



(21) 申请号 202210471030.5

(22) 申请日 2022.04.28

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114671828 A

(43) 申请公布日 2022.06.28

(73) 专利权人 蔚林新材料科技股份有限公司

地址 457163 河南省濮阳市化工产业集聚区

(72) 发明人 刘华群 史宗浩 冯培广 尹跃宁

何为盛 李宏喜 郭同新 王志强

(74) 专利代理机构 北京超凡宏宇知识产权代理

有限公司 11463

专利代理师 刘建荣

(51) Int. Cl.

C07D 277/36 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 105061354 A, 2015.11.18

CN 105524012 A, 2016.04.27

CN 1337955 A, 2002.02.27

贾太轩 等. 橡胶硫化促进剂3-甲基-2-噻唑硫酮制备及光谱分析. 光谱学与光谱分析. 2016, 第36卷(第6期), 1864-1866.

Alejandro Cruz et al.. Efficient synthesis of cis-thiazolidinethiones derived from ephedrines. Tetrahedron: Asymmetry. 2011, 第22卷394-398.

审查员 朱青

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种3-甲基-2-噻唑硫酮的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及化学化工技术领域,尤其是涉及一种3-甲基-2-噻唑硫酮的制备方法。本发明的3-甲基-2-噻唑硫酮的制备方法,包括如下步骤:(A) N-甲基单乙醇胺和氯化亚砷于有机溶剂中反应生成盐酸络合物;(B) 所述盐酸络合物、二硫化碳和液碱于水中发生关环反应,得到反应液;(C) 所述反应液经过分液、蒸馏后加入醇溶液进行重结晶处理,得到所述3-甲基-2-噻唑硫酮。该方法可高纯度、高收率的得到3-甲基-2-噻唑硫酮,提高了原料的利用率,避免了二硫化碳挥发带来的环境污染。

1. 一种3-甲基-2-噻唑硫酮的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:
 - (A) N-甲基单乙醇胺和氯化亚砷于有机溶剂中反应生成盐酸络合物;
 - (B) 所述盐酸络合物、二硫化碳和液碱于水中发生关环反应,得到反应液;
 - (C) 所述反应液经过分液、蒸馏后加入醇溶液进行重结晶处理,得到所述3-甲基-2-噻唑硫酮;步骤(A)中,所述有机溶剂包括甲苯和/或二甲苯;
步骤(A)中,所述N-甲基单乙醇胺与所述氯化亚砷的摩尔比为1:1.03~1.06;
步骤(A)中,所述N-甲基单乙醇胺与所述有机溶剂的质量比为1:1.7~1.8;
步骤(A)中,所述反应包括:在65~75℃条件下反应1.5~2h;
步骤(B)中,所述N-甲基单乙醇胺与所述二硫化碳的摩尔比为1:1.02~1.07;
步骤(B)中,所述N-甲基单乙醇胺与所述水的质量比为1:0.8~1.2;
步骤(B)中,在惰性气氛下,采用计量泵将所述二硫化碳和定量的液碱加入到所述盐酸络合物和所述水的混合物中,再加入液碱至所述反应液的pH为8~9,在65~75℃反应0.5~1h;
所述N-甲基单乙醇胺与所述定量的液碱中的NaOH的摩尔比为1:2~2.5。
2. 根据权利要求1所述的3-甲基-2-噻唑硫酮的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂包括甲苯。
3. 根据权利要求1所述的3-甲基-2-噻唑硫酮的制备方法,其特征在于,步骤(A)中,所述N-甲基单乙醇胺与所述氯化亚砷的摩尔比为1:1.04~1.05。
4. 根据权利要求2所述的3-甲基-2-噻唑硫酮的制备方法,其特征在于,步骤(A)中,向所述甲苯和所述氯化亚砷的混合物中滴加所述N-甲基单乙醇胺,滴加完成后,在65~75℃条件下反应1.5~2h。
5. 根据权利要求1所述的3-甲基-2-噻唑硫酮的制备方法,其特征在于,步骤(B)中,所述N-甲基单乙醇胺与所述二硫化碳的摩尔比为1:1.02~1.04。
6. 根据权利要求1所述的3-甲基-2-噻唑硫酮的制备方法,其特征在于,步骤(B)中,所述液碱为NaOH的水溶液。
7. 根据权利要求6所述的3-甲基-2-噻唑硫酮的制备方法,其特征在于,步骤(B)中,所述NaOH的水溶液中,NaOH的质量百分数为30%~35%。
8. 根据权利要求1所述的3-甲基-2-噻唑硫酮的制备方法,其特征在于,步骤(B)中,所述二硫化碳的加入时间为 ≤ 1.5 h。
9. 根据权利要求1所述的3-甲基-2-噻唑硫酮的制备方法,其特征在于,步骤(B)中,所述惰性气氛的压力为0.15~0.20MPaG。
10. 根据权利要求1所述的3-甲基-2-噻唑硫酮的制备方法,其特征在于,步骤(C)中,所述N-甲基单乙醇胺与所述醇溶液的质量比1:1.3~1.5。
11. 根据权利要求1所述的3-甲基-2-噻唑硫酮的制备方法,其特征在于,步骤(C)中,所述醇溶液包括甲醇、乙醇和异丙醇中的一种或多种。
12. 根据权利要求11所述的3-甲基-2-噻唑硫酮的制备方法,其特征在于,步骤(C)中,所述醇溶液包括甲醇。

一种3-甲基-2-噻唑硫酮的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化学化工技术领域,尤其是涉及一种3-甲基-2-噻唑硫酮的制备方法。

背景技术

[0002] 3-甲基-2-噻唑硫酮(MTT)是一种重要的医药合成中间体和噻唑类特种高效橡胶硫化促进剂。因为MTT中含有活性硫原子、熔点低、易分散,可以对含卤素的高分子聚合物产生交联,特别适合于氯丁橡胶、氯化丁基橡胶、溴化丁基橡胶等卤化丁基橡胶的硫化交联,能够实现较快硫化,能改进胶料的焦烧性能和操作安全性。

[0003] 氯丁橡胶硫化时,最常用的促进剂ETU含有有毒有害物质,有致癌和导致胎畸形等危险;促进剂DETU硫化的胶料的物理性能较好,但焦烧时间短得多;促进剂DPTU硫化的胶料的物理性能较差,并且DETU和DPTU两种促进剂会释放芥子气。而促进剂MTT能够使胶料保持良好的物理性能和耐老化性能,还具有无毒环保性,是一种新型促进剂。

[0004] 目前合成MTT的工艺路线主要有以下三种:第一种工艺路线,以异硫氰酸甲酯和环硫乙烷为原料, Et_4NBr 为催化剂,DMF为溶剂;存在产物分离困难、成本高、收率低等缺点。第二种工艺路线,以2-氨基乙醇、硫酸、二硫化碳、氢氧化钾、溴乙烷为原料,先制备2-噻唑硫酮再合成MTT;工艺路线复杂、副产物多、污染环境。第三种工艺路线,以N-甲基单乙醇胺、二硫化碳为原料制备MTT,反应结束后需要蒸出过量的二硫化碳,再进行冷却、水洗、过滤、干燥、结晶、溶解、活性炭脱色,得到MTT;工艺操作复杂,流程长,引入了新的固废。

[0005] 有鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种3-甲基-2-噻唑硫酮的制备方法,该方法合成路线简单、提高了原料的利用率、产率高、产品纯度高、溶剂易于回收利用、避免了二硫化碳挥发带来的环境污染。

[0007] 为了实现本发明的上述目的,特采用以下技术方案:

[0008] 本发明提供了一种3-甲基-2-噻唑硫酮的制备方法,包括如下步骤:

[0009] (A) N-甲基单乙醇胺和氯化亚砷于有机溶剂中反应生成盐酸络合物;

[0010] (B) 所述盐酸络合物、二硫化碳和液碱于水中发生关环反应,得到反应液;

[0011] (C) 所述反应液经过分液、蒸馏后加入醇溶液进行重结晶处理,得到所述3-甲基-2-噻唑硫酮。

[0012] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0013] 本发明提供了一种3-甲基-2-噻唑硫酮的制备方法,该方法以N-甲基单乙醇胺、氯化亚砷和二硫化碳为反应物,以甲苯为溶剂;先生成盐酸络合物,然后进行闭环反应,从而制得3-甲基-2-噻唑硫酮;然后采用有机溶剂进行产品纯化,可高纯度、高收率的得到3-甲基-2-噻唑硫酮,3-甲基-2-噻唑硫酮的收率可达97%以上,纯度可达99.2%以上。

[0014] 本发明提供的3-甲基-2-噻唑硫酮的制备方法,合成路线简单、可大幅度降低N-甲

基单乙醇胺与氯化亚砷以及N-甲基单乙醇胺和二硫化碳的摩尔比,反应更加充分,提高了原料的利用率,并且降低了由于二硫化碳挥发带来的环境污染和回收二硫化碳的能耗、合成过程中使用的溶剂均易回收再利用。

具体实施方式

[0015] 下面将结合具体实施方式对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,但是本领域技术人员将会理解,下列所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例,仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0016] 下面对本发明实施例的一种3-甲基-2-噻唑硫酮的制备方法进行具体说明。

[0017] 在本发明的一些实施方式中提供了一种3-甲基-2-噻唑硫酮的制备方法,包括如下步骤:

[0018] (A) N-甲基单乙醇胺和氯化亚砷于有机溶剂中反应生成盐酸络合物;

[0019] (B) 盐酸络合物、二硫化碳和液碱于水中发生关环反应,得到反应液;

[0020] (C) 反应液经过分液、蒸馏后加入醇溶液进行重结晶处理,得到3-甲基-2-噻唑硫酮。

[0021] 本发明提供的3-甲基-2-噻唑硫酮的制备方法,以N-甲基单乙醇胺、氯化亚砷和二硫化碳为反应物,以甲苯为溶剂,先生成盐酸络合物,再进行闭环反应,从而生成3-甲基-2-噻唑硫酮;然后采用有机溶剂进行产品纯化,可高纯度、高收率的得到3-甲基-2-噻唑硫酮,3-甲基-2-噻唑硫酮的产率可达97%以上,纯度可达99.2%以上。

[0022] 在本发明的一些实施方式中,步骤(A)中,有机溶剂包括甲苯和/或二甲苯;优选地,步骤(A)中,有机溶剂包括甲苯。

[0023] 在本发明的一些实施方式中,步骤(A)中,N-甲基单乙醇胺与氯化亚砷的摩尔比为1:1.03~1.06;典型但非限制性的,例如,步骤(A)中,N-甲基单乙醇胺与氯化亚砷的摩尔比为1:1.03、1:1.04、1:1.05或者1:1.06等等;优选地,步骤(A)中,N-甲基单乙醇胺与氯化亚砷的摩尔比为1:1.04~1.05。

[0024] 在本发明的一些实施方式中,步骤(A)中,N-甲基单乙醇胺与甲苯的质量比为1:1.7~1.8;典型但非限制性的,例如,步骤(A)中,N-甲基单乙醇胺与甲苯的质量比为1:1.7、1:1.75或者1:1.8等等。

[0025] 在本发明的一些实施方式中,步骤(A)中,向甲苯和氯化亚砷的混合物中滴加N-甲基单乙醇胺,滴加完成后,在65~75℃条件下反应1.5~2h。

[0026] 在本发明的一些实施方式中,步骤(A)中,反应的温度为65~75℃,典型但非限制性的,例如,反应的温度为65℃、66℃、67℃、68℃、69℃、70℃、71℃、72℃、73℃、74℃或者75℃等等。

[0027] 本发明的3-甲基-2-噻唑硫酮的制备方法,步骤(A)中,将N-甲基单乙醇胺滴加到氯化亚砷和甲苯的混合物中,滴加过程中,氯化亚砷始终处于局部过量,反应转化率高,反应更加充分,从而使N-甲基单乙醇胺与氯化亚砷的摩尔比小,提高了原料的利用率。

[0028] 本发明的3-甲基-2-噻唑硫酮的制备方法,步骤(A)中反应的副产物为二氧化硫,反应过程中可收集得到的二氧化硫气体,收集到的二氧化硫纯度高,可用作其他产品原材料。

[0029] 在本发明的一些实施方式中,步骤(B)中,N-甲基单乙醇胺与二硫化碳的摩尔比为1:1.02~1.07;典型但非限制性的,例如,N-甲基单乙醇胺与二硫化碳的摩尔比为1:1.02、1:1.03、1:1.04、1:1.05、1:1.06或者1:1.07等等。

[0030] 在本发明的一些具体的实施方式中,步骤(B)中,N-甲基单乙醇胺与二硫化碳的摩尔比为1:1.02~1.04。

[0031] 在本发明的一些实施方式中,步骤(B)中,液碱为NaOH的水溶液。

[0032] 在本发明的一些实施方式中,步骤(B)中,NaOH的水溶液中,NaOH的质量百分数为30%~35%;典型但非限制性的,NaOH的水溶液中,NaOH的质量百分数为30%、31%、32%、33%、34%或者35%等等。

[0033] 在本发明的一些具体的实施方式中,步骤(B)中,NaOH的水溶液中,NaOH的质量百分数为32%。

[0034] 在本发明的一些实施方式中,步骤(B)中,N-甲基单乙醇胺与水的质量比为1:0.8~1.2;典型但非限制性的,例如,N-甲基单乙醇胺与水的质量比为1:0.8、1:0.9、1:1、1:1.1或者1:1.2;优选地,N-甲基单乙醇胺与水的质量比为1:1。

[0035] 在本发明的一些实施方式中,步骤(B)中,在惰性气氛下,采用计量泵将二硫化碳和定量的液碱加入到盐酸络合物和水的混合物中,再加入液碱至反应液的pH为8~9,在65~75℃反应0.5~1h。

[0036] 在本发明的一些实施方式中,步骤(B)中,反应的温度为65~75℃,典型但非限制性的,例如,反应的温度为65℃、66℃、67℃、68℃、69℃、70℃、71℃、72℃、73℃、74℃或者75℃等等。

[0037] 在本发明的一些实施方式中,步骤(B)中,N-甲基单乙醇胺与定量的液碱中的NaOH的1:2~2.5,优选地,N-甲基单乙醇胺与定量的液碱中的NaOH的摩尔比为1:2~2.2。

[0038] 在本发明的一些实施方式中,二硫化碳的加入时间为 ≤ 1.5 h。

[0039] 在本发明的一些实施方式中,液碱的加入时间为 ≤ 1.5 h。

[0040] 在本发明的一些实施方式中,步骤(B)中,惰性气氛的压力为0.15~0.20MPaG。

[0041] 在本发明的一些实施方式中,步骤(B)中,惰性气氛的气体包括氮气。

[0042] 在本发明的一些具体的实施方式中,步骤(B)中,在惰性气氛下,采用二硫化碳计量泵将二硫化碳加入到盐酸络合物和水的混合物中,采用液碱计量泵将定量的液碱加入到盐酸络合物和水的混合物中,再加入液碱至反应液的pH为8~9,在65~75℃反应0.5~1h。

[0043] 在本发明的一些具体的实施方式中,步骤(B)中,二硫化碳开始加入的时间与定量的液碱开始加入的时间的间隔为20~40min。

[0044] 本发明的3-甲基-2-噻唑硫酮的制备方法,步骤(B)中,通过在压力为0.15~0.20MPaG的惰性气氛中,即惰性气体密封的情况下,采用二硫化碳计量泵液下泵入的方式将二硫化碳加入反应体系中,从而能够保证二硫化碳以液态形式参与反应,避免了反应液上方气相空间气态二硫化碳的存在,避免了由于二硫化碳挥发带来的环境污染和回收二硫化碳的能耗,反应过程更加安全环保。

[0045] 本发明的3-甲基-2-噻唑硫酮的制备方法,步骤(B)中,反应体系中,液碱延迟滴加,从而能够及时移除反应过程中生成的氯化氢,有利于闭环反应正向移动。

[0046] 本发明的3-甲基-2-噻唑硫酮的制备方法,步骤(B)中,通过采用上述操作,提高了反应物的转化率,降低了N-甲基单乙醇胺与二硫化碳的摩尔比。

[0047] 在本发明的一些实施方式中,步骤(B)中,通过在65~75℃,压力0.15~0.20MPaG的惰性气氛中,将二硫化碳加入到盐酸络合物和水的混合物中,省去了反应液降温升温的时间,降低了能耗。常压下二硫化碳的沸点为46.2℃,所以常压下需要先将反应釜内物料温度降到30℃以下,并将二硫化碳保持在20℃以下滴加,避免二硫化碳气化挥发。后期再升温至65-75℃下分水。升温降温过程,增加了时间和能耗。反应釜内压力控制到0.15~0.20MPaG,此时二硫化碳沸点在76.5~83.5℃之间,65~75℃下泵入二硫化碳,二硫化碳以液体形式存在,避免了反应液升降温时间,降低了能耗。

[0048] 在本发明的一些实施方式中,步骤(C)中,反应液经过分液得到有机相和水相(步骤(B)中加入的水和液碱中引入的水),分液后得到的水相可通过三效蒸发再次回利用。

[0049] 在本发明的一些实施方式中,步骤(C)中,蒸馏包括将分液后得到的有机相进行减压蒸馏。

[0050] 在本发明的一些具体实施方式中,步骤(C)中,减压蒸馏的压力为-0.60~-0.70MPaG,减压蒸馏的温度为80~90℃;通过减压蒸馏可除去有机溶剂甲苯。

[0051] 在本发明的一些实施方式中,步骤(C)中,N-甲基单乙醇胺与醇溶液的质量比1:1.3~1.5;典型但非限制性的,例如,N-甲基单乙醇胺与醇溶液的质量比1:1.3、1:1.4或者1:1.5等等。

[0052] 在本发明的一些实施方式中,步骤(C)中,醇溶液包括甲醇、乙醇和异丙醇中的一种或多种。

[0053] 在本发明的一些具体的实施方式中,步骤(C)中,醇溶液包括甲醇。

[0054] 在本发明的一些实施方式中,步骤(C)中,还包括:对重结晶处理后得到的3-甲基-2-噻唑硫酮进行干燥。

[0055] 在本发明的一些实施方式中,步骤(C)中,干燥包括真空干燥。

[0056] 在本发明的一些具体的实施方式中,步骤(C)中,干燥的温度为30~40℃,干燥的真空度为-0.06~-0.09MPaG,干燥的时间为6~10h。

[0057] 本发明的3-甲基-2-噻唑硫酮的制备方法,使用的有机溶剂包括甲苯、醇溶液等均可回收再利用。

[0058] 以下结合实施例对本发明的特征和性能作进一步的详细描述。

[0059] 实施例1

[0060] 本实施例提供的3-甲基-2-噻唑硫酮的制备方法,包括如下步骤:

[0061] (A) 向反应釜中加入525kg甲苯和495kg氯化亚砷,然后向上述反应釜中滴加300kg的N-甲基单乙醇胺,滴加的时间为1.5h,滴加过程中升温至70℃,滴加完成后,在70℃反应1.5h,得到反应液,反应过程中收集副产物二氧化硫气体。

[0062] (B) 向步骤(A)中的反应液中,加入300kg水,通入氮气,保证釜内压力为0.15MPaG,在温度为70℃条件下,先启动二硫化碳计量泵,将316kg二硫化碳在1.5h内泵入液面以下,0.5h后启动液碱计量泵,先将998kg的质量百分数为32%的NaOH水溶液在1.5h内泵入反应

釜后,再继续加入质量百分数为32%的NaOH水溶液直至反应液的pH为8.5时,然后在70℃下反应1h,得到反应液。

[0063] (C) 将步骤(B)中的反应液进行分液得到水相和有机相,水相从下部放出,得到的有机相在85℃,-0.65MPaG下进行减压蒸馏除去甲苯,降温至60℃后,滴加420kg甲醇,甲醇的滴加时间为1h,目标产物结晶析出,再缓慢降温至10℃,搅拌0.5h,进行离心、固液分离后得到湿品晶体产物。然后将所得产物在35℃,真空度为-0.08MPaG的条件下干燥8h,得到3-甲基-2-噻唑硫酮。

[0064] 本实施例制得的3-甲基-2-噻唑硫酮的收率为97.5%,纯度为99.3%。

[0065] 实施例2

[0066] 本实施例提供的3-甲基-2-噻唑硫酮的制备方法,包括如下步骤:

[0067] (A) 向反应釜中加入540kg甲苯和490kg氯化亚砷,然后向上述反应釜中滴加300kg的N-甲基单乙醇胺,滴加的时间为1h,滴加过程中升温至70℃,滴加完成后,在70℃反应2h,得到反应液,反应过程中收集副产物二氧化硫气体。

[0068] (B) 向步骤(A)中的反应液中,加入240kg水,通入氮气,保证釜内压力为0.17MPaG,在温度为70℃条件下,先启动二硫化碳计量泵,将325kg二硫化碳在1.5h内泵入液面以下,0.5h后启动液碱计量泵,将998kg的质量百分数为32%的NaOH水溶液在1.5h内泵入反应釜后,再继续加入质量百分数为32%的NaOH水溶液直至反应液的pH为8时,然后在70℃下反应0.75h,得到反应液。

[0069] (C) 将步骤(B)中的反应液进行分液得到水相和有机相,水相从下部放出,得到的有机相在80℃,-0.70MPaG下进行减压蒸馏除去甲苯,降温至62.5℃后,滴加450kg甲醇,甲醇的滴加时间为1h,目标产物结晶析出,再缓慢降温至12.5℃,搅拌0.5h,进行离心、固液分离后得到湿品晶体产物。然后将所得产物在35℃,真空度为-0.08MPaG的条件下干燥8h,得到3-甲基-2-噻唑硫酮。

[0070] 本实施例制得的3-甲基-2-噻唑硫酮的收率为97.1%,纯度为99.6%。

[0071] 实施例3

[0072] 本实施例提供的3-甲基-2-噻唑硫酮的制备方法,包括如下步骤:

[0073] (A) 向反应釜中加入540kg甲苯和476kg氯化亚砷,然后向上述反应釜中滴加300kg的N-甲基单乙醇胺,滴加的时间为1.25h,滴加过程中升温至70℃,滴加完成后,在70℃反应2h,得到反应液,反应过程中收集副产物二氧化硫气体。

[0074] (B) 向步骤(A)中的反应液中,加入360kg水,通入氮气,保证釜内压力为0.20MPaG,在温度为70℃条件下,先启动二硫化碳计量泵,将304kg二硫化碳在1.5h内泵入液面以下,0.5h后启动液碱计量泵,将998kg的质量百分数为32%的NaOH水溶液在1.5h内泵入反应釜后,再继续加入质量百分数为32%的NaOH水溶液直至反应液的pH为6.5时,然后在70℃下反应0.5h,得到反应液。

[0075] (C) 将步骤(B)中的反应液进行分液得到水相和有机相,水相从下部放出,得到的有机相在90℃,-0.60MPaG下进行减压蒸馏除去甲苯,降温至65℃后,滴加480kg甲醇,甲醇的滴加时间为1h,目标产物结晶析出,再缓慢降温至25℃,搅拌0.5h,进行离心、固液分离后得到湿品晶体产物。然后将所得产物在35℃,真空度为-0.08MPaG的条件下干燥8h,得到3-甲基-2-噻唑硫酮。

[0076] 本实施例制得的3-甲基-2-噻唑硫酮的收率为93.4%，纯度为97.5%。

[0077] 最后应说明的是：以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案，而非对其限制；尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明，本领域的普通技术人员应当理解：其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换；而这些修改或者替换，并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。