



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94100875.4

[51]Int.Cl⁵

C07C263 / 04

[43]公开日 1995 年 3 月 1 日

[22]申请日 94.1.20

[30]优先权

[32]93.1.21 [33]US[31]006,409

[71]申请人 孟山都公司

地址 美国密苏里州

[72]发明人 W·D·麦吉

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 齐曾度 田舍人

C07C265 / 02

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 异氰酸酯的制备方法

[57]摘要

一种制备异氰酸酯的方法。它包括 (a) 在疏质子有机溶剂和碱的存在下, 将二氧化碳与伯胺接触制得相应的氨基甲酸铵盐, 和 (b) 将氨基甲酸铵盐与亲电或亲氧脱水剂反应制得相应的异氰酸酯。另一个实施方案包括先将步骤 (a) 的氨基甲酸铵盐回收, 然后在疏质子有机溶液和碱存在下使其与亲电或亲氧脱水剂反应。

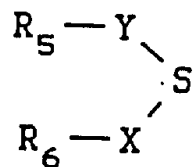
1. 异氰酸酯的制备方法，它包括：

(a) 在疏质子有机溶剂和碱存在下，在足以产生相应氨基甲酸铵盐的时间和温度条件下，将二氧化碳与伯胺接触，制得相应的氨基甲酸铵盐；所述碱制得相应的氨基甲酸铵盐选自磷腈化合物、有机含氮碱及其混合物，其中有机含氮碱选自胍化合物、脒化合物、叔胺、吡啶及其混合物；

(b) 在足以产生相应异氰酸酯的时间和温度反应条件下，将所述氨基甲酸铵盐与亲电或亲氧脱水剂反应，制得相应的异氰酸酯；亲电或亲氧脱水剂选自下式酸酐：



下式硫代酸酐：



及其混合物，其中X和Y各自选自 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 和 $\text{S}=\text{O}$ ，且 R_5 和 R_6 各自选自具有约1—22个碳原子的氟代烷基、烷基、芳基、烷芳基和芳烷基，或者 R_5 和 R_6 一起形成含有稠合芳环或脂肪环的环酸酐或环硫代酸酐。

2. 按照权利要求1的方法，其中所述疏质子有机溶剂选自二氯甲烷、四氢呋喃、乙腈、邻二氯苯、甲苯、N,N-二甲基乙酰胺和吡啶。

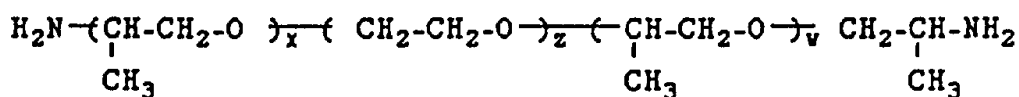
3. 按照权利要求2的方法，其中所述疏质子有机溶剂的量至少应足以将所述氨基甲酸铵盐溶剂化。

4. 按照权利要求1的方法，其中所述碱的摩尔数与所述伯胺原料中胺的当量数之比是1:1到大约20:1。

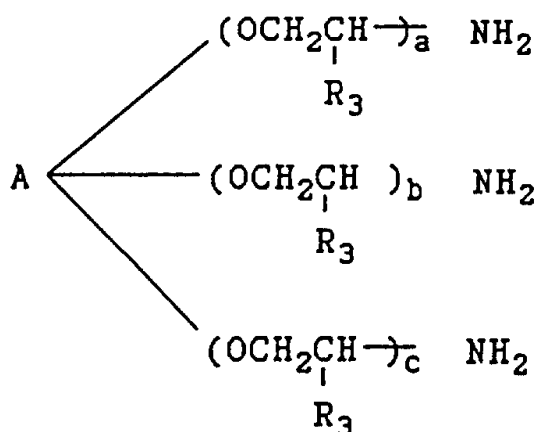
5. 按照权利要求4的方法，其中所述碱的摩尔数与所述伯胺原料中胺的当量数之比为大约2:1到大约10:1。

6. 按照权利要求1的方法，其中所述亲电或亲氧脱水剂的摩尔数与所述伯胺原料中胺的当量数之比为大约0.4:1到大约10:1。

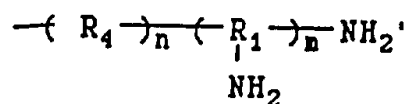
7. 按照权利要求1的方法，其中所述伯胺选自式R-NH₂代表的化合物、下式代表的聚氧化烯二胺：



和下式代表的聚氧化烯三胺：



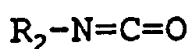
式中R选自具有约1—22个碳原子的烷基、链烯基、环烷基、环烯基、芳基、芳烷基、烯芳基和烷芳基基团，下式代表的基团：



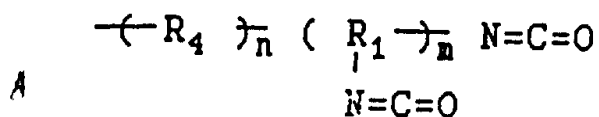
和式-R₄-NH₂代表的基团，或者R如上文定义那样包含非亲核官能团；其中R₁和R₄分别选自具有约1—22个碳原子的直链或支链的烷基、链烯基、环烷基、环烯基、芳基、芳烷基、芳烯基、烯芳基和烷芳基基团，m代表一个约0—100的整数，n代表一个约0—8的整数，R₃是氢或甲基，x+w代表一个约2—70的整数，z代表一个约0—90的整数，x+w+z代表一个约2—100的整数，a、b和c分别代表一个约2—30的整数，并且A代表一个三羟基醇引发剂。

8. 按照权利要求7的方法，其中非亲核官能团选自酯、酰胺、尿烷、碳酸酯及其盐。

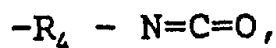
9. 按照权利要求1的方法，其中所述异氰酸酯可用下式表示：



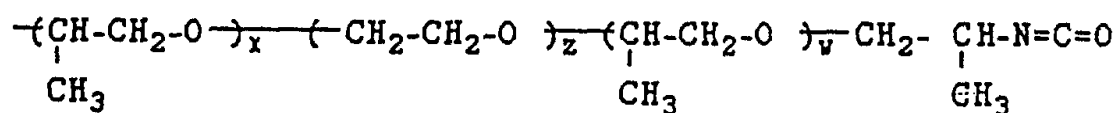
其中R选自具有约1—22个碳原子的直链或支链烷基、链烯基、环烷基、环烯基、芳基、芳烷基、芳烯基、烯芳基和烷芳基，下式代表的基团：



下式代表的基团:

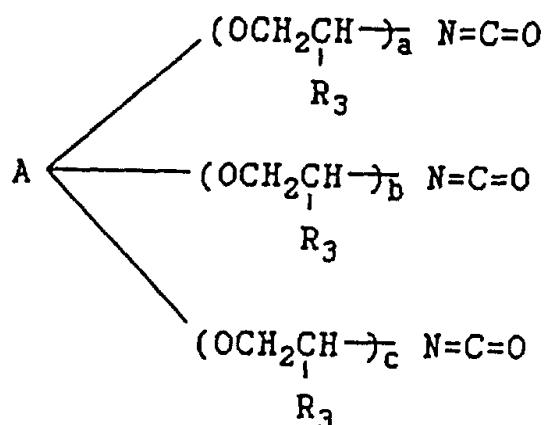


下式代表的基团:



或 R_2 像上文定义那样包含非亲核官能团;

或者, 所述异氰酸酯可用下式表示:



其中 R_1 和 R_4 分别选自具有约1-22个碳原子的直链或支链的烷基、链烯基、环烷基、环烯基、芳基、芳烷基、芳烯基、烯芳基和烷芳基基

团, m 代表一个约 0-100 的整数, n 代表一个约 0-8 的整数, R_3 是氢或甲基, $x+w$ 代表一个约 2-10 的整数, z 代表一个约 0-90 的整数, $x+w+z$ 代表一个约 2-100 的整数, a , b 和 c 分别代表一个约 2-30 的整数, 并且 A 代表一个三羟基醇引发剂。

10. 按照权利要求 9 的方法, 其中所述非亲核官能团选自酯、酰胺、尿烷、碳酸酯及其盐。

11. 异氰酸酯的制备方法, 它包括:

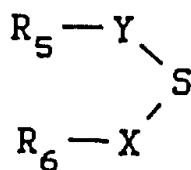
(a) 在疏质子有机溶剂和碱存在下, 在足以产生相应氨基甲酸铵盐的时间和温度条件下, 将二氧化碳与伯胺接触, 制得相应的氨基甲酸铵盐; 所述碱选自磷腈化合物、有机含氮碱及其混合物, 其中有机含氮碱选自胍化合物、脒化合物、叔胺、吡啶及其混合物; 和

(b) 回收氨基甲酸铵盐, 和

(c) 在足以产生相应异氰酸酯的时间和温度反应条件下, 将所述氨基甲酸铵盐与亲电或亲氧脱水剂反应, 制得相应的异氰酸酯; 亲电或亲氧脱水剂选自下式酸酐:



硫代酸酐:



及其混合物，其中X和Y各自选自 $O=S=O$ 和 $S=O$ ，且 R_5 和 R_6 各自选自具有约1-22个碳原子的氟代烷基、烷基、芳基、烷芳基和芳烷基，或者 R_5 和 R_6 一起形成含有稠合芳环或脂肪环的环酸酐或环硫代酸酐，反应在疏质子有机溶剂和碱的存在下进行，所述碱选自磷腈化合物、有机含氮碱及其混合物，其中有机含氮碱选自胍化合物、脒化合物、叔胺、吡啶及其混合物。

12. 按照权利要求11的方法，其中所述疏质子有机溶剂选自二氯甲烷、四氢呋喃、乙腈、邻二氯苯、甲苯、N,N-二甲基乙酰胺和吡啶。

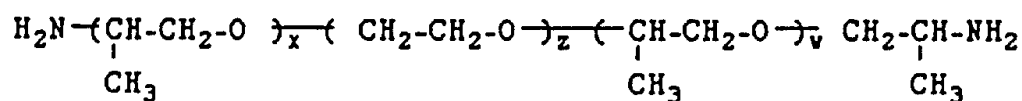
13. 按照权利要求12的方法，其中所述疏质子有机溶剂的量至少应足以将所述氨基甲酸铵盐溶剂化。

14. 按照权利要求11的方法，其中，在步骤(a)中所述碱的摩尔数与所述伯胺原料中胺的当量数之比为0.5:1到约10:1，在步骤(c)中所述碱的摩尔数与所述氨基甲酸铵盐原料中氨基甲酸酯的当量数之比为0.5:1到约10:1。

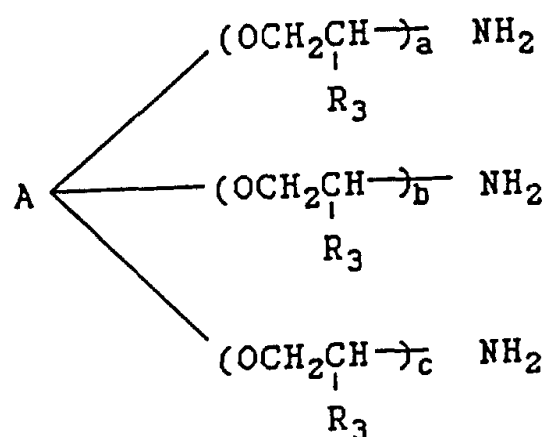
15. 按照权利要求14的方法，其中，在步骤(a)中所述碱的摩尔数与所述伯胺原料中胺的当量数之比为1:1到约5:1，在步骤(c)中所述碱的摩尔数与所述氨基甲酸铵盐原料中氨基甲酸酯的当量数之比为1:1到约5:1。

16. 按照权利要求11的方法，其中，在步骤(c)中所述亲电或亲氧脱水剂的摩尔数与所述氨基甲酸铵盐原料中氨基甲酸酯的当量数之比为大约0.4:1到大约10:1。

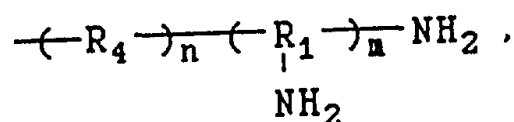
17. 按照权利要求11的方法，其中所述伯胺选自式 $R-NH_2$ 代表的化合物、下式代表的聚氧化烯二胺：



和下式代表的聚氧化烯三胺:



式中R选自具有约1—22个碳原子的烷基、链烯基、环烷基、环烯基、芳基、芳烷基、烯芳基和烷芳基基团、下式代表的基团:

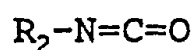


和式-R₄-NH₂代表的基团, 或者R如上文定义那样包含非亲核官能团; 其中R₁和R₄分别选自具有约1—22个碳原子的直链或支链的烷基、链烯基、环烷基、环烯基、芳基、芳烷基、芳烯基、烯芳基和烷芳基基团, m代表一个约0—100的整数, n代表一个约0—8的整数, R₃是氢或甲基, x+w代表一个约2—70的整数, z代表一个约0—90的整数, x+w+z代表一个约2—100的整数, a, b和c分别代表一个约2—30的整数, 并

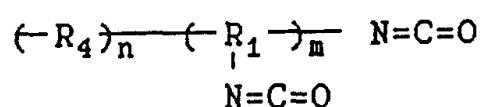
且A代表一个三羟基醇引发剂。

18. 按照权利要求17的方法，其中非亲核官能团选自酯、酰胺、尿烷、碳酸酯及其盐。

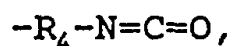
19. 按照权利要求11的方法，其中所述异氰酸酯可用下式表示：



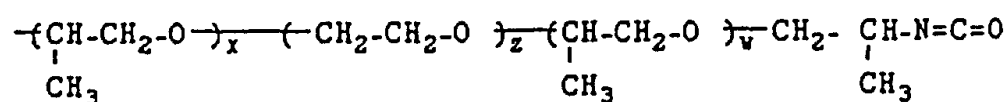
其中R₂选自具有约1-22个碳原子的烷基、链烯基、环烷基、环烯基、芳基、芳烷基、芳烯基、烯芳基和烷芳基，下式代表的基团：



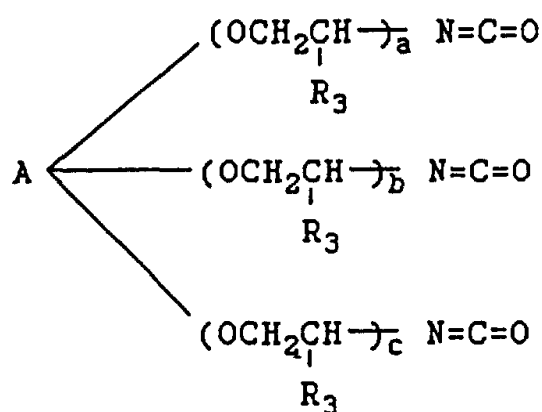
下式代表的基团：



下式代表的基团：



或 R_2 像上文定义那样包含非亲核官能团;
或者, 所述异氰酸酯可用下式表示:



其中 R_1 和 R_4 分别选自具有约1-22个碳原子的直链或支链的烷基、链烯基、环烷基、环烯基、芳基、芳烷基、芳烯基、烯芳基和烷芳基基团, m 代表一个约0-100的整数, n 代表一个约0-8的整数, R_3 是氢或甲基, $x+w$ 代表一个约2-70的整数, z 代表一个约0-90的整数, $x+w+z$ 代表一个约2-100的整数, a , b 和 c 分别代表一个约2-30的整数, 并且 A 代表一个三羟基醇引发剂。

20. 按照权利要求19的方法, 其中所述非亲核官能团选自酯、酰胺、尿烷、碳酸酯及其盐。

21. 按照权利要求1的方法, 其中所述亲电或亲氧脱水剂是2-磺基苯甲酸酐。

22. 按照权利要求11的方法, 其中所述亲电或亲氧脱水剂是2-磺基苯甲酸酐。

异氰酸酯的制备方法

本发明涉及异氰酸酯的制备方法。一方面，本发明涉及从伯胺、二氧化碳和亲电或亲氧脱水剂制备异氰酸酯的新颖而实用的方法。

异氰酸酯，尤其是二异氰酸酯，是重要的化学品，可应用于例如聚氨酯泡沫塑料、聚氨酯弹性体、涂料、杀虫剂、除莠剂等制造。

伯胺的光气化是目前工业上最广泛使用的异氰酸酯的生产方法。光气化路线长、能耗大而且要处理强腐蚀性物质(例如氯化氢、氯气、硫酸和硝酸)和剧毒性试剂和中间体(例如光气和氯气)。此外，光气化要求使用能耐高温和耐强腐蚀的过程设备，导致成本增加。

一种无光气制备异氰酸酯的方法包括将伯胺和 CO_2 与钴化合物或镁化合物反应产生氨基甲酸金属盐络合物，然后在溶剂的存在下与酰卤反应。所述溶剂由A. Belforte等人公开在“Chem. Ber.”，121, 1891-1897(1988)题为“*Incorporation and Deoxygenation of Carbon Dioxide: A Metal-assisted Facile Conversion of Carbon Dioxide and Primary Amines To Isocyanates*”的文章中。但其中所述的方法需较长的反应时间并且对于可行的工业过程来说异氰酸酯的产率不能令人满意。

US4192815(Sheludiyakov等人)公开了另一种非光气路线，它公开的异氰酸酯的制法是将伯胺与二氧化碳在酸性催化剂(例如硫酸)存在下反应，随后在脱水剂存在下将所得氨基甲酸的甲硅烷基酯分解。但该文献所述的方法需要较长的反应时间并且没有工业实用性。

人人急切地需要一种经济的、工业上可行的并且能在温和条件下在较短时间内以高产率获得异氰酸酯的非光气法。

本发明的目的之一是提供异氰酸酯的制备方法。本发明的目的之二是提供工业上可行的制备异氰酸酯的经济、有效的方法。本发明的目的之三是提供不易通过光气路线制备的异氰酸酯的制备方法。

本发明提供的异氰酸酯的制备方法包括(a) 在疏质子有机溶剂和碱存在下, 在足以产生相应氨基甲酸铵盐的时间和温度条件下, 将二氧化碳与伯胺接触; 所述碱选自磷腈化合物、有机含氮碱及其混合物, 其中有机含氮碱选自胍化合物、脒化合物、叔胺、吡啶及其混合物; 和(b) 在足以产生相应异氰酸酯的时间和温度反应条件下, 将氨基甲酸铵盐与亲电或亲氧脱水剂反应, 得到相应的异氰酸酯。一种实施方案是先将(a) 步骤中的氨基甲酸铵盐回收, 然后再将氨基甲酸铵盐与亲电或亲氧脱水剂在疏质子有机溶剂和碱的存在下反应, 所述碱选自磷腈化合物、有机含氮碱及其混合物, 其中有机含氮碱选自胍化合物、脒化合物、叔胺、吡啶及其混合物。

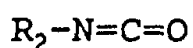
本发明第一实施方案所涉及的异氰酸酯的制备方法包括(a) 在疏质子有机溶剂和碱存在下, 在足以产生相应氨基甲酸铵盐的时间和温度条件下, 将二氧化碳与伯胺接触; 所述碱选自磷腈化合物、有机含氮碱及其混合物, 其中有机含氮碱选自胍化合物、脒化合物、叔胺、吡啶及其混合物; 和(b) 在足以产生相应异氰酸酯的时间和温度反应条件下, 将氨基甲酸铵盐与亲电或亲氧脱水剂反应。

本发明第二个实施方案所涉及的异氰酸酯的制备方法包括(a) 在疏质子有机溶剂和碱存在下, 在足以产生相应氨基甲酸铵盐的时间和温度条件下, 将二氧化碳与伯胺接触; 所述碱选自磷腈化合物、有机含氮碱及其混合物, 其中有机含氮碱选自胍化合物、脒化合物、叔胺、吡啶及其混合物; (b) 回收氨基甲酸铵盐, 和(c) 将氨基甲酸铵盐与亲电或亲氧脱水剂在疏质子有机溶剂和碱的存在下反应, 所述碱选自磷腈化合物、有机含氮碱及其混合物, 其中有机含氮碱选自胍

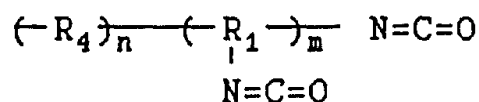
化合物、脘化合物、叔胺、吡啶及其混合物。反应条件应足以产生相应的异氰酸酯。

本发明制得的异氰酸酯易于回收并且很适合于制备聚氨酯泡沫塑料、弹性体和涂料，杀虫剂、和除草剂。

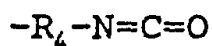
按本发明方法制得的异氰酸酯可用下式表示：



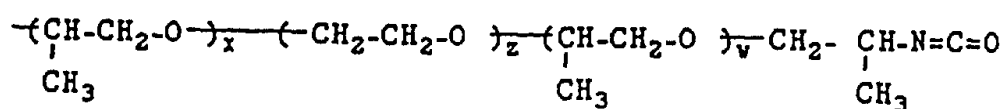
其中 R_2 选自具有约1—22个碳原子的直链或支链烷基、链烯基、环烷基、环烯基、芳基、芳烷基、芳烯基、烯芳基和烷芳基、下式代表的基团：



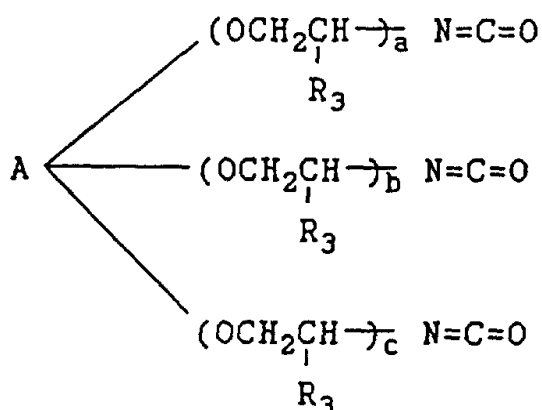
下式代表的基团：



下式代表的基团：



或者，本发明方法制得的异氰酸酯可用下式表示

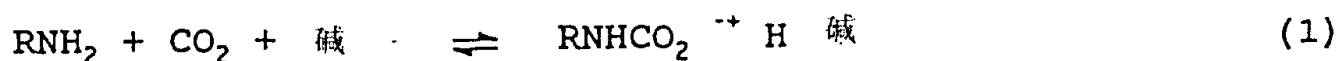


其中 R_1 和 R_4 分别选自具有约1—22个碳原子的直链或支链的烷基、链烯基、环烷基、环烯基、芳基、芳烷基、芳烯基、烯芳基和烷芳基基团， m 代表一个约0—100的整数， n 代表一个约0—8的整数， R_3 是氢或甲基， $x+w$ 代表一个约2—70的整数， z 代表一个约0—90的整数， $x+w+z$ 代表一个约2—100的整数， a 、 b 和 c 分别代表一个约2—30的整数，并且A代表一个三羟基醇引发剂，例如甘油或三羟甲基丙烷。此外， R_2 可含有不优先与亲电或亲氧脱水剂反应的非亲核官能团。适宜的官能团的例子包括：酯、酰胺、尿烷、碳酸酯等及其盐。

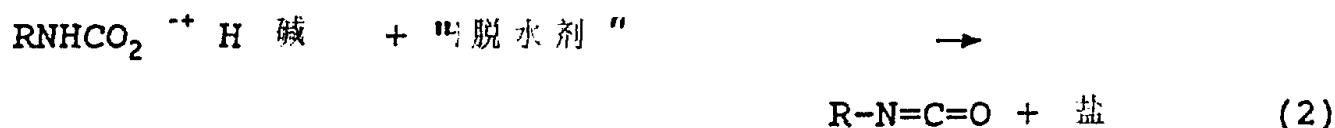
本发明方法制得的异氰酸酯的例子包括但不限于：环己基异氰酸酯、辛基异氰酸酯、1,4-环己基二异氰酸酯、苯基异氰酸酯、苯基丙氨酸甲酯异氰酸酯、甘氨酸苄酯异氰酸酯、丙氨酸苄酯异氰酸酯、苯基丙氨酸乙酯异氰酸酯、亮氨酸乙酯异氰酸酯、缬氨酸乙酯异氰酸酯、 β -丙氨酸乙酯异氰酸酯、谷氨酸二乙酯异氰酸酯、氢化甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、Jeffamine[®] D-400的二异氰酸酯等

及其混合物。

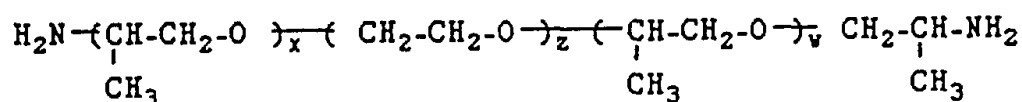
氨基甲酸酯阳离子的铵盐是在有机含氮碱存在下在溶液中制备的。伯胺与二氧化碳反应生成氨基甲酸铵盐的反应可用方程式(1)代表。所得氨基甲酸铵盐溶液通常是均相的。



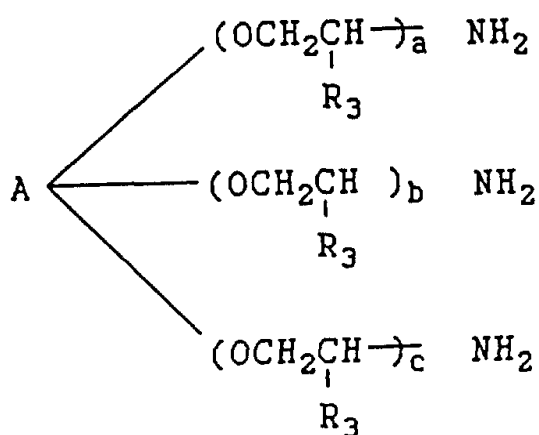
氨基甲酸铵盐与亲电或亲氧脱水剂的反应结果可用下式(2)表示:



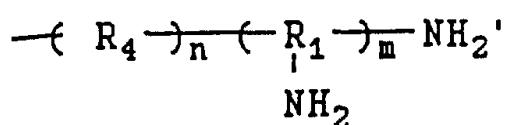
本发明方法所用的伯胺选自式R-NH₂代表的化合物、下式代表的聚氧化烯二胺:



和下式代表的聚氧化烯三胺:



式中R选自具有约1-22个碳原子的直链或支链烷基、链烯基、环烷基、环烯基、芳基、芳烷基、烯芳基和烷芳基基团，下式代表的基团：



和式-R₄-NH₂代表的基团，其中R₁，R₃，R₄，a，b，c，m，n，w，x，z和A如上文定义。适宜的伯胺包括二元胺和多元胺。此外，R可包含不优先与亲电或亲氧脱水剂反应的非亲核官能团。适宜的官能团的例子包括酯、酰胺、尿烷、碳酸酯等及其盐。

本发明方法可用的伯胺的例子包括：环己胺、辛胺、1，4-二氨基环己烷、苯胺、甲胺、乙胺、正丙胺、异丙胺、正丁胺、异丁胺、叔丁胺、正戊胺、异戊胺、正己胺、正辛胺、苄胺、苯基丙氨酸甲酯盐酸盐、甘氨酸苄酯对甲苯磺酸盐、丙氨酸苄酯盐酸盐、苯基丙氨酸乙酯盐酸盐、亮氨酸乙酯盐酸盐、缬氨酸乙酯盐酸盐、β-丙氨酸乙酯盐酸盐、谷氨酸乙酯盐酸盐、2，6-甲基环己基二胺、2，4-甲基

环己基二胺、正己二胺、4, 4'-甲撑二苯基胺、六亚甲基二胺、聚氧化烯二胺如可从Texaco Chemical Co. 获得的商标为Jeffamine®的商品，包括D-230(分子量 ≈ 230)，D-400(分子量 ≈ 400)，D-2000(分子量 ≈ 2000)，D-4000(分子量 ≈ 4000)，ED-600(分子量 ≈ 600)，ED-900(分子量 ≈ 900)，ED-2001(分子量 ≈ 2000)，ED-4000(分子量 ≈ 4000)和ED-6000(分子量 ≈ 6000)，聚氧化烯三胺如可从Texaco Chemical Co. 获得的商标为Jeffamine 的商品，包括T-403(分子量 ≈ 440)、T-3000(分子量 ≈ 3000)和T-5000(分子量 ≈ 5000)，四乙烯五胺，二乙烯三胺，三乙烯四胺，五乙烯六胺等及其混合物。

本发明方法可用的溶剂是疏质子有机溶剂。在本发明方法中可使用极性和非极性疏质子有机溶剂以及它们的混合物。本文中“极性疏质子有机溶剂”一词是指于25℃测定时介电常数大于约10 ϵ 的疏质子有机溶剂，测定方法见Reichardt, C., 《有机化学中的溶剂和溶剂效应》，第二版，VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, (1988), 表A-1, 以25℃下测得甲苯(2.38 ϵ)和四氢呋喃(7.58 ϵ)为基准。测定介电常数的其它方法是已知的，适宜的疏质子有机溶剂是那些用上述任一方法测定时介电常数大于四氢呋喃介电常数的溶剂。

本发明方法可用的非极性疏质子有机溶剂的例子包括二氯甲烷、甲苯、四氢呋喃、邻二氯苯、三乙胺等及其混合物。本发明优选的非极性疏质子有机溶剂包括二氯甲烷和甲苯。

本发明方法可用的极性疏质子有机溶剂的例子包括二甲基甲酰胺、N-甲基- α -吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、乙腈、四氢噻吩砷、吡啶等以及它们的混合物。本发明优选的极性疏质子有机溶剂包括乙腈和N,N-二甲基乙酰胺。

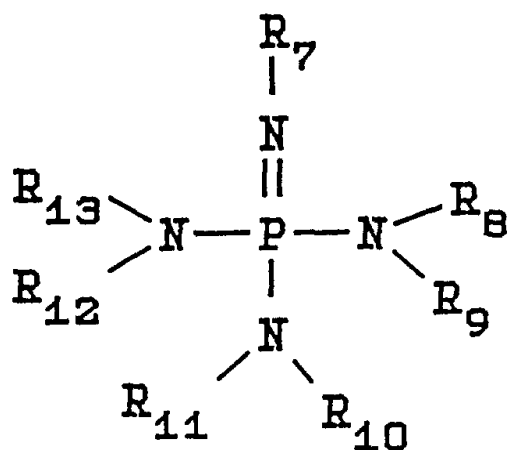
尽管没有特别的要求，但最好使用相同的溶剂来实施本发明的二

步反应，以免除回收多种溶剂所需的附加的过程设备。

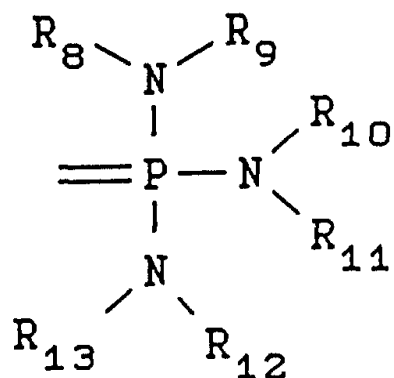
本发明方法所用溶剂的量最好至少能将反应中氨基甲酸铵盐溶剂化。

为了能高选择性地、高产率地制得所需的异氰酸酯，可以使用磷腈化合物、有机含氮碱或其混合物作为本发明方法中的碱。本文中“有机含氮碱”一词是指与反应物伯胺一起加入的非磷腈化合物的碱。本发明方法可用的有机含氮碱包括胍化合物、脒化合物、叔胺、吡啶以及它们的任两种或多种的混合物。

本发明磷腈化合物是下式代表的化合物：



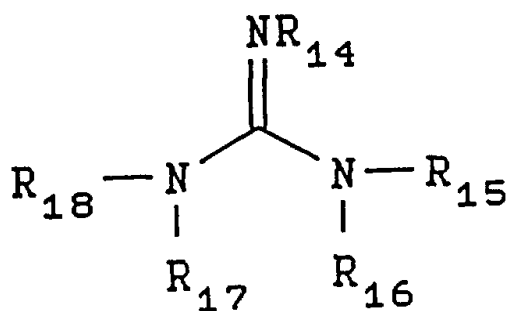
式中 R_7 到 R_{13} 各自选自具有约1—22个碳原子的烷基、芳基、烷芳基、芳烷基和环烷基基团；或者 R_8 或 R_9 与 R_{10} 或 R_{11} 一起、 R_{12} 或 R_{13} 与 R_{10} 或 R_9 一起、 R_7 与 R_8 或 R_9 或 R_{12} 或 R_{13} 一起各自形成一个含氮杂环；或者 R_8 与 R_9 、 R_{10} 与 R_{11} 、 R_{12} 与 R_{13} 一起各自代表下式基团：



式中 R_8 到 R_{13} 如上文定义。

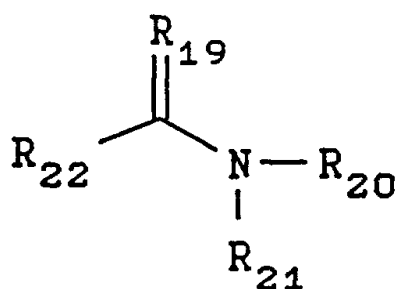
本发明方法可用的磷腈化合物的实例包括但不限于：叔丁基亚胺基三(二甲氨基)正膦($P-tBu$)、1-叔丁基-4,4,4-三(二甲氧基)-2,2-双[三(二甲氨基)亚膦基氨基]-2λ,4λ-索二(磷腈)(P_4-tBu)、2-叔丁基亚氨基-2-二乙氨基-1,3-二甲基-全氢化-1,3,2-叠氮正膦(BEMP)、叔丁基亚氨基三(二乙氨基)正膦、2-叔辛基亚氨基-2-二乙氨基-1,3-二甲基-全氢化-1,3,2-叠氮正膦等以及其任意两个或多个的混合物。

本发明的胍化合物是下式化合物：



其中 R_{14} 到 R_{18} 各自选自具有约1-22个碳原子的烷基、芳基、烷芳基、芳烷基和环烷基基团；或者 R_{14} 与 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 或 R_{18} 之一、 R_{15} 和 R_{16} 、 R_{17} 和 R_{18} 各自形成含氮杂环。

本发明的脒化合物是下式化合物：



式中 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 和 R_{22} 各自选自具有约1—22个碳原子的烷基、芳基、芳烷基、烷芳基和环烷基基团；或者 R_{19} 与 R_{20} 或 R_{21} 、或 R_{22} 与 R_{20} 或 R_{21} 各自形成含氮杂环。

本发明方法可用的有机含氮碱的例子包括三乙胺、三乙基异丙基胺、三甲胺、吡啶、四甲基胍(TMG)、环己基四甲基胍(CyTMG)、丁基四乙基胍(n-BTEG)、环己基—四乙基胍(CyTEG)、四乙基胍(TEG)、叔丁基四乙基胍(t-BTEG)、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(MTBD)、叔丁基二甲基甲酰胺(t-BDMF)、叔丁基二甲基乙酰胺(t-BDMA)、1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬-5-烯(DBN)、1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一-7-烯(DBU)等及其两种或两种以上的混合物。

在本发明方法中所用的碱为磷腈化合物、有机含氮碱或其混合物，其用量应取决于具体的实施过程。

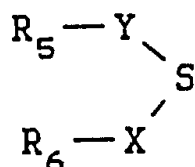
在第一个实施方案中，氨基甲酸铵盐不必回收便直接与亲电或亲氧脱水剂反应。碱的用量可方便地表示为基于所加伯胺中胺的当量数的比率。一般来说，碱的摩尔数与伯胺中胺的当量数之比应为约1:1到约20:1，更好的为约2:1到约10:1，约1:1到约5:1更好，约1:1到约2:1最好。就氨基甲酸铵盐与亲电或亲氧脱水剂的反应而言，碱的摩尔数与氨基甲酸铵盐中氨基甲酸酯的当量数之比一般为约0.5:1到10:

1, 约1:1到约5:1更好, 约1:1到约2:1最好。

本发明方法可用的亲电或亲氧脱水剂包括下式酸酐:



下式硫代酸酐:



及其混合物, 其中X和Y各自选自 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 和 $\text{S}=\text{O}$, 且 R_5 和 R_6 各自选自具有约1-22个碳原子的氟代烷基、烷基、芳基、烷芳基和芳烷基, 或者 R_5 和 R_6 一起形成含有稠合芳环或脂肪环的环酸酐或环硫酐。当 R_5 和 R_6 形成稠合环时, 优选的芳香环是苯基和萘基, 优选的脂肪环是具有约5-8个碳原子的环。

环酸酐或环硫酐的稠合芳环或脂肪环可以是取代或未取代的。取代基的例子包括但不限于烷基、卤素、 $-\text{NO}_2$ 等及其组合。此处卤素是选自氟、氯、溴和碘的元素, 优选氟和氯。

适宜的亲电或亲氧脱水剂的例子包括2-磺基苯甲酸酐、苯磺酸酐、苯亚磺酸甲磺酸酐、乙磺酸甲磺酸硫代酸酐、2-磺基苯甲酸硫代酸酐、2-磺基环己酸酐、环己基甲酸乙磺酸酐、苯磺酸硫代酸酐、2-磺基萘甲酸酐、2-磺基环辛酸酐等及其混合物。本发明优选的

亲电或等氧脱水剂是2-磺基苯甲酸酐，这是因为使用这些化合物可以在温和的反应条件下达到较高的收率。

在第一个实施方案中，氨基甲酸铵盐不必回收便直接与亲电或亲氧脱水剂反应。亲电或亲氧脱水剂的用量可方便地表示为基于所加伯胺中胺的当量数的比值。一般来说，亲电或亲氧脱水剂的摩尔数与伯胺中胺的当量数之比应约为0.4:1到约10:1，约0.9:1到约5:1更好，约1:1到约2:1最好。

在第二个实施方案中，氨基甲酸铵盐在与亲电或亲核脱水剂反应之前先予以回收，亲电或亲氧脱水剂的用量可方便地表示为基于所加氨基甲酸铵盐中氨基甲酸酯的当量数的比值，加入氨基甲酸铵盐是为了使其与亲电或亲氧脱水剂反应。一般来说，亲电或亲氧脱水剂摩尔数与氨基甲酸铵盐中氨基甲酸酯的当量数之比应约为0.4:1到约10:1，约0.9:1到约5:1更好，约1:1到约2:1最好。

伯胺与二氧化碳的反应在二氧化碳气氛中进行。反应过程中二氧化碳的压力为0psig(大气压力)到约150psig，为0psig到约100psig更好，为0psig到约80psig最好。向装有伯胺的反应容器中充二氧化碳时最好从液面以下充入。尽管无特殊要求，最好在二氧化碳气氛中进行氨基甲酸铵盐与亲电或亲氧脱水剂的反应。但是，氨基甲酸铵盐与亲电或亲氧脱水剂的反应可在任何惰性气氛(例如：氮气、氩气或空气)中进行，条件是气体基本上是干燥的。基本上干燥的气体很重要，因为水会与亲电或亲氧脱水剂反应。反应过程中的压力是0psig到约150psig，是0psig到约100psig更好，是0psig到约80psig则最好。

本发明方法所采用的温度和时间将取决于具体的反应。就伯胺与二氧化碳的反应而言，温度为约-78℃到约100℃，为约10-400℃更好，为约20-30℃最好。时间一般为从反应物充分混合到约4小时，

约5分钟到1小时更好，约10分钟到约30分钟最好。就氨基甲酸铵盐与亲电或亲氧脱水剂的反应而言，温度为约 -78°C 到约 100°C ，为约 -20°C 到 30°C 更好，为约 -10°C 到约 10°C 最好。反应时间一般为从反应物达到充分混合所需的时间到约4小时，1分钟到约30分钟更好，约5分钟到约10分钟最好。

就氨基甲酸铵盐在与亲电或亲氧脱水剂反应之前先预以回收的实施方案而言，可以采用本领域已知的任何常规方式将氨基甲酸铵盐回收。

本发明方法生产的需要异氰酸酯可用本领域公知的任何方法回收，例如可采用本文实施例所公开的方法。

上述通式的伯胺、异氰酸酯和亲电或亲氧脱水剂的等介物是相应的化合物或具有相同的一般性质而其中一个或多个R基团是所定义的取代基的简单变体的化合物。

此外，当取代基定义为或者说可以是氢时，在该位置上具体的取代基是否氢不很重要，只要它不在整个合成过程中产生不良影响就行。

上述化学反应是就本发明化合物制备的最一般的方法。有时候这些反应对本发明公开范围内的一些化合物不太理想。会出现此情况的化合物对本领域技术人员来说一望而知。在所有这些情况下，或者可通过本领域技术人员已知的常规改进成功地进行反应，例如：适当地保护干扰基团、改变成其它的常规试剂、对反应条件进行常规改变等；或者本文公开的其它反应或常规方法便可适用于本发明相应化合物的制备。在所有的制备方法中，全部原料都是已知的或可从已知原料制得的。

本发明现在将进一步地公开在下述说明性实例中，其中除非另有说明，份数和百分数均以摩尔为基准计。

实施例

下述实施例所用的所有胺都是由Aldrich Chemical Company或Kodak Chemical Company得到的，不必纯化，直接使用。乙腈、甲苯、二氯甲烷和三乙胺购自Aldrich Chemical Company。2-磺基苯甲酸酐得自Fluka Chemiact Corp. CyTEG(N-环己基-N', N', N'', N''-四乙基胍) 或者可按下述文献的方法合成: Bredereck, H. 和 Bredereck, K., Chem. Ber., 94卷第2278-2295页(1961年)。二氧化碳得自Matheson(完全干燥级)或Acetylene Gas Company(焊接级)，不必纯化，直接使用。

气相色谱分析在Variann型3400气相色谱仪上进行，采用8000型自动取样器和一个30米长的Megabore DB-1(3 μ m) J & W Scientific柱。

实施例1

正辛基异氰酸酯

向Fischer-Porter瓶中充入1.29g(10mmol)正辛胺、3g(30mmol)三乙胺、154mg(1mmol)联苯(气相色谱内标物)和20ml乙腈。室温下，从溶液上方充入二氧化碳(80psig)(充入二氧化碳后出现白色沉淀，5分钟内变成均匀溶液)。1小时后将溶液冷却至约0℃。在另一个Fischer-Porter瓶中投入2.7g(15mmol)2-磺基苯甲酸酐(得自Fluka公司，直接使用)和20ml乙腈(均相溶液)，1小时后也将其冷却至0℃。第一个Fischer-Porter产生的氨基甲酸酯溶液突然加到在80psig二氧化碳下的磺基苯甲酸酐溶液中，这是一个放热反应(溶液从0℃升温至11℃)。定期取出等分试样，用乙醚稀释并用气相

色谱分析。计算5分钟后正辛基异腈酸酯的气相色谱收率为94%(第1批)。

按上述方法再进行合成(第2-6批),并改变碱和溶剂的类型和数量以及2-磺基苯甲酸酐的数量。所有批次的结果均列于表I。

表I

正辛胺氨基甲酸酯与2-磺基苯甲酸酐的反应¹

批号	碱, mmol		溶剂	2-磺基苯甲酸酐 (mmol)	% 收率 n-Octyl-NCO
	CyTEG	Et ₃ N			
1	0	30	CH ₃ CN	15	94
2	0	20	CH ₃ CN	15	82.5
3	0	40	CH ₃ CN	15	77.5
4	11	20	CH ₂ Cl ₂	10	62
5	11	20	CH ₂ Cl ₂	15	87.5
6	11	20	甲苯	15	67

¹所有反应均以10mmol正辛胺在80psig二氧化碳和约0℃下进行。所有反应都是放热的,并且正辛基异腈酸酯的收率均用气相色谱分析测定,以联苯为内标物。最高收率反应时间均为5-60分钟,但第6批除外,该批的最高收率反应时间为3.5小时。