

水杨酸甲酯的研制

周象贤

(化工系)

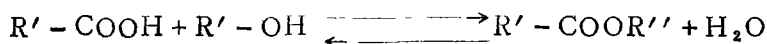
提 要

本文介绍了水杨酸甲酯合成的新方法,在大量实验的基础上找出了该产品的最佳合成条件—原料配比、温度等反应条件对转化率的影响。

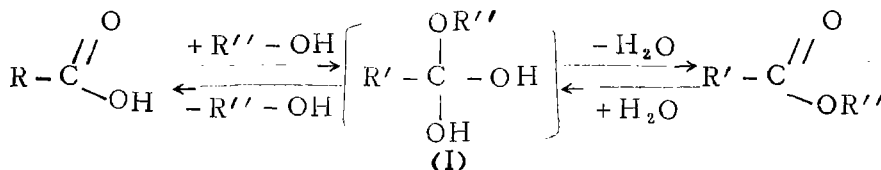
关键词: 水杨酸甲酯、合成法、单体香料。

一、概 述

酯化反应最简单的形式是:



这也是最常用的制备酯的方法,其反应速度一般很慢,在常温下不能觉察;回流温度也极其缓慢,所以不能用于制备,必须用催化剂才能加速它的进行。催化剂中最常用的是酸,如硫酸、盐酸等。此反应是可逆反应,它通过中间体(I)向两个方向分解达到平衡;



平衡点和酸醇的性质有关、平衡常数k按质量定律应为:

$$\frac{[R' \text{COOR}''][\text{H}_2\text{O}]}{[R' - \text{COOH}][R'' - \text{OH}]} = K$$

从式中可知,如果把水的浓度降低,则酯的浓度就将增高,酸和醇的浓度就将相应的降低来维持K为常数,因此酯化时要把所形成的水不断除去就能提高酯的产率。硫酸和盐酸(实际上是用无水氯化氢气体)是催化剂,同时也是去水剂,我们在反应中用的是硫酸,效果较好。

在酯化速度方向:

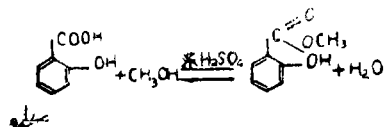
醇,伯醇最快,仲醇较慢,叔醇最慢。

酸,脂肪酸一般比芳族酸快,但位阻效应在芳族酸中尤其显著,羧基的邻位如有取代基团,酯化速度减慢。根据这种情况,我们在制备水杨酸甲酯的过程中对工艺条件进行了优化,改变了通常的原料配比,使甲醇过量,提高酯化反应温度,使反应向生成酯的方向进行,从而提高了水杨酸甲酯的产率。

水杨酸甲酯(冬青油)又叫邻羟基苯甲酸甲酯,它是在1843年首次从冬青植物中被提出的。此后不久发现这个化合物有止痛和退热特性,因此可用于制药工业,但主要用于配制香水香精、牙膏香精和皂用香精、用于合成香料以及用于涂料、化妆品、油墨及纤维助染剂等。

二、实验部分

1、基本反应



2、试剂与催化剂

工业级水杨酸,工业级甲醇

催化剂——浓硫酸

3、试验装置

三口瓶

液相温度计(150°C) 气相温度计(100°C)

回流冷凝器(在四个球以上)

电热套、变压器

减压蒸馏装置

4、试验步骤

将计量的水杨酸、甲醇投入三口瓶中,缓慢旋动烧瓶使反应物密切混合,在振荡下分次慢慢加入浓硫酸(加入硫酸时最好将三口瓶放在冷水浴中)放一粒沸石,在三口瓶上装一回 流冷凝器,放在电热套上加热至沸,让混合物沸腾回流4~5小时,(液相温度保持在90~93°C,气相温度保持在70~80°C)将酯化反应烧瓶浸入冷水浴中使反应瓶内的溶液冷却至室温,然后加入适量蒸馏水稀释、静置倾倒反应混合物至分液漏斗中,再静置半小时~1小时,将液层分开,把含酯的液层用稀碳酸氢钠溶液洗涤粗酯两次,分出并泄去水层,再用适量蒸馏水洗涤两次,分层,将粗酯移入干燥的锥形瓶中,用少量无水氯化钙干燥产物,放置5小时以上,然后将粗酯进行减压蒸馏,即得无色透明的具有酯香味的液体产物。

5、生产路线

水杨酸
 甲醇 | 酯化加热90°C
 浓硫酸 | 回流4~5小时 → 静置、分离

稀碳酸氢钠 → 水洗 → 分离 → 粗酯 → 干燥静置 → 减压蒸馏 → 成品(无色透明液体)

4、产率

做了正交试验和数次试验,选择最佳反应条件(8小时)但最高产率为理论量的82%。

根据日本神户大学^[1]报导水杨酸甲酯的产率最高为84.8%。又据^[2]水杨酸甲酯最高产率为理论量的84%。后经改变原料配比和反应温度,对工艺条件进行了优化,制得纯酯为理论量的89~90%,大大地提高了产率,同时还缩短了反应时间,由8小时缩至4~5小时,减少了近一半时间。缩短了反映周期,加快了反应进程,可生产较多的产品和获得较大的经济效益。

三、产物物理性能的测定

对产物进行了有关物理常数折光率的测定 n_D^{20} 文献值 1.5360~1.5370, 实验值 实测 1.5372 纯度较高, 并作了红外光谱分析, 实验结果与文献值相符, 见谱图。样品送到郑州日用化工厂配成牙膏, 提高了香味。

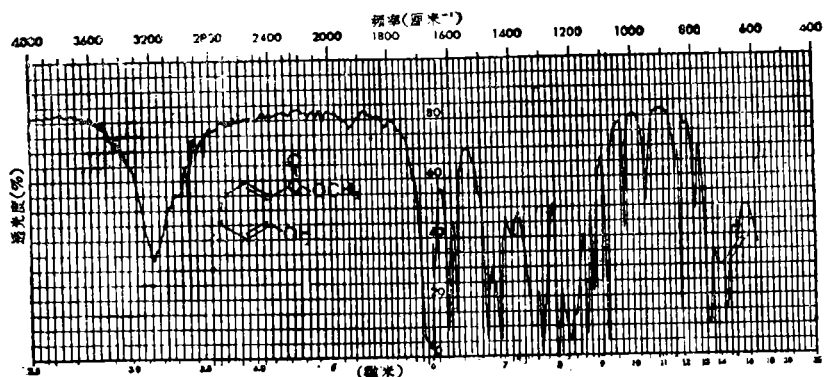


图2 水杨酸甲酯的红外光谱液膜

水杨酸甲酯的制备所用设备较简单, 操作步骤不太复杂, 反应周期短, 每生产一吨产品可盈利2000~3000元, 利润较高, 的确是便于生产快上和发展的项目。

参 考 文 献

- (1) 堀口博著, 有机合成论
- (2) 韩广旬等, 有机制备化学手册

MANUFACTURE OF METHYL SATICYLATE

Zhou XiangXian

(Chemical Engineering Department)

Abstract

This article introduces a New method of synthesizing methyl salicylate. On the basis of many experiments, the optimum synthesis condition was Obtained, and the effect of the raw material ratio, temperature and other factors on the conversion ratio was pointed out.

Keywords: methyl salicylate, synthesis method, monomer perfume,