

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01122207.7

[43]公开日 2001 年 12 月 26 日

[11]公开号 CN 1327977A

[22]申请日 2001.6.15 [21]申请号 01122207.7
[71]申请人 中国科学院兰州化学物理研究所
地址 730000 甘肃省兰州市城关区天水路 342 号
[72]发明人 邓友全 石 峰

[74]专利代理机构 中国科学院兰州专利事务所
代理人 方晓佳

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 催化氧化羰化胺制脲衍生物的方法
[57]摘要

本发明涉及一种高效清洁的有机胺类化合物催化氧化羰化制二取代脲的方法。本发明中使用树脂类高聚物担载的金催化剂。在初始反应压力为 4.0 - 6.0MPa, 反应温度为 100 - 200℃。反应时间为 1 - 10 小时,使用一氧化碳和氧气混合气为氧化羰化剂,高效地催化氧化羰化有机胺制相应二取代的脲。该催化剂的主要特点是具有高效、组成相对简单和金含量相对较低的同时,容易与反应体系分离、回收及重复使用。并且反应过程中不需要加入任何其它溶剂。其中,二取代脲的单程收率可达到 48 - 85%,产品纯度≥99%。属清洁催化反应工艺,具有良好的工业应用前景。

ISSN 1008-4274

01.05.19

权利要求书

1. 一种催化氧化羰化制二取代脲的方法, 其特征在于使用树脂类高聚物担载的金催化剂, 在初始反应压力为 4.0 - 6.0 MPa, 反应温度为 100 - 200 °C, 反应时间为 1-10 小时, 使用一氧化碳和氧气混合气为氧化羰化剂, 催化氧化羰化有机胺制相应的二取代脲。

2. 如权利要求 1 所述方法, 其特征在于金的担载量为树脂类高聚物重量的 0.1%—5%; 助催化剂钠或钾的含量为树脂类高聚物重量的 1%—25%。

3. 如权利要求 1 所述方法, 其特征在于树脂类高聚物担载的金催化剂的用量为苯或其衍生物重量的 1-20%。

4. 如权利要求书 4 所述方法, 其特征在于氧气与一氧化碳的比例为 1:10-1:4。

催化氧化羰化胺制脲衍生物的方法

本发明涉及一种催化氧化羰化胺制取脲衍生物的方法。

脲衍生物是一类重要的有机反应中间体和药物中间体，它在农药、医药卫生以及其它的有机合成反应中都具有非常广泛的用途。当前二取代脲的生产方法主要是使用胺类化合物与异氰酸酯或者光气反应来实现。无论使用哪一种方法都会涉及到剧毒的光气，并且反应中有大量的腐蚀性气体氯化氢放出，因此研究人员努力寻求一条从经济和环境角度考虑更合适的路线。而使用氧化羰化或者还原羰化的方法直接反应制取对称的或者不对称脲的方法正符合这一要求，因此各化工企业和科研结构都集中于研究使用羰化法合成脲衍生物。在这一过程中人们普遍使用的是钨、钼、铑等贵金属的大分子含氮配合物均相催化体系或以硫、硒为主要活性组分的催化剂。前者催化剂制备过程相对复杂、与反应体系分离困难且易流失，后者活性较低且有很大的毒性，即使痕量硒残余也会对产品造成严重的污染。最近，Hayashi 等 (USP 5902889) 使用伯胺与环状碳酸酯反应在醇钠的催化作用下制取脲衍生物，但环状碳酸酯价格相对昂贵。邓友全等 (中国专利公开号: CN1272959A) 使用硫酸盐修饰二氧化锆担载钨催化剂实现了胺类化合物催化氧化羰化制取二取代脲并取得了相当高的催化活性。但是近年来钨的价格持续高涨，导致钨催化剂的成本大幅度升高，而与此同时，金的价格则稳中有降。因此，开发金催化剂替代传统的钨催化剂既具有重大的科学意义又有良好的应用前景。

本发明的目的在于提供一种更为环境友好、高效的催化氧化羰化胺制脲衍生物的方法。

本发明通过如下措施来实现：

本发明中使用树脂高聚物担载金催化剂。其中，金以金属或金氧化物纳米颗粒形式固载在树脂高聚物表面上，担载金的含量占树脂高聚物重量的 0.1%—5%。树脂高聚物可以是弱酸性阳离子交换树脂、弱碱性阴离子交换树脂、强酸性阳离子交换树脂、强碱性阴离子交换树脂。钠、钾为助催化剂，钠、钾的含量占树脂

高聚物重量的 1%—25%。在树脂类高聚物担载金催化剂占反应物的 1%—20% 的条件下, 初始反应压力为 4.0 – 6.0 MPa, 反应温度为 100 – 200 °C。反应时间为 1-10 小时, 使用一氧化碳和氧气混合气为氧化剂, 高效地催化氧化各种胺类化合物制相应二取代的脒。氧气与一氧化碳的体积比为 1: 10-1: 4。

该催化剂的主要特点是具有高效、组成相对简单的同时, 容易与反应体系分离、回收及重复使用等特点。本发明中涉及催化剂的典型合成过程为: 常温下, 称取 20-100 克弱酸性阳离子交换树脂, 加入 2-100 克氢氧化钠, 200-1000 毫升水, 磁力搅拌 6 小时。将此沉淀过滤, 用蒸馏水洗涤 3 遍, 100 °C 干燥 3 小时。然后加入适量的质量百分含量为 0.36-1.8% 的氯金酸水溶液, 缓慢搅拌 10 小时后 60 °C 真空干燥 3 小时, 得固体树脂担载金催化剂。

本发明所涉及的催化氧化反应过程的典型过程为: 在 1 立升的高压反应器中加入上述粒状催化剂 1-10 克, 加入有机胺 10-100 克 (毫升), 分别引入 0.1-2.5 MPa 的纯氧气和 3.5-5.0 MPa 的一氧化碳至总压 2.0-6.0 MPa, 将反应器加热到 100 °C-200 °C 后, 搅拌反应 1-10 小时。反应冷却到室温后, 产物以晶体形式直接析出, 过滤, 所得滤液直接应用于下一次反应 (纯度大于 98%)。产物用适量的丙酮洗涤, 60 °C 干燥, 称重, 得单程收率 50%-80%, GC/MS 分析纯度 > 99%。

本发明与现有文献报道的一氧化碳氧化胺类化合物合成二取代脒的方法相比的实质性特点是:

1. 催化效率高, 其相应的转化频率可达 500-2500 (摩尔反应物/摩尔金/小时)。
2. 催化剂组成相对简单, 且金的担载量相对较低。
3. 与 Pd、Rh 等催化剂体系相比, 金催化剂体系的价格相对较低。
4. 反应体系比较简单, 不需要另外加入其它助催化剂。
5. 由于采用了固载催化剂, 反应完毕后易与反应体系分离。同时, 使反应以连续流动模式操作成为可能。
6. 反应不需要再加入其它溶剂。
7. 反应后冷凝可直接得到产物, 产品以结晶形式析出, 容易分离提纯。
8. 催化剂可以重复使用。

实施举例 1-4:

称取商品代号为 D201×4 的树脂 60 克, 加入氢氧化钠 30 克, 室温下搅拌 6 小时, 空气中室温干燥后加入 60ml 质量百分含量为 1.8% 的氯金酸水溶液, 缓慢搅拌 10 小时后, 空气中 80℃ 干燥 3 小时, 得反应所需催化剂 **a**。

以 60ml 质量百分含量为 0.9% 的氯金酸水溶液代替 1.8% 的氯金酸水溶液, 得催化剂 **b**。

以 60ml 质量百分含量为 0.45% 的氯金酸水溶液代替 1.8% 的氯金酸水溶液, 得催化剂 **c**。

以 D311SC 代替 D201×4 型树脂, 同样步骤, 加入 60ml 1.8% 的氯金酸水溶液, 得催化剂 **d**。具体各催化剂基本性质见表一。

表一、树脂担载金催化剂基本性质

实例	催化剂	比表面 m^2/g^1	孔半径 1	Au (wt%) 2
1	a	1.59	46.4	1.02
2	b	1.78	53.7	0.50
3	c	1.72	52.2	0.21
4	d	1.65	50.7	0.98

1: BET 测试结果; 2: 原子发射光谱测试结果。

实施举例 5:

在装有机械搅拌的 1 立升高压反应釜中加入催化剂 **a** 2 克, 加入苯胺 30 毫升, 分别引入 1.0MPa 的纯氧和 4.0MPa 的一氧化碳至总压 5.0MPa, 将反应器加热到 170℃, 搅拌反应 3 小时。反应器冷却至室温, 直接过滤, 用丙酮洗涤, 60℃ 干燥 3 小时, 称重得一次收率, 用 GC/MS 分析纯度。

表二、催化剂 **a** 催化苯胺氧化羧化制二苯基脲结果

实例	转化率%	选择性%	一次收率%	纯度%
5	89	99	85	>99

实施举例 6-8:

步骤同实施举例 1, 但以 b 代替 a 催化剂, 并将该催化剂重复使用 3 次反应结果如表三所示。

表三、催化剂 b 催化苯胺氧化羧化制二苯基脲结果

实例	转化率%	选择性%	一次收率%	纯度%
6	75	99	71	> 99
7	74	98	69	> 99
8	77	99	70	> 99

实施举例 9:

步骤同实施举例 1, 但以催化剂 c 代替催化剂 a, 但是反应 8 小时, 结果如表四所示。

表四、催化剂 c 催化苯胺氧化羧化制二苯基脲结果

实例	转化率%	选择性%	一次收率%	纯度%
9	69	95	58	> 99

实施举例 10:

步骤同实施举例 1, 但是以对甲氧基苯胺代替苯胺并且反应进行 4 小时, 结果见表五。

表五、催化剂 a 催化对甲氧基苯胺氧化羧化制二对甲氧基苯脲结果

实例	转化率%	选择性%	一次收率%	纯度%
10	94	99	80	> 99

实施举例 11:

步骤同实施举例 1, 但以环己胺代替苯胺, 反应 3 小时, 结果见表六。

表六、催化剂 a 催化环己胺氧化羧化制二环己基脲结果

实例	转化率%	选择性%	一次收率%	纯度%
11	54	99	48	>99

实施举例 12:

步骤同实施举例 1, 但以催化剂 d 代替催化剂 a, 反应 5 小时, 结果见表七。

表七、催化剂 d 催化苯胺氧化羧化制二苯基脲结果

实例	转化率%	选择性%	一次收率%	纯度%
12	83	97	76	>96