

[(에톡시카르보닐)페닐아미노메틸]페닐카르바민산 에틸에스테르의 산 재배열에 의한 메틸렌 디페닐디우레탄의 제조

박 내 정

홍익대학교 화학공학과
(1995년 8월 18일 접수, 1995년 12월 9일 채택)

Preparation of Methylenediphenyldiurethanes by the Acid Rearrangement of [(Ethoxycarbonyl)phenylaminomethyl] phenylcarbamic Acid Ethyl Esters

Nae-Joung Park

Dept. of Chem. Eng., Hongik Univ., Seoul 121-791, Korea
(Received August 18, 1995, Accepted December 9, 1995)

요 약 : Ethylphenylcarbamate(EPC)와 포름알데히드를 산 촉매 하에서 축합하여 생성한 [(ethoxycarbonyl)phenylaminomethyl phenylcarbamic acid ethyl esters(N-benzyl화합물)를 90℃, 황산, 황산-무수에탄올 용매계, 황산-니트로벤젠 용매계, 3플루오르화 붕소 촉매 하에서 재배열반응에 의해 methylenediphenyldiurethane(MDU)의 합성조건을 검토한 결과 니트로벤젠 용매하에서 반응시킨것이 MDU 생성율이 64%로 가장 높은 생성율을 나타내었고 4,4'-MDU의 생성율도 전체 MDU의 58%를 차지하여 가장 높았다. EPC와 포름알데히드를 70℃, 몇 가지 다른 양의 황산, 트리플루오르아세트산, 3플루오르화 붕소 촉매 하에서 축합과 재배열반응을 동시에 일으키기 위한 반응조건을 검토한 결과 촉매로서 황산의 양을 EPC 30mmol에 대해서 황산 17mmol을 첨가한 경우가 MDU의 생성율이 가장 높았으나 별도의 재배열 반응을 통한 합성보다 생성율이 낮았다.

Abstract: The rearrangement of [(ethoxycarbonyl)phenylaminomethyl]phenylcarbamic acid ethyl esters(N-benzyl compounds) to methylenediphenyldiurethanes(MDU) in sulfuric acid, sulfuric acid-absolute ethanol solvent system, and sulfuric acid-nitrobenzene solvent system, and boron trifluoride at 90℃ was studied. The production of MDU was the highest in sulfuric acid-nitrobenzene system giving 64% MDU yield, of which 58% was 4,4'-MDU. The simultaneous condensation of EPC and formaldehyde and rearrangement to MDU were studied in the presence of different amounts of sulfuric acid, trifluoroacetic acid, and boron trifluoride at 70℃. Though 17mmol of sulfuric acid with 30mmol of EPC produced the highest MDU, the MDU yield was much lower than that from separate condensation and rearrangement reaction.

1. 서 론

폴리우레탄 제조원료가 되는 methylenediphenyldiisocyanate(MDI)를 생산하는 재래적인 방법은 반응과정에서 포스젠을 사용하는데 포스젠(COCl₂)은

극독성이고 부식성이 강하며 다량의 HCl을 생성하고 순수한 MDI의 선택도가 매우 낮으며 생성물 중에 제거하기 어려운 가수분해성 염소 화합물이 존재하여 중합에 영향을 미칠 뿐 아니라 폴리우레탄 생성물의 질에도 영향을 미치는 결점을 가지고 있다.(1) 따라

서 최근에는 포스젠을 사용하지 않는 방법으로서 먼저 니트로벤젠이나 아닐린의 환원적 또는 산화적 alkoxy carbonylation(2~4)에 의해서 alkyl phenylcarbamate를 합성하고 이것을 루이스산 존재 하에서 포름알데히드와 축합시킨후 이것을 다시 재배열 반응에 의해서 methylenediphenyldiurethane(MDU)를 제조하는 방법의 개발(5,6,7)이 최근 점점더 중요시되고 있다. 이들을 열분해 하면 폴리우레탄의 원료인 methylenediphenyl diisocyanate(MDI)와 같은 이소시아네이트를 제조할 수 있기 때문에 이에 대한 연구가 여러 가지 각도(8, 9, 10, 11, 12)에서 추진되고 있다. 그렇게 함으로써 재래적으로 아닐린과 포름알데히드를 산 촉매 하에서 축합하여 얻는 디아민과 폴리아민혼합물을 phosgenation에 의한 MDI의 생산 공정을 무공해 공정으로 대체를 꾀하고 있다.

Klauke 등(5)은 중합체의 방향족 카르바민산 에스테르의 제조에 있어서 방향족 카르바민산에스테르와 카르보닐화합물을 묶은 산 수용액 용매에서의 축합방법을 사용하였다. 그러나 그러한 공정은 포름알데히드와 같은 카르보닐화합물이 carbamate의 질소에 반응하여 15~30%가량의 원하지 않는 [(Alkoxy carbonyl)phenylaminomethyl]phenyl화합물 (N-benzyl 화합물)이 생성되고 이러한 혼합물은 열분해에 의해서 isocyanate로 전환되지 않는다. 福岡 등(13)은 N-phenylcarbamic acid ester의 축합방법으로서 카르복실기를 함유하는 플르오르화 술폰산수지를 이용하였으나 수율이 54% 정도로 낮았다.

본 연구자(14)는 methylenediphenyldiurethane(MDU)의 중간체인 N-benzyl화합물의 합성에 대해서 여러 가지 산촉매, 반응시간, 반응온도, 촉매의 농도 등에 관하여 연구한 바 있다. 따라서 본 연구에서는 루이스산 으로서 진한 H₂SO₄, 삼플루오르화 붕소, 트리플루오로 아세트산을 사용하였으며 ethylphenylcarbamate로부터 N-benzyl화합물을 축합시키고 이것을 다시 몇 가지 반응조건하에서 methylenediphenyldiurethane(MDU)전환하는 방법과 EPC와 포름알데히드로부터 산 촉매를 사용하여 직접 축합과 재배열 반응을 동시에 일으키는 방법을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 시약

Ethylphenylcarbamate(EPC)는 Tokyo Kasei제,

trioxane, trifluoroacetic acid, borontrifluoride ethyl etherate는 Aldrich시약, 기타 98% 황산은 동양화학 EP급시약을 사용하였다.

2.2. 합성물질의 분석

EPC 5g에 trioxane 0.5g에 5ml boron trifluoride ethyl etherate를 가하여 70℃에서 30분 동안 반응시켜 ethanol 25ml로 희석하여 GC chromatography를 위한 시료로 사용하였다. 합성물질을 Hewlett Packard Gas Chromatograph 5890상에서 Ultra-1 capillary column (0.3mm×25m)을 사용하여 분석하였고 분석조건은 다음과 같다.

Inject, Detector Temperature : 265℃

Temperature Programming : 100℃(1min)-250℃(10min), 10℃/min

Sample Volume : 1μl

Carrier Gas : Nitrogen Flow Rate : 100cm/s

Split Ratio : 100

분리된 성분은 Finnigan MAT 4510B Quadrupole GC/MS를 사용하여 확인하였다.

Methylenediphenyldiurethane(MDU)의 이성체를 구분하기 위하여 제조용 HPLC를 사용하여 methanol:H₂O=75:25 용리액을 사용하여 용리 분취한다음 분취액의 용매를 증발시킨 후 DMSO-d₆에 녹혀 500MHz Bruker ¹H NMR Spectrometer AMX-500으로 스펙트럼을 얻었다.

2.3. 재배열 및 합성조건

[(Ethoxycarbonyl)phenylaminomethyl]phenylcarbamic acid ethyl esters(N-benzyl화합물)을 먼저 합성한 후 재배열 반응에 의한 methylenediphenyldiurethane(MDU)를 합성하였다. N-benzyl화합물의 합성은 54℃에서 EPC 5g(30mmol)에 trioxane 0.5g(16.5mmol HCHO)을 가하고 산 촉매로서 트리플루오로 아세트산 5ml를 가하여 30분간 반응시킴으로서 51%의 EPC와 49%의 N-benzyl화합물 3가지 이성체를 얻었다. trioxane의 양은 이합체인 diurethane 생성을 위한 이론양의 10%를 과량을 가하였다. 이 N-benzyl화합물에 98% H₂SO₄에 용매로서 무수 에탄, 니트로벤젠을 사용하여 90℃에서 30분과 60분 동안 반응시켜 MDU 이성체들을 얻고 용매와 촉매의 역할을 동시에 할 수 있는 삼프로오르화 붕소의 경우에도 90℃에서 30분과 60분 동안 반응시켜 MDU 이성체

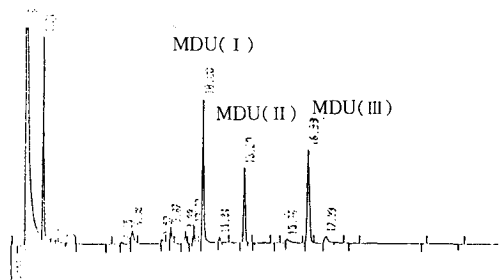


Fig. 1. Gas Chromatogram of Three Isomers of Methylenediphenyl-diurethane(MDU).

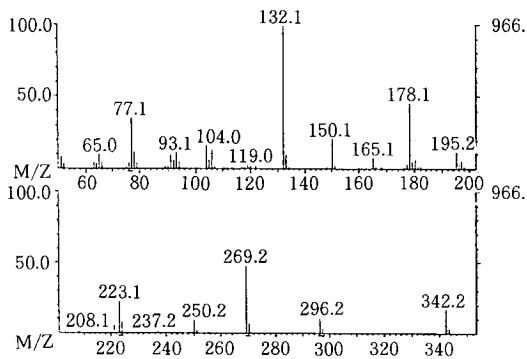


Fig. 2. Mass Spectrum of MDU(I) Isomer.

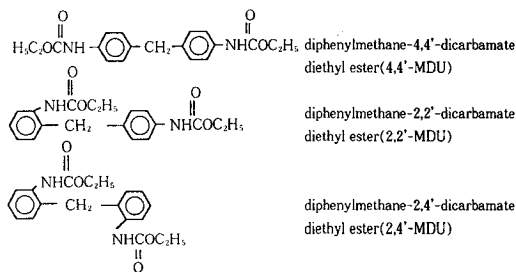
들을 얻었다.

또 EPC와 포름알데히드의 축합과 재배열 반응을 동시에 일으키어 주로 MDU를 합성하기 위하여 EPC 5g에 trioxane 0.5g을 가하고 루이스 산으로서 98% 황산, 0.24~0.96ml(4.25~17.0mmol), 트리플루오로아세트산 1~5ml(13~65mmol), boron trifluoride ethyl etherate, 0.5~5ml(4~40mmol)을 사용하였고 반응온도는 70℃에서 30분 동안 반응시켰다.

3. 연구결과 및 고찰

3. 1. Methylenediphenyl-diurethane(MDU)의 분리 및 확인

EPC가 51%, N-벤질화합물 49%를 함유한 혼합물 3g에 12g의 트리플루오로아세트산(TFA)를 가하여 70℃, 30분간 반응시킨 결과 Fig. 1에서와 같이 3가지 이성체의 MDU 화합물을 얻을 수 있었다. 이 세 가지 이성체는 머무름 시간에 따라서 MDU(I), MDU(II), MDU(III)로 나타내었다. GC/MS에 의하여 이들 피이크들의 질량 스펙트럼을 조사하여



Scheme 1. Three Isomers of Methylenediphenyl-diurethane(MDU).

Table 1. Predicted Fragment Ions of MDU(I) Isomer

	Fragmentation	Remark
342	<chem>Cc1ccc(cc1)NC(=O)OCc2ccc(cc2)NC(=O)OC</chem>	M ⁺
296	<chem>Cc1ccc(cc1)NC(=O)OCc2ccc(cc2)N=C=O</chem>	M-46 (CH ₃ CH ₂ OH)
269	<chem>Cc1ccc(cc1)NC(=O)OCc2ccc(cc2)N</chem>	M-73 (CH ₃ CH ₂ OC)
223	<chem>O=C=Nc1ccc(cc1)Cc2ccc(cc2)N</chem>	M-119
178	<chem>Cc1ccc(cc1)NC(=O)OC</chem>	M-164
132	<chem>O=C=Nc1ccccc1</chem>	M-210

본 결과 거의 비슷한 토막내기 방식으로 나타나서 그 중에 MDU(I)의 질량 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다.

이들 MDU는 Scheme 1에서와 같이 3가지 이성체로 볼 수 있으며 이들 토막이온들은 Table 1에서와 같이 예측할 수 있다.

분자이온 피이크가 m/z 342에서 뚜렷하게 나타났으며 분자이온에서 에틸알코올 분자를 잃어서 M-46의 m/z 296에서 나타났다. 269에서는 에스테르에서 흔히 나타나는 피이크로서 분자이온으로부터 CH₃CH₂COO를 잃은 피이크가 나타났다. m/z 223에서는 m/z 269에서 에틸알코올 분자를 잃은 피이크가 나타났다. m/z 178에서는 phenyl기와 methylene기 사이에서 끊어져 M-164의 피이크를 나타냈다.

Table 2. Conversion of N-Benzyl Compounds to MDU in the Presence of Lewis Acid Catalysts in Different Reaction Conditions and Reaction Times

Reaction Condition	Time(min)	EPC	N-Benzyl Compounds	MDU Total	MDU(I)	MDU(II)	MDU(III)	Polymer
90°C, H ₂ SO ₄	30	24.1	39.9	42.7	18.8	7.7	16.2	0
	60	38.1	37.4	24.5	6.2	6.4	11.9	0
90°C, H ₂ SO ₄ , Abs. EtOH	30	38.6	7.2	56.4	16.2	11.0	29.2	0
	60	43.0	5.2	45.8	8.2	10.9	26.8	5.9
90°C, H ₂ SO ₄ , Nitrobenzene	30	35.2	2.5	58.2	13.8	12.0	32.4	4.1
	60	30.0	2.2	63.7	14.9	12.3	36.5	4.1
90°C, BTF	30	23.5	15.0	49.9	31.2	3.3	15.4	11.6
	60	26.1	14.1	48.5	29.5	3.8	15.2	11.3

M-164 피이크에서 다시 에틸알코올 분자를 잃어 M-210인 m/z 132 피이크가 base 피이크로 나타났다.

따라서 이 모든 질량 자료로부터 gas chromatograph에서 분리된 이들 성분들은 4,4'-MDU, 2,2'-MDU, 2,4'-MDU 중의 하나라는 것을 알 수가 있었다. 이들 성분이 어떤 이성체인지를 밝히기 위해서 제조용 HPLC로 분리하여 DMSO-d₆ 용매에 용해한 후 ¹H NMR 스펙트럼을 조사한 결과 4,4'-MDU는 δ 1.23(3H,t), δ 3.78(2H,s), δ 4.09(2H,q), δ 7.09(2H,d), δ 7.37(2H,d), δ 9.47(1H,s) 이었고 2,4'-MDU는 o-와 p-ethylcarbamate기가 약간씩 다른 위치에서 나타나 오르토의 경우는 δ 1.17(3H,t), δ 3.84(2H,s), δ 4.03(2H,q), δ 6.99(2H,m), δ 7.18(2H,d), δ 9.44(1H,s), 파라의 경우 δ 1.22(3H,t), δ 3.76(2H,s), δ 4.10(2H,q), δ 7.06(2H,d), δ 7.33(2H,d), δ 9.45(1H,s) 이었고, 2,2'-MDU는 δ 1.15(3H,t), δ 3.84(2H,s), δ 4.03(2H,q), δ 6.99(2H,m), δ 7.18(2H,m), δ 9.44(1H,s)로서 phenyl기 양성자의 스펙트럼 분리형태와 δ 9.4 근처의 NH의 양성자의 스펙트럼의 분리형태에 따라서 쉽게 4,4'-MDU는 GC상의 MDU(III)로 확인되었고, 2,4'-MDU는 MDU(I), 2,2'-MDU는 MDU(II)로 확인되었다.

3.2. N-benzyl 화합물로부터 MDU로의 전환

EPC에 trioxane을 가하고 산 촉매로서 트리플루오로아세트산을 가하여 54°C에서 30분 동안 가열하였을 때 얻어지는 51%의 EPC와 49%의 N-benzyl 화합물의 조성을 갖는 물질을 사용하여 몇 가지의 다른 반응 조건하에서 반응시간을 30분과 60분으로 하여 N-benzyl 화합물이 MDU로 전환되는 양을 Table 2에서와 같이 나타내었다. 여기서 나타낸 숫자는 GC

상에서 분리된 이들 물질의 면적비를 %로 나타낸 것이다.

EPC는 N-benzyl 화합물의 MDU로의 재배열반응 과정에 참여하여 MDU로의 전환을 증진시키는 것으로 알려졌으며(9) 원료시료의 함량 51%가 24-43% 정도로 감소되었다. 재배열반응은 산 촉매의 양성자가 N-benzyl 화합물의 질소원자에 첨가되어 질소원자가 양이온성을 띄고 이 질소가 벤젠 고리의 o-나 p-위치에 친전자적 공격으로 인해 일어난다. 따라서 diurethane 이성체인 4,4'-, 2,4'-, 2,2'-MDU, 즉 MDU(III), MDU(I), MDU(II)와 소량의 polymer인 polymethylene-polyphenylpolycarbamate(polyurethane)가 생성될 수 있다.

Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이 황산만을 사용한 경우보다 무수 에탄올이나 니트로벤젠과 같은 용매를 사용하여 90°C, 30분 동안 반응시켰을 경우 N-benzyl 화합물이 산 촉매 재배열반응에 의해서 MDU 화합물로 잘 전환되어 전체 반응생성물의 약 60%를 차지하였다.

삼플루오르화 붕소(BTF)의 경우와 같이 촉매와 용매의 역할을 하는 경우에는 MDU의 생성량이 전체의 약 50% 정도이었고 EPC의 양이 다른 경우보다 현저하게 감소되는 경향을 나타냈으나 N-benzyl 화합물이 상당량이 남아있어 약 15% 정도나 되었다. 또 반응시간을 30분에서 60분으로 증가시켰을 경우 촉매로서 황산만이나 무수 에탄올을 용매로 사용한 경우에는 오히려 MDU의 분해가 일어나는 현상을 볼 수가 있었다. 그러나 니트로벤젠을 용매로 사용했을 경우에는 1시간의 경우 64% 정도로 상당히 증가하는 경우이었고 BTF의 경우에는 별로 변화가 없었다. 특히 니트로벤젠의 경우에는 다음 열분해 반응을 위한

분리 과정에서 분리가 잘되지 않는 N-benzyl 화합물의 양이 가장 적고 MDU로의 전환율이 높은 것을 볼 수가 있다. 그리고 열분해에 의해서 4,4'-methylenebis(phenylisocyanate), 4,4'-MDI가 되는 MDU(Ⅲ)의 비율도 가장 높아 전체 MDU의 약 58%를 차지하였고 전체 생성물에 대해서는 약 37%나 되었다.

그러나 BTF의 경우에는 90℃, 30분간 반응시켰을 경우 전체 MDU생성량이 약 50%에 이르렀고 2,4'-이성체인 MDU(Ⅰ)이 전체 MDU생성량의 60%를 차지하였다.

2,2'-이성체인 MDU(Ⅱ)는 일반적으로 보아서 낮은 함량을 보였는데 이것은 2,2'-이성체의 입체장애 때문으로 생각된다. 포스겐에 의한 MDI제조에 있어서도 아닐린을 포름알데히드와 축합하여 methylenediphenyldiamine(MDA)의 경우도 4,4', 2,2', 2,4'-MDA 이성체(60%)와 폴리아민(40%)이 생성되고 phosgenation공정에서 폴리아민의 상당량이 디이소시아네이트 이성체로 전환된다(15). 4,4'-이성체인 고급 MDI를 제외한 다른 이성체들과 폴리이소시아네이트 혼합물은 저급 폴리우레탄 제조에 사용된다. 따라서 여기에서 얻어진 4,4'-MDI 이외의 이성체도 열분해후 저급 폴리우레탄제조에 사용할 수 있으므로 전체의 MDU의 전환량도 그런 데로 장점을 가지고 있다고 볼 수 있다. 그러나 Spandex 섬유나 탄성체, 및 접착제용 MDI제조를 위해서는 4,4'-이성체의 생성량이 많은 무수 에탄올이나 니트로벤젠 용매 하에서 황산 촉매에 의해서 얻어지는 재배열 반응이 더 유리하다고 볼 수 있다. Table 2의 고분자는 폴리우레탄으로서 이 것은 phosgenation에 의한 이소시아네이트 제조공정에서와 같이 이들 고분자들도 열분해 과정에서 일부가 디이소시아네이트로 분해될 수도 있을 것이다.

3.3. MDU로의 직접 합성조건

저온 산 촉매 하에서 N-benzyl화합물을 합성하고 이것을 다시 고온 산 촉매 하에서 재배열반응에 의한 MDU로의 전환반응을 시키는 대신 일정한 조건하에서 EPC와 포름알데히드로부터 직접 MDU로 전환시킬 수가 없는가에 대해서 검토하고자 하였다.

EPC와 포름알데히드를 루이스 산 존재 하에서 축합반응을 시키면 저온 50℃에서는 축합생성물인 N-benzyl 화합물이 주로 생성되고 고온 즉 70℃이상에서

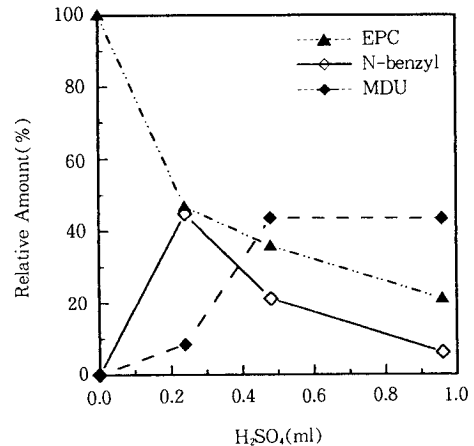


Fig. 3. The Area Ratios of GC of EPC, N-Benzyl Compounds, and MDU in the Presence of Different Amount of Sulfuric Acid Catalyst.

Table 3. The Area Ratios of GC of MDU Isomers Produced from EPC and Trioxane in the Presence of Different Amount of Sulfuric Acid Catalyst

H ₂ SO ₄ (ml)	MDU(Ⅰ)	MDU(Ⅱ)	MDU(Ⅲ)
0.24	4.4	1.1	3.1
0.48	16.9	7.2	19.1
0.96	12.0	6.7	24.6

서는 축합생성물이 재배열에 의해 MDU가 함께 생성되었다. 따라서 반응온도를 높이고 산 촉매로서 H₂SO₄, 삼플루오르화 붕소(BTF), 트리플루오로아세트산(TFA) 등을 사용하고 촉매의 양을 변화시키면서 EPC, N-benzyl화합물, 재배열 생성물인 MDU의 양을 조사하였다.

Fig. 3은 황산 촉매량에 따른 EPC, N-benzyl화합물, 총 MDU 이성체들의 합한 량의 변화를 나타내었으며 Table 3은 MDU(Ⅰ)(2,4'-이성체), MDU(Ⅱ)(2,2'-이성체), MDU(Ⅲ)(4,4'-이성체)들의 생성 비율을 나타내었다.

지난 연구의 N-benzyl화합물 합성(8)에서 diurethane의 생성이 가장 좋았던 반응물의 비율로서 EPC 5g(30mmol)에 trioxane 0.50g(16.5mmol HCHO)을 가하고 H₂SO₄(98%), 0.24(4.25 mmol), 0.48(8.5mmol), 0.96(17.0mmol)ml를 가하여 70℃에서 30분간 반응하였다. 변화량은 gas chromatogram상에

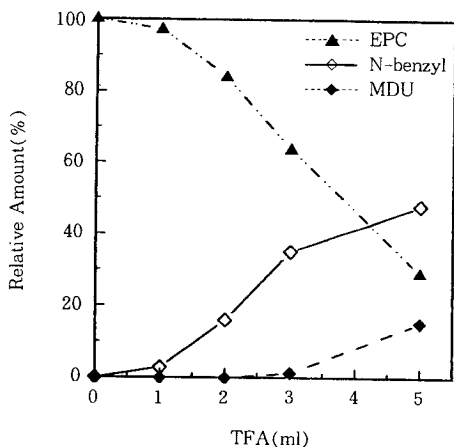


Fig. 4. The Area Ratios of GC of EPC, N-Benzyl Compounds, and MDU in the Presence of Different Amount of Trifluoroacetic Acid Catalyst.

서 이들 분리 물질을 피이크의 면적비로 나타내었다.

Fig. 3.에서 보는 바와 같이 EPC는 황산의 첨가량의 증가에 따라서 감소하는 경향이였으며 N-benzyl 화합물은 증가하다가 감소되는 경향이였다. MDU는 H_2SO_4 , 0.48ml에서 증가하다가 그 이상에서는 거의 변하지 않았다. 그러나 H_2SO_4 , 0.48ml에서는 분리하기 어려운 N-benzyl 화합물이 약 20% 정도 남아 있어 문제가 되므로 N-benzyl 화합물이 거의 MDU로의 재배열이 일어난 H_2SO_4 , 0.96ml가 MDU생성의 최적조건 이라고 볼 수 있다. 그러나 이때 MDU의 생성량은 전체 생성물의 약 43%로서 EPC로부터 N-benzyl화합물을 제조하여 니트로벤젠 용매 하에서 황산촉매로 재배열 반응을 통하여 MDU를 생성하는 경우 전체 생성물의 약 64%보다 상당히 낮은 양이다. 또 4,4'-MDU함량에 있어서도 전자의 경우가 전체 생성물중의 25%, 후자의 경우는 37%로 후자의 경우가 훨씬 유리하다. H_2SO_4 , 0.96ml를 촉매로 사용하였을 경우 폴리우레탄의 생성이 거의 없었다.

Fig. 4의 경우는 촉매로서 트리플루오로아세트산을 1~5ml(13~65mmol)을 사용하였을 경우이다. 반응온도는 $70^\circ C$ 에서 반응시켰고 반응시간은 30분이였다. TFA의 경우는 EPC와 폼알데히드로부터 N-benzyl 화합물로의 전환은 TFA의 첨가량에 따라 증가되는 경향이였고 TFA 5ml 첨가 시 EPC로부터 N-benzyl화합물로의 전환은 전체 생성물의 48%를 차

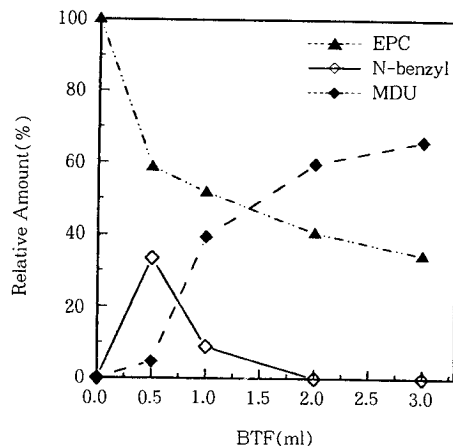


Fig. 5. The Area Ratios of GC of EPC, N-Benzyl Compounds, and MDU Produced from EPC and Trioxane in the Presence of Different Amount of Boron Trifluoride Ethyl Etherate Catalyst.

Table 4. The Area Ratios of GC of MDU Isomers Produced from EPC and Trioxane in the Presence of Different Amount of Boron Tetrafluoride Ethyl Etherate Catalyst

BTF(ml)	MDU (I)	MDU (II)	MDU(III)
0.5	3.6	0.5	0.8
1.0	27.0	4.0	8.4
2.0	37.1	6.5	16.0
5.0	43.4	5.4	17.0

지하였고 MDU의 생성은 15%정도밖에 되지 않았다. 더욱이 첨가량이 원료의 몰 비에 비해서 너무 많은 양이어서 MDU제조를 위해서는 적합치 않다고 생각 된다.

Fig. 5는 촉매로서 boron trifluoride ethyl etherate의 첨가량, 0.5~5.0ml(4~40mmol)에 따른 EPC, N-benzyl 화합물, MDU의 상대적 양의 변화를 나타낸 것이다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 삼플루오르화 붕소 (BTF) 2.0ml(16mmol) 정도에서 MDU와의 분리가 어려운 N-benzyl 화합물이 거의 생성되지 않았고 MDU의 생성량도 전체 생성량의 60%로서 상당히 많았다. 따라서 MDU만으로의 합성을 위해서라면 EPC 30mmol(5g)에 대해서 2ml의 첨가가 적절하다

는 것을 알 수 있다. 그러나 Table 4에서와 같이 2, 4'-MDU인(I)의 생성이 다른 이성체들과 비교해서 월등히 많아 주제품인 4,4'-MDI를 제조하는데 적합하지 않다는 것을 알 수 있다. BTF촉매 반응 시에도 폴리우레탄의 생성은 거의 없었다.

4. 결 론

여러 가지 산 촉매와 반응조건하에서 N-benzyl 화합물의 재배열에 의한 methylenediphenyldiurethane (MDU)를 합성하고자한 결과 루이스 산으로 용매없이 황산만을 사용한 경우보다 무수 에탄올이나 니트로벤젠 등의 용매를 사용하여 재배열반응을 시켰을 경우 전체 MDU 생성량이 많았으며 4,4'-MDI의 제조에 필요한 4,4'-MDU의 생성비율도 높았다.

용매와 촉매의 역할을 동시에 하는 삼플루오르화 붕소의 경우에도 전체 반응 생성물의 약 50%가 MDU로 생성되었으나 MDU와 분리가 어려운 N-benzyl화합물의 양이 상당히 남아있었고 4,4'-MDU 이성체의 생성 비율이 낮았다.

또한 ethylphenylcarbamate(EPC)와 포름알데히드로부터 산 촉매를 사용하여 직접 축합과 재배열반응을 동시에 일으키기 위한 반응조건을 검토하였다.

황산을 사용하여 EPC, N-benzyl화합물, MDU의 생성비율을 조사한 결과 EPC 5g(30mmol)과 trioxane 0.50g(16.5mmol HCHO)에 0.96ml(17mmol)의 황산을 첨가하여 70°C에서 30분 동안 반응시킨 경우 MDU의 생성이 가장 많았고 4,4'-MDU의 생성도 많았으며 N-benzyl화합물도 거의 생성되지 않았다.

트리플루오로아세트산을 사용했을 경우 첨가량에 따라 N-benzyl 화합물의 생성만이 크게 증가하였으며 MDU의 생성은 별로 많지 않았다.

삼플루오르화 붕소를 사용했을 경우 2.0ml(16mmol)정도에서 N-benzyl화합물이 거의 생성되지 않았고 MDU의 전체 생성량도 매우 높았으나 4,4'-MDU의 비율이 낮았다.

따라서 EPC를 포름알데히드와 축합하여 N-benzyl 화합물을 만들고 이것을 니트로벤젠 용매, 황산촉매 조건하에서 재배열 반응을 시키는 방법이 가장 유리한 MDU를 제조법이다.

감 사

본 논문은 1995년도 홍익대학교 학술연구비의 지

원을 받아 연구되었습니다.

참 고 문 헌

1. S. Fukuoka, M. Chono, and M. Kohno, *Chemtech* pp 670, Nov (1984).
2. S. Fukuoka, M. Chono, and M. Kohno, *J. Org. Chem.* **49**, 1458 (1984).
3. S. H. Han, "A study of the Chemistry of Imido Ligand Coordinate to Metal Cluster", Ph. D. thesis, The pennsylvania State University, pp54 (1988).
4. J. S. Lee, J. W. Woo, C. W. Lee, K. S. Hang, and J. K. Yeo, *Korea J. of Chem. Eng.* **7**, 145 (1990).
5. E. Klauke and O. Bayer, "Condensation Products of Carbamic Acid Esters", U. S. Pat. 2,946, 768 Jul.26, 1960.
6. E. T. Shawl, and J. G Zajacek, "Process for the Preparation of Diphenylmethane mono- and Dicarbamates and Polymethylene Polyphenylcarbamates By the Acid Rearrangement of An (Alkoxy carbonyl)phenylaminomethylphenyl compound", U. S. Pat. 4,146,727 Mar. 27, 1979.
7. 渡邊智也, 複岡伸典, "シフェニルメタソシ"カルハ"メト類の 製造方法", 日本 公開特 許公報, 昭 58-198454, 11月 18日, 1984.
8. 福岡伸典, 丁野昌純, "イソシマナト類의 製造方法", 日本 公開特許公報 昭 56-166160 12月 12日, 1981.
9. 福岡伸典, 青木改也, "イソシマナト의 連續的 製法", 日本 公開特許公報 昭 60-231640 11월 18일, 1985.
10. K. König and P. Heitkämper, "Verfahren zur Kontinuierlichem Thermischem Spaltung von Carbamids ureestern und die Verwendung von hierbei Anfallenden Isocyanate und Carbamidsä ureester Aufweisenden Gemischen zur Herstellung von Isocyanaten", *European Pat.* O054817A2 7 Dec, 1981.
11. 宮田勝治, 長谷川誠治, 青木忍, "イソシアナト의 製造方法", 日本 公開特許公報 昭 56-166160 12月12日, 1981.
12. R. J. Spohn, "Production of Isocyanates From

- Esters of Aromatic Carbmaic Acid (Urethane)", U. K. Pat. GB 2,113,673A 10 Aug, 1983.
13. 福岡伸典, 丁野昌純, "N-フェニルカルハミソ酸 エステルの 縮合方法", 日本 公開特許 公報 昭 57-171954 10월 22일, 1982.
 14. 박내정, "[(에톡시카르보닐)페닐아미노메틸]페닐 카르바민산 에틸에스테르 합성에 관한 연구", 공업화학, 6, 55 (1995).
 15. D. H. Chadwick and T. H. Cleveland, "Isocyanates, Organic", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 13, 806, John Wiley & Sons, N. Y.(1981).