

⑧

495-497

氨基甲酸酯和醛的缩合反应<sup>†</sup>

O623.624.1

张娟<sup>1)</sup> 刘毅锋<sup>1)</sup> 乔长安<sup>2)</sup> 孙晓红<sup>1)</sup>

(1)西北大学应用化学研究所,710069,西安;2)陕西省进出口商品检验局,710068,西安;第一作者33岁,女,工程师)

**摘要** 氨基甲酸酯和醛在酸性催化剂存在下进行缩合反应,得到较高产率的亚烷基氨基甲酸酯,并讨论了反应温度、反应时间、溶剂以及醛的结构对反应产率的影响。

**关键词** 氨基甲酸酯;醛;缩合反应

**分类号** O623.541

催化剂 亚烷基

氨基甲酸酯和羰基化合物的缩合产物亚烷基氨基甲酸酯,在非光气合成异氰酸酯方面取得了理想的结果<sup>[1~2]</sup>。由于脂肪族异氰酸酯生产的聚氨酯较之芳香族具有更好的抗紫外线性能,而用通常的方法难以合成脂肪族异氰酸酯,所以,改用亚烷基氨基甲酸酯合成异氰酸酯已成为获得脂肪族异氰酸酯的主要途径之一。氨基甲酸酯和羰基化合物的反应,随着反应条件的变化,产物也有所不同。我们对上述反应进行了研究,合成了一些亚烷基氨基甲酸酯,筛选出了最佳的反应条件,讨论了羰基化合物的结构、反应温度、反应时间、溶剂以及催化剂对缩合反应的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

熔点采用 XT-4 型显微熔点测定仪测定,温度计未校正;元素分析用 PE-2000 型仪器测定。

氨基甲酸乙酯,医药级;氨基甲酸正丁酯、氨基甲酸正戊酯,自制;甲醛、乙醛、正丁醛、丙烯醛、苯甲醛和三氯乙醛均为化学纯;丙酮缩二乙醇,自制。

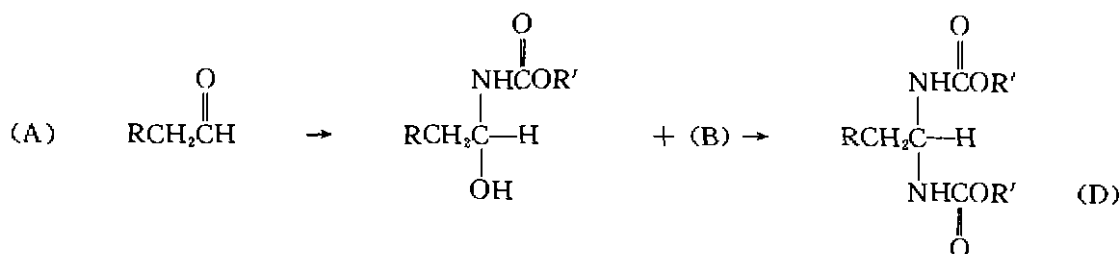
### 1.2 实验方法

在装有搅拌器、温度计和回流冷凝器的四口瓶中,加入氨基甲酸酯 0.4 mol(对于三氯乙醛和苯甲醛加 0.2 mol),催化剂 1.5%(按氨基甲酸酯和醛的总重量计),溶剂 50 mL。在搅拌下加热至 50℃,并在该温度下维持 2 h,然后冷却,析出结晶,过滤后重结晶,分析鉴定。

## 2 结果与讨论

采用上述试验方法,用不同醛和氨基甲酸酯进行缩合反应,结果见表 1。

缩合反应按下列方式进行:



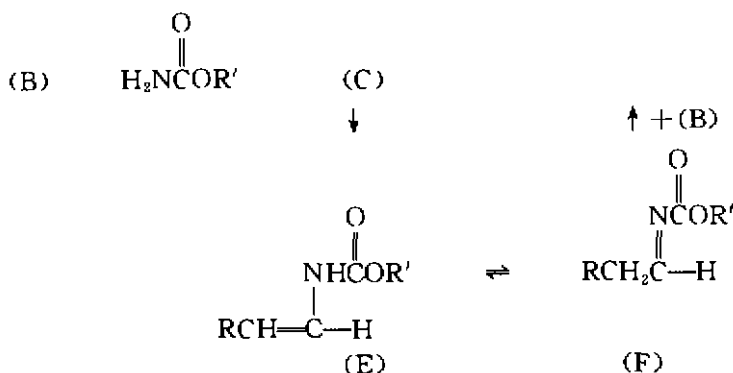


表 1 一些亚烷基氨基甲酸酯的合成产率和物理常数

Tab. 1 The Yields and Characteristic Data of Several Alkylene Urethane

编号	亚烷基氨基甲酸酯	熔点/℃	含氮计算值/%	含氮测定值/%	产率/%
1	H <sub>2</sub> C(NHCOOEt) <sub>2</sub>	129~130	14.7	14.5	81.6
2	CH <sub>3</sub> CH(HNCOOEt) <sub>2</sub>	124~126	13.7	13.6	93.1
3	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(NHCOOEt) <sub>2</sub>	128~129	12.1	12.3	90.5
4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=NCOOEt	174	7.9	8.1	90.4
5	Cl <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH=NCOOEt	98~100	6.8	6.7	50.7
6	<i>m</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=NCOOEt	196~198	14.4	14.6	95.6
7	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=NCOOEt	180~181	6.8	6.5	82.1
8	CH <sub>3</sub> CH(NHCOOBu) <sub>2</sub>	106~107	10.8	10.7	84.6
9	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(NHCOOBu) <sub>2</sub>	107~108	9.7	9.5	80.2
10	CH <sub>3</sub> CH(NHCOOAm) <sub>2</sub>	89~90	9.7	9.8	77.9

第一步氨基甲酸酯和醛中的羰基进行加成反应形成中间体(C),第二步中间体(C)既可和另一分子的氨基甲酸酯反应生成亚烷基二氨基甲酸酯(D),也可以进行分子内脱水形成不饱和中间体(E)或(F),中间体(F)和另一分子的氨基甲酸酯反应生成亚烷基二氨基甲酸酯。不饱和中间体(E)和(F)会相互转化,但当R为芳基或三卤甲基时,则生成稳定的中间体(F)。

### 2.1 催化剂对反应产率的影响

氨基甲酸酯和羰基化合物的缩合反应,类似于脲醛缩合,酸或碱对反应均有催化作用<sup>[3~4]</sup>。采用几种催化剂,反应温度为50℃,反应时间2h,进行试验结果如表2。

表 2 催化剂对反应产率的影响

Tab. 2 Result of Choosing Catalyzer

编号	氨基甲酸乙酯/mol	甲醛/mol	催化剂	催化剂用量/g	产率/%
11	0.2	0.1	—	—	—
12	0.2	0.1	HCl	0.18	8.16
13	0.2	0.1	NaOH	0.20	30.2
14	0.2	0.1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.20	74.3
15	0.2	0.1	六次甲基四胺	0.40	—
16	0.2	0.1	对甲基苯磺酸	0.20	65.0

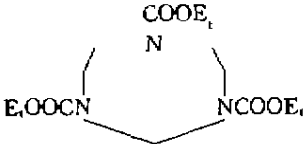
缩合反应在用碱作催化剂时,醛只能和单分子的氨基甲酸酯反应,生成羟烷基缩合产物,只有在酸催化下,羟烷基缩合物才能进一步和另一分子的氨基甲酸酯反应脱水生成亚烷基二氨基甲酸酯。实验结果表明,盐酸的催化作用最好。

### 2.2 溶剂对反应的影响

溶剂对缩合反应具有较大的影响,同一反应在不同的溶剂中进行的程度也不同,有些反应甚至无法得到目标分子,有时也会导致不同的产物。如甲醛和氨基甲酸乙酯的反应在水溶液中进行时,很容易得到亚烷基二氨基甲酸酯,而在四氯化碳中却得到三嗪衍生物。但对于高级醇的氨基甲酸酯和非水溶性醛的缩合反应,则应使用非水溶剂。在选择溶剂时应根据反应物的性质而决定。几种不同醛与氨基甲酸酯

在同溶剂中的试验结果见表3。

表3 溶剂试验结果  
Tab. 3 Result of Choosing Solvent

编号	溶剂	产物	熔点/°C	产率/%
17	水	$\text{H}_2\text{C}(\text{NHCOOEt})_2$	129~130	81.6
18	四氯化碳		102~103	84.2
19	水	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NHCOOEt})_2$	124~125	93.1
20	四氯化碳	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NHCOOEt})_2$	124~125	56.7
21	水	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_1\text{CH}(\text{NHCOOEt})_2$	128~129	90.5
22	四氯化碳	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{NHCOOEt})_2$	128~129	83.6

### 2.3 温度和时间对反应的影响

反应温度和时间对反应影响较大,反应条件不同会导致不同的产物生成。随着温度的升高,反应速度加快,产率提高,但当反应温度高于70°C或反应时间大于3h会引发副反应增多,产率降低。如氨基甲酸乙酯和甲醛的缩合反应,除了生成亚甲基氨基甲酸乙酯外,还会产生三嗪衍生物和四嗪衍生物<sup>[5]</sup>。因此,应正确地控制反应条件,抑制副反应的产生,以获得较高产率的目标分子。

### 2.4 羰基化合物的结构对反应的影响

醛类化合物一般能顺利地同氨基甲酸酯发生缩合反应,随着醛的结构不同,反应活性也有差异。大多数醛和氨基甲酸酯按照1:2摩尔比进行反应,但对于三氯乙醛、三氟乙醛和苯甲醛等,和氨基甲酸酯按照1:1的摩尔比进行反应,无法得到亚烷基二氨基甲酸酯。对于 $\alpha,\beta$ 不饱和醛,则和氨基甲酸酯按照1:3的摩尔比进行反应,如丙烯醛和氨基甲酸酯的反应产物为1,1,1-亚丙烷基三氨基甲酸酯,加成反应不仅涉及到羰基,而且整个共轭体系都参与反应,同时发生1,4-和3,4-加成反应。对于酮类化合物,一般很难和氨基甲酸酯缩合,要想得到酮和氨基甲酸酯的缩合产物,须通过缩酮和氨基甲酸酯反应而获得。

### 参 考 文 献

- 1 Jensen Arne Them. Process for the preparation of organic isocyanates. EP 0611,243. 1994-01-17
- 2 Yokota Masahisa. Ue Tsutomu. Preparation of isocyanates from urethanes. JP 05,09166. 1993-01-19
- 3 Wall Francis Joseph. Preparation of dialkyl ethyldiene dicarbamates. DE 4,305,670. 1993-10-17
- 4 Michael J Mullins. Preparation of geminal dicarbamates. US 4,870,203. 1989-12-26
- 5 Thyagarajan B S. Majumdar K C. Synthesis of hexahydro 1,3,5-tricarballoxy-s-triazines, octahydro-1,3,5,7-tetracarballoxy tetrazocines and their interconvertibility. J. Heterocycl. Chem., 1974, 11(6):937~942

责任编辑 时亚丽

## The Condensation Reaction of Carbamates with Aldehydes

Zhang Juan<sup>1)</sup> Liu Yifeng<sup>1)</sup> Qiao Chang'an<sup>2)</sup> Sun Xiaohong<sup>1)</sup>

(1)Institute of Applied Chemistry, Northwest University, 710069, Xi'an;

2)Import and Export Commodity of P R of China Inspection Bureau, 710068, Xi'an)

**Abstract** The condensation of carbamates with aldehydes under the catalyzing of acids affords alkylene dicarbamate or monocarbamate in good yields. The temperature and time of reaction, solvent and the constitution of aldehydes have remarkable influences on condensation reaction.

**Key words** carbamates; aldehydes; condensation reaction