



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104016941 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 03

(21) 申请号 201410098099. 3

(22) 申请日 2014. 03. 17

(71) 申请人 江苏辉腾生物医药科技有限公司

地址 215628 江苏省苏州市张家港南丰镇兴
园路智慧中心 C 幢 3 楼

(72) 发明人 胡惜朝 葛忠平 王小兵

(74) 专利代理机构 苏州慧通知识产权代理事务
所 (普通合伙) 32239

代理人 丁秀华

(51) Int. Cl.

C07D 277/32 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

2- 氯 -5- 氯甲基噻唑的制备方法

(57) 摘要

本发明揭示了一种 2 氯 5 氯甲基噻唑 (III) 的制备方法, 其特征在于其制备步骤如下: 1) 将硫氰酸盐溶于水, 在温度为 20 ~ 70°C 的条件下, 加入相转移催化剂和 2, 3 二氯丙烯; 2) 将反应温度控制在 80 ~ 150°C 的反应条件下, 反应 4 ~ 10 小时; 静置分层后, 将油层减压蒸馏得到 2 氯 3 异硫氰酸丙烯; 3) 将步骤 2) 所得的 2 氯 3 异硫氰酸丙烯溶于溶剂中, 在温度范围为 0 ~ 70°C 的反应条件下, 加入氯化试剂, 反应时间为 4 ~ 12 小时; 浓缩反应体系, 加入盐酸, 除去杂质; 以及, 5) 将步骤 4) 所得的产品减压蒸馏纯化得到 2 氯 5 氯甲基噻唑。本制备方法体现了原料易得, 反应步骤少, 操作简单, 产品收率高, 并且得到的产品品质好等优点, 使得 2 氯 5 氯甲基噻唑可实现工业化生产。

1. 一种 2 氯 5 氯甲基噻唑的制备方法,其特征就在于其制备步骤如下:

1) 将硫氰酸盐溶于水中,在温度为 20 ~ 70℃的条件下,加入相转移催化剂和 2,3 二氯丙烯;

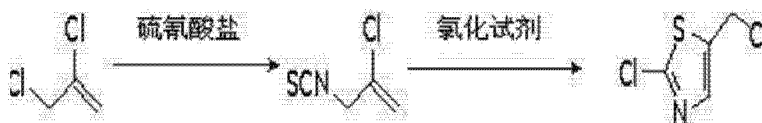
2) 将反应温度控制在 80 ~ 150℃的反应条件下,反应 4 ~ 10 小时;静置分层后,将油层减压蒸馏得到 2 氯 3 异硫氰酸丙烯;

3) 将步骤 2) 所得的 2 氯 3 异硫氰酸丙烯溶于溶剂中,在温度范围为 0 ~ 70℃的反应条件下,加入氯化试剂,反应时间为 4 ~ 12 小时;

4) 浓缩反应体系,加入盐酸,除去杂质;以及,

5) 将步骤 4) 所得的产品减压蒸馏纯化得到 2 氯 5 氯甲基噻唑。

2. 根据权利要求 1 所述的 2 氯 5 氯甲基噻唑的制备方法,其特征就在于其工艺路线如下:



3. 根据权利要求 1 所述的 2 氯 5 氯甲基噻唑的制备方法,其特征就在于:所述步骤 1) 中硫氰酸盐为硫氰酸钠、硫氰酸钾或硫氰酸铵。

4. 根据权利要求 1 所述的 2 氯 5 氯甲基噻唑的制备方法,其特征就在于:所述步骤 1) 中相转移催化剂为四丁基氟化铵、四丁基溴化铵、四丁基碘化铵或 16 冠醚。

5. 根据权利要求 1 所述的 2 氯 5 氯甲基噻唑的制备方法,其特征就在于:所述步骤 3) 中的溶剂为甲苯、二甲苯、四氢呋喃、丙酮、二氯甲烷、1,2 二氯乙烷、氯仿、正己烷、正庚烷、石油醚、乙酸乙酯或乙腈。

6. 根据权利要求 1 所述的 2 氯 5 氯甲基噻唑的制备方法,其特征就在于:所述步骤 3) 中的氯化试剂为氯气或者磺酰氯。

2-氯-5-氯甲基噻唑的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种 2 氯 5 氯甲基噻唑的制备方法。

背景技术

[0002] 新烟碱类杀虫剂是继有机磷类、氨基甲酸酯类和拟除虫菊酯类杀虫剂之后的第 4 代杀虫剂。由于其具有低毒、靶标独特、应用方法多样等特点,使得它们成为农业生产中具有广泛用途的一类杀虫剂,引起了农药研究者的广泛关注。

[0003] 噻虫胺是新烟碱类杀虫剂中的重要品种,其具有广谱杀虫活性,活性与吡虫啉相似,使用方法灵活,既可用于茎叶处理,也可用于土壤种子处理,可有效防治半翅目、鞘翅目和某些鳞翅目害虫,适用于水稻、果树、棉花、茶叶、草皮和观赏植物等。噻虫胺由日本住化武田 / 拜尔联合开发,于 2001 年 12 月在日本获得登记。

[0004] 噻虫嗪是 1991 年由诺华公司开发的新烟碱类杀虫剂,其作用机理与吡虫啉相似,可选择性抑制昆虫中枢神经系统烟酸乙酰胆碱酯酶受体,进而阻断昆虫中枢神经系统的正常传导,造成害虫出现麻痹机时死亡。不仅具有触杀、胃毒、内吸活性,而且具有更高的活性、更好的安全性、更广的杀虫谱及作用速度快、持效期长等特点,是取代那些对哺乳动物毒性高、有残留和环境问题的有机磷、氨基甲酸酯、有机氯类杀虫剂的较好品种。对鞘翅目、双翅目、鳞翅目,尤其是同翅目害虫有高活性,可有效防治各种蚜虫、叶蝉、飞虱类、粉虱、金龟子幼虫、马铃薯甲虫、线虫、地面甲虫、潜叶蛾等害虫及结多种类型化学农药产生抗性的害虫。与吡虫啉、啶虫脒、烯啶虫胺无交互抗性。既可用于茎叶处理、种子处理、也可用于土壤处理。适宜作物为稻类作物、甜菜、油菜、马铃薯、棉花、菜豆、果树、花生、向日葵、大豆、烟草和柑桔等。在推荐剂量下使用对作物安全、无药害。

[0005] 2-氯-5-氯甲基噻唑是合成新烟碱类杀虫剂噻虫嗪和噻虫胺的重要中间体。因此,为推进农业的发展,有必要研究和揭示一种适合工业化生产制备 2-氯-5-氯甲基噻唑的方法。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于针对现有技术中的上述缺陷,提供一种改进的 2 氯 5 氯甲基噻唑的制备方法,该制备方法原料易得、反应步骤少、操作简单、产品收率高,并且得到的产品 2 氯 5 氯甲基噻唑品质好,从而可实现工业化生产。

[0007] 为实现上述发明目的,本发明采用了如下技术方案:一种 2 氯 5 氯甲基噻

[0008] 唑的制备方法,其特征在于其制备步骤如下:

[0009] 1) 将硫氰酸盐溶于水中,在温度为 20 ~ 70℃ 的条件下,加入相转移催化剂和 2,3 二氯丙烯;

[0010] 2) 将反应温度控制在 80 ~ 150℃ 的反应条件下,反应 4 ~ 10 小时;静置分层后,将油层减压蒸馏得到 2 氯 3 异硫氰酸丙烯;

[0011] 3) 将步骤 2) 所得的 2 氯 3 异硫氰酸丙烯溶于溶剂中,在温度范围为 0 ~ 70℃ 的

反应条件下,加入氯化试剂,反应时间为 4 ~ 12 小时;

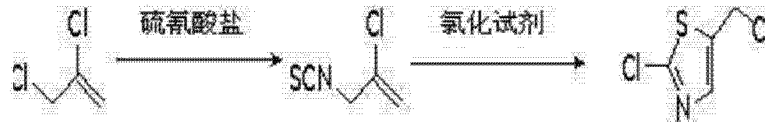
[0012] 4) 浓缩反应体系,加入盐酸,除去杂质;以及,

[0013] 5) 将步骤 4) 所得的产品减压蒸馏纯化得到 2 氯 5 氯甲基噻唑。

[0014] 此外,本发明还提供如下附属技术方案:

[0015] 所述 2 氯 5 氯甲基噻唑的制备方法的工艺路线如下:

[0016]



[0017] 所述步骤 1) 中硫氰酸盐为硫氰酸钠、硫氰酸钾或硫氰酸铵。

[0018] 所述步骤 1) 中相转移催化剂为四丁基氟化铵、四丁基溴化铵、四丁基碘化铵或 16 冠醚。

[0019] 所述步骤 3) 中的一些溶剂,该溶剂为甲苯、二甲苯、四氢呋喃、丙酮、二氯甲烷、1,2 二氯乙烷、氯仿、正己烷、正庚烷、石油醚、乙酸乙酯或乙腈。

[0020] 所述步骤 3) 中的氯化试剂为氯气或者磺酰氯。

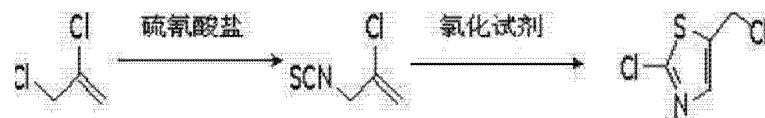
[0021] 相比于现有技术,本发明的优势在于:其揭示了一种 2 氯 5 氯甲基噻唑的制备方法,该制备方法以 2,3 二氯丙烯为原料,与硫氰酸盐和相转移催化剂一起,给予一定的反应温度和反应时间,经过减压蒸馏后得到 2 氯 3 异硫氰酸丙烯 (II),再利用所得到的 2 氯 3 异硫氰酸丙烯与氯化试剂反应,依次经过浓缩、除杂、减压蒸馏纯化后得到高纯度的 2 氯 5 氯甲基噻唑。因此,本制备方法体现了原料易得,反应步骤少,操作简单,产品收率高,并且得到的产品品质好等优点,使得 2 氯 5 氯甲基噻唑可实现工业化生产。

具体实施方式

[0022] 以下结合较佳实施例对本发明技术方案作进一步非限制性的详细说明。

[0023] 制备一种 2 氯 5 氯甲基噻唑,其工艺路线大致如下所示:

[0024]



[0025] 在反应瓶中加入 0.6 千克水后搅拌,再加入 0.162 千克硫氰酸盐——硫氰酸钠,和 0.0018 千克相转移催化剂——四丁基溴化铵,搅拌 0.5 小时,待溶液澄清后,再加入 2,3 二氯丙烯 0.2 千克。缓慢升温至 90 ~ 95°C 之间后,回流静置 0.5 小时,分出下面的油层 0.24 千克,并将其转移至蒸馏瓶中。将油层进行升温减压蒸馏,蒸馏温度为 67 ~ 72°C、蒸馏压强为 0.01MPa,最后收集到产品 2 氯 3 异硫氰酸丙烯 0.2 千克,收率为 83%。内标法 GC 纯度 97.2%。

[0026] 在另一反应瓶中加入上述得到的 2 氯 3 异硫氰酸丙烯 0.1 千克,再加入 0.3 千克溶剂——甲苯,搅拌,并控制温度在 25 ~ 30°C 之间,滴加入 0.1108 千克氯化试剂——磺酰氯。加完后将上述混合溶液设置在 25 ~ 30°C 的环境中保温反应 2 ~ 4 小时,保温反应结束后加入浓度为 36% 的盐酸 0.5 千克,然后静置,分出有机相,并回收溶剂。将水相用氨水调 PH 值为 8 ~ 9,然后用二氯甲烷萃取,萃取三次,每次萃取量为 300 毫升。有机相浓缩后,减

压蒸馏,蒸馏温度在 90 ~ 110°C 之间,蒸馏压强为 0.01MPa,最后收集高纯度产品 2 氯 5 氯甲基噻唑 0.106 千克,收率为 85%。内标法 GC 纯度 98.5%。

[0027] 本发明中,硫氰酸盐除硫氰酸钠外,还可以为硫氰酸钾或硫氰酸铵等。相转移催化剂除了四丁基溴化铵外,还可以是为四丁基氟化铵、四丁基碘化铵或 16 冠醚等。溶剂除了甲苯外,还可以是二甲苯、四氢呋喃、丙酮、二氯甲烷、1,2 二氯乙烷、氯仿、正己烷、正庚烷、石油醚、乙酸乙酯或乙腈等。氯化试剂除了磺酰氯外,还可以是氯气。

[0028] 本发明所揭示的 2 氯 5 氯甲基噻唑的制备方法,是以 2,3 二氯丙烯为原料,与 MSCN 和相转移催化剂一起,给予一定的反应温度和反应时间,经过减压蒸馏后得到 2 氯 3 异硫氰酸丙烯,再利用所得到的 2 氯 3 异硫氰酸丙烯与氯化试剂反应,依次经过浓缩、除杂、减压蒸馏纯化后得到高纯度的 2 氯 5 氯甲基噻唑。因此,本制备方法体现了原料易得,反应步骤少,操作简单,产品收率高,并且得到的产品品质好等优点,使得 2 氯 5 氯甲基噻唑可实现工业化生产。

[0029] 需要指出的是,上述较佳实施例仅为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。