

丙二酸二甲酯合成的研究

宋建池 余仲栖

(郑州工学院化工系)

摘要: 丙二酸二甲酯是医药、农药和染料的中间体, 目前国内老方法生产收率只有65% (以氯乙酸为基础)。本文通过对丙二酸二甲酯合成新方法的研究, 收率达到80%以上。产品质量和标准样品一致。

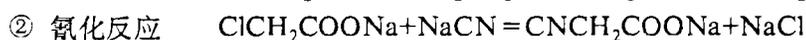
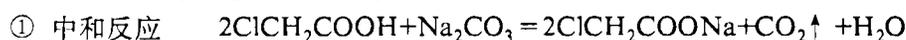
关键词: 丙二酸二甲酯, 合成, 酯。

中图分类号: TQ216

丙二酸二甲酯是医药、农药和染料等的中间体, 目前国内外生产方法较多。国内主要用氰化酯化法, 即用氯乙酸、氰化钠和甲醇等为原料, 经中和、氰化、酸化和酯化过程而得到丙二酸二甲酯^[1], 总收率只有65% (以氯乙酸为基础), 因而成本较高。国外近几年开发的新工艺大多为催化羰基化法, 即用氯代乙酯、一氧化碳和甲醇为原料, 在催化剂作用下气相羰基化, 一步合成丙二酸二甲酯。采用的催化剂有 R_hCl_3 (或 $CoCl_2$, $PdCl_2$) 系列^[2, 3] 和 $Co_2(CO)_8$ 系列^[4, 5], 收率较高。相比之下, 羰基化法工艺技术先进, 但工艺复杂, 反应条件苛刻, 要实现工艺化有许多困难。我们对国内氰化酯化法工艺过程进行了大量的研究, 重点放在对酯化反应历程的再认识。在此基础上, 革新工艺过程, 总收率提高到80%以上, 这就为改变国内丙二酸二甲酯生产落后情况开创了新局面。

1 酯化反应历程

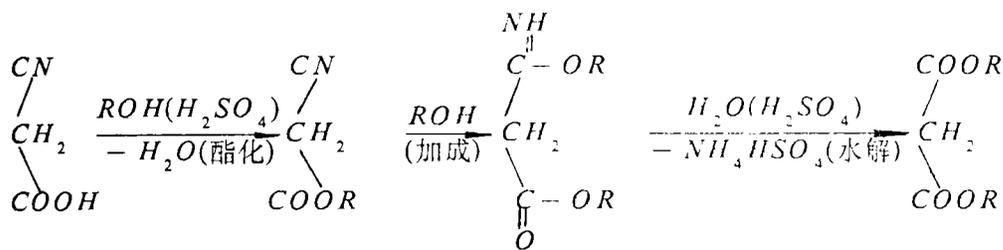
国内氰化酯化反应要经下列四步而得到丙二酸二甲酯^[1]:



前三步反应速度较快, 各步收率也较高, 关键在酯化反应。需在第三步酸化反应后, 把反应混合液中的水份蒸发出来, 老工艺严格规定水份含量小于1%。但在脱水过程中, 随着含水量的减少, 蒸发温度升高, 造成氰乙酸的分解加剧。

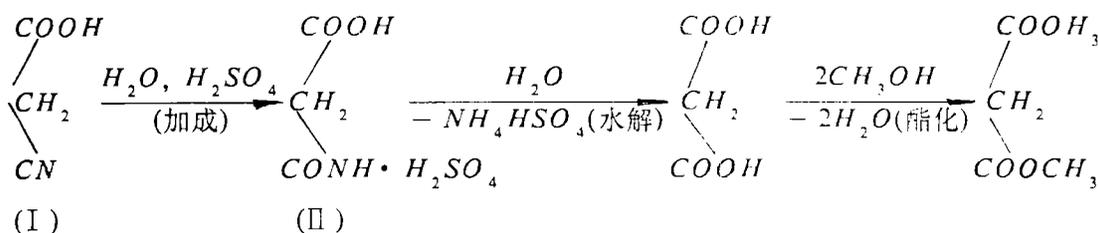
收稿日期: 1993-01-20

老工艺是基于文献⁽⁶⁾由氰乙酸生成丙二酸酯的反应历程:



即氰乙酸酯化生成氰乙酸酯, 然后氰基加醇生成亚胺基烷氧基丙酸酯, 最后水解生成丙二酸二甲酯。所以, 反应初期在水存在下加入醇进行酯化, 对酯化不利。要提高收率必须在酯化前尽力脱水。

为了减少脱水过程中氰乙酸的分解损失, 我们进行保留相当量的含水量(液相中10—50%)下酯化, 并在反应后期加入萃取剂甲苯, 使生成的丙二酸二甲酯进入有机相, 使酯化反应能顺利进行, 取得了成功。酯化历程可作如下解释:



即氰乙酸在无醇时, 和水及硫酸首先加成生成硫酸盐(II), 继而水解成丙二酸和硫酸氢铵。此时不仅不需把水脱除尽, 反而需要一定量的水参与反应。然后丙二酸与甲醇进行酯化反应。为了排除水的影响, 反应可在有机溶剂存在下进行。酯化反应新历程实际分成水解和酯化二个阶段。我们在新酯化反应历程指导下的实验取得了可喜的成绩, 总收率由65%提高到80%以上。

2 实验

2.1 中和与氰化: 称取一定量的氯乙酸, 加水, 搅拌溶解。将配制好的 Na_2CO_3 溶液缓缓倒入搅拌下的氯乙酸溶液中, 使溶液呈中性。称取一定量的氰化钠, 加水溶解。在烧瓶中将制得的氯乙酸钠溶液缓缓加入氰化钠溶液中, 控制温度在 $70\text{--}90^\circ\text{C}$ 下氰化反应1—2小时生成氰乙酸钠。降温后取样分析至 CN^- 合格为止。

2.2 酸化与脱水: 称取一定量的浓盐酸, 缓缓加入上述氰乙酸钠溶液中进行酸化。然后, 加热并抽真空进行脱水, 为防止发生爆沸现象, 要维持良好的搅拌, 脱水至实验用含水量为止。

2.3 水解: 搅拌下于上述物料中缓缓加入一定量的浓硫酸, 然后升温至 $60\text{--}90^\circ\text{C}$, 反应1—3小时, 生成丙二酸。

2.4 酯化: 于上述物质中加入一定量的甲醇和甲苯, 在 $60\text{--}80^\circ\text{C}$ 下搅拌反应2—5小

时, 分离去下层无机盐层, 把上层有机层进行中和、精馏, 获得产品丙二酸二甲酯和溶剂甲苯。通过精馏可得到 99% 以上纯度的丙二酸二甲酯, 完全能满足产品质量要求。

3 实验结果及讨论

3.1 含水量的影响

酸化及蒸脱水后, 料液中主要成分是氰乙酸和水, 其它为无机盐。当其它条件不变时, 不同的含水量对酯化反应的丙二酸二甲酯收率影响较大, 具体见表 1。

表 1 含水量对酯化收率的影响

实验序号	含水量(水 mol / 氰乙酸 mol)	丙二酸二甲酯收率(%)
1	0.52	71.32
2	1.23	76.02
3	2.60	81.13
4	3.28	81.50
5	4.07	79.81
6	6.34	65.45

由表 1 可知, 蒸脱水后, 剩余水与氰乙酸的摩尔比以 2—4 较好。水量太少, 氰乙酸水解反应不完全; 水量太多, 酯化反应平衡受影响。

3.2 萃取剂用量的影响

选用甲苯为萃取剂, 其常压沸点为 110.6℃, 与产品丙二酸二甲酯沸点 181.4℃ 相距较远, 易于用精馏方法分离。萃取剂甲苯用量对产品收率影响见表 2。

表 2 萃取剂用量对产品收率的影响

实验序号	甲苯 / 氰乙酸(质量)	丙二酸二甲酯收率(%)
1	1.18	73.6
2	1.57	79.8
3	2.65	81.5
4	3.02	81.3

由表 2 可知, 萃取剂用量以质量比 2.5 左右为宜, 用量太少影响萃取效果, 用量过多对酯化反应无明显收益, 却使反应器生产能力降低, 萃取剂回收能耗增加, 故也不可取。

3.3 甲醇用量的影响

由表 3 可知, 甲醇用量以摩尔比 2.5 为宜, 即稍过量即可。过量太多对酯化反应影响不大, 但因过量甲醇既能溶于萃取剂甲苯, 又能溶于水中, 使丙二酸二甲酯在无机盐水溶液中的溶解损失量增加, 从而造成总收率略受不利影响。

表3 甲醇用量对丙酯收率的影响

实验序号	甲苯 / 氯乙酸(mol)	丙二酸二甲酯收率(%)
1	2.0	73.6
2	2.5	81.5
3	3.0	81.3
4	4.0	80.8

4 结 论

4.1 用氯乙酸、氰化钠和甲醇来制取丙二酸二甲酯工艺过程中, 氯乙酸在浓硫酸存在下的酯化反应历程实际上可分成二个阶段, 即水解反应和酯化反应。故可在适宜量水存在下先进行水解反应, 然后在有机萃取剂存在下进行酯化反应, 可获得高达80%以上的丙二酸二甲酯收率。

4.2 水解反应含水量以水 / 氯乙酸(mol)2—4为宜, 酯化反应甲苯用量以甲苯 / 氯乙酸(kg) 2.5左右为宜, 甲醇用量以甲醇 / 氯乙酸(mol) 2.5为宜。

4.3 酯化产物经分离可获得99%以上纯度的丙二酸二甲酯产品, 完全能满足产品质量要求。

4.4 工艺过程存在问题是甲苯循环使用过程中损失较大, 大量无机盐付产物有待利用等, 尚需进一步研究。

参 考 文 献

- 1 韩广甸等编译. 有机化学制备手册. 上卷. P277(1977)
- 2 JP6197245 [8697245]
- 3 JP 6236343 [8736343]
- 4 JP 61207360 [86207360]
- 5 CA 1080251
- 6 顾可权. 重要有机化学反应. P84. (1986)

A Research on the Preparation of Dimethyl Malonate

Song Jianchi Yu Zhongxi
(Zhengzhou Institute of Technology)

Abstract: Dimethyl malonate useful as intermediates for medicines, agrochemicals and dyes, were prepared by old methods in out country. The yield of dimethyl malonate (based on Cl CH₂COOH) was 65%. In this paper a new method on the Preparation dimethyl malonate has been proposed. The total yield was more than 80%.

Keywords: Dimethyl malonate, Preparation, Esters.