

相转移催化合成苯甲酸苄酯

汪光武 何瀚鏞 曾建新

(应用化学系)

摘要 本文阐述了合成苯甲酸苄酯中采用相转移催化的基本原理和方法,考察了反应时间,原料的配比和催化剂量对苯甲酸苄酯重量产率的影响.得出在反应时间为2.5h,原料配比为1:1.2(摩尔比),每个摩尔苯甲酸钠加水100ml,催化剂量为苯甲酸钠摩尔数的10%时,其苯甲酸苄酯产率为88.05—91.20%.

关键词 苯甲酸苄酯,相转移催化,催化剂,苯甲酸钠,合成

0 前言

苯甲酸苄酯存在于秘鲁香脂、吐鲁香脂、月下香、风信子、长寿花(*Narcissus Jonquilla* L.)及依兰等植物的精油和浸膏中,多为香料和配制香精的定香剂,亦广泛用作醋酸纤维素的溶剂、糖果调味剂,医药卫生用品的驱虫剂,塑料工业的增塑剂等.由于天然香料受气候、资源、品种、数量的限制,远不能满足需要.从50年代开始,合成香料的开发利用得到迅速发展,目前合成香料的品种和数量都超过天然香料.酯类化合物大多具有水果香或花香型的香味,在合成香料中占有重要地位,很值得深入研究.

苯甲酸苄酯具有清淡的香脂香,近似杏仁香气的油状液体,是用作定香剂,人造麝香很好的溶剂,经美国食品及药品管理委员会(FDA)及美国食用香精及提取物制造者协会(FEMA)认为可安全使用,现已广泛用于食用香料或香精中.

1 基本原理和方法

苯甲酸苄酯的合成于1854年 Cannizzaro 首先提出从苄醇和苯甲酰氯制得.1922年 Kamm 等应用塔尼查罗反应(Cannizzaro reaction)制得,产率可达90%以上,但反应条件严格,须在无水条件下进行.1923年 Scelbe 提出从氯化苄和苯甲酸钠直接反应制得,但产率较低.1947年

本文1989年12月15日收到.

* 曾在1983年全国应用化学香精香料专题报告会上宣读.

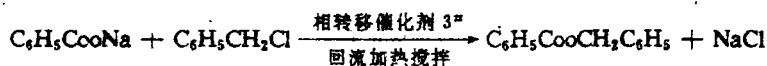
Thop 和 Nottorf 由苯甲酸钠和氯化苄在三乙胺存在下进行干酯化,但需在无水条件下进行,设备和操作都较麻烦,近年来已用相转移催化法合成酯类化合物,得到较满意的结果.我们根据相转移催化的原理,用自制的相转移催化剂3#与苯甲酸钠和氯化苄在常压下回流合成了苯甲酸苄酯,整个过程可以用类似“starks 的 PIC 循环图表示为



界 面 ~~~~~



$\text{Q}^+ \text{X}^-$ 为相转移催化剂3#,季胺盐可回到水相循环使用;总反应方程式则为



2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

仪器:JENA Specord UV-vis 型分光光度计(德国);751G 型分光光度计(上海第三分析仪器厂);PerKin Elmer 983型分光光度计(美国);阿贝折射仪(WJS-1型,上海光学仪器厂)。

试剂:氯化苄(上海试剂一厂);经重蒸得到比重1.10;苯甲酸钠(上海试剂一厂);C. P.;相转移催化剂3#(简称 PTC3#);自己合成提纯品;苯甲酸苄酯(上海试剂三厂);A. R..

2.2 实验方法

2.2.1 预试验及正交试验 先取0.05摩尔苯甲酸钠溶于适量水中,再加入约0.045摩尔氯化苄,在搅拌与回流温度下反应4.5h,再经处理,收集184—188℃/2×10³Pa 馏分,获得产率为32.5%的苯甲酸苄酯.于同样反应温度及原料比的条件下,加入约苯甲酸钠摩尔数5%的 PTC3#,反应4.5h,其它处理方法同,其产率为73.80%.根据以上实验事实,无相转移催化剂参加反应,产率低,加入相转移催化剂参加反应,其产率提高一倍多,为寻找最优化的反应条件,我们通过正交试验,对原料摩尔比、水用量、反应时间及催化剂用量进行了研究探索,其正交试验可变因素及水平如表1.

表1 正交试验因素及水平表

水	因		素	
	苯甲酸钠 氯化苄 (摩尔比)	PTC3# 用量 (PTC3# 苯甲酸钠 (摩尔比))	水用量 (水 ml 数 苯甲酸钠摩尔数)	反应时间(h)
1	0.05/0.04=1.25/1	0.026/1	100/1	2.5
2	0.05/0.05=1/1	0.044/1	150/1	3.5
3	0.05/0.06=1/1.2	0.060/1	200/1	4.5

经过 L₃(3⁴)正交试验的结果,其中最主要的影响因素是催化剂的用量及加水量,而最佳反应条件为:苯甲酸钠/氯化苄的摩尔比为0.05/0.06,相转移催化剂3#为苯甲酸钠摩尔数的6%,水用量为1ml 水/0.01摩尔苯甲酸钠,反应时间2.5h 完成.根据最佳条件,把各反应物放大3倍,反复试验5次,其所得产物为28—29g,产率为88.05—91.20%.

2.2.2 实验方法 取0.15摩尔苯甲酸钠,放入100ml 三颈烧瓶中,加入15ml 水,再加 PTC3* 为苯甲酸钠摩尔数6%,电动搅拌下加热,使钠盐尽量溶解水里,再加入0.18摩尔氯化苄,继续搅拌加热至回流温度(106—112℃)下反应2.5h. 冷却后,分出油层与水层,水层用45ml 乙醚萃取3次(每次15ml),油层用水洗2—3次(每次20—30ml 水),合并油层和醚萃取液,经无水 Na_2SO_4 干燥后,过沪,先在热水浴上蒸去乙醚,再减压蒸馏,收集184—188℃/ $2 \times 10^3 \text{Pa}$ 馏分,获得产物28—29g,产品经折光率测定为1.5674,薄层层析,紫外光谱,红外光谱进行定性、定量分析及结构测定结果,同标准品完全一致. 其产率为88.05—91.20%.

2.2.3 产物的定性、定量分析鉴定

(1)薄层层析定性鉴定:薄层板为硅胶 G 板或硅胶 H-CMC 板,晾干后于105℃活化1h,稍冷后置干燥器中备用. 显色剂:异羟肟酸铁试剂(适用酯与内酯). 显色剂溶液 I:由10%(W/V)盐酸羟胺95%乙醇溶液与10%(W/V)氢氧化钾乙醇溶液按1:2混合,滤去 KCl 沉淀,所得滤液(即溶液 I),放于冰箱中,可稳定两星期. 显色剂溶液 II:10g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于36%盐酸20ml,与200ml 乙醚振摇,使溶液充分混合,即为溶液 II,密塞储存,可长久使用. 实验方法:点样的薄层板置于展开剂中(各种不同展开剂的实验结果见表2),展开后,取出使大部分溶剂自然挥发后,再烘一下,以挥去残存于薄层板里面的乙酸乙酯,然后先喷显色剂溶液 I,在室温稍干后,再喷显色剂溶液 II,酯或内酯的斑点显淡红色.

表2 各种不同展开剂的实验结果

R _f 值 (待测样品 标准样品)	展 开 剂	展 开 剂	展 开 剂	展 开 剂
	乙烷/乙酸乙酯 (85/15)	不含醇的 CHCl_3	苯/乙酸乙酯 (95/5)	30—60℃石油醚/乙酸乙酯 (90/10)
标准样品	0.79	0.83	0.70	0.73
待测样品	0.79	0.82	0.70	0.74

从薄层谱图观察标样(苯甲酸苄酯)与合成所得产品对照,基本一致.

(2)紫外与红外光谱的结构测定结果:无论紫外光谱或红外光谱的鉴定,其合成产物与标准样基本一致(图1,2).

(3)产品的含量测定——定量:根据紫外吸收光谱的鉴定,苯甲酸苄酯在 $\lambda_{\text{max}} = 232\text{nm}$ 处有一最大特征吸收,由此可取一定量苯甲酸苄酯的标准试样作出标准曲线,然后在相同条件下测定合成的苯甲酸苄酯之含量有以下的结果.

配制苯甲酸苄酯的标准样液及合成品的样液:准确称取苯甲酸苄酯0.0495g 于50ml 容量瓶中,加95%乙醇稀释至刻度,摇匀. 然后再用微量吸管移取0.1ml 于一个10ml 的容量瓶中,测定紫外吸收光谱图. 同理称取0.0438g 合成的苯甲酸苄酯待测样于50ml 容量瓶中,加95%乙醇稀释至刻度,摇匀. 然后再用微量吸液管移取0.1ml 于一个10ml 的容量瓶中,测定紫外光谱图进行对照,其结果如图1.

标准曲线绘制:取一支0.5ml 移液管,各吸取0.1,0.15,0.2,0.25,0.30ml 标准样品溶液(每 ml 含990r 苯甲酸苄酯)分别放于5个10ml 容量瓶中,加95%乙醇稀释至刻度,用95%乙醇为参比,于 $\lambda_{\text{max}} = 232\text{nm}$ 处测定其吸光度,其结果如表3.

取未知含量的苯甲酸苄酯合成品0.0438g 于一50ml 容量瓶中,用95%乙醇稀释至刻度. 然

后取0.1ml 置于10ml 容量瓶中,用95%乙醇作参比,依同法测定其含量,共测定4批产品,其结果如表4.

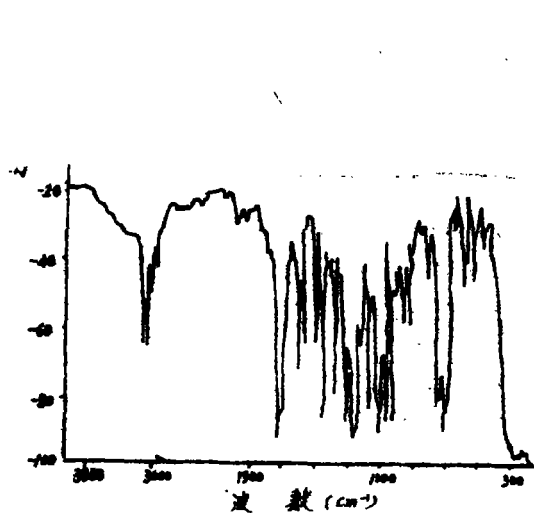


图1 苯甲酸苄酯紫外光谱→λ(nm)

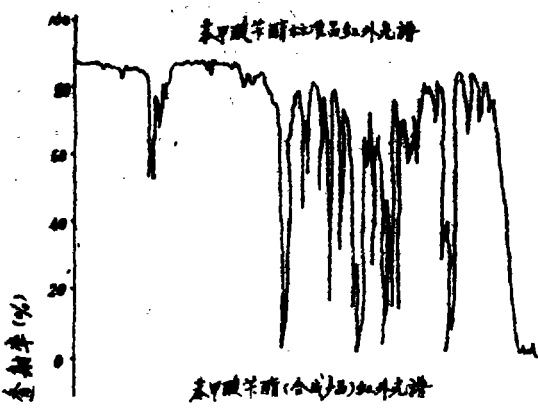


图2 苯甲酸苄酯红外光谱

表3 标准曲线各测定值

标准样品(ml)数	稀释为10ml 每 ml 所含苯甲酸苄酯(r)	吸光度
0.10	9.9	0.655
0.15	14.85	0.980
0.20	19.80	1.300
0.25	24.75	1.597
0.30	29.70	1.964

表4 各批产品含量测定结果

样品批次	样品量 ml(稀释品)	E	相当于标准样品 ml 数	含 量 r(μg)	百分含量 (%)
1	0.1	0.570	0.87	8.6	98.17
2	0.1	0.568	0.87	8.6	98.17
3	0.1	0.580	0.88	8.7	99.31
4	0.1	0.580	0.88	8.7	99.31

根据上述结果,其产物纯度为98—99%(平均98.74%).

3 结果与讨论

1)应用相转移催化合成苯甲酸苄酯的最大优点是反应时间短,不须要无水条件、产率高、纯度高、设备简单、操作易掌握,只要进一步扩大中试,可推广于生产中,达到降低成本,提高经济效益。

2)从实验结果可看到,其最优条件的主要因素是催化剂用量及用水量。在反应过程中,当把无色氯化苄加进去后,若加水量太多,或因搅拌不充分(以不使苯甲酸钠溅到反应容器壁上为宜),有可能会使较多氯化苄水解,使反应液变成淡黄色,影响产率;若搅拌太剧烈,苯甲酸钠溅于容器壁上太多,使得反应不完全,也影响产率波动。反应时间过长,可能会使部分产品水解,反使产率降低。

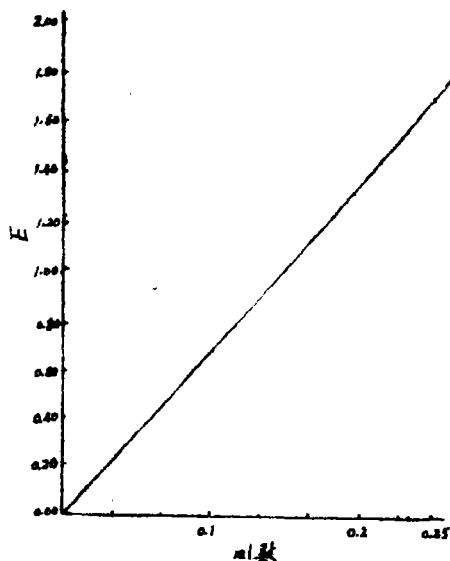


图3 标准曲线

参 考 文 献

- [1] 济南市轻工研究所编译,合成食用香料手册,轻工业出版社,(1985)。
- [2] Merker, R. L. & Scott, M. J., *J. Org. Chem.*, 26(1961), 5180—5182。
- [3] 韩广甸等,有机制备化学手册(上卷),石油化学工业出版社,(1977)。
- [4] 范如霖等编译,有机合成中的相转移催化作用,上海科学技术出版社,(1982)。

Synthesis of Benzyl Benzoate by Phase Transfer Catalysis

Wang Guangwu He Yingyong Zeng Jianxin

(Department of Applied Chemistry)

Abstract In relation to the synthesis of benzyl benzoate by phase transfer catalysis, the authors study its basic principle and method, and inspect the influences of reaction time, raw material proportioning, and catalyst consumption on the output rate in weight of benzyl benzoate. The results reveal a raw material proportioning of 1:1.2 molar ratio for a reaction time of 2.5 hours, to each mole of sodium benzoate should add distilled water 100ml; and a benzyl benzoate output rate of 88.05—91.20% for a catalyst consumption of 10% sodium benzoate mole number.

Key words catalyst, sodium benzoate, synthesis, benzyl benzoate, phase transfer catalysis