不互溶之有機溶劑中的2-二氟甲基-4-(2-甲基丙基)-6-三氟甲基-3,5-吡啶二羰基氯反應。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線