

对羟基苯甲酸苄酯的合成

王明星^{a,b} 宋溪明^{* b} 张淑芬^a 杨锦宗^a 吕挺乔^b

(^a 大连理工大学精细化工国家重点实验室 大连; ^b 辽宁大学化学科学与工程学院化学系 沈阳 110036)

关键词 对羟基苯甲酸苄酯, 制备, 相转移催化

中图分类号: O621.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2001) 04-0327-02

对羟基苯甲酸苄酯是有机液晶的中间体和热记录材料里的染料中间体, 被应用于医药和化妆品行业, 其合成路线从文献报道来看主要有以下四种: (1) 有机锡催化苄醇和对羟基苯甲酸直接缩合^[1-3]. 该路线产率高达 91% 以上, 但反应需在 200℃ 以上的高温和无水条件下进行, 同时需要特殊的有机锡试剂, 不宜推广应用; (2) 浓硫酸催化苄醇和对羟基苯甲酸直接缩合^[4]. 该路线产率在 70% 左右, 但浓硫酸污染环境, 且易发生副反应; (3) 碱性条件下对羟基苯甲酰氯和苄醇缩合^[4]. 该路线的缺点是酰氯在溶剂里易分解, 且价格昂贵; (4) 对羟基苯甲酸钠盐和氯化苄的分步缩合反应^[5]. 该路线反应条件温和, 产率较高(约 70%). 本文在文献 [5] 的工作基础上对合成路线 (4) 进行改进, 研究了以四丁基氯化铵为相转移催化剂将对羟基苯甲酸和氯化苄一步缩合合成对羟基苯甲酸苄酯的工艺条件, 减少了合成步骤, 缩短了工艺周期, 提高了产率.

所用试剂均为市售分析纯或化学纯. 主要仪器为瑞士 METTLER FP62 型熔点仪, 美国 PE-983G 型红外光谱仪, 日本 SHIMADZU LC-6A 型高效液相色谱仪.

将对羟基苯甲酸、氯化苄、氯化四丁基铵 (TBAC)、碳酸钠、水、二甲苯按配比依次投入反应瓶中搅拌, 回流 6 h, 冷却至室温, 使二甲苯溶液层变澄清, 分出水层, 用稀硫酸调至中性, 抽滤得粗产品. 用 95% 乙醇重结晶, 得白色絮状晶体, 含量 98% 以上. mp 110~111℃ (文献值^[1] mp 110℃); 测得其红外光谱 (KBr) 与标准图谱一致 (ν/cm^{-1} : 3 248, 1 681, 1 373, 1 280, 1 165, 1 120). 结果与讨论

催化剂的结构是影响该反应的因素之一. 例

如, 据文献 [5] 报道, 选择氯化三乙基苄基铵 (TEBA) 为催化剂时的最高产率为 70.5%, 而选择溴化四丁基铵 (TBAB) 时的产率最高达 74.5%. 这二种催化剂影响产率的原因可能是由于 TBAB 中心 N 原子的正电荷被周围取代基包裹的比 TEBA 的更紧密, 导致季胺离子与被它携带到有机相中的负离子之间结合的不牢, 负离子更加裸露, 其亲核性能也更强. TBAB 作催化剂时的产率虽高, 但生成的产物常带油状, 精制仍难以除去, 熔点低于文献值^[5]. 故本文采用四丁基氯化铵的同系物四丁基氯化铵作相转移催化剂进行研究.

首先进行了溶剂选择实验. 在 TBAC 用量为 0.005 mol, 对羟基苯甲酸用量为 0.1 mol, $n(\text{氯化苄})/n(\text{对羟基苯甲酸}) = 2.0$, $n(\text{碳酸钠})/n(\text{对羟基苯甲酸}) = 1.0$, 碳酸钠水溶液浓度为 30%, 回流反应 8 h 的条件下, 反应结果见表 1. 由表 1 可以看出, 选择二甲苯作溶剂, 其回流温度达 135℃ 左右, 反应进行最为理想.

表 1 溶剂对产率的影响

Tab. 1 Influence of solvent on the reaction

Solvent	Refluxing temp. /℃	Average yield /%	Literature ^[5] yield /%*
benzene	80	15.2	0
toluene	110	47.4	45.0
xylene	135	80.3	70.5

* TEBA was used as catalyst.

催化剂用量选择实验的结果列于表 2. 由表 2 可见, 催化剂用量过少, 产率和纯度均较低, 可能是由于反应物料粘度较大, 不利于物料分子间的碰撞; 若催化剂用量过大, 容易生成油状副产物, 也降低产率. 实验证明, 当 $n(\text{TBAC})/n(\text{对羟$

基苯甲酸) $= 0.05$ 时为最佳. 采用本文的 TBAC 为相转移催化剂的产率比采用 TBAB为相转移催化剂时高.

表 2 催化剂用量对产率的影响

Tab. 2 Influence of $n(\text{TBAC}) : n(p\text{-hydroxybenzoate})$ on the reaction

TBAC /mmol	$n(\text{TBAC}) : n(p\text{-hydroxybenzoic acid})$	Average yield /%
3.0	3 : 100	68.7(62.0 ^[5])
5.0	1 : 20	81.5(70.5 ^[5])
7.5	3 : 40	65.3(36.1 ^[5])

Reaction conditions $n(p\text{-hydroxybenzoic acid}) = 0.1 \text{ mol}$
 $n(\text{benzyl chloride}) : n(p\text{-hydroxybenzoic acid}) = 2.0$; $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) : n(p\text{-hydroxybenzoic acid}) = 10$; Na_2CO_3 concn.: 30%; xylene was used as solvent; refluxing time, 6 h.

* TEBA tetrabutylammonium chloride [5] where triethylbenzylammonium chloride (TEBA) was used as catalyst.

为了优化反应条件,选用 TBAC为相转移催化剂,二甲苯作溶剂回流进行反应. 对反应时间、碳酸钠水溶液浓度、碳酸钠与氯化苄以及对羟基苯甲酸与氯化苄的摩尔比 4个因素选择 3个水平进行正交实验. 结果发现,碳酸钠水溶液浓度是影响反应的最主要因素,这与一般的相转移催化所得到的碱浓度为主要影响因素相一致^[6].

鉴于反应产率随 $n(\text{氯化苄})/n(\text{对羟基苯甲酸})$ 的比值增加而增加,我们曾进一步通过提高配比进行考察,但产率提高效果不太明显. 从经济角度考虑,故仍选择 $n(\text{氯化苄})/n(\text{对羟基苯甲$

酸) $= 2$ 为宜. 至于反应产率随碳酸钠水溶液浓度增加而增加这一现象,我们也曾进一步通过提高碳酸钠水溶液浓度对反应进行考察. 结果发现,当碳酸钠水溶液浓度增至 40% 时,该反应的转化率较浓度为 30% 时有所降低,同时有少量的碳酸钠不溶,所以碳酸钠的最佳浓度为 30%. 因此最佳反应条件为: TBAC为相转移催化剂,二甲苯作溶剂回流反应 6 h, $n(\text{碳酸钠})/n(\text{对羟基苯甲酸}) = 7.5$, $n(\text{氯化苄})/n(\text{对羟基苯甲酸}) = 2.0$, 产率高达 85.6%.

参 考 文 献

1 Yamada M, Takahashi K. JP 0 204 375, 1988

2 Ueno R, Tsuchiya H, Itoh S, *et al.* EP 117 502, 1984

3 Fabregas, Maldonado, Francisco. Span ES 2 002 544, 1988

4 Morita S, Sazamura Y. Tomakomai Kogyo Koto Senmon Gakko Kiyo, 1982, 17 27

5 SHI Yi-Mei (史轶梅), QI Guo-Zhen (祁国珍). *Ranliao Gongye* (染料工业), 1996, 5 31

6 Dehmlow E V, Pehmlow S S Auths(著). HE Xi-an-Zhang (贺贤璋), HU Zhen-Min (胡振民) Trans (译). ZHU Cui-Li (朱淬砺), TANG Hui-Tong (唐恢同), ZHU Pu-Qiang (朱谱强) Proof(校). *Phase Transfer Catalysis* (相转移催化作用). Beijing (北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1988 40

Synthesis of Benzyl *p*-hydroxybenzoate

WANG Ming-Xing^{a,b}, SONG Xi-Ming^{* b}, ZHANG Shu-Fen^a, YANG Jin-Zong^a, LU Ting-Qiao^b
(^a State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Science and Technology, Dalian;
^b Department of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036)

Abstract Benzyl *p*-hydroxybenzoate was prepared from benzyl chloride and *p*-hydroxybenzoic acid by phase transfer catalysis, in which xylene was used as an organic solvent, Na_2CO_3 aqueous solution as a condensing agent and Bu_4NCl as a phase transfer catalyst. The effects of reaction time, Na_2CO_3 concentration and feed amount of raw materials were investigated. The concentration of Na_2CO_3 aqueous solution was the most important factor. Product with purity greater 98% and yield more 85% was obtained.

Keywords benzyl *p*-hydroxybenzoate, preperation, PTC