

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610090579.0

[51] Int. Cl.

C07D 285/125 (2006.01)

C10M 135/36 (2006.01)

C10N 30/06 (2006.01)

[43] 公开日 2008年1月2日

[11] 公开号 CN 101096366A

[22] 申请日 2006.6.29

[21] 申请号 200610090579.0

[71] 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲6号

共同申请人 中国石油化工股份有限公司石油化
工科学研究院

[72] 发明人 康 茵 吕 伟 孙洪伟

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 徐 舒 庞立志

权利要求书1页 说明书5页

[54] 发明名称

二硫代二噻唑酮的合成方法

[57] 摘要

一种二硫代二噻唑酮的合成方法,是将2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑(DMTD)与过氧化氢或过氧乙酸混合,在35℃~55℃的温度下进行反应。反应完成后,将反应粗产物水洗,重结晶,干燥,得到目的产物。本发明与现有技术相比,具有操作简单,安全无毒,后续处理简单的特点,同时具有很高的收率。

1. 一种二硫代二噻唑酮的合成方法，包括：将 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑与过氧化氢或过氧乙酸混合，在 35℃~55℃ 的温度下进行反应。
2. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，过氧化氢水溶液的质量浓度为 30%~70%。
3. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，过氧乙酸水溶液的质量浓度为 10%~40%。
4. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，反应温度为 40℃~50℃。
5. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，反应时间为 10 分钟~90 分钟。
6. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑先在水或醇中溶解，其中的醇为 C₂~C₄ 的直链醇。
7. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，反应完成后，将反应粗产物水洗，重结晶，抽真空干燥，得到目的产物。
8. 按照权利要求 7 所述的方法，其特征在于，重结晶用溶剂为 C₂~C₄ 的直链醇或醇/水混合溶剂。
9. 按照权利要求 7 所述的方法，其特征在于，干燥温度为 70℃~120℃，干燥的时间为 30 分钟~90 分钟。

二硫代二噻唑酮的合成方法

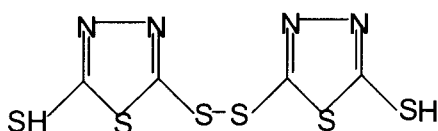
技术领域

本发明是关于一种合成二硫代二噻唑酮的方法。

背景技术

极压、抗磨添加剂是润滑油、润滑脂中非常重要的一类添加剂。近年来，噻二唑衍生物的极压抗磨作用得到了进一步的认识，作为润滑脂高性能极压抗磨剂开始崭露头角。这类极压抗磨剂不含磷和重金属元素，为无灰添加剂，而且还具有抗氧、金属钝化等功能，是环境友好、性能优异的多功能极压抗磨剂，在润滑油、润滑脂中将得到越来越广泛的应用。

二硫代二噻唑酮是 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑的二聚物，是优秀的润滑脂极压添加剂，其商品牌号有 Vanlube829,其结构式如下：



Eiichi Shouji, Yasuyuki Yokoyama, John M. Pope, Noboru Oyama (J. Phys. Chem. B 1997, 101, 2861-2866) 公开了一种典型的合成二硫代二噻唑酮的方法。先将 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑与甲醇混合，在氮气保护下加入碘，通过氧化反应得二硫代二噻唑酮，产率达 88%。实验中采用氮气保护，使之在无氧的条件下进行，反应条件较为苛刻。实验中用到甲醇，甲醇易挥发，且具有一定毒性，对人的眼睛危害较大。

发明内容

本发明提出了一种二硫代二噻唑酮的合成方法，操作方法简单，易于控制，安全无毒，且具有很高的产率。

本发明提供的合成方法包括：

将 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑 (DMTD) 与过氧化氢或过氧乙酸混合，在 35℃~55℃ 的温度下进行反应。

过氧化氢水溶液的质量浓度为 30%~70%，优选 30%~50%。DMTD 与过氧化氢按照 2:1 摩尔比进行反应，投料时过氧化氢可适当过量，以确

保 DMTD 反应完全。

过氧乙酸水溶液的质量浓度为 10%~40%。DMTD 与过氧乙酸按照 2:1 摩尔比进行反应，投料时过氧乙酸可适当过量，以确保 DMTD 反应完全。

反应温度为 35℃~55℃，优选 40℃~50℃。

反应时间为 10 分钟~90 分钟，优选 30 分钟~60 分钟。

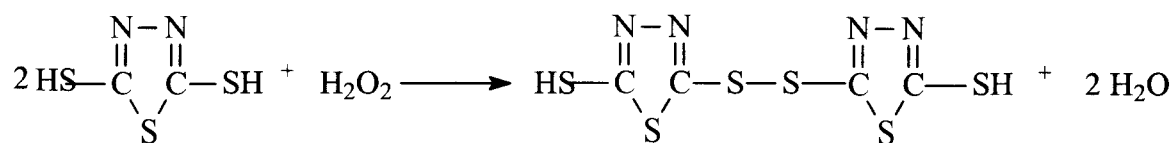
为了便于反应，DMTD 最好先在水或醇中溶解，其中的醇为 C₂~C₄ 的直链醇。反应完成后，将反应粗产物水洗，重结晶，干燥，得到目的产物。

重结晶用溶剂为 C₂~C₄ 的直链醇或醇/水混合溶剂，优选乙醇。

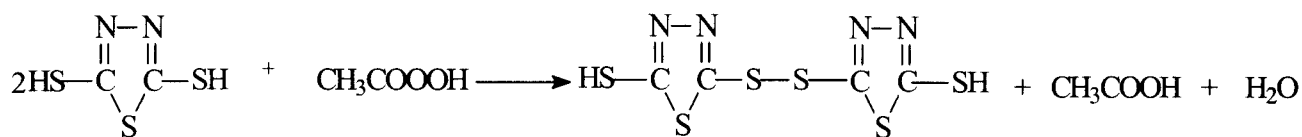
抽真空干燥温度为 70℃~120℃，优选 70℃~90℃。

抽真空干燥的时间为 30 分钟~90 分钟。

以过氧化氢作为氧化剂，本发明合成方法的反应方程式如下：



以过氧乙酸作为氧化剂，本发明合成方法的反应方程式如下：



本发明与现有技术相比，具有操作简单，安全无毒，后续处理简单的特点，同时具有很高的收率。

具体实施方式

下面将通过实例说明本发明。本发明包含但不限于以下实例。实例中所用试剂，除特别说明外，均为分析纯试剂。

实例 1

在三口烧瓶中加入 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑 30g，加入蒸馏水，加热至 45℃恒温 15min 使其溶解。加入 30%的过氧化氢溶液 10.2ml。反应一个小时后将产物倒入水中。将沉淀用乙醇重结晶，得一浅黄色固体。将产物放入真空干燥箱，干燥温度 80℃，真空干燥时间 60min。得最终产物。产率 90%。

实例 2

在三口烧瓶中加入 30%的过氧化氢溶液 10.2ml，加热到 40℃。称取 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑 30g，加入到过氧化氢溶液中。控制反应温度不超过 50℃,一个小时后将产物倒入水中。将沉淀用乙醇重结晶，得一浅黄色固体。将产物放入真空干燥箱，干燥温度 90℃，真空干燥时间 90min。得最终产物。产率 92%。

实例 3

在三口烧瓶中加入 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑 30g，加入丙醇，55℃恒温 15min 使其溶解。加入 30%的过氧化氢溶液 10.2ml。滴加完毕后，30 分钟后将产物倒入水中。将沉淀用丙醇重结晶，得一浅黄色固体。将产物放入真空干燥箱，干燥温度 90℃，真空干燥时间 60min。得最终产物。产率 88%。

实例 4

在三口烧瓶中加入 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑 30g，加入正丁醇，55℃恒温 15min 使其溶解。加入 30%的过氧化氢溶液 10.2ml。滴加完毕后，30 分钟后将产物倒入水中。将沉淀用正丁醇重结晶，得一浅黄色固体。将产物放入真空干燥箱，干燥温度 90℃，真空干燥时间 60min。得最终产物。产率 88%。

实例 5

在三口烧瓶中加入 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑 30g，加入乙醇/水（体积比为 7/3）混合溶剂，45℃恒温 15min 使其溶解。加入 50%的过氧化氢溶液 5.7ml。反应 90 分钟后将产物倒入水中。将沉淀用乙醇/水的混合溶液重结晶，得一浅黄色固体。将产物放入真空干燥箱，干燥温度 70℃，真空干燥时间 60min。得最终产物。产率 90%。

实例 6

在三口烧瓶中加入 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑 30g，加入蒸馏水，35℃恒温 15min 使其溶解。加入 70%的过氧化氢溶液 3.8ml。滴加完毕后，一个小时后将产物倒入水中。将沉淀用乙醇重结晶，得一浅黄色固体。将产物放入真空干燥箱，干燥温度 120℃，真空干燥时间 30min。得最终产物。产率 85%。

实例 7

在三口烧瓶中加入 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑 30g，加入蒸馏水，加热至 45℃恒温 15min 使其溶解。加入 10%的过氧乙酸溶液 71.3ml。反应一个小时后将产物倒入水中。将沉淀用乙醇重结晶，得一浅黄色固体。将产物放入真空干燥箱，干燥温度 80℃，真空干燥时间 60min。得最终产物。产率 88%。

实例 8

在三口烧瓶中加入 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑 30g，加入蒸馏水，加热至 45℃恒温 15min 使其溶解。加入 20%的过氧乙酸溶液 34.0ml。反应一个小时后将产物倒入水中。将沉淀用乙醇重结晶，得一浅黄色固体。将产物放入真空干燥箱，干燥温度 90℃，真空干燥时间 60min。得最终产物。产率 90%。

实例 9

在三口烧瓶中加入 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑 30g，加入蒸馏水，加热至 45℃恒温 15min 使其溶解。加入 40%的过氧乙酸溶液 15.5ml。反应一个小时后将产物倒入水中。将沉淀用乙醇重结晶，得一浅黄色固体。将产物放入真空干燥箱，干燥温度 90℃，真空干燥时间 60min。得最终产物。产率 90%。

对比例 1

取 Eiichi Shouji, Yasuyuki Yokoyama 等人公开的一种典型的合成二硫代二噻唑酮的方法为参照。取甲醇 50ml, 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑 2.0g 加入到 200ml 原底烧瓶中。取碘 1.69g 加入到 20ml 的甲醇中。在氮气保护下，强烈搅拌 15min 后，将碘的甲醇溶液加入到三口烧瓶中，与 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑的甲醇溶液混合。1 小时后，将反应混合物倒入水中。沉淀用甲醇重结晶。得浅黄色固体。产率为 88%。

对比表明，本发明的方法，操作条件上明显简单于典型的合成方法且安全、无毒。产率普遍高于典型的合成方法的产率。适合于工业上的应用。