

文章编号: 1005-8893 (2004) 01-0035-05

1, 3-二氨基硫脲的制备

盛梅¹, 蒋燕清², 陆峥伟²

(1. 江苏工业学院 精细石油化工重点实验室, 江苏 常州 213016)

摘要:以水合肼和二硫化碳为原料合成了1, 3-二氨基硫脲(简称TCH)。确定了合成中间体HDTC的最适宜工艺条件为水合肼:CS₂=2.2:1(物质的量比)、温度20℃、反应时间45 min。重点对HDTC分解生成最终产物TCH的工艺进行了改进, 结果表明:当HDTC分解反应在水合肼溶液中进行, 并加入适量的抑制剂, 不仅可使反应时间从20 h缩短至8 h, 而且第一步反应结束后不必除去过量的水合肼即可进行第二步反应, TCH的产率接近90%。

关键词:1, 3-二氨基硫脲; 二硫代胍基甲酸胍; 水合肼; 二硫化碳

中图分类号: O 623.54+2

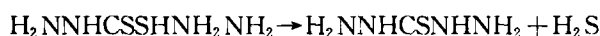
文献标识码: A

1, 3-二氨基硫脲(简称TCH)是一种重要的农药、染料和颜料中间体, 在一些杂环类医药、农药的合成中有着广泛的用途, 它的一些金属衍生物也具有较大的应用价值^[1]。近年来, 人们发现缩氨基硫脲类过渡金属配合物具有较高的抗癌、抗菌活性^[1~4], 受到了化学界和医药界研究人员的广泛重视^[2], TCH还可以作为合成丙烯酸的一种抑制剂, 在化工和农药行业有着重要的用途^[3]。

据文献[5]道, 1, 3-二氨基硫脲的合成主要有以下几种方法:①在乙醚或水介质中, 二氯硫化碳与水合肼反应;②在无溶剂存在下, 二乙基黄原酸盐与水合肼反应;③通过水合肼转化二烃基三硫代碳酸盐;④水合肼与二硫化碳反应, 其反应方程式如下:



HDTC



TCH (2)

从原料来源及工艺条件来看, 方法①是一条合理的工艺路线, 二硫化碳与水合肼在较低温度下反应, 先生成中间体二硫代胍基甲酸胍(HDTC), 后者经加热分解, 放出硫化氢, 即可得到TCH。但该非催化工艺存在收率低(小于70%)^[6]、反应

时间长等缺陷。而且需严格控制中间体HDTC的加热分解温度, 否则容易发生冲料现象, 不仅会影响TCH的收率, 且存在安全隐患。为进一步改进此工艺, 人们进行了大量的研究工作^[5], 发现在反应体系中加入催化剂, 可使TCH的收率达90%左右, 但反应时间仍长达20 h左右。本文拟对此工艺进行进一步改进和完善, 在HDTC分解生成TCH的反应过程中, 加入合适催化剂以加快反应速度, 缩短反应时间, 同时加入少量的抑制剂, 减少副产物的生成, 以提高TCH的收率, 为工业化大生产提供基础依据。

1 试验原料与方法

1.1 原料

二硫化碳:分析纯, 上海试剂四厂。水合肼(85%):分析纯, 上海试剂一厂。实验所用其它试剂均为国产分析纯。

1.2 实验方法

在四口烧瓶中加入一定量的水合肼和溶剂, 慢慢滴加CS₂, 滴加完毕后控制在一定温度下反应, 反应毕, 将生成物经过滤、洗涤、干燥等处理后,

收稿日期: 2003-11-05

作者简介: 盛梅(1964-), 女, 江苏江阴人, 硕士, 副教授; 2-本院化工系2003届本科毕业生。

即可得到白色粉末状中间产物 HDTC。将一定量的 HDTC、催化剂、抑制剂等加入反应瓶中,恒温下反应,用尾气吸收装置吸收反应过程中产生的 H_2S 气体,反应结束后依次进行过滤、洗涤、干燥等,得到白色或淡黄色颗粒结晶产品,即最终目的产物 TCH。

1.3 分析

采用显微熔点仪 X-4、德国 element vario EL Ⅲ 元素分析仪、岛津 IR460 型红外分光光度计 (KBr 压片) 等仪器对产品进行测试。

2 结果与讨论

2.1 合成中间体 HDTC 适宜工艺条件确定

2.1.1 不同的溶剂对合成 HDTC 产率的影响

据文献报道, CS_2 和水合肼反应生成中间体 HDTC 可在不同的溶剂中进行,本文在水合肼和 CS_2 物质的量比 2 : 1、温度 10°C 、反应时间 45 min 的条件下,分别考察了在 4 种不同的溶剂中的反应情况,其结果如图 1 所示。

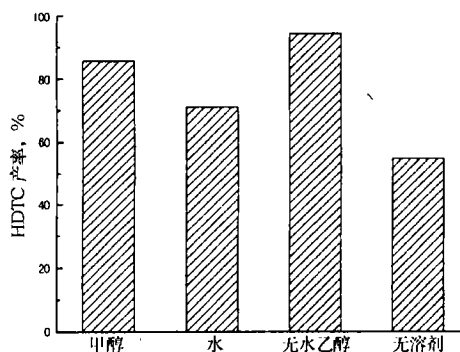


图 1 不同溶剂对 HDTC 产率的影响

由图 1 可知,反应在乙醇中进行时,得到 HDTC 的收率最高,达 95% 左右。如果反应在不加任何溶剂的情况下进行,则反应了一段时间后,反应物变得粘稠,不易搅拌,导致反应无法正常运行。

2.1.2 反应时间对 HDTC 产率的影响

在乙醇溶剂中,水合肼和 CS_2 的物质的量比为 2 : 1,反应温度为 10°C 的条件下,分别反应 30 min、45 min、60 min、75 min,结果如图 2 所示。

由图 2 可知,当反应时间从 30 min 增加到 45 min 之间,HDTC 产率随反应时间的增加而增加,在反应 45 min 时,HDTC 的产率达到最高值,为 94.57%。进一步延长反应时间,HDTC 的产率

反而呈下降趋势。这是因为 HDTC 发生了部分分解,产生了副产物肼基二硫代甲酸,使其产率下降。

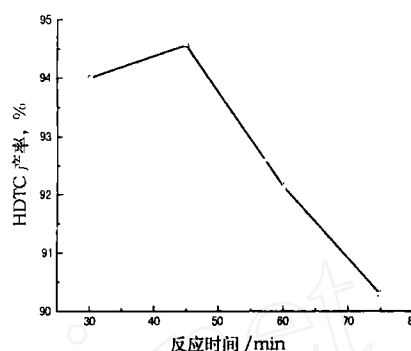


图 2 反应时间对 HDTC 产率的影响

2.1.3 反应温度对 HDTC 产率的影响

在乙醇溶剂中,水合肼和 CS_2 的物质的量比为 2 : 1,反应时间为 45 min 的条件下,考察了反应温度对合成 HDTC 的影响,结果如图 3 所示。

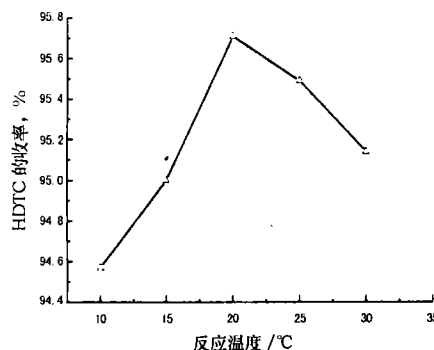


图 3 反应温度对 HDTC 产率的影响

由图 3 可知,当反应温度从 10°C 增加到 20°C 时,HDTC 的收率从 94.57% 增加到 95.71%,之后随着反应温度的提高,HDTC 的产率反而呈下降的趋势。这与文献 [5] 报道一致。

2.1.4 水合肼和 CS_2 比对 HDTC 产率的影响

在乙醇溶剂中,在反应温度为 20°C ,反应时间为 45 min 的条件下,水合肼和 CS_2 以 1.8 : 1、2.0 : 1、2.2 : 1、2.4 : 1 共 4 种不同物质的量比进行反应,得到 HDTC 的结果如图 4 所示。

从反应机理可知,水合肼和 CS_2 反应的理论物质的量比为 2 : 1,而由图 4 可知,反应的适宜物质的量比为 2.2 : 1。这是因为水合肼过量有利于反应 (1) 的进行,经过对第二步反应工艺条件的探索和研究,水合肼可作为第二步反应的介质,这样,第一步反应结束后,反应体系中过量的水合肼不必除去即可直接进行第二步反应,使工艺简

单, 操作方便。

以上实验结果表明, 在无水乙醇中合成 HDTC 的适宜反应条件为: 水合肼与二硫化碳物质的量比 2.2 : 1, 反应温度 20 °C, 反应时间 45 min。在此条件下 HDTC 的产率高达 96.3%。

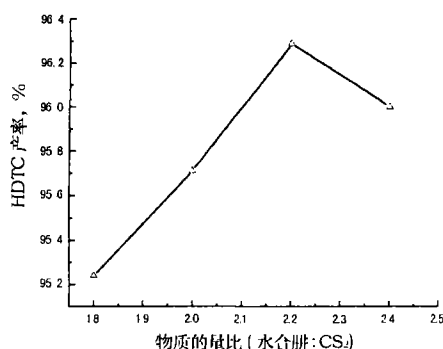
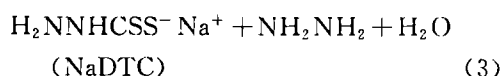
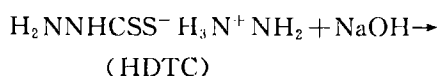


图4 水合肼和 CS₂ 物质的量比对 HDTC 产率的影响

2.2 HDTC 分解成 TCH 适宜工艺条件研究

2.2.1 不同反应介质对生成 TCH 产率的影响

由方程 (2) 可知, HDTC 经加热分解, 释放出 H₂S 气体, 即可生成 TCH。但反应剧烈不易控制, 为克服此缺陷, 可使 HDTC 分解反应在碱性溶液中, 碱不仅可作为 HDTC 分解的催化剂, 同时有利于对反应的控制。本文考察了 HDTC 在吡啶、氢氧化钠溶液、氨水和水合肼等碱性介质中的分解情况。当 HDTC 在水合肼溶液中进行分解时, 则反应方程式为 (1) (2), 若 HDTC 在碱性 (以 NaOH 为例) 溶液中分解, 其反应机理为:



若 HDTC 在胺 (以 B 表示) 溶液中分解, 其反应机理为:

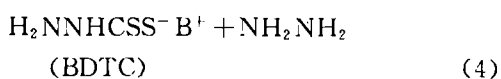
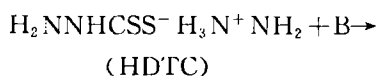


图 5 所示为 HDTC 在不同碱性介质中, 77 °C 下分解反应 8 h 的结果 (抑制剂浓度为 HDTC 的 7.5 mol%)。由图 5 可知, 当 HDTC 在水合肼溶

液中进行分解反应时, TCH 的收率最高 (接近 80%), 以氨水作为反应介质, TCH 的产率为 65% 左右, 以强碱 NaOH 作为反应介质, TCH 的产率只有 58% 左右, 而采用吡啶反应介质时, 反应物变得很粘稠, 难以搅拌, 不利于反应的进行, TCH 的收率比较低。可见, HDTC 分解生成 TCH 宜在水合肼溶液中进行。这进一步说明了过量的水合肼与 CS₂ 进行第一步反应结束后, 可以不必完全除去 HDTC 中含有的少量水合肼, 即可进行第二步分解反应, 从而使操作过程简化, 也有利于最后产品的分离和纯化。

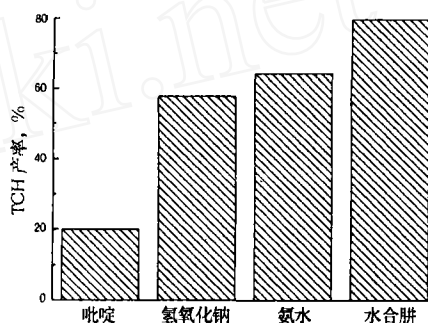


图5 不同碱溶液对 TCH 产率的影响

2.2.2 水合肼与 HDTC 比值对 TCH 产率的影响

图 6 所示为反应温度为 77 °C, 反应时间为 8 h, 抑制剂浓度为 10% 时, 水合肼与 HDTC 物质的量比对 HDTC 分解成 TCH 的影响。由图 6 可知, TCH 的产率随水合肼与 HDTC 物质的量比的增加而不断增加, 当物质的量比大于 1.25 时, TCH 的产率达 89.6%, 继续增加物质的量比, TCH 的产率基本不变。可见, 最适宜物质的量比为 1.25。

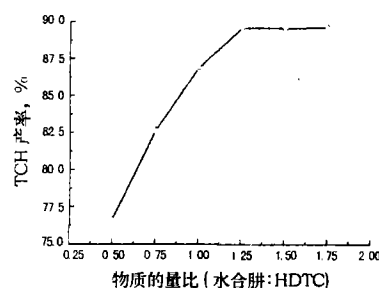


图6 水合肼与 HDTC 物质的量比对 TCH 产率的关系

2.2.3 抑制剂浓度对 TCH 产率的影响

从上述反应机理看出, HDTC 在分解反应过程中有可能发生副反应而生成硫化物和含氮化合物, 因此, 可在反应物中加入少量抑制剂, 以抑制副反应的发生。图 7 所示为 HDTC 在水合肼溶液中 (水合肼与 HDTC 物质的量比 1.25), 反应温

度为 77 °C, 反应时间为 8 h 时, 在抑制剂作用下, HDTC 分解成 TCH 的情况 (图中抑制剂浓度为相对于 HDTC 的摩尔百分率)。

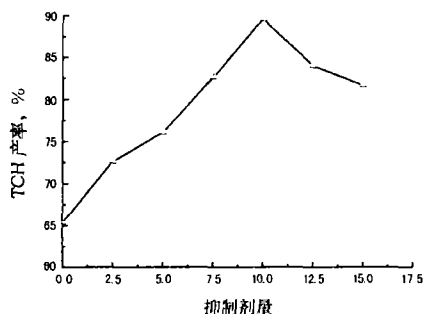


图 7 抑制剂浓度对 TCH 产率的影响

由图 7 可知, 随着反应混合物中抑制剂浓度的增加, TCH 的产率逐步增加, 当抑制剂浓度为 10% 时, TCH 的产率达到最高, 接近 90%; 再进一步增加抑制剂浓度, TCH 的产率反而下降。这是因为加入适量的抑制剂, 可起到抑制副反应的作用, 而当抑制剂过量时, 可能影响了主反应的速度, 导致 TCH 的产率下降。所以, 最适宜的抑制剂浓度为 10%。

2.2.4 温度对 TCH 产率的影响

图 8 所示为 HDTC 在水合肼溶液中 (水合肼与 HDTC 物质的量比 1.25), 在抑制剂作用下, 在不同温度下分解反应 8 h 时的结果。

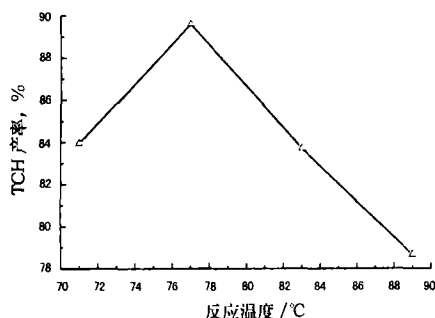


图 8 反应温度对 TCH 产率的影响

由图 8 可知, 当反应温度为 77 °C 时, TCH 的产率最高为 89.6%, 实验过程中发现, 在 HDTC 升温加热分解过程中, 当温度为 50 °C 左右时, 即有 H_2S 气体逸出, 说明 HDTC 分解反应已开始, 这与文献 [5] 报道相符。但温度过低, 反应速度慢, 反应时间长; 而温度过高 (大于 80 °C), 脱 H_2S 反应过于剧烈, 易发生冲料现象, 且得到最终产物 TCH 纯度下降。这可能是因为高温容易引起分解副反应, 使产品中杂质含量提高。从实验现象来看, 温度越高反应液的颜色越深, 这也说明发

生了分解副反应。综合各方面因素, HDTC 适宜的分解温度为 77 °C, 在此温度下进行分解反应, 不仅可适当加快反应速度, 缩短反应时间, 而且反应较易控制, 可避免副反应的发生, 保证产品 TCH 的收率和纯度。

2.2.5 反应时间对 TCH 产率的影响

HDTC 在水合肼溶液中 (水合肼与 HDTC 物质的量比 1.25), 在抑制剂作用下, 反应温度为 77 °C 时, 经不同时间分解成 TCH 的结果如图 9 所示。

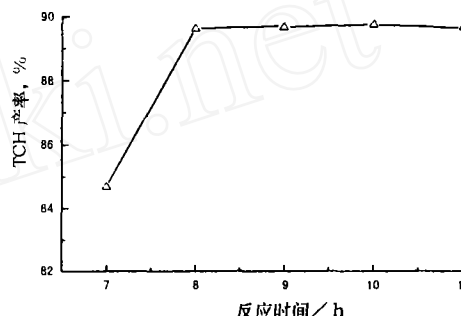


图 9 反应时间对 TCH 产率的影响

由图 9 可知, 在实验考察的范围内, 反应时间对产物 TCH 收率的影响不大。当反应时间从 7 h 增加到 8 h 时, TCH 的收率从 85% 提高到 89.6%。再进一步延长反应时间, TCH 的收率增加缓慢。本实验最适宜时间为 8 h。

3 产品测试

经测定, 中间体 HDTC 的熔点为 118 ~ 122 °C, 产品 TCH 的熔点为 170 ~ 172 °C, 与文献值 171 °C 接近。产品的元素组成为, C: 11.36%、N: 52.73%、H: 5.72%, 与理论值相符。红外

谱图中出现的 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}=\text{C}=\text{S} \\ \diagdown \end{array}$ 特征峰 (cm^{-1}) 为 ν_1 : 1 485, ν_2 : 1 280、1 140, ν_3 : 750, 其它主要吸收峰为 1 525 (δ_{NH})、925 (δ_{NH})、3 200 (ν_{NH})。

4 结 论

(1) 以水合肼和二硫化碳为原料合成中间体 HDTC 的适宜工艺条件为水合肼: $\text{CS}_2 = 2.2 : 1$ (物质的量比)、温度 20 °C、反应时间 45 min。

(2) HDTC 分解反应在水合肼溶液中进行, 并加入适量的抑制剂, 可使反应时间从 20 h 缩短为 8 h, 且得到 TCH 的产率接近 90%。

(3) 因水合肼是第二步反应的最适宜介质, 过量的水合肼与 CS_2 进行第一步反应结束后, 可以

不必完全除去 HDTC 中含有的少量水合肼, 即可进行第二步分解反应, 从而使工艺简单, 操作方便, 也有利于最终产品的分离和纯化。

参考文献:

- [1] Singh B, Srivastava U. 4-(2-thiazolyl)-1-(2-hydroxybenzaldehyde) thiosemicarbazone as a Chelating Ligand; Complexes with Vanadium (IV) Cobalt (II), Nickel (II), Copper (II), Cadmium (II) and Mercury (II) [J]. Synth React Inorg Met—Org Chem, 1989, 19 (3): 279—291.
- [2] 毕思玮, 李桂枝, 刘树祥. 联苯己酮缩氨基硫脲过渡金属配合物的合成及其对水稻白叶枯病菌的杀菌活性研究 [J]. 无机化学学报, 1998, 14 (2): 153.
- [3] Iskander M F, El—Sayed L, El—Toukhy A. Coordination Compounds of Hydrazine Derivatives with Transition Metals—XIX: Redox Reactions of Cu (II) Salts with Thiosemicarbazide and Hydrazine—S—methyl—dithiocarboxy Late Schief Bases [J]. J Inorg Nucl Chem, 1980, 42 (8): 1 145—1 150.
- [4] Bai J F, Wu J G, Wang L F, et al. Synthesis, Properties and Antioxidative Behavior of Some Transition Metal Complexes of N—[(benzoylamino) thioxomethyl] glycine [J]. Synth React Inorg Met—Org Chem, 1998, 28 (6): 917—928.
- [5] Jackman, Dennis E, Combs, et al. Process for the Production of Thiocarbohydrazide [P]. US: 4946995, 1990—08—07.
- [6] Burns G R. Metetal Complexes of Thiocarbohydrazide [J]. Inorg Chem, 1968, 7 (2): 277—282.

Process for the Production of Thiocarbohydrazide

SHENG Mei¹, JIANG Yan—qing², LU Zheng—wei²

(1. Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: A process of producing thiocarbohydrazide (TCH) by using carbon disulfide and hydrazine was studied. The experimental results show that the optimal conditions for forming hydrazinium—dithiocarbazinata (HDTC) were hydrazine to carbon disulfide molar ratio at 2.2 : 1, reaction time 45 min at 20 °C. An improved process for producing TCH from HDTC was investigated. It was showed that TCH was produced by heating HDTC in the presence of hydrazine and a little inhibitor, reaction time decreased to 8 h from 20 h and the total yield of TCH was about 90%. The process for producing TCH did not require removing the excess of hydrazine but did produce TCH in high yield.

Key words: thiocarbohydrazide (TCH); hydrazinium—dithiocarbazinata (HDTC); hydrazine; carbon disulfide