

异氰酸酯

刘玉海 赵辉 李国平 等编著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

异氰酸酯

刘玉海 赵 辉 李国平 等编著

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北 京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

异氰酸酯/刘玉海等编著. —北京: 化学工业出版社, 2004. 1

ISBN 7-5025-5122-0

I. 异… II. 刘… III. 异氰酸酯 IV. 0633. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 003009 号

异 氰 酸 酯

刘玉海 赵 辉 李国平 等编著

责任编辑: 丁尚林

文字编辑: 赵媛媛

责任校对: 郑 捷

封面设计: 关 飞

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720 毫米×1000 毫米 1/16 印张 21¼ 字数 394 千字

2004 年 3 月第 1 版 2004 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5122-0/TQ · 1906

定 价: 45.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

异氰酸酯是一类含有一个或多个异氰酸酯基团的化合物。包括脂肪族异氰酸酯、芳香族异氰酸酯、不饱和异氰酸酯、卤代异氰酸酯、硫代异氰酸酯、含磷异氰酸酯、无机异氰酸酯及封闭异氰酸酯等。由于其含有高度不饱和的异氰酸酯基团,使其具有很高的化学活性,能与多种物质发生重要的化学反应,因而广泛应用于聚氨酯、聚氨酯脲和聚脲、高分子改性、有机合成试剂、农业、医学等领域。

随着聚氨酯工业的高速发展,异氰酸酯作为聚氨酯树脂合成的最重要原料,对它的研究和开发日益广泛、深入、系统。近年来,国内涉及异氰酸酯和聚氨酯及其相关领域的研究人员越来越多,许多技术人员既迫切希望深入了解和掌握有关异氰酸酯的基础知识和实际应用技术,也希望了解当代的水平和前沿技术,以开阔视野,增加信息量。而国内尚未见到系统介绍异氰酸酯的著作,鉴于异氰酸酯在众多领域特别是聚氨酯领域的重要作用,我们尝试将异氰酸酯的基本概念、合成方法、化学反应、应用领域及前景介绍给国内读者,以期给读者以借鉴和参考。

本书共分7章。第1章介绍国内外异氰酸酯的发展概况;第2章介绍脂肪族异氰酸酯的合成;第3章介绍芳香族二异氰酸酯的合成;第4章介绍其他结构异氰酸酯合成;第5章介绍封闭异氰酸酯;第6章介绍异氰酸酯的化学反应;第7章介绍异氰酸酯的应用。

本书第2、3、4章由刘玉海编写;第5章由张学同、李国平编写;第1、6、7由赵辉、罗运军编写。

编写中虽力求做到具有科学性和先进性,但限于水平,疏漏错误之处仍在所难免,恳请读者提出宝贵意见。

编著者

2004年1月

内 容 提 要

随着聚氨酯工业的高速发展,异氰酸酯成为聚氨酯树脂合成的重要原料。本书简略介绍了国内外异氰酸酯的发展概况,并着重对各种异氰酸酯如脂肪族异氰酸酯、芳香族二异氰酸酯及其他结构异氰酸酯的合成进行了论述。同时结合理论,对封闭异氰酸酯及异氰酸酯的化学反应、应用进行分析、阐述。

本书理论与应用相结合,并辅以大量反应示例,可很好地辅助读者对此书的学习。

本书适合于从事异氰酸酯科研、生产与应用的技术人员及相关专业大专院校师生参考使用。

目 录

第1章 概述	1
第2章 脂肪族异氰酸酯的合成与生产	3
2.1 脂肪族单异氰酸酯的合成	3
2.1.1 光气化合成	3
2.1.2 由氮宾中间体制备脂肪族异氰酸酯	6
2.1.3 采用热分解生成脂肪族异氰酸酯	7
2.1.4 氧化脲和氰酸酯重排	11
2.1.5 有机卤化物和氰酸盐的反应	11
2.1.6 烯炔及醛与异氰酸的反应	12
2.1.7 由杂原子累积双键烃类制备异氰酸酯	12
2.1.8 亚胺和亚胺磷合成异氰酸酯	14
2.1.9 其他合成方法	14
2.2 脂肪族二异氰酸酯的合成	16
2.2.1 胺的光气化	16
2.2.2 非光气化工艺	20
2.2.3 氮烯中间体形成工艺	21
2.2.4 通过烯炔和异氰酸或氨基甲酸乙酯制备 异氰酸酯	23
2.2.5 通过有机二卤化物和异氰酸的盐类合成脂肪族 异氰酸酯	24
2.2.6 偶合合成法	24
2.3 脂肪族二异氰酸酯的生产	28
2.3.1 1,6-亚己基二异氰酸酯	28
2.3.2 异佛尔酮二异氰酸酯	28
2.3.3 三甲基 1,6-亚己基二异氰酸酯	29
2.3.4 六亚甲基二异氰酸酯	29
2.3.5 反式环己烷二异氰酸酯	30

参考文献	31
第3章 芳香族异氰酸酯的合成与生产	39
3.1 芳香族单异氰酸酯的合成	39
3.1.1 光气化合成	39
3.1.2 采用热处理生成芳香族异氰酸酯	42
3.1.3 由氮宾中间体制备芳香族异氰酸酯	42
3.2 芳香族二异氰酸酯的合成	45
3.2.1 胺的光气化合成	47
3.2.2 非光气化合成	50
3.2.3 由氮烯中间体制备芳香族二异氰酸酯	53
3.2.4 通过单异氰酸酯或异氰酸酯前驱体偶合制备 芳香族二异氰酸酯	54
3.2.5 芳香族二异氰酸酯混合合成法	57
3.3 芳香族二异氰酸酯的生产	58
3.3.1 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和聚合异氰酸酯	58
3.3.2 甲苯二异氰酸酯	63
3.3.3 对亚苯基二异氰酸酯	65
3.3.4 萘基二异氰酸酯	65
3.3.5 四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯	65
参考文献	66
第4章 其他异氰酸酯的合成	72
4.1 不饱和异氰酸酯	72
4.1.1 概述	72
4.1.2 不饱和异氰酸酯的合成	72
4.2 卤代异氰酸酯	79
4.2.1 概述	79
4.2.2 烷基和芳香异氰酸酯的卤化反应合成	79
4.2.3 酰基异氰酸酯和硫酰基异氰酸酯的 卤代反应合成	82
4.2.4 不饱和异氰酸酯和卤素的加成反应合成	83
4.2.5 胺、亚胺和脒与光气及其类似物的反应合成	84
4.2.6 通过中间体氮宾合成卤代异氰酸酯	86
4.2.7 其他合成方法	88
4.3 羰基、硫代羰基及亚氨基异氰酸酯	92
4.3.1 概述	92

4.3.2	羰基异氰酸酯的合成	93
4.3.3	硫代羰基异氰酸酯的合成	103
4.3.4	酰亚胺异氰酸酯的合成	104
4.4	硫代异氰酸酯	107
4.4.1	概述	107
4.4.2	二价硫代异氰酸酯的合成	107
4.4.3	四价硫代异氰酸酯的合成	107
4.4.4	六价硫代异氰酸酯的合成	108
4.5	含磷异氰酸酯	112
4.5.1	由卤化磷与氰酸及其盐合成	113
4.5.2	由氨基甲酸酯合成	114
4.5.3	由磷酰胺和乙二酰氯合成	115
4.5.4	其他合成方法	115
4.6	无机异氰酸酯	116
4.6.1	第三主族异氰酸酯	116
4.6.2	第四主族异氰酸酯	117
4.6.3	第五主族异氰酸酯	119
4.6.4	第六主族异氰酸酯	120
4.6.5	第七主族异氰酸酯	121
4.6.6	过渡金属配位异氰酸酯	121
	参考文献	122

第5章 封闭异氰酸酯 134

5.1	封闭异氰酸酯	134
5.2	常见异氰酸酯的封闭剂	135
5.2.1	酚类化合物	135
5.2.2	醇、其他具有羟基的化合物和硫醇	136
5.2.3	β -二羰基化合物	137
5.2.4	肟和异羟肟酸酯	139
5.2.5	吡唑和三唑	140
5.2.6	咪唑啉、四氢嘧啶和咪唑	141
5.2.7	酰胺、环酰胺和酰亚胺	141
5.2.8	亚硫酸氢盐	142
5.2.9	胺	142
5.2.10	其他类型的封闭剂	143
5.3	封闭异氰酸酯的动力学	144

5.3.1	解封温度的确定	145
5.3.2	机理及反应动力学	145
5.3.3	影响动力学的因素	153
5.4	水分散性封闭异氰酸酯	159
5.4.1	离子型水分散性封闭异氰酸酯	160
5.4.2	非离子型水分散性封闭异氰酸酯	161
5.4.3	水分散性封闭异氰酸酯的应用	162
5.5	封闭异氰酸酯的应用	162
5.5.1	封闭异氰酸酯在涂料方面的应用	162
5.5.2	封闭异氰酸酯在胶黏剂和密封剂中的应用	174
5.5.3	封闭异氰酸酯在织物、纸张和皮革中的应用	175
5.5.4	封闭异氰酸酯在塑料和橡胶中的应用	176
5.5.5	封闭异氰酸酯在电子工业中的应用	178
5.5.6	封闭异氰酸酯在照相胶卷和电子摄影 中的应用	179
5.5.7	封闭异氰酸酯在印刷和复印中的应用	180
5.5.8	封闭异氰酸酯的其他应用	180
	附录: 名词术语简称	181
	参考文献	182
第6章	异氰酸酯的化学反应	193
6.1	亲核反应	193
6.1.1	异氰酸酯的亲核反应机理	193
6.1.2	异氰酸酯结构对亲核反应活性的影响	193
6.1.3	不同活泼氢与异氰酸酯的相对反应活性	195
6.1.4	与水反应	196
6.1.5	与羟基反应	198
6.1.6	与酚反应	203
6.1.7	与酸反应	203
6.1.8	与巯基反应	205
6.1.9	与胺的反应	205
6.1.10	其他亲核反应	211
6.2	聚合反应	212
6.2.1	单异氰酸酯二聚反应	213
6.2.2	单异氰酸酯的三聚反应	215
6.2.3	均聚反应	219

6.2.4 共聚反应	221
6.2.5 加聚反应	222
6.2.6 缩聚反应	225
6.3 环加成反应	228
6.3.1 $[2+2]$ 和 $[2+2+2]$ 环加成反应	228
6.3.2 $[2+3]$ 环加成反应	244
6.3.3 $[2+4]$ 环加成反应	252
6.3.4 其他环加成反应	261
6.4 插入反应	272
6.4.1 插入 C—H 键	272
6.4.2 插入 O—C—O、N—C—N、C—X 键	275
6.4.3 插入有机金属化合物	276
6.4.4 插入ⅣA和ⅣB元素	278
6.4.5 插入ⅤA, ⅤB和ⅥB元素的基团	282
6.4.6 插入其他过渡金属元素	282
6.4.7 卤代异氰酸酯的插入反应	283
6.5 其他反应	284
参考文献	289
第7章 异氰酸酯的应用	293
7.1 聚氨酯	293
7.1.1 韧性泡沫	296
7.1.2 刚性泡沫	300
7.1.3 聚氨酯弹性体	301
7.1.4 聚氨酯涂料	306
7.1.5 聚氨酯胶黏剂	308
7.2 聚氨酯脲和聚脲	310
7.3 光学应用和上光	314
7.4 聚氨酯异氰酸酯	314
7.5 高分子改性中的应用	316
7.6 农业中的应用	318
7.7 生物学和医学上的应用	321
7.8 有机合成试剂	322
7.9 其他应用	324
参考文献	324

第 1 章 概 述

聚氨酯为世界六大具有发展前途的合成材料之一。它具有耐磨、耐低温、耐油和耐臭氧等功能,近年已在我国取得了快速发展,广泛用于泡沫塑料、弹性体、胶黏剂、涂料和纤维等。目前,年消费量已达近 30 万吨。

异氰酸酯是聚氨酯合成的最重要原料之一,已有许多品种在工业上实际应用。自 1849 年伍尔兹利用有机卤化物或硫酸烷基酯与氰酸盐之间的复分解反应,首次合成出含有异氰酸酯基团的化合物以来,对它的研究并不十分广泛、深入,但自从发现它与多元醇反应生成含有氨基甲酸酯基团结构的聚合物,并逐渐成为合成聚氨酯的主要原料以后,对它的研究、开发、应用日益广泛、深入、系统,尤其在最近的 50 年间,伴随着聚氨酯工业的高速发展,有机异氰酸酯的新品种不断涌现,合成工艺技术日臻完善,生产规模和产量不断扩大,产品质量不断提高,应用领域不断拓展。据不完全统计,目前合成出的异氰酸酯化合物已超过 100 多种,工业化年产量已增加到 4.0×10^6 吨以上。

目前,聚氨酯工业中用量最大的异氰酸酯主要是甲苯二异氰酸酯(TDI)和二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),以及多苯基多亚甲基多异氰酸酯(PMP-PI)。其工厂生产规模已从年产千吨迅速增加至年产万吨。在新建的生产装置中,已出现 10 万~20 万吨/年级的规模,呈现出大规模、高产量、低成本的发展趋势。世界上几大著名的化学公司,如 Bayer、BASF、Dow、Arco、ICI 等,其异氰酸酯的工业化产量已占全球异氰酸酯总产量的 80% 以上。

中国异氰酸酯工业生产已有 40 年的历史,从 20 世纪 50 年代中期开始的 TDI、MDI 和多次甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI)三大品种的间隙式生产,至 20 世纪 80 年代初开始的引进技术和设备进行万吨规模的 TDI 和 MDI 生产,至 20 世纪 90 年代中期有计划地、规模地发展异氰酸酯工业,表明了我国的异氰酸酯工业随我国的经济和聚氨酯工业的发展而得到较大的发展。进入 20 世纪 80 年代以来,我国聚氨酯工业取得较快发展,原材料供不应求的矛盾突出。20 世纪 80 年代末至 90 年代初,引进几套大型的异氰酸酯装置。正在跨上新台阶的异氰酸酯工业,引起了人们的普遍关注。

在此期间,我国在聚氨酯胶黏剂,聚酯型软泡、硬泡和弹性体等方面取得

了一定的进展。

此阶段的主要特点是依靠自己的力量发展异氰酸酯工业，主要问题是技术相对薄弱，生产规模小，生产装置不能连续运行，产品单一，导致异氰酸酯工业发展相对缓慢，聚氨酯产品品种少、产量小，不能满足经济发展需要。但是在此期间，在异氰酸酯和聚氨酯的相关领域涌现的一批科技人员，为我国今后引进技术，发展异氰酸酯和聚氨酯工业打下了良好的基础。

20 世纪 80 年代初期引进大日本油墨化学工业株式会社技术在烟台建成年产 1 万吨 MDI、PAPI (3000 吨、7000 吨) 生产装置，20 世纪 80 年代末期引进德国 BASF 技术在白银建成 2 万吨/年 TDI 生产装置，使国内异氰酸酯工业有了较大的发展，也带动了聚氨酯工业的发展。

此后，重庆的 1500 吨/年 PAPI，上海的 1 万吨/年 TDI，太原的 2 万吨/年 TDI 分别建成投产，由此形成了我国以 TDI、MDI 和 PAPI 三大类异氰酸酯为主，少量的特殊品种异氰酸酯如苯甲烷三异氰酸酯 (TTI)，己二异氰酸酯 (HDI) 等为辅的异氰酸酯生产体系，值得注意的是该生产体系还是以 TDI 为主。

该阶段的特点，主要是聚氨酯原料异氰酸酯特别是 TDI、MDI 和 PAPI 的生产由于引进国外技术和生产设备快速发展，同时我国的聚氨酯工业也有了较大的发展，国外聚氨酯公司在中国的业务也有了很大发展。值得注意的是我国现有的异氰酸酯生产能力并未完全实现，还有较大潜力，并且异氰酸酯生产已经开始向以 MDI 生产为主转变，因此还需开发 MDI 系列品种，以扩大我国 MDI 的应用，增加在国际上的竞争力。

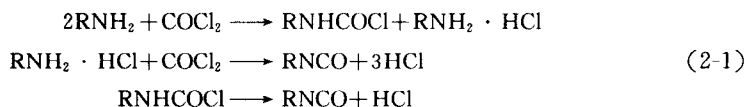
第 2 章 脂肪族异氰酸酯的合成与生产

2.1 脂肪族单异氰酸酯的合成

2.1.1 光气化合成

2.1.1.1 胺和亚胺的光气化

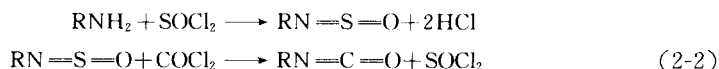
1884 年 Hentschel 首次报道了通过芳胺的光气化合成异氰酸酯的方法^[1]。几年以后, Gattermann^[2]将该反应用于脂肪胺的盐酸盐合成。游离胺的光气化是在惰性溶剂存在时把胺加入到过量的光气中。如果反应是在加压的情况下进行的, 液体光气可以作为稀释剂使用, 这是因为在反应初始时形成了氨基甲酰氯和胺的盐酸盐的浆状物。该反应需要良好的搅拌, 以阻止副产物的产生。为了控制混合过程及温度, 反应使用了惰性溶剂。浆状物随即被加热, 使氨基甲酰氯分解, 并使胺的盐酸盐转变成异氰酸酯。通常加热到 50℃ 以上, 就足以使氨基甲酰氯分解。在 100℃ 以上时, 胺的盐酸盐的光气化就能以令人满意的速度进行。发生的反应如下所示:



升高温度和增加压力都会加快反应速率。另外, 溶剂的极性也会影响反应速率, 在如苯甲醚、氯苯等极性溶剂中的反应速率比在烃类溶剂(甲苯、二甲苯等)中的反应速率要快。

为了防止副反应(如异氰酸酯和未反应的胺反应生成二取代脲)的发生, 需要过量的光气(过量 20%~50%), 且反应溶剂中胺的浓度不能超过 20%。当胺为芳胺时, 副产物脲和光气反应生成碳化二亚胺, 碳化二亚胺会进一步与光气或生成的异氰酸酯反应。在脂肪胺的光气化中得到的副产物二取代脲能与光气反应生成脲基甲酰氯, 它在加热时能转变成异氰酸酯^[3]。

在光气化之前, 胺还可能与亚硫酰氯反应生成 *N*-亚磺酰胺^[4]。这种方法的好处是: 胺的盐酸盐能和亚硫酰氯快速反应, 并且在催化剂量的吡啶或(二甲基甲酰胺 DMF)存在时可溶性的 *N*-亚磺酰胺的光气化过程可以很快的进行。在光气化阶段, 则重新生成亚硫酰氯:

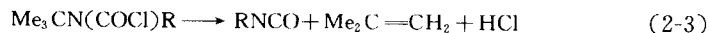


可以想像,在光气化时加入亚硫酰氯作为催化剂可以加快反应速率。

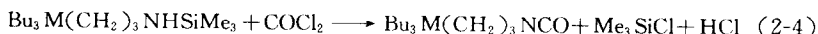
光气化使用的溶剂有苯、甲苯、二甲苯、卤代苯、卤代萘,偶尔也使用极性大一点的溶剂,如环氧乙烷、乙酸烷基酯、硝基苯和二甲亚砜(DMSO)。DMF和HMPA不适合作为胺光气化的溶剂,这是由于这些溶剂和光气能够很快发生反应。

叔胺^[5]、金属卤化物^[6]和三氟化硼^[7]可对胺的盐酸盐与光气的反应起催化作用,但由于这些物质同样也是异氰酸酯三聚反应的催化剂,它们在胺盐光气化中的使用也受到了限制。芳香族胺盐较好的催化剂是四甲基脲、四甲基苯基胍和*N,N*-二甲基甲酰胺^[8]。在上述催化剂中真正起催化作用的是由上述催化剂和光气快速反应生成的氯化亚胺^[9]。

仲胺的光气化生成稳定的仲氨基甲酰氯化合物。然而,一些仲氨基甲酰氯在热分解时能生成异氰酸酯和卤代烷。例如,*t*-丁基氨基甲酰氯在120℃以上热分解为异氰酸酯、异丁烯和氯化氢^[10]:

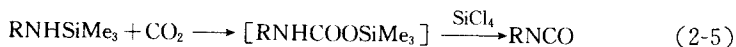


甲硅烷基胺光气化反应生成异氰酸酯和氯硅烷的混合物,通过简单地蒸馏就可以对混合物进行分离。例如, Me_3SiNHMe 在室温以下与光气反应生成异氰酸甲酯和三甲基氯硅烷的混合物^[11~14]。另外,甲硅烷基仲胺^[32]和甲硅烷基叔胺^[33]的光气化反应也生成了相应的异氰酸酯:

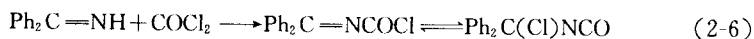


其中, $\text{M}=\text{Sn}, \text{Ge}$ 。

采用非光气化路线,*N*-甲硅烷基胺也能转变为脂肪族异氰酸酯。用 CO_2 对上面的胺进行处理,生成硅烷基氨基甲酸酯;甲硅烷基氨基甲酸酯与苯基三氯硅烷或 SiCl_4 在异丙苯中回流反应,生成烷基异氰酸酯,产率为58%~82%^[15]。

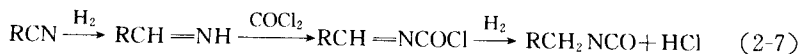


二芳基亚胺与光气或草酰氯反应,生成互变异构的*N*-氯羰基酮亚胺和异氰酸酯的混合物^[16,17]。



如果有一个取代基为仲烷基时,会发生HCl的消除反应,并得到单一的产物为链烯基异氰酸酯^[17]。

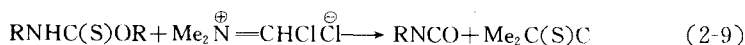
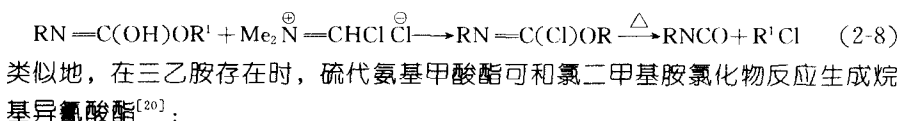
在烷基脒的还原反应中,中间体亚胺能和光气反应生成*N*-氯羰基亚胺,在反应条件下*N*-氯羰基亚胺可还原成异氰酸酯^[18]:



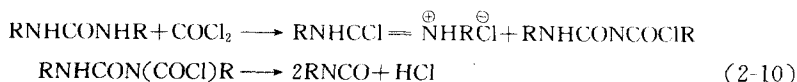
2.1.1.2 氨基甲酸酯和脲的光气化

尽管氨基甲酸酯和脲常常都是用异氰酸酯制备的,但这些衍生物也可以采用其他的合成路线得到。例如,氨基甲酸酯可以从烯烃、酮和醛得到,脲则可以直接从烯烃得到。

使用催化剂量的 DMF,氨基甲酸酯和光气的反应很容易进行^[19]。没有催化剂时,则不发生反应。反应最可能是这样进行的:氯二甲基胺氯化物进攻氨基甲酸酯的烯醇式结构,生成亚氨基氯甲酸酯,然后催化剂再生。亚氨基氯甲酸酯热分解生成异氰酸酯:



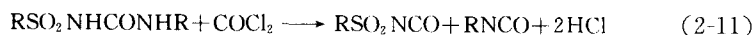
人们很早就知道由光气化可将二苯基脲转变成苯基异氰酸酯^[1]。然而,由于芳胺加热时分解,这个反应可以通过胺的光气化来完成。相比较而言,亲核性更强的脂肪族脲更容易和光气反应,反应可以在氧气或氮气中进行,分别生成 *N,N*-二烷基氯甲脒盐酸盐和脲基甲酰氯^[52]。后者可以脱去 HCl 并生成 2mol 的异氰酸酯:



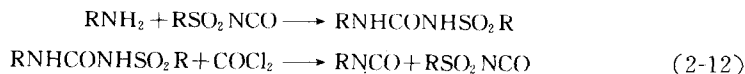
原料 *N,N*-二烷基脲的结构特征决定了两种产物的组成比例^[21]。伯烷基脲主要的产物是脲基甲酰氯,而仲烷基脲和叔烷基脲的主要产物为氯甲脒盐酸盐。

用三氟化硼^[22]或亚硝酸^[23]也能把 *N*-烷基脲转变成异氰酸酯。

N-芳磺酰基-*N'*-烷基脲的光气化能快速进行,生成芳磺酰基异氰酸酯和烷基异氰酸酯的混合物^[24,25]:



反应是通过不稳定的脲基甲酰氯进行的,分解产物芳磺酰胺不能在反应条件下进行光气化证实了这一点。在催化剂量的脂肪族异氰酸酯存在下,芳磺酰胺转变成芳磺酰基异氰酸酯的反应正是利用了芳磺酰基脲与光气反应快速的特点。在烷氧基异氰酸酯的合成中,也应用了芳磺酰基脲的光气化^[26]。例如,2-乙氧基乙基异氰酸酯(沸点 140~142℃)的合成,得率 76%。烷氧基的直接光气化会造成醚键的裂解。在芳磺酰基脲的生成反应中所必需的芳磺酰基异氰酸酯可在光气化阶段再生。全部反应过程如下:

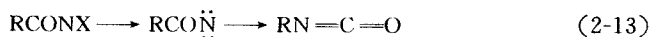


芳磺酰基脲的热分解也会生成脂肪族异氰酸酯^[27]。芳磺酰基脲与五氯化磷反应也可生成脂肪族异氰酸酯^[28]。

N, N' -二烷基脲也可与亚硫酸氯反应生成烷基异氰酸酯和 N -亚磺酰胺的混合物。例如, 由 N, N' -二丁基脲可得到的正丁基异氰酸酯, 得率为 88%^[29]。

2.1.2 由氮宾中间体制备脂肪族异氰酸酯

在实验室中常常使用酰基或芳酰基氮宾中间体的重排来合成异氰酸酯:

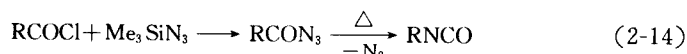


其中, $\text{X} = \text{N}_2$ (Curtius 重排);

$= \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ (Hoffmann 重排);

$= \text{HOH}, \text{OCOR}, \text{OSO}_2\text{R}, (\text{OSiMe}_3)\text{SiMe}_3, \text{NMe}_3$ (Lossen 重排)

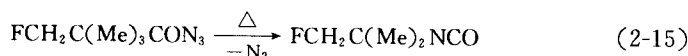
Curtius 重排的前驱体是羰基叠氮化物, 可以由酰氯与叠氮化钠或羧酰肼与亚硝酸的反应制得^[30]。以惰性溶剂做稀释剂, 羧酸叠氮化物可以在加热的条件下进行碎裂, 也可以在光化学的条件下进行碎裂。最近的一个对 Curtius 重排进行的改进涉及了酰氯和三甲基甲硅烷基叠氮化物的反应^[31]。例如, 三氟甲基异氰酸酯可以按下面的反应合成, 得率 75%。



用氧化锌做催化剂, 采用上述反应过程, 可以定量地得到脂肪族叔异氰酸酯^[32]。

醛^[33]、酯^[34]和内酯^[34]也可以和三甲基甲硅烷基叠氮化物反应生成异氰酸酯。例如, 烯酮二聚体和三甲基硅甲烷基叠氮化物反应, 得到了不饱和异氰酸酯的混合物^[34]。

单氟代新戊酰氯和三甲基甲硅烷基叠氮化物反应, 生成相应的羰基叠氮化物, 其加热分解则生成 2-氟-1,1-二甲基乙基异氰酸酯, 沸点 98~100℃, 得率为 89%^[35]:



另外, 几种含有异氰酸酯基团的硫醚 (见表 2-1) 也可用 Curtius 反应合成^[36]:



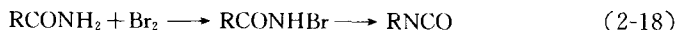
表 2-1 几种含异氰酸酯基团的硫醚

R	产 率/%	沸 点/℃	蒸 气 压/Pa
MeSCH_2-	76	134~136	101325
PhSCH_2-	77	80~82	266.6
$(\text{PhS})_2\text{CH}-$	44	—	—

在醇溶液中加热等物质的量的羧酸与二苯氧基磷酰基叠氮化物和三甲氨的混合物, 可以一步从羧酸简单地转变为氨基甲酸酯^[37]:

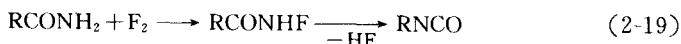


Hofmann 重排常常是在水性体系中进行的, 生成的异氰酸酯会经历二次反应。然而, 用次氯酸正丁酯代替次溴酸钠, 在惰性溶剂中也可以得到异氰酸酯。另外, 在两相(二氯甲烷和水)体系中, 烷基酰胺的溴化作用可以采用相转移催化剂。用这种方法, 脂肪族异氰酸酯的得率为 19%~96%^[38]:



叔异氰酸酯的产率最高, 采用更强的稀释作用可使副反应降到最低, 这样可提高伯异氰酸酯和仲异氰酸酯的得率。

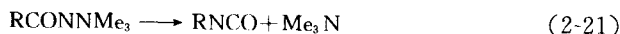
在乙醚溶液中环己酰胺和 F_2 的氟化反应, 能生成环己基异氰酸酯, 但得率较低^[39~42]:



N,N -二氯酰胺的高温分解生成金刚烷基异氰酸酯, 得率为 19%~37%^[41]:



在实验室中也常常用 Lossen 重排合成异氰酸酯。脂肪氧肟酸和吡啶/ SO_3 复合物反应, 生成结晶的水溶性盐, 用叔胺对其进行处理则生成脂肪族异氰酸酯, 得率相当高^[43]。加热氨酰亚胺也可以生成异氰酸酯, 其机理类似于 Curtius 重排^[44]。采用该反应可以得到一系列的脂肪族异氰酸酯, 得率在 31%~99% 之间。仲烷基异氰酸酯和叔烷基异氰酸酯的产率较高^[45]:



金属羰基络合物与联胺反应生成相对不稳定的 $-\text{CONHNH}_2$ 中间体, $-\text{CONHNH}_2$ 中间体消去氨则生成了氮宾, 氮宾再重排得到异氰酸酯。例如, $\text{W}(\text{CO})_6$ 和联胺作用, 生成 $\text{W}(\text{CO})_6\text{NCO}$ ^[46]。另外, 配位的羰基钪化物和联胺反应, 可生成异氰酸酯络合物^[47]:



阳离子金属羰基络合物也可和联胺反应生成异氰酸酯。例如, 可以从 $\text{CpFe}(\text{CO})_3^+\text{PF}_6^-$ 得到 $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{NCO}$, 产率为 55%。金属羰基化合物或阳离子金属羰基化合物与叠氮化钠或氰酸钾反应, 也能得到异氰酸酯络合物^[46~48]。

由于没有观测到金属异氰酸酯络合物与水、醇和胺的反应, 因此认为它的化学活性与常规的异氰酸酯的化学活性不同。

2.1.3 采用热分解生成脂肪族异氰酸酯

由异氰酸酯和活泼氢化合物按 1:1 的比例得到的加成物, 在加热时能可逆地分解再生成异氰酸酯和活泼氢化合物。如果异氰酸酯容易挥发, 则可以采