

# 碳酸二甲酯合成多菌灵

石振东,童开发,刘明国,罗光富,廖全斌,李朝曙

(三峡大学化学系,宜昌 443000)

**摘要** 对由碳酸二甲酯与2-氨基苯并咪唑催化合成多菌灵的反应进行了研究,并讨论了在Ca-Cl<sub>2</sub>金属盐催化作用下,反应原料配比和催化剂用量及反应时间对产品产率的影响,寻找了适宜的合成反应条件。

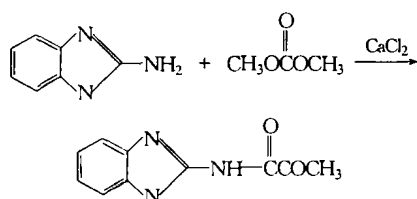
**关键词** 碳酸二甲酯 多菌灵 合成

多菌灵是一种比较有效的内吸性杀菌剂,目前氯甲酸甲酯合成法是工业上生产多菌灵的主要方法,它通过氯甲酸甲酯在(25~45)℃与石灰氮(氰化钙)进行氰胺化反应,生成氰胺基甲酸甲酯,然后与邻苯二胺反应,加盐酸使反应液的pH值小于7,经处理后即得到产物<sup>[1]</sup>。但该工艺使用的氯甲酸甲酯为剧毒品,存在着环境危害严重、工艺复杂、副产物多、分离纯化难度大等难点。

碳酸二甲酯(DMC)的发展为氨基甲酸甲酯的绿色化合成提供了良好的发展机会。碳酸二甲酯是近年来发展起来的一种环境友好的绿色有机化学品,它具有与水相近的物理性质,其羰基和甲氧基上的碳原子均易接受亲核试剂的进攻,并籍此引发羰基化和甲基化反应,可替代目前广泛使用的光气、硫酸二甲酯、氯甲酸二甲酯、卤代甲烷等对环境危害较大的化学品用作羰基化和甲基化试剂<sup>[2]</sup>。碳酸二甲酯可与有机胺在合适催化剂下经羰基化反应制得氨基甲酸甲酯<sup>[3]</sup>。该路线可有效避免氯甲酸甲酯剧毒物所带来的环境危害,并且有转化程度高、反应条件温和、副反应少、产品易分离等优势,是一条颇具工业化潜力的氨基甲酸甲酯合成路线。

## 1 实验部分

### 1.1 反应式



### 1.2 实验所需试剂与仪器

DMC, Assay ≥ 99% (Gc), Pack in switzerland; 2-氨基苯并咪唑, Assay ≥ 97%, Pack in switzerland; 无水氯化钙, (96%)分析纯,天津市塘沽滨海化工厂; 氧化锌、三氧化二铁, (99.5%)分析纯,北京市平谷燕化工厂。

美国 Nicolet 公司 AVATAR360 FT-IR 光谱仪

德国 Elemental Analysen Systeme GMBH Vari-oel III 元素分析仪

### 1.3 实验步骤

催化反应是在圆底烧瓶中回流进行。将2-氨基苯并咪唑、CaCl<sub>2</sub><sup>[4]</sup>水溶液及碳酸二甲酯依次加到圆底烧瓶内,连接装置进行水浴加热,同时振荡使固液充分混合,回流时间为7小时,待反应完毕后趁热过滤,滤液(由于量少,未分液)静置结晶,得到固体物,然后将固体用己烷重结晶,将结晶物干燥称重进行分析。

## 2 产物的测试与结构分析

EA 值: N: 18.27%, C: 48.62%, H: 3.813% N: C: H = (18.27%/14.01) : (48.62%/12.01) : (3.813%/1.008) = 1.3041:4.0483:3.7827 = 3:9.3:8.7, 与实际产品的分子式(C<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H<sub>9</sub>)基本吻合。

IR 值 (cm<sup>-1</sup>): 3320.71 (ν<sub>NH</sub>); 1593.69 (δ<sub>NH</sub> 面内); 1442.87, 2949.84 (ν<sub>CH</sub>); 1630.25, 1710.63 (ν<sub>C=O</sub>); 1329.72, 1364.17 (ν<sub>CN</sub>); 1287.62, 1267.82 (ν<sub>C=N</sub>); 1095.28 (ν<sub>C-O-CH<sub>3</sub></sub>); 730.97 (δ<sub>CH, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></sub>)

## 3 结果与讨论

分别选用氯化钙和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO(1:1)<sup>[5]</sup>为催化剂来探索合成反应条件,二者反应条件相同,实验结果表明以氯化钙或 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO 为催化剂时,滤液中均会结晶出少量黄色固体,红外分析两种产品特征峰基本吻合,但 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO 的产物较氯化钙的少,故重点对 CaCl<sub>2</sub> 催化剂作了研究。

为了考察催化剂物质的量的变化对产品产率的影响,对此作了如下研究,固定2-氨基苯并咪唑和碳酸二甲酯的量,当 CaCl<sub>2</sub> 的量变化时,计算 n(2-氨基苯并咪唑):n(二氯化钙),得到配比,由于在反应时间内,2-氨基苯并咪唑没有全部反应,且 DMC 又

过量,因此由 2-氨基苯并咪唑剩余量确定其反应物质的量,称量产品量,后者比前者为产率。2-氨基苯并咪唑反应的物质的量比加入量为其利用率。如图 1:

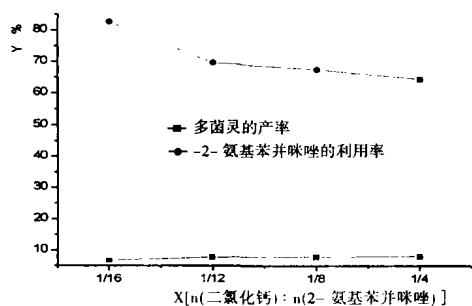


图 1 多菌灵的产率,2-氨基苯并咪唑的利用率与催化剂二氯化钙的关系

由图 1 可见,固定 2-氨基苯并咪唑和碳酸二甲酯的量,当  $\text{CaCl}_2$  的量增大时,多菌灵的产率增加,但是 2-氨基苯并咪唑的利用率减少了,这说明无机物  $\text{CaCl}_2$  对 2-氨基苯并咪唑在碳酸二甲酯中的溶解起了不好的作用(盐析效应),但是  $\text{CaCl}_2$  有明显的催化作用。要解决这一问题,用多孔的固体催化剂可能较好。

反应原料配比的影响因素是指反应中 DMC 与 2-氨基苯并咪唑物质的量的比对反应产品产率的影响。在此以 DMC 量发生改变,而 2-氨基苯并咪唑和二氯化钙的量不变。计算出 2-氨基苯并咪唑的反应利用率和多菌灵的产率。如图 2:

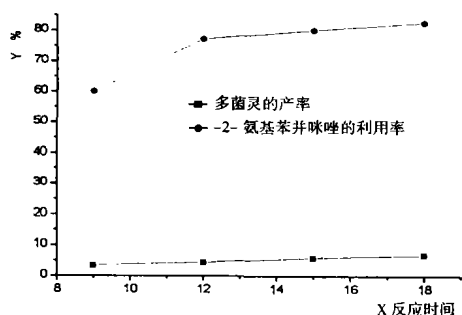


图 2 DMC 的量与 2-氨基苯并咪唑的反应利用率和多菌灵的产率的关系

由图 2 可见,DMC 的量对反应的进行有明显的影 响,DMC 增加,2-氨基苯并咪唑的反应利用率和多菌灵的产率都增加,说明 DMC 不仅是反应物,而且是 2-氨基苯并咪唑的溶剂,它的量越大,2-氨基苯并咪唑溶解越多,越有利于反应,从而产率增加。目前,还没有很好的溶剂能使 2-氨基苯并咪

唑溶解较多。

固定 2-氨基苯并咪唑、DMC、二氯化钙的量,改变反应时间,以反应时间为横坐标,以 2-氨基苯并咪唑的反应利用率和多菌灵的产率为纵坐标,绘图 3:

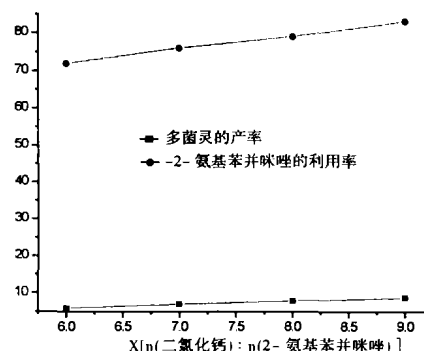


图 3 反应时间与 2-氨基苯并咪唑的反应利用率和多菌灵的产率的关系

由图 3 可见,随着反应时间的延长,2-氨基苯并咪唑的反应利用率和多菌灵的产率都有所增加。反应时间为 9 小时,多菌灵的产率达到 8.53%。

#### 4 结论

DMC 与 2-氨基苯并咪唑反应时,催化剂氯化钙是合适的,具有一定的催化作用,但是没有适宜的溶剂,考虑采用多孔的固体催化剂;DMC 的量增加,产物产率增加;反应时间延长,产物产率增加。反应 9 小时,产物产率达到 8.53%。经红外光谱与元素分析仪分析,合成产物为目标产物。

#### 参考文献

- [1] 台立民,刘冬雪,沈永嘉等.化学型农药缓释剂.农药,2000,39(6):5~13
- [2] 江琦.碳酸二甲酯在化工领域中的应用.石油化工,2000,29(2):144
- [3] Ono Y. Dimethyl carbonate for Environmentally benign reaction pure & appl. chem. 1996,68(2):367~375
- [4] 赵军,江琦.碳酸二甲酯与有机胺羰基化合成氨基甲酸酯的研究.现代化工,2001,(2):24~26
- [5] 孟震英,赵新强,王延吉.在固体催化剂合成 N-环己基氨基甲酸甲酯的研究.精细石油化工,2001,(1):13~15

#### Synthesis of Earbendazin by Dimethyl Carbonate

Shi Zhen dong, Tong kaifa, Liu Mingguo et al.

(Chemistry Department, Three Gorges University, Yichang 443000, China)

**Abstract:** The catalytical synthesis of earbendozin via dimethyl carbonate and 2- amide - benzimidazole was studied. Such effect factors as reaction ratio, the amount of catalyst, reaction time, etc. on the process were investigated. The optimal process condition was proposed.

**Key words:** dimethyl carbonate, earbendazin, synthesis.

收稿日期:2002.6.27