



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114105876 A

(43) 申请公布日 2022.03.01

(21) 申请号 202111489875.9

(22) 申请日 2021.12.08

(71) 申请人 沈阳科创化学品有限公司

地址 110144 辽宁省沈阳市经济技术开发
区细河九北街17号

申请人 江苏扬农化工股份有限公司

(72) 发明人 张智群 汪国庆 李子亮 罗有为
卢丙增 张红 张楠

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限
公司 21002

代理人 何薇 李颖

(51) Int. Cl.

C07D 231/14 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

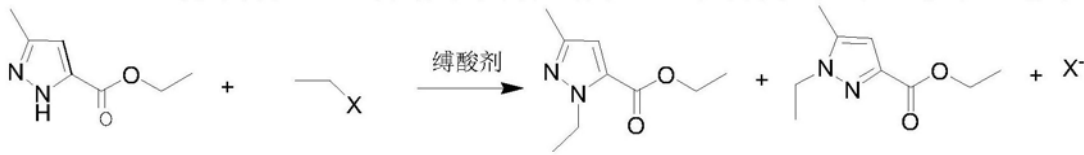
(54) 发明名称

一种制备乙唑螨腈中间体的方法

(57) 摘要

本发明涉及化学合成,具体的说是一种制备乙唑螨腈中间体(3-甲基-1-乙基-1H-吡唑-5-甲酸乙酯)的方法。将吡唑酯在溶剂条件下,加入缚酸剂和催化剂,向体系中通入卤代乙烷气体,反应至合格,得到乙基物。本发明使用卤代乙烷替代硫酸二乙酯进行乙基化反应,反应原料廉价易得,且取消了用水进行后处理的工艺,直接从工艺源头减少了COD的排放,且大大减少了反应周期。

1. 一种制备乙唑嗪腈中间体的方法,其特征在于:反应式为



将吡唑酯在溶剂条件下,加入缚酸剂和催化剂,向体系中通入卤代乙烷气体,反应至合格,得到乙基物。

2. 按权利要求1所述的制备乙唑嗪腈中间体的方法,其特征在于:所述卤代乙烷为氯乙烷、溴乙烷或碘乙烷;其中,吡唑酯与卤代乙烷摩尔比为1:1-1:10。

3. 按权利要求1所述的制备乙唑嗪腈中间体的方法,其特征在于:所述吡唑酯为吡唑酯乙醇溶液升温至95~98℃,减压脱去乙醇后,待用。

4. 按权利要求1所述的制备乙唑嗪腈中间体的方法,其特征在于:所述溶剂为DMF、DMSO、甲苯、乙醇、正己烷、环己烷中的一种或几种;其中,吡唑酯与溶剂的质量比为1:1~1:5。

5. 按权利要求1所述的制备乙唑嗪腈中间体的方法,其特征在于:所述催化剂为四丁基溴化铵、四丁基硫酸铵、四丁基氯化铵、苄基三乙基氯化铵、四丁基硫酸氢铵、三辛基甲基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵、十四烷基三甲基氯化铵中的一种或几种;其中,吡唑酯与催化剂的质量比为1:0.5%~1:1%。

6. 按权利要求1所述的制备乙唑嗪腈中间体的方法,其特征在于:所述缚酸剂为碳酸钠、碳酸钾,碳酸氢钠,碳酸氢钾,固体氢氧化钠,固体氢氧化钾、氨基钠、甲醇钠、乙醇钠中的一种或几种;其中,吡唑酯与缚酸剂的质量比为1:1~1:2。

7. 按权利要求1所述的制备乙唑嗪腈中间体的方法,其特征在于:所述乙基化反应后过滤去除收集上清液,升温,减压蒸出溶剂后,得到乙基物粗提物。

8. 按权利要求7所述的制备乙唑嗪腈中间体的方法,其特征在于:所述乙基物粗提物经过精馏,得到乙基物。

一种制备乙唑螨腈中间体的方法

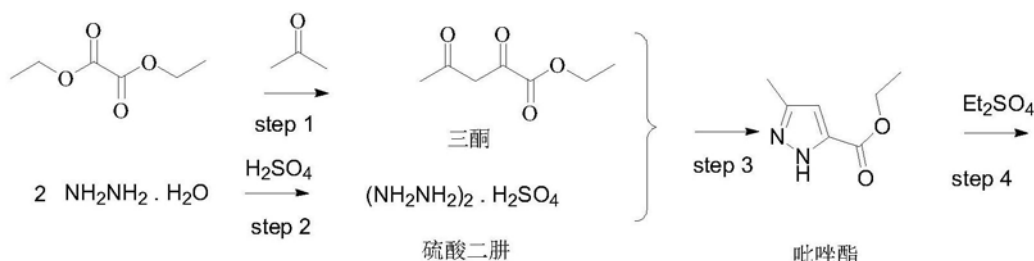
技术领域

[0001] 本发明涉及化学合成,具体的说是一种制备乙唑螨腈中间体(3-甲基-1-乙基-1H-吡唑-5-甲酸乙酯)的方法。

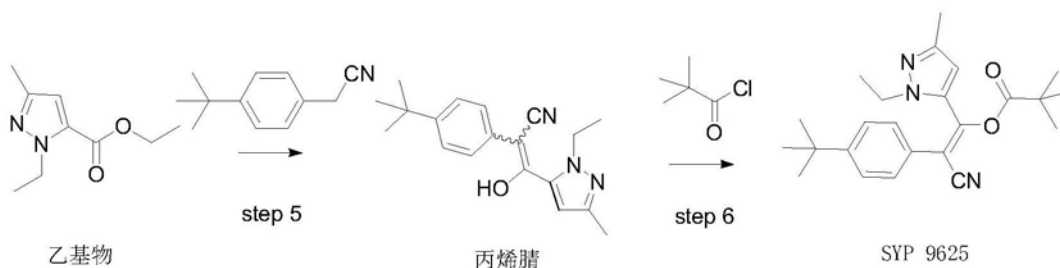
背景技术

[0002] 乙唑螨腈(实验代号SYP-9625)属于新型丙烯腈类杀螨剂,主要通过触杀和胃毒作用杀死螨虫。其化学名称为(Z)-2-(对叔丁基苯基)-2-氰基-1-(1-乙基-3-甲基吡唑-5-基)特戊酰氧基乙烯,原药为白色固体,熔点为92~93℃,易溶于二甲基甲酰胺、乙腈、丙酮、甲醇、乙酸乙酯、二氯甲烷等,可溶于石油醚、庚烷,难溶于水。制剂为30%悬浮剂,外观为类白色可流动粘稠液体,密度为1.0739g/cm³(20℃),pH为5.0~8.0,闪点>93℃,无爆炸性,无腐蚀性。

[0003] 目前制备乙唑螨腈的方法是,由草酸二乙酯为起始原料,经过6步反应,得到目标产物,其中步骤4中所示,吡唑酯与硫酸二乙酯进行乙基化反应,吡唑环上羧酸乙酯邻位氮上的氢被硫酸二乙酯的乙基取代,得到粗品乙基物,乙基物经过碳酸钠洗涤,在经过蒸馏、精馏得到乙基物。



[0004]



[0005] 根据相关专利CN1626520A,(实施例中C-D),此专利记载使用硫酸二甲酯作甲基化反应,吡唑酯与硫酸二甲酯在二氯甲烷体系中反应,40℃反应4小时合格,降温,经过水洗、碳酸氢钠洗、氯化钠洗,得到乙基物粗品。该反应得到产物收率55~60%。

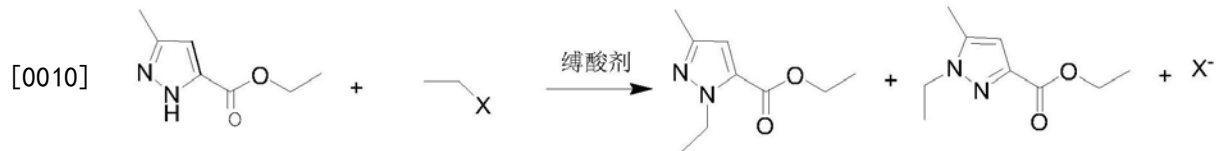
[0006] 上述专利对甲基化反应和乙基化反应均做了保护,使用硫酸二乙酯,是硫酸二乙酯的其中一个乙基取代吡唑酯中吡唑环上的氢,进行乙基化反应,得到乙基物,但存在一些缺陷,其一,硫酸二乙酯过量,从体系中分离操作复杂,其二,反应生成副产物硫酸氢乙酯,在后续分离过程中会大量存在于废水中,造成废水COD高,可生化性差。进而在乙基物合成过程中,需要解决简化操作、减少废水排放等问题。

发明内容

[0007] 本发明目的在于提供一种操作简单,环境友好的制备乙唑啉腈中间体(3-甲基-1-乙基-1H-吡唑-5-甲酸乙酯)的方法方法。

[0008] 为实现上述目的,本发明采用技术方案为:

[0009] 一种制备乙唑啉腈中间体的方法,反应式为



[0011] 将吡唑酯在溶剂条件下,加入缚酸剂和催化剂,向体系中通入卤代乙烷气体,反应至合格,得到乙基物。

[0012] 所述卤代乙烷为氯乙烷、溴乙烷或碘乙烷;其中,吡唑酯与卤代乙烷摩尔比为1:1-1:10。

[0013] 优选,卤代乙烷为氯乙烷或溴乙烷;其中,吡唑酯与卤代乙烷摩尔比为1:1-1:3。

[0014] 所述吡唑酯为吡唑酯乙醇溶液升温至95~98℃,减压脱去乙醇后,待用。

[0015] 所述溶剂为DMF、DMSO、甲苯、乙醇、正己烷、环己烷中的一种或几种;其中,吡唑酯与溶剂的质量比为1:1~1:5。

[0016] 优选,溶剂为DMF、DMSO或甲苯。

[0017] 所述催化剂为四丁基溴化铵、四丁基硫酸铵、四丁基氯化铵、苄基三乙基氯化铵、四丁基硫酸氢铵、三辛基甲基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵、十四烷基三甲基氯化铵中的一种或几种;其中,吡唑酯与催化剂的质量比为1:0.5%~1:1%。

[0018] 所述缚酸剂为碳酸钠、碳酸钾,碳酸氢钠,碳酸氢钾,固体氢氧化钠,固体氢氧化钾、氨基钠、甲醇钠、乙醇钠中的一种或几种;其中,吡唑酯与缚酸剂的质量比为1:1~1:2。

[0019] 优选,缚酸剂为碳酸钠、碳酸钾或碳酸氢钠。

[0020] 所述乙基化反应后过滤去除收集上清液(去除剩余缚酸剂和副产物卤代物),升温,减压蒸出溶剂后(减压至-83kPa,升温脱溶,至130℃,蒸出溶剂,),得到乙基物粗提物。

[0021] 所述乙基物粗提物再稍降温,改蒸馏为精馏,调节体系真空度至-97.5kPa,精馏至147.5℃,经过精馏,得到乙基物。

[0022] 本发明反应原理为:本发明使用卤代乙烷,尤其氯乙烷替代硫酸二乙酯,与吡唑酯进行乙基化反应,氯乙烷沸点12.7℃,常温为气态,反应为气液反应,向液相中缓慢插底通入氯乙烷气体,至乙基化反应完成。

[0023] 本发明所具有的优点:

[0024] 本发明使用卤代乙烷(特别是氯乙烷气体)替代硫酸二乙酯进行乙基化反应,反应原料廉价易得,且取消了用水进行后处理的工艺,直接从工艺源头减少了COD的排放,且大大减少了反应周期。同时本发明方法可实现产业化应用,因为减少了水解、分层等操作,只有过滤和蒸馏操作,生产周期减少14小时/批次,COD减排2吨/吨乙基物。

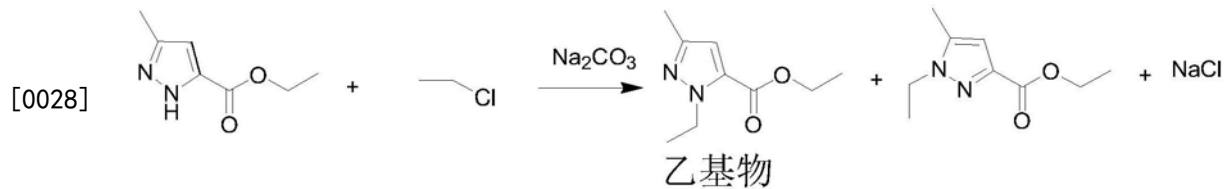
具体实施方式

[0025] 以下结合实例对本发明的具体实施方式做进一步说明,应当指出的是,此处所描

述的具体实施方式只是为了说明和解释本发明,并不局限于本发明。

[0026] 本发明使用卤代乙烷,特别是氯乙烷替代硫酸二乙酯,用氯乙烷的乙基取代吡唑酯中吡唑环上的氢,进行乙基化反应,得到乙基物,本发明反应物为气体,易于从体系中分离,同时,副产物盐在体系中为固体,可以通过过滤去除,另外,反应不需要水,从源头解决废水排放问题。

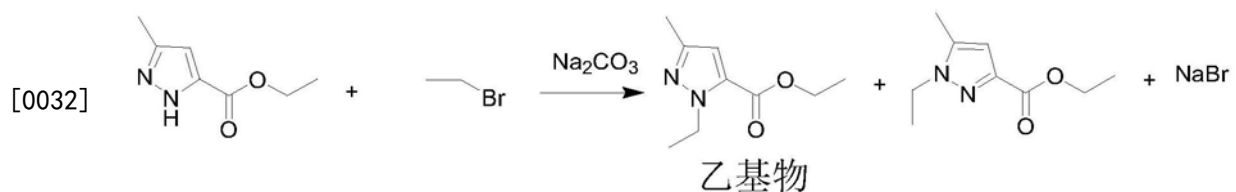
[0027] 实施例1



[0029] 取吡唑酯乙醇液268.9g(吡唑酯乙醇液中吡唑酯定量含量为13.39%),升温至98℃,减压蒸馏乙醇,至98℃/-98kPa,后停止蒸馏,稍降温,趁热向体系中滴加50g DMF和0.3克催化剂(TBAB(四丁基溴化铵)),降温至40℃,再投入50g碳酸钠固体,升温至70℃,开始插底通氯乙烷气体,通气流量为25g/h,通入5小时后,分析原料吡唑酯含量≤3.5%为合格。分析合格后,降温过滤,母液即为乙基物的DMF溶液;

[0030] 将母液升温,减压脱溶至130℃/-83kPa,稍降温至100℃,提高真空度,继续减压精馏,精馏至147.5℃/-97.5kPa停止精馏,蒸出获得37.2克乙基物(乙基物的异构体不被蒸出,而是留在瓶中)。该步骤反应收率86.0%,乙基物含量98.5%。

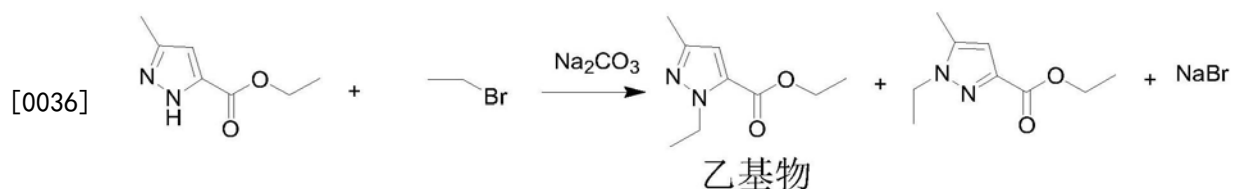
[0031] 实施例2



[0033] 取吡唑酯乙醇液268.9g(定量含量13.39%),升温至98℃,减压蒸馏乙醇,至98℃/-98kPa,后停止蒸馏,趁热向体系中滴加50g DMF和0.3克催化剂,降温至40℃,再投入50g碳酸钠固体,升温至70℃,开始滴加溴乙烷50g,2小时滴加完成,分析原料吡唑酯含量≤3.5为合格。分析合格后,降温过滤,母液即为乙基物的DMF溶液,

[0034] 将母液升温,减压脱溶至130℃/-83kPa,降温至110℃,提高真空度,继续减压精馏,精馏至147.5℃/-97.5kPa停止精馏,蒸出获得36.0克乙基物。该步骤反应收率83.0%,乙基物含量98.1%。

[0035] 实施例3



[0037] 工业生产一批次吡唑酯乙醇液,重量4100kg,定量含量15.75%,体系抽真空,至-98kPa,升温,减压脱溶至98℃/-98kPa,停止蒸馏,向体系中滴加1000kg,降至室温后,向釜中投入1000kg碳酸钠和10kg TBAB,反应釜升温至70℃,向釜中缓慢通入氯乙烷气体,通气

速率为50kg/小时,通入5~6小时后,取样分析吡啶酯含量 $\leq 3.5\%$ 为合格。分析合格后,反应釜降至室温,料液放入压滤器中过滤掉固体,过滤液位乙基物DMF溶液。

[0038] 将滤液导入反应釜中,体系抽真空,至-83kPa,升温,减压脱溶至130℃/-83kPa,停止升温,自然降温至115℃,调整体系真空至-97.5kPa,并切换至精馏模式,继续升温,接收蒸出馏分,减压精馏至147.5℃/-97.5kPa,停止精馏操作,得到乙基物670kg,含量99.2%。