

苯胺与氨基甲酸甲酯合成苯氨基甲酸甲酯反应研究

李其峰, 王军威, 董文生, 王心葵, 彭少逸

(中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原 030001)

摘要 以无水氯化锌为催化剂, 考察了温度、时间、催化剂含量及原料配比等条件对合成反应的影响, 确定了最优反应条件, 并初步探讨了反应机理。最佳反应条件下MPC收率可达89.90%, 选择性为99.76%。

关键词 苯胺; 氨基甲酸甲酯; 苯氨基甲酸甲酯; 氯化锌

中图分类号 O643.32

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2003)07-1277-04

异氰酸酯是一类重要的有机合成中间体, 可以广泛用于聚氨酯、涂料、染料和农药等领域。我国对其系列产品需求量正以每年7%和10%~12%的速度增长^[1]。采用光气法合成异氰酸酯的反应路线长、成本高、原料剧毒、副产物盐酸腐蚀设备、产品残余氯难以去除, 对环境污染严重。故非光气路线已成为国内外研究者关注的焦点。通过苯胺的氧化羰基化反应^[2~4]、硝基苯的还原羰基化反应^[5,6]或苯胺与碳酸酯反应合成苯氨基甲酸酯^[7,8], 并经热解制备异氰酸酯, 其路线备受瞩目。但前两种反应以贵金属为主要催化剂, 且在高温高压下进行, 而后一种反应所用碳酸二甲酯(DMC)的用量大、利用率低、价格昂贵, 与甲醇容易形成共沸物。Waldman等^[9,10]曾将苯氨基甲酸盐在一定条件下用脱水剂脱水得到苯基异氰酸酯。但该路线操作复杂, 收率较低, 并且使用大量的有机胺和脱水剂。由尿素和甲醇合成氨基甲酸甲酯, 再与苯胺反应合成苯氨基甲酸甲酯(MPC)也是一条有发展前景的非光气路线^[11]。该反应条件温和, 过程简单, 但对影响反应的条件以及反应历程等方面均未涉及。本文以无水氯化锌为催化剂, 研究了氨基甲酸甲酯与苯胺的反应, 详细考察了温度、时间、催化剂含量以及原料配比等对该合成反应的影响, 对反应机理进行了初步探讨。

1 实验部分

苯胺、氨基甲酸甲酯、无水甲醇、无水氯化锌和联苯均为分析纯。

苯氨基甲酸甲酯的合成反应在150 mL不锈钢高压反应釜中进行, 以甲醇为溶剂, 反应前将准确称量的干燥反应物和无水催化剂加入反应釜中, 通N₂气置换釜内空气, 在电磁搅拌下加热升温, 温度恒定后计时反应。反应结束后, 釜体用冰水冷却, 放掉残气, 加入内标物, 搅拌使其充分混合。取样, 用GC-14B型气相色谱仪(日本岛津)分析产物。色谱条件: PEG20M填充柱, 氢火焰离子化检测器, 柱温程序升温, N₂气为载气, 联苯为内标物, 峰面积经校正后归一化。

2 结果与讨论

2.1 不同催化剂对合成反应的影响

在非光气路线合成苯氨基甲酸酯的反应工艺中, 活性较高的催化剂包括PbO^[7,8], ZnCl₂^[11], Zn(OAc)₂^[12~14]和CH₃ONa^[15]等, 为了具体考察不同催化剂对合成反应的催化活性, 筛选了几种具有代表性的催化剂, 在相同的反应条件下, 对其催化性能进行了比较(表1)。表1中所列催化剂对合成反应均有一定的催化活性, 其中酸性催化剂对于合成反应的催化性能高于碱性催化剂。但在强酸性催化剂HZSM-5上, 反应的选择性明显低于酸性较弱的ZnCl₂和Zn(OAc)₂, 这可能是因为催化剂的酸性太

收稿日期: 2002-09-17

基金项目: 国家科技部重大基础研究项目前期研究专项(批准号: 2001CCA02700)资助

联系人简介: 王心葵(1943年出生), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事多相催化研究。E-mail: wangxk@sxicc.ac.cn

强, 有利于苯胺的 *N*-甲基化反应, 生成较多的 *N*-甲基苯胺, 导致催化剂选择性降低。对于 CH_3OK 和 NaOH 反应活性的差异, 除与催化剂本身的性质有关外, 还可能与催化剂在甲醇中的溶解性有关, 溶于甲醇的 CH_3OK 催化剂比不溶于甲醇的 NaOH 催化剂活性及选择性要高。对不同催化剂的研究结果表明, 在 ZnCl_2 催化剂上, 苯胺转化率高于 90%, *MPC* 选择性高达 99.76%, 因此本文进一步考察了 ZnCl_2 对合成反应工艺条件的影响。

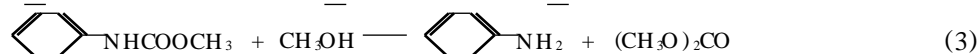
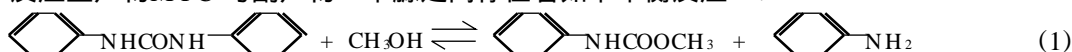
Table 1 Effects of different catalysts on the synthesis of methyl *N*-phenylcarbamate (*MPC*)^{*}

Sample No.	Catalyst	Conversion of aniline (%)	Selectivity of <i>MPC</i> (%)	Yield of <i>MPC</i> (%)	Sample No.	Catalyst	Conversion of aniline (%)	Selectivity of <i>MPC</i> (%)	Yield of <i>MPC</i> (%)
0	—	67.45	58.60	39.53	5	Pb_3O_4	80.56	76.23	61.42
1	ZnCl_2	90.12	99.76	89.90	6	Pd/C	71.76	68.32	49.03
2	$\text{Zn}(\text{OAc})_2$	87.56	77.99	68.29	7	CH_3OK	81.10	78.29	63.50
3	HZSM-5	82.38	72.22	59.49	8	NaOH	72.68	73.82	53.65
4	PbO	80.45	75.57	60.79					

* Conditions: $n(\text{methyl carbamate})/n(\text{methanol})/n(\text{aniline}) = 8/5/1$, $w(\text{catalyst}) = 6\%$ (based on aniline), $t = 160$ min, $t = 4$ h.

2.2 反应温度和时间对合成反应的影响

反应温度对合成反应的影响见图 1(A)。在 100~160 °C, 随着反应温度的升高, 苯胺的转化率和 *MPC* 的选择性均随之提高。160 °C 时, 反应的转化率和选择性达到最大值。但随着温度继续升高, 反应的转化率和选择性均呈下降趋势, 而且反应产物中 *N*-甲基苯胺和二苯脲的含量增大。这主要是因为反应过程中, 反应主产物 *MPC* 与副产物二苯脲之间存在着如下平衡反应^[16]:



反应(1)在温度过高时有利于向正反应方向进行, 生成较大量的 *MPC* 和原料苯胺; 但温度太高会促进 *MPC* 的二聚反应^[17], 生成二苯脲[式(2)], 总体结果为反应产物 *MPC* 在高温下与甲醇反应生成原料苯胺和 *DMC*[式(3)], 导致反应转化率下降。

另外, 在较高温度下, 如式(4)所示苯胺的 *N*-甲基化反应更为容易^[17], 导致反应选择性下降。因此适宜的反应温度有利于苯氨基甲酸酯的生成。反应时间对合成反应的影响如图 1(B)所示。随着反应时间的延长, 苯胺的转化率变化不大, 而 *MPC* 的选择性出现了一个先增大后减小的过程, 反应时间为 4 h 时选择性最好。反应时间超过 6 h, 反应选择性的增减幅度基本趋于稳定。我们认为, 延长反应时间有利于副反应(2)的发生, 因为随着反应体系中 *MPC* 生成量的增加, *MPC* 发生二聚反应的几率也随之增大。空白实验也证实, *MPC* 长时间在较高温度下会发生部分分解, 生成苯胺和氨基甲酸酯, 亦导致反应选择性下降。

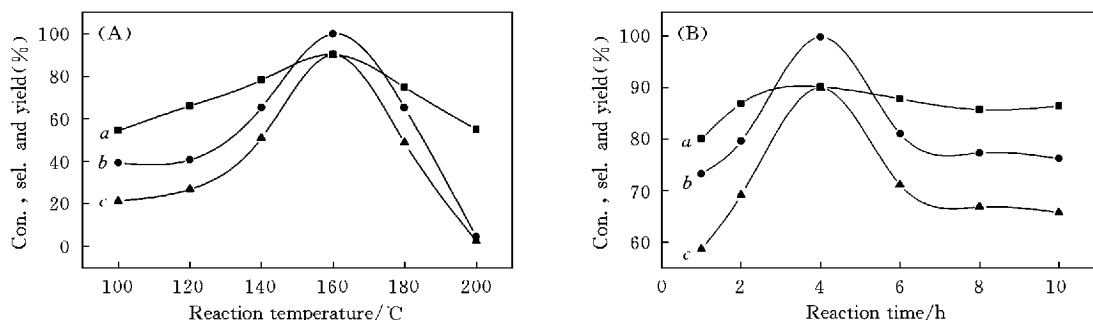


Fig 1 Effects of temperature (A) and time (B) on the synthesis of *MPC*

(A) Reaction time: 4 h; (B) reaction temperature: 160 °C.

a: Conversion of aniline; b: selectivity of *MPC*; c: yield of *MPC*. Other reaction conditions are the same as in Table 1.

2.3 催化剂含量对合成反应的影响

催化剂含量对合成反应的影响如图 2 所示。随着催化剂含量的逐步增大, 反应转化率和 MPC 选择性均随之增大, 当催化剂质量分数达到约 6% 时, 转化率和产物的选择性达到最大值; 继续增大催化剂的含量, 反应转化率和选择性呈现下降趋势, 催化剂质量分数高于 10% 后, 转化率和选择性已基本趋于稳定。催化剂含量低时, 反应转化率低, 是因为催化剂所能提供的活性中心数量不够所致。至于反应转化率和选择性在后阶段下降的趋势可能是由于催化剂量的逐步增大, 使其在反应体系中的分散受到影响, 导致部分催化剂团聚, 从而使反应体系中有效活性中心数量下降, 转化率和选择性下降。

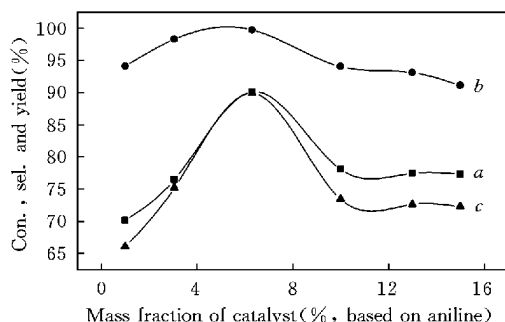


Fig. 2 Effect of catalyst content on the synthesis of MPC
a—c are the same as in Fig. 1, other reaction conditions are the same as in Table 1.

2.4 苯胺与氨基甲酸甲酯和甲醇摩尔比对合成反应的影响

为避免甲醇和氨基甲酸甲酯量对合成反应的双重影响, 考察了无溶剂存在下氨基甲酸甲酯与苯胺摩尔比对合成反应的影响[图 3(A)]。随着二者摩尔比的增大, 反应转化率和选择性也随之增大; 当摩尔比超过 8 后, 反应转化率和选择性达最大值并趋于稳定。摩尔比达到 8 时, 苯胺达到最大利用效率。

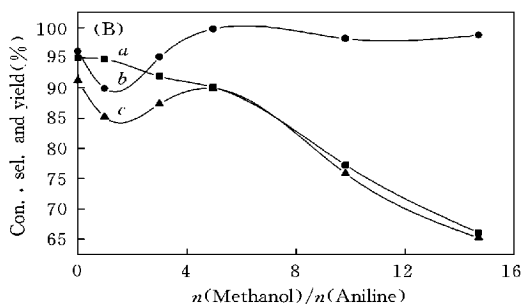
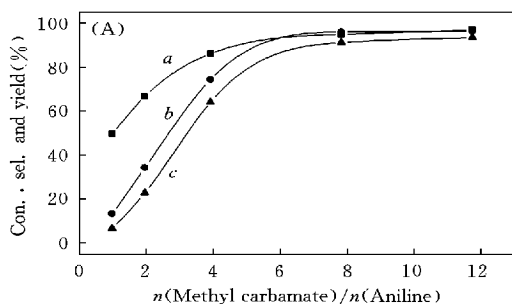


Fig. 3 Effects of molar ratio of aniline to methyl carbamate(A) and methanol(B) on the synthesis of MPC

(A) $n(\text{Methanol})/n(\text{aniline}) = 0$; (B) $n(\text{methyl carbamate})/n(\text{aniline}) = 8/1$.

a—c are the same as in Fig. 1, other reaction conditions are the same as in Table 1.

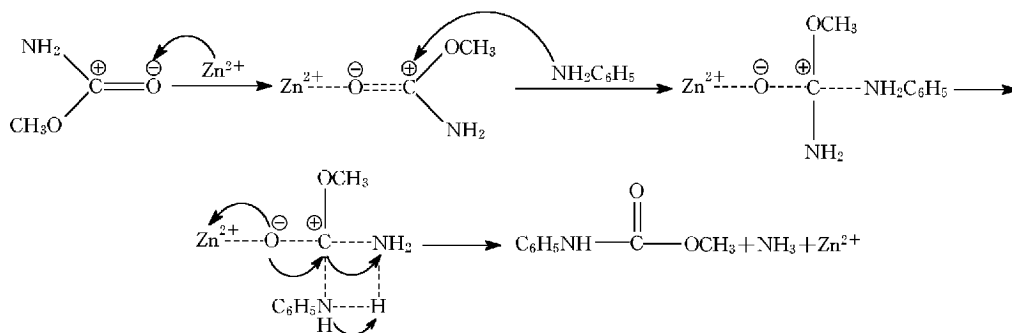
甲醇与苯胺摩尔比对合成反应的影响见图 3(B)。在甲醇与苯胺的摩尔比达到 5 之前, 苯胺转化率缓慢下降, MPC 选择性不断上升, 随着甲醇量的继续增大, 反应的转化率明显下降, 反应选择性出现小幅度上升的趋势。这主要是因为甲醇量的增大, 减小了反应体系中苯胺的浓度, 影响了反应平衡的右移, 导致转化率下降。同时, 甲醇量的增大, 也减小了如 MPC 的二聚副反应发生的几率, 导致 MPC 反应选择性有所上升。相同反应条件和最优化反应条件相比, 体系中不加甲醇的转化率较高, 选择性较低, 但由于氨基甲酸甲酯为固体, 体系中若无甲醇存在, 反应过程中部分固体在管线中冷却, 会使管道堵塞, 反应后析出大量固体, 给实验操作、取样分析和工艺后处理带来诸多不便, 因此体系中加入一定量的甲醇是有必要的。

2.5 反应机理的探索

文献[12, 14]报道, 路易斯酸催化剂对苯胺与 DMC 反应合成 MPC 的工艺体系具有较高活性, 而且氨基甲酸甲酯在一定条件下会发生醇解生成 DMC, 为了验证反应是否经过 DMC 中间体, 我们在相同的反应条件下考察了苯胺与 DMC 的反应。对比发现, 氯化锌对该反应基本无活性, 氨基甲酸甲酯与甲醇在相同反应条件下反应也没有发现 DMC 的生成, 表明该反应不可能经过 DMC 中间体。

以苯和甲醇分别作溶剂进行反应对比, 发现二者生成的副产物基本相同, 只是苯作溶剂的反应选择性低于甲醇的, 可能与反应物质在溶剂中的溶解性有关, 这也说明反应体系中甲醇主要起溶剂作用。

赵军等^[18]曾研究氯化钙催化下有机胺与DMC的反应,认为第一步为 Ca^{2+} 对DMC的亲电进攻,然后是有机胺对DMC羰基碳的亲核进攻。通过实验分析认为,在氯化锌催化下苯胺与氨基甲酸甲酯间的反应机理与上述反应相似,是苯胺对氨基甲酸甲酯的直接加成取代反应,可能过程如下:



参 考 文 献

- [1] ZHAO Xin-Qiang (赵新强), WANG Yan-Ji (王延吉). Chemistry (化学通报) [J], 2001, (4): 201—205
- [2] Kanagasabapathy S., Thangaraj A., Gupta S. P. et al. Catalysis Letters [J], 1994, **25**: 361—364
- [3] SHI Feng (石峰), SMA Tian-Long (司马天龙), DENG You-Quan (邓友全). Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J], 2000, **21**(10): 1566—1568
- [4] SHI Feng (石峰), DENG You-Quan (邓友全), SMA Tian-Long (司马天龙) et al. Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J], 2001, **22**(7): 1219—1221
- [5] Alessio E., Mestroni G. J. Organometallic Chem. [J], 1985, **291**: 117—127
- [6] Bassoli A., Rindone R., Tollari S. J. Mol. Catal. [J], 1990, **60**: 155—163
- [7] Yoshio Ono. Pure & Appl. Chem. [J], 1996, **68**(2): 367—375
- [8] Fu Zi-Hua, Yoshio Ono. J. Mol. Catal. [J], 1994, **91**: 399—405
- [9] Thomas E. Waldman, William D. McGhee. J. Chem. Soc., Chem. Commun. [J], 1994: 957—958
- [10] William D. McGhee, Thomas E. Waldman. US Patent 5 189 205 [P], 1993
- [11] Peter H., Klaus K., Rudolf F. et al. DE Patent 2 943 480 A1 [P], 1981
- [12] Arthur E. Gurgio, Lake Jackson. US Patent 4 268 683 [P], 1981
- [13] Arthur E. Gurgio, Lake Jackson. US Patent 4 268 684 [P], 1981
- [14] Calderoni C., Mizia F., Rivetti F. et al. US Patent 5 091 556 [P], 1992
- [15] Romano U., Fornasari G., Giocchino S. D. US Patent 4 395 565 [P], 1983
- [16] WANG Wen-Feng (王文峰), ZHANG Fan-Xian (张藩贤), XU Pian-Pian (许翩翩). Journal of Fuzhou University, Natural Science Edition (福州大学学报, 自然科学版) [J], 1999, **27**(5): 80—83
- [17] WANG Yan-Ji (王延吉), ZHAO Xin-Qiang (赵新强), LI Fang (李芳) et al. Acta Petroli Sinica, Petroleum Processing Section (石油学报, 石油加工) [J], 1999, **15**(6): 9—14
- [18] ZHAO Jun (赵军), JIANG Qi (江琦). Modern Chemical Industry (现代化工) [J], 2001, **21**(2): 24—26

Studies on Synthesis of Methyl N-Phenylcarbamate by Reaction of Aniline and Methyl Carbamate

LI Qi-Feng, WANG Jun-Wei, DONG Wen-Sheng, WANG Xin-Kui*, PENG Shao-Yi

(Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstract In the presence of methanol, a new non-phosgene route for the preparation of methyl N-phenylcarbamate (MPC) was studied based on the reaction between aniline and methyl carbamate. The effects of reaction temperature, reaction time, catalyst content and the molar ratios of aniline to methyl carbamate and methanol on the reaction were studied, and the reaction mechanism over zinc chloride catalyst was proposed. Under the optimum reaction conditions, the MPC yield reached 89.90% and selectivity of MPC is 99.76%.

Keywords Aniline; Methyl carbamate; Methyl N-phenylcarbamate; Zinc chloride (Ed: V, X)