

固-液相转移催化合成对-氯苯氧乙酸

张洪奎* 陈明德 郭奇珍
(厦门大学化学系 厦门 361005)

摘要 用固-液相转移催化法合成了对-氯苯氧乙酸. 研究了不同投料比、催化剂、反应温度对产率的影响. 用 PEG 800 和 KI 双组分催化剂, 制得对-氯苯氧乙酸, 产率 94.8%.

关键词 对-氯苯氧乙酸, 相转移催化法, 合成

对氯苯氧乙酸是一种植物生长调节剂, 可以减少农作物的落花落果, 提高座果率^[1,2], 也是药物合成的中间体^[3]. 通常采用 Williamson 法合成, 由对氯苯酚钠盐与氯乙酸反应而成^[4]. 近年来亦有用相转移催化法合成对-氯苯氧乙酸^[5~9]. 但普遍存在投料比不合理, 反应时间较长, 产率仍不高, 催化剂特殊, 所用溶剂毒性大等问题. 本文采用毒性小, 便宜易得的甲苯为溶剂, 粉末状无水碳酸钾为碱, 聚乙二醇 PEG 800 和 KI 为双组分催化剂, 在 105~110℃ 下反应 2 小时, 对氯苯氧乙酸的产率可达 94.8%.

1 实验部分

各种试剂均为化学纯. 甲苯经无水氯化钙干燥, 氯乙酸和对氯苯酚重结晶后使用.

1.1 仪器

170 SX FT-IR 红外光谱仪 (KBr 压片); Varian FT-80A 核磁共振仪 (溶剂 CDCl₃, 内标 TMS); P-E 240 C 元素分析仪; Yanaco MP-500 型微量熔点仪; 岛津 GC-9A 色谱仪.

1.2 对-氯苯氧乙酸(I)的制备

在四口瓶中依次加入 12.9g (0.1mol) 对-氯苯酚, 27.6g (0.2mol) 无水碳酸钾粉末, 2.4g (3mmol) 聚乙二醇-800, 0.8g (5mmol) 碘化钾和 120mL 干燥甲苯. 搅拌下于 100℃ 反应 15 分钟, 然后在 0.5 小时内, 滴入 9.5g (0.1mol) 氯乙酸溶于 40mL 甲苯的溶液. 再在 105~110℃ 下激烈搅拌 1.5 小时. 冷却到 60℃ 左右, 搅拌下加入适量水至固体完全溶解. 分出有机层, 回收甲苯 (约 140mL). 水层用浓盐酸酸化至刚果红试纸变蓝, 有大量沉淀产生, 过滤得产物. 最后用苯重结晶, 得白色棱柱状固体 17.8g, 产率 94.8%. 纯度 99.3% (GC 测定), mp: 157~158℃ (文献^[4] 158℃); $\nu(\text{cm}^{-1})$: 2941(OH), 1695(C=O), 1235, 1075(C—O—C), 840(1,4-二取代苯); $\delta_{\text{H}}(\text{ppm})$: 8.8(s, 1H, OH), 7.5~7.1(m, 2H, C₃, C₅), 7.2~6.7(m, 2H, C₂, C₆), 4.7(s, 2H, CH₂); 元素分析 (C₈H₇ClO₃) 测定值 (计算值): C 51.66(51.49), H 3.83(3.78).

2 结果与讨论

不同催化剂, 溶剂, 反应温度和投料比对产率影响的实验结果列于表 1.

1993-06-20 收稿, 1993-09-18 修回

表 1 合成条件对对-氯苯氧乙酸产率的影响

投料比, mol(酚:酸)	溶剂	催化剂	反应温度, C	反应时间, h	产率, %
1:1	甲苯	PEG800/KI	105~110	2	94.8
1:1	甲苯	PEG800	105~110	2	86.2
1:1.2	甲苯	PEG800	105~110	2	87.8
1:1.2	甲苯	PEG800	80~85	2	77.3
1:1.2	苯	PEG800	80~85	2	72.2
1:1.2	石油醚	PEG800	80~85	2	64.1
1:1	苯	PEG800/KI	80~85	2	82.2
1:1	甲苯	PEG600	105~110	2	84.6
1:1	甲苯	PEG400	105~110	2	83.4

用氢氧化钠溶液合成时由于氯乙酸极易水解成为 α -羟基乙酸钠, 所以其用量常需有很大过量, 并先用饱和碳酸钠溶液中和, 然后再加碱液^[4]. 不仅原料消耗大, 操作也麻烦. 用液-液相转移法^[8] 也存在类似问题. 本文采用无水碳酸钾粉末为碱, 甲苯为溶剂, 使反应在无水条件下进行, 从而避免了氯乙酸的水解. 反应后的混合物中未发现 α -羟基乙酸. 由于氯乙酸不发生水解, 对氯苯酚与氯乙酸可按 1:1(摩尔)投料. 表 1 表明, 氯乙酸的投料过量 20%, 产率提高不大. 为使亲核试剂对氯苯酚能有效地进攻氯乙酸, 生成产物, 实验上采取碱先与对氯苯酚作用, 形成对氯苯酚负离子, 该负离子在固-液相转移条件下, 很少发生溶剂化(裸露的负离子). 然后再慢慢滴入氯乙酸. 这种加料方式可减少氯乙酸与碱的副反应.

使用聚乙二醇(PEG)为相转移催化剂, 碳酸钾为碱的固-液相转移催化法是合成芳基醚的一种有效方法^[10]. 碳酸钾不易吸潮, 在操作上比用固体氢氧化钠或氢氧化钾方便. 实验结果表明, PEG 的分子量对产率的影响不大, 这同已有的实验结果一致^[10]. 值得注意的是, 如果在相转移催化反应中加入少量碘化钾, I 的产率明显提高. 在反应期间, 加入的 I 可能与氯乙酸发生卤素交换, 而 I 与 Cl 相比, I 是更好地离去基团. 一种可能的作用机制是在反应的初始阶段, KI 参与形成可溶于甲苯的 $[K \cdot PEG]^-I^-$, 它再与氯乙酸作用, 形成碘乙酸, 从而活化了氯乙酸的反应性.

由表 1 也可以看出, 反应温度对产率的影响较大. 实验发现在相同的条件下, 在 105~110°C 反应, 其产率明显高于 80~85°C 下的数值. 可能是甲苯对产物的溶解度增加, 使反应得以在良好的传质条件下进行. 本合成反应是双分子亲核取代反应(SN2), 溶剂的影响也很明显, 用极性大的质子性溶剂(如水), 由于溶剂化的原因, 将不利于 SN2 反应过渡态的形成; 而用极性小的溶剂, 如苯、石油醚, 虽有利于形成过渡态, 但不利于亲核试剂的均匀分散. 实验表明用甲苯为溶剂是比较好的.

参 考 文 献

- 1 Dabas A S, Jindal P C. *Agric Sci Dig*, 1981; 1(3):179
- 2 Sharma S, Jindal P C. *Indian J Agric Sci*, 1982; 52(2):98
- 3 栗德林主编. 中国药物大辞典. 北京: 中国医药科技出版社, 1991:490
- 4 陈俊杰, 郭奇珍, 林敏. 实用有机化学实验. 厦门: 厦门大学出版社, 1992:65
- 5 卿凤翎, 曾国蓉. 农药, 1987; (6):15
- 6 黄筱玲, 曲凡岐, 陈绮红. 农药, 1989; (6):21
- 7 卿凤翎, 曾国蓉. 化学试剂, 1989; 11(4):250

- 8 李名慈, 展学儒, 陈继畴. 西北师范学院学报(自然科学版), 1984; (2): 31
- 9 李英俊, 陈继畴, 李名慈. 西北师范学院学报(自然科学版), 1986; (2): 47
- 10 张洪奎, 廖联安, 郭奇珍. 厦门大学学报(自然科学版), 1986; (3): 315

Phase Transfer Catalytic Preparation of *p*-Chlorophenoxy Acetic Acid

Zhang Hongkui*, Chen Mingde and Guo Qizhen

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract *p*-Chlorophenoxy acetic acid was prepared by reaction of chloroacetic acid and *p*-chlorophenol in the presence of polyethylene glycol PEG800 and KI with powdery K_2CO_3 in toluene. When the reaction was carried out at 105 ~ 110°C for 2 hours, the yield of *p*-chlorophenoxy acetic acid was 94.8%.

Keywords *p*-chlorophenoxy acetic acid, phase transfer catalysis, preparation

全国皮革工业情报信息网主办 中国皮革工业权威性专业信息刊物

中国皮革新闻

全国皮革工业情报信息网在国内联络数千家制革、皮鞋、皮衣、毛皮、皮化、皮机工业,在美国、加拿大、德国、英国、意大利、南韩、香港、台湾设有联络处,目前是中国轻工总会授权组织的国家唯一皮革工业信息联络组织。全年网络费用400元。《中国皮革新闻》依托全国皮革工业情报信息网的庞大国内外信息源。

刊载内容: 国内外皮革市场状况, 全国皮革贸易状况, 国内外皮革工业的贸易法令、关税、商检最新动态, 国内外皮革工业新产品、新技术、新设备、流行款式的最新信息, 国内外皮革商社寻求投资机会、贸易机会的最新信息。

主要栏目: 综合政策信息, 制革、皮鞋、皮化、皮机动向, 新产品商标介绍, 成员单位介绍, 投资机会, 外贸信息, 供求专栏, 国内外主要皮革产品价格、流行趋势, 读者呼声。

发行对象: 国家皮革外贸机构、生产企业各级领导、供销人员、专业技术人员; 制革、毛皮、鞋类制造、皮件、皮革机械、皮革化工、皮革服装、鞋料、配件等行业的集团、实业公司、皮具专营店、工厂、中外合资企业、乡镇企业的厂长、经理及业务人员; 各大专院校、科研机构、学术团体、咨询单位的研究人员; 各级政府经济技术协作办公室; 各级各类图书馆室、信息中心、资料中心、咨询服务公司。

本报为16开, 半月刊, 全年24期, 逢1、15日出版, 全年订价88元, 另有不定期“信息专函”寄至订户。本刊刊号: Z2094-931987 主编: 陈春堂 BP 传呼机号: (01)8388888-6529

中国皮革新闻社

社址: 北京东四七条42号

邮编: 100007

电话: 4032942 4363377-328 329

人民币帐号: 891180-75 北京工商银行东四分理处