

对羟基苯甲酸法合成对羟基苯甲腈及产物分析 Synthesis and IR Analysis of 4-Hydroxybenzointrile

郭一锋¹, 陈平^{1,2}

GUO Yi-feng¹, CHEN Ping^{1,2}

(1. 桂林理工大学材料学院, 广西桂林 541004; 2. 有色金属及材料加工教育部重点实验室, 广西桂林 541004)

(1. Faculty of Material Science & Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi, 541004, China; 2. Key Laboratory of New Processing Technology for Nonferrous Metals and Materials Constituted by Ministry of Education, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要:以对羟基苯甲酸和尿素为基本原料, 在脱水剂和催化剂共同作用下, 直接酰胺化一锅法合成对羟基苯甲腈, 并采用熔点测定和红外分析方法判定产物结构。

关键词:对羟基苯甲腈 酰胺反应 一锅法

中图分类号:O625.31 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-7378(2010)03-0228-02

Abstract: 4-Hydroxybenzointrile, which is one important fine chemical intermediates, was synthesized by 4-hydroxybenzoic acid and urea through acylating reaction and dehydrating reaction. The structure of 4-hydroxybenzointrile was characterized by FT-IR and melt-point analysis.

Key words: 4-Hydroxybenzointrile, acylating reaction, one-Pot Synthesis

对羟基苯甲腈(p-HBN)又名4-氰基苯酚或对羟基苯酚, 是合成高效杀虫剂和除草剂的重要中间体, 在液晶材料、缓蚀剂及香料中也有广泛应用^[1]。近年来, 对羟基苯甲腈作为重要的精细中间体, 需求量在不断增加。对羟基苯甲腈的合成方法有很多, 如重氮盐法、对羟基苯甲醛法、对甲酚法、氨氧化法、对羟基苯甲酸法^[2]等。其中, 对比重氮盐法、对羟基苯甲醛法、对甲酚法、对羟基苯甲酸法^[3], 从工艺可行性和生产成本等方面来考虑, 以对羟基苯甲酸路线为佳。对羟基苯甲酸法制备对羟基苯甲腈, 有着无溶剂高收率等优点, 其主要脱水剂有氨基磺酸、P₂O₅、P₂S₅、PCl₅。文献[4, 5]以Al₂O₃为载体制备对羟基苯甲腈。本文以对羟基苯甲酸和尿素为基本原料, 在以P₂O₅作为脱水剂和Al₂O₃作为催化剂的共同作用下, 直接酰胺化一锅法合成对羟基苯甲腈, 并采用熔点测定和红外分析方法, 判定产物结构。

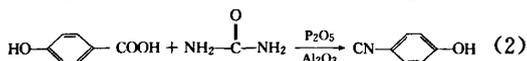
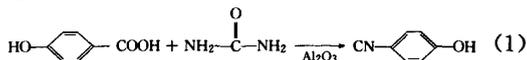
1 仪器及试剂

主要仪器有: 电动搅拌机, 电子分析天平, 循环水式真空泵, RE-85Z 旋转蒸发仪, DZF6020 真空干燥器, WRS-1 型数字熔点仪(上海物理光学仪器厂生产), WQF-510 傅里叶红外光谱仪(日本岛津制作所出品); UV-2450 紫外可见分光光度计(日本岛津制作所出品)。所用试剂为化学分析纯。

2 实验步骤及反应

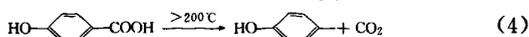
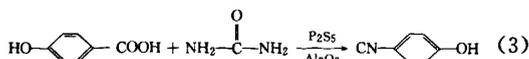
称取定量对羟基苯甲酸与不同量的尿素, 适量P₂O₅, 放入250ml 三口烧瓶中, 在200~210℃下恒温反应1.5h。冷却后经萃取、抽滤、旋蒸、减蒸, 收集100~150℃时的馏分^[6]。以类似步骤, 用P₂S₅为脱水剂作为对比实验, 在使用P₂S₅时注意尾气吸收。

对羟基苯甲酸主要反应方程式如下, 其中反应式(4)为反应的副反应。



收稿日期: 2010-06-28

作者简介: 郭一锋(1985-), 男, 硕士研究生, 主要从事生态环境材料及外加剂的合成研究。



3 催化剂和脱水剂对实验的影响

对羟基苯甲酸法制备对羟基苯甲腈,主要考虑原料量比值、温度、脱水剂对反应收率的影响^[4,6]。以表1的实验方案进行多次实验得出的结果显示:(1)无催化剂时五硫化二磷脱水法制备对氨基苯酚的收率高于五氧化二磷法;(2)有催化剂时,五氧化二磷脱水法产品收率在不同温度下均大于五硫化二磷脱水法(图1);(3)加入的尿素在高温下分解为氨和异氰酸,后者和腈化反应生成的水结合形成 NH_3 和 CO_2 ,尿素的这种供氧和脱水作用促使平衡向右移动生成腈(图2)。

表1 对羟基苯甲酸法实验方案

序号	对羟基苯甲酸 (mol)	尿素 (mol)	脱水剂	温度 (°C)	收率 (%)
1	0.05	0.050	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$	190	58.74
2	0.05	0.075	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$	190	72.58
3	0.05	0.075	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$	200	83.81
4	0.05	0.075	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$	210	82.35
5	0.05	0.075	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$	220	75.97
6	0.05	0.100	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$	190	71.21
7	0.05	0.125	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$	190	68.36
8	0.05	0.075	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$	210	81.76
9	0.05	0.075	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{S}_5$	190	68.74
10	0.05	0.075	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{S}_5$	200	77.81
11	0.05	0.075	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{S}_5$	210	76.97
12	0.05	0.075	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{S}_5$	220	72.95
13	0.05	0.075	P_2O_5	200	11.74
14	0.05	0.075	P_2S_5	200	20.34

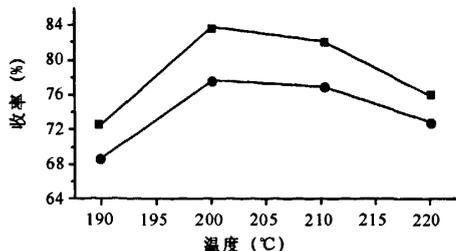


图1 摩尔比为1:2的收率

■: $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$; ●: $\text{P}_2\text{S}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

4 产物的熔点和IR测定

经实际测得产物熔点为113~114°C,初熔113°C,与文献[7]介绍基本一致。从图3可以看出,产物在 3289.51cm^{-1} 处有对应羟基的O-H伸展振动吸收峰;在 2233.36cm^{-1} 处出现了反映 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的伸展振动吸收峰;在 838.15cm^{-1} 处有芳环伸展振动吸收峰。这说明分子链中有苯环、氰基和羟基。由反应物基团特点可以得出,产物为对羟基苯甲腈。

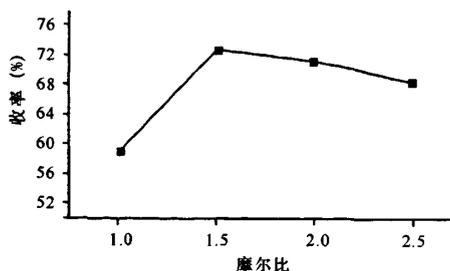


图2 190°C下不同摩尔比的收率

■: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 。

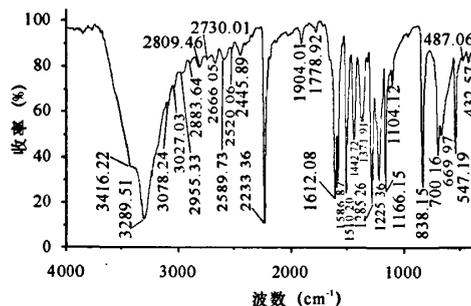


图3 产物的IR测定结果

5 结论

通过实验分析发现,对羟基苯甲酸在 Al_2O_3 和 P_2O_5 作为催化剂和脱水剂,与尿素按摩尔比1:1.5配比在210°C下,进行反应生成对羟基苯甲腈的收率达到最高。本方法制备对羟基苯甲腈的反应收率高、纯度高,其成本低于溶剂法而且工艺流程简便。

参考文献:

- [1] Fred C L, Chauncey B W, Lotta L C. Chemistry of Naked anions reactions of the 18-Crown-6 complex of potassium cyanide with organic substrates in aprotic organic solvents[J]. J Org Chem, 1974, 39(23): 3416-3418.
- [2] 陆长元, 陈华, 吴剑平. 对甲苯甲腈合成新路线[J]. 化学世界, 1998(7): 364-366.
- [3] 郑海林, 凌云嵩, 刘玉亭, 等. 对羟基苯甲腈的合成研究[J]. 广西工学院学报, 1996, 7(3): 86-90.
- [4] Scherico Ltd. Process for the preparation of p-hydroxybenzamide and the product resulting there from[P]. FR:1475349, 1967-03-31.
- [5] Hendrik B S. p-Hydroxybenzamide from p-cresol, ammonia and oxygen[P]. DE:2037945, 1971-02-18.
- [6] 廖道华, 唐军, 徐秋菊. 对羟基苯甲腈的合成研究[J]. 化学世界, 1997(3): 141-143.
- [7] Buckingham J. Dictionary of organic compounds, 5th ed [M]. New York: Chapman and Hall, 1982: 2998.

(责任编辑: 邓大玉)