



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108558824 A

(43)申请公布日 2018.09.21

(21)申请号 201810080506.6

(22)申请日 2018.01.27

(71)申请人 重庆晶萃化工科技有限公司

地址 401220 重庆市长寿区朝阳路173号附
16号

(72)发明人 不公告发明人

(51)Int.Cl.

C07D 333/38(2006.01)

B01J 27/138(2006.01)

权利要求书1页 说明书2页

(54)发明名称

一种制备2-噻吩甲酰肼的方法

(57)摘要

本发明提供了一种制备2-噻吩甲酰肼的方法,该方法以2-噻吩甲酸和水合肼为原料,用 $\text{ZnCl}_2/\text{CuCl}_2$ 复合催化剂在一定温度下进行酰肼化反应制得2-噻吩甲酰肼,在反应体系中保持水合肼过量,并将反应生成的水从反应体系中不断分离出去,从而有效地促进了酰肼化反应的进行,提高了反应收率。与现有技术相比,本发明方法操作简单,反应一步完成,收率高,催化剂可回收重复使用,省去了酯化反应,缩短了工艺步骤,降低了生产成本,减少了废弃物的排放,是一种绿色环保型生产工艺。

1. 一种制备2-噻吩甲酰肼的方法,其特征在于包括如下步骤:将2-噻吩甲酸、水合肼和催化剂放入带有精馏塔的反应釜中,开启搅拌,加热升温至回流,当蒸汽进入精馏塔后,在塔顶温度 $98^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 采出水蒸气,在回流温度下反应4~6小时,当精馏塔顶无冷凝水流出后结束反应,采用减压蒸馏将剩余的水合肼全部蒸出回收,然后将反应釜冷却至常温,向釜内加入适量纯水,开启搅拌,当釜内的固体物质被搅成浆状后放入离心过滤机中过滤,再用适量纯水对滤饼进行洗涤,洗涤后的滤饼经离心脱水、干燥得到2-噻吩甲酰肼成品;上述步骤中,2-噻吩甲酸和水合肼的质量比为1:1~1.5,所述催化剂为 $\text{ZnCl}_2/\text{CuCl}_2$ 复合催化剂 $[\text{n}(\text{ZnCl}_2):\text{n}(\text{CuCl}_2)=1:2]$,催化剂的用量为2-噻吩甲酸质量的10%~20%,所用水合肼的含量在80%以上。

一种制备2-噻吩甲酰肼的方法

技术领域

[0001] 本发明属于化学合成技术领域,具体涉及一种制备2-噻吩甲酰肼的方法。

背景技术

[0002] 2-噻吩甲酰肼为无色透明的结晶物,熔点为136~138℃,微溶于冷水,能溶于热水及热的乙醇中。2-噻吩甲酰肼是一种重要的有机合成中间体,是合成杂环类化合物的重要原料。

[0003] 目前,2-噻吩甲酰肼的制备方法主要是以2-噻吩甲酸、甲醇和水合肼为原料,经过两步反应(酯化反应和肼解反应)制得:第一步是用2-噻吩甲酸与甲醇在浓硫酸催化剂作用下进行酯化反应生成2-噻吩甲酸甲酯,第二步是2-噻吩甲酸甲酯与水合肼在加热回流下反应得到2-噻吩甲酰肼。现有技术制备2-噻吩甲酰肼存在的缺点如下:(1)在第一步酯化反应中,目前仍使用浓硫酸作催化剂,其腐蚀性强、对设备要求高、会产生大量酸性有机废水,该废水用碱中和处理后盐含量和COD含量都很高,由于废水处理难度大、处理费用高、排放量大,易造成环境污染;(2)采用两步反应制备2-噻吩甲酰肼存在操作步骤多,工艺繁琐,过程复杂,能耗高,副反应杂质多,总收率低(只有80~90%),生产成本高等问题。

发明内容

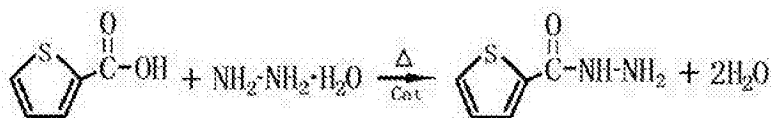
[0004] 为了克服现有技术存在的上述缺点,本发明提供了一种工艺简单、反应收率高、废弃物排放少、生产成本低、节能环保的2-噻吩甲酰肼制备新方法。

[0005] 本发明采用的技术方案是:将2-噻吩甲酸和水合肼在催化剂作用下并在一定温度下进行酰肼化反应得到2-噻吩甲酰肼,反应体系中保持水合肼过量,并将反应生成的水从反应体系中不断分离出去(促使反应平衡向正方向移动,以缩短反应时间、提高反应收率),反应结束后采用减压蒸馏将过量的水合肼蒸出回收,水合肼被全部蒸出后用纯水洗涤剩下的固体物质,以溶解回收催化剂,不溶物经干燥后得到2-噻吩甲酰肼成品。上述酰肼化反应所用的催化剂为 $\text{ZnCl}_2/\text{CuCl}_2$ 复合催化剂 $[n(\text{ZnCl}_2):n(\text{CuCl}_2)=1:2]$,反应结束后用纯水溶解、洗涤回收的催化剂溶液经减压蒸发浓缩、结晶、干燥后得到的 $\text{ZnCl}_2/\text{CuCl}_2$ 固体可继续作催化剂使用。

[0006] 本发明方法具体的工艺步骤如下:将2-噻吩甲酸、水合肼和 $\text{ZnCl}_2/\text{CuCl}_2$ 复合催化剂放入带有精馏塔的反应釜中,开启搅拌,加热升温至回流,当蒸汽进入精馏塔后,在塔顶温度98℃~100℃采出水蒸气,在回流温度下反应4~6小时,当精馏塔顶无冷凝水流出后结束反应,采用减压蒸馏将剩余的水合肼全部蒸出回收,然后将反应釜冷却至常温,向釜内加入适量纯水,开启搅拌,当釜内的固体物质被搅成浆状后放入离心过滤机中过滤,再用适量纯水对滤饼进行洗涤,洗涤后的滤饼经离心脱水、干燥得到2-噻吩甲酰肼成品。将滤液减压蒸发浓缩、结晶、干燥回收 $\text{ZnCl}_2/\text{CuCl}_2$ 复合催化剂。

[0007] 上述步骤中,2-噻吩甲酸和水合肼的质量比为1:1~1.5, $\text{ZnCl}_2/\text{CuCl}_2$ 复合催化剂的用量为2-噻吩甲酸质量的10%~20%,所用水合肼的含量在80%以上。

[0008] 上述酰肼化反应方程式如下：



与现有技术相比，本发明的有益效果及优点如下：

本发明以2-噻吩甲酸和水合肼为原料，用 $\text{ZnCl}_2/\text{CuCl}_2$ 复合催化剂在一定温度下进行酰肼化反应制备2-噻吩甲酰肼，该方法操作简单，反应一步完成，收率高（以2-噻吩甲酸计收率在95%以上），产品杂质少纯度高，催化剂可回收重复使用，省去了酯化反应，缩短了工艺步骤，降低了生产成本，减少了废弃物的排放，是一种绿色环保型生产工艺。

具体实施方式

[0009] 实施例1

将2-噻吩甲酸128g、含量为80%的水合肼160g和 $\text{ZnCl}_2/\text{CuCl}_2$ 复合催化剂13g置于带搅拌、温度计及精馏柱的四口烧瓶中，开启搅拌，加热升温至回流，当蒸汽进入精馏柱后，在柱顶温度 $98^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ 采出水蒸气，在回流温度下反应4~6小时，当精馏柱顶无冷凝水流出后结束反应，采用减压蒸馏将烧瓶内剩余的水合肼全部蒸出，当烧瓶冷却至常温后加入适量纯水，开启搅拌，将烧瓶内的固体物质搅成浆状后放入离心过滤器中过滤，再用适量纯水对滤饼进行洗涤，洗涤后的滤饼经离心脱水、干燥得到2-噻吩甲酰肼135.3g。

[0010] 实施例2

将2-噻吩甲酸128g、含量为90%的水合肼178g和 $\text{ZnCl}_2/\text{CuCl}_2$ 复合催化剂19g置于带搅拌、温度计及精馏柱的四口烧瓶中，开启搅拌，加热升温至回流，当蒸汽进入精馏柱后，在柱顶温度 $98^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ 采出水蒸气，在回流温度下反应4~6小时，当精馏柱顶无冷凝水流出后结束反应，采用减压蒸馏将烧瓶内剩余的水合肼全部蒸出，当烧瓶冷却至常温后加入适量纯水，开启搅拌，将烧瓶内的固体物质搅成浆状后放入离心过滤器中过滤，再用适量纯水对滤饼进行洗涤，洗涤后的滤饼经离心脱水、干燥得到2-噻吩甲酰肼136.9g。

[0011] 实施例3

将2-噻吩甲酸128g、含量为99%的水合肼190g和 $\text{ZnCl}_2/\text{CuCl}_2$ 复合催化剂25g置于带搅拌、温度计及精馏柱的四口烧瓶中，开启搅拌，加热升温至回流，当蒸汽进入精馏柱后，在柱顶温度 $98^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ 采出水蒸气，在回流温度下反应4~6小时，当精馏柱顶无冷凝水流出后结束反应，采用减压蒸馏将烧瓶内剩余的水合肼全部蒸出，当烧瓶冷却至常温后加入适量纯水，开启搅拌，将烧瓶内的固体物质搅成浆状后放入离心过滤器中过滤，再用适量纯水对滤饼进行洗涤，洗涤后的滤饼经离心脱水、干燥得到2-噻吩甲酰肼138.2g。