

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C271/08

C07C269/04



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 02158320.X

[45] 授权公告日 2005 年 7 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1209346C

[22] 申请日 2002.12.19 [21] 申请号 02158320.X

[71] 专利权人 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 顾彦龙 唐爱华
彭家建

审查员 常晓屿

[74] 专利代理机构 兰州中科华西专利代理有限公司

代理人 方晓佳

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 胺与碳酸二甲酯反应制氨基甲酸酯的方法

[57] 摘要

本发明涉及胺与碳酸二甲酯通过催化羰化制相应氨基甲酸酯的方法。其特征是采用离子液体为溶剂和催化剂体系，在离子液体与所用胺的质量比为 1:10—10:1，与所用碳酸二甲酯的质量比为 1:100—10:1，反应温度为 40 至 200℃，反应时间为 0.5—5 小时，实现胺与碳酸二甲酯羰化合成相应的氨基甲酸酯。对于一般的脂肪族胺，其收率大于 98%，纯度大于 98%。该方法的主要特点是反应活性高，操作简便，产物分离和催化剂回收容易，室温离子液体催化剂构成相对简单，且可重复使用。

1. 一种胺与碳酸二甲酯反应制相应的氨基甲酸酯的方法，其特征在于使用离子液体作为胺与碳酸二甲酯反应的溶剂和催化剂；其中离子液体为氯化 1-甲基-3-丁基咪唑、溴化 1-甲基-3-丁基咪唑、氯化 1-甲基-3-乙基咪唑、溴化 1-甲基-3-乙基咪唑、氟硼酸根 1-甲基-3-丁基咪唑以及氟硼酸根 1-甲基-3-乙基咪唑中的一种；胺为正丁胺、正己胺、正辛胺、正癸胺、环己胺、二丁胺、苜胺、甲基苜胺、己二胺、异佛尔酮二胺、二环己基甲烷二胺中的一种。

2. 如权利要求 1 所述方法，其特征在于离子液体与胺的质量比为 1:10-10:1。

3. 如权利要求 1 所述方法，其特征在于离子液体与碳酸二甲酯的质量比为 1:100-10:1。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于反应温度在 40-200℃，反应时间 0.5-5 小时。

胺与碳酸二甲酯反应制氨基甲酸酯的方法

技术领域

本发明涉及一种胺与碳酸二甲酯反应制氨基甲酸酯的方法。

背景技术

异氰酸酯作为一类重要的有机反应中间体在工业、农业、医药卫生各方面都有非常广泛的用途。该类化合物广泛的应用于聚异氰酸酯、聚氨酯类、聚脲、高聚物粘合剂、杀虫剂、除草剂等合成。同时，各种异氰酸酯的需求量随着社会的发展而不断增长。目前，异氰酸酯主要是用相应的胺类化合物与光气反应制得。光气是一种剧毒化合物，并且，反应过程中有大量强腐蚀性氯化氢生成。因此，常导致设备腐蚀，光气泄露，造成环境污染以及人员伤害。

随着世界范围内环境污染的日益加重，各国政府不断地以立法的形式强制实施环保措施，以控制有毒有害物质的生成与排放。无光气制异氰酸酯化学品清洁生产技术的研发已成为世界各国科研机构与化工企业关注的热点。非光气法制异氰酸酯化学品不仅有利于环境保护，且生产介质中不含氯，可生产出更高质量产品。

二十几年来，人们为了寻求一种安全、价廉、环境友好的异氰酸酯合成方法，进行了大量的研究工作，并且发现了多条非光气合成异氰酸酯的路线。1967，Bennet 首次实现了芳香类硝基化合物还原羧化一步合成异氰酸酯的反应。但是，该反应往往需要高温、高压等苛

刻的条件，造成副反应多、产物复杂、分离困难等问题，因而不具备实用价值。同时，使用硝基化合物在醇和一氧化碳的存在下进行还原羧化，制成氨基甲酸酯；或者是先将硝基化合物制成胺类化合物，再进行氧化羧化制成氨基甲酸酯。然后，在较高温度下热裂解氨基甲酸酯得到异氰酸酯的方法也得到了很好的研究。但是该合成过程中也涉及到高温、高压和有毒的一氧化碳的使用，催化剂易失活，这就限制了其应用和推广。而使用碳酸二甲酯进行羧化然后热裂解制异氰酸酯的路线则随着碳酸二甲酯合成工艺的改进、价格持续下降具有了很强的吸引力。

室温离子液体 (RTILs) 是指主要由有机阳离子和无机或有机阴离子构成的在室温或近于室温下呈液态的熔盐。它们具有很多分子溶剂不可比拟的独特性能。80 年代早期，K. Seddon、英国 BP 公司和法国的 IFP 等研究机构开始较系统地探索 RTILs 作为溶剂与催化剂的可能性。90 年代以后，一系列性能稳定的 RTILs 的成功合成使其在催化与有机合成领域的应用研究逐渐活跃。

发明内容

本发明的目的是避免使用剧毒的光气和一氧化碳，实现脂肪族胺与碳酸二甲酯反应制相应的氨基甲酸酯。

一种胺与碳酸二甲酯反应制氨基甲酸酯的方法，其特征在于使用离子液体为胺与碳酸二甲酯反应的溶剂和催化剂；其中离子液体为氯化 1-甲基-3-丁基咪唑、溴化 1-甲基-3-丁基咪唑、氯化 1-甲基-3-乙基

咪唑、溴化 1-甲基-3-乙基咪唑、氟硼酸根 1-甲基-3-丁基咪唑以及氟硼酸根 1-甲基-3-乙基咪唑中的一种。

一种胺与碳酸二甲酯反应制氨基甲酸酯的方法，其特征在于所使用的胺为正丁胺、正己胺、正辛胺、正癸胺、环己胺、二丁胺、苄胺、甲基苄胺、己二胺、异佛尔酮二胺、二环己基甲烷二胺的一种。

一种胺与碳酸二甲酯反应制氨基甲酸酯的方法，其特征在于所用离子液体与所用胺的质量比为 1:10 - 10:1。

一种胺与碳酸二甲酯反应制氨基甲酸酯的方法，其特征在于所用离子液体与所用碳酸二甲酯的质量比为 1:100 - 10:1。

一种胺与碳酸二甲酯反应制氨基甲酸酯的方法，其特征在于反应温度在 40-200℃，反应时间 0.5-5 小时。

本发明所用的离子液体的制备方法，可参见文献 (P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, et al *Inorg. Chem.* 1996, 35, 1168 及 P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, et al *Polyhedron* 1996, 15, 1217)。

本发明与传统催化剂和反应工艺比较具有以下优点：

1. 催化剂体系相对简单，除离子液体外不加入其它溶剂和催化剂；
2. 产品以晶体形式析出，分离简单、纯度高；
3. 离子液体可以循环使用，属于环境友好的生产过程。

具体实施方式

实施例 1-4.

在 1000 毫升的高压反应器中,加入正己胺 20 克,氯化 1-甲基-3-丁基咪唑离子液体 20 克,在搅拌下升温至 170℃。反应 1 小时后冷却至室温,然后于反应混合液中加入 100 毫升蒸馏水,析出正己基氨基甲酸酯晶体,纯度 99%,收率 98%。氯化 1-甲基-3-丁基咪唑离子液体重复使用 3 次(实施例 2-4)。

表 1 正己胺与碳酸二甲酯反应制正己基氨基甲酸酯重复使用

循环次数	1	2	3	4
正己胺转化率 %	100	100	100	100
正己基氨基甲酸酯收率 %	99	99	98	99
正己基氨基甲酸酯纯度 %	99	99	99	99

实施例 5.

在 1000 毫升的高压反应器中,加入环己胺 20 克,氯化 1-丁基-3-甲基咪唑离子液体 20 克,在搅拌下升温至 170℃。反应 1 小时后冷却至室温,然后于反应混合液中加入 100 毫升蒸馏水,析出环己基氨基甲酸酯晶体,产品的纯度大于 86%,收率为 85%。

实施例 6.

在 1000 毫升的高压反应器中, 加入环己胺 20 克, 氟硼酸根 1-甲基-3-丁基-咪唑离子液体 20 克, 在搅拌下升温至 170℃。反应 1 小时后冷却至室温, 然后于反应混合液中加入 100 毫升蒸馏水, 析出环己基氨基甲酸酯晶体, 产品的纯度大于 89%, 收率为 85%。

实施例 7.

在 1000 毫升的高压反应器中, 加入二正丁胺 20 克, 氯化 1-甲基-3-丁基咪唑离子液体 20 克, 在搅拌下升温至 170℃。反应 1 小时后冷却至室温, 然后于反应混合液中加入 100 毫升蒸馏水, 析出二正丁基氨基甲酸酯晶体, 纯度大于 99%, 收率可达 98%。

实施例 8.

在 1000 毫升的高压反应器中, 加入 N-甲基苄胺 20 克, 氯化 1-甲基-3-丁基咪唑离子液体 20 克, 在搅拌下升温至 170℃。反应 1 小时后冷却至室温, 然后于反应混合液中加入 100 毫升蒸馏水, 析出 N-甲基苄基氨基甲酸酯晶体, 纯度大于 99%, 收率大于 98%。