

## 对硝基苯甲酸乙酯的合成研究

陈丹丹,聂良邓,任旭康,蒋成君  
(浙江科技学院 生物与化学工程学院,杭州 310023)

**摘 要:**以对硝基苯甲酸为原料,合成了对硝基苯甲酸乙酯,考察了5种不同的催化剂对其收率及其纯度的影响,发现以浓硫酸为催化剂收率最高。对影响产率的诸因素进行了考察,得出最佳反应条件为:醇酸摩尔比6:1,浓硫酸摩尔用量为对硝基苯甲酸摩尔量的25%,反应温度90℃时,酯化反应收率达到97.8%。

**关键词:**对硝基苯甲酸乙酯;对硝基苯甲酸;催化酯化

中图分类号:TQ246.16

文献标识码:A

文章编号:1671-8798(2006)04-0277-03

## Study on Preparation of p-Nitro-ethylbenzoate

CHENG dan-dan, NIE Liang-deng, REN Xu-kang, JIANG Cheng-jun

(School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023 China)

**Abstract:** p-Nitro-ethylbenzoate was synthesized from p-nitro-benzoic acid and ethyl alcohol by using five different catalyst, the optimal catalyst was  $H_2SO_4$ . The optimal conditions were found as follows:  $n(\text{nitro benzoic acid}) : n(\text{alcohol}) : n(H_2SO_4) = 1 : 6 : 0.2$ , reaction time 2.5 h, reaction temperature 90℃, under these conditions, the yield of the production was 97.8%.

**Key words:** p-Nitro-ethylbenzoate; p-nitrobenzoate acid; catalytic esterification

对硝基苯甲酸乙酯是一种用于防止皮革制品,软塞产品和某些颜料霉变的最有效的杀菌剂,也是合成苯佐卡因,盐酸普鲁卡因等麻醉药剂的重要中间体。现有报道采用对甲苯磺酸<sup>[1]</sup>、杂多酸<sup>[2]</sup>、钨锗酸<sup>[3]</sup>、甲磺酸<sup>[4]</sup>、固体酸<sup>[5,6]</sup>、硫氢酸钠<sup>[7]</sup>、稀土<sup>[8,9]</sup>、离子液<sup>[10]</sup>等作为催化剂,合成对硝基苯甲酸乙酯。文献报道皆未对产物纯度的测定而直接计算收率,必然会引起偏差。

本文以对硝基苯甲酸为原料,尝试通用的五种不同催化剂合成对硝基苯甲酸乙酯,对产物纯度的

测定,再计算收率,筛选出最优的催化剂。并对最佳工艺条件进行了探索,此法在优选的条件下,产物纯度达到98.5%,酯化反应收率达到97.8%,为工业生产提供一定的借鉴。

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂与仪器

对硝基苯甲酸、无水乙醇、98%浓硫酸、 $AlCl_3$ 、 $NaHSO_4$ 、磷钨酸均为化学纯。

岛津 SPD-20A 液相色谱仪。

收稿日期:2006-11-01

作者简介:陈丹丹(1984—),女,浙江台州人,03级在读本科生,专业方向为制药工程;蒋成君(1981—),男,浙江富阳人,助理工程师,主要从事药物合成研究。

## 1.2 反应原理

对硝基苯甲酸与醇在催化剂存在下脱去一分子水,形成酯(图 1)。

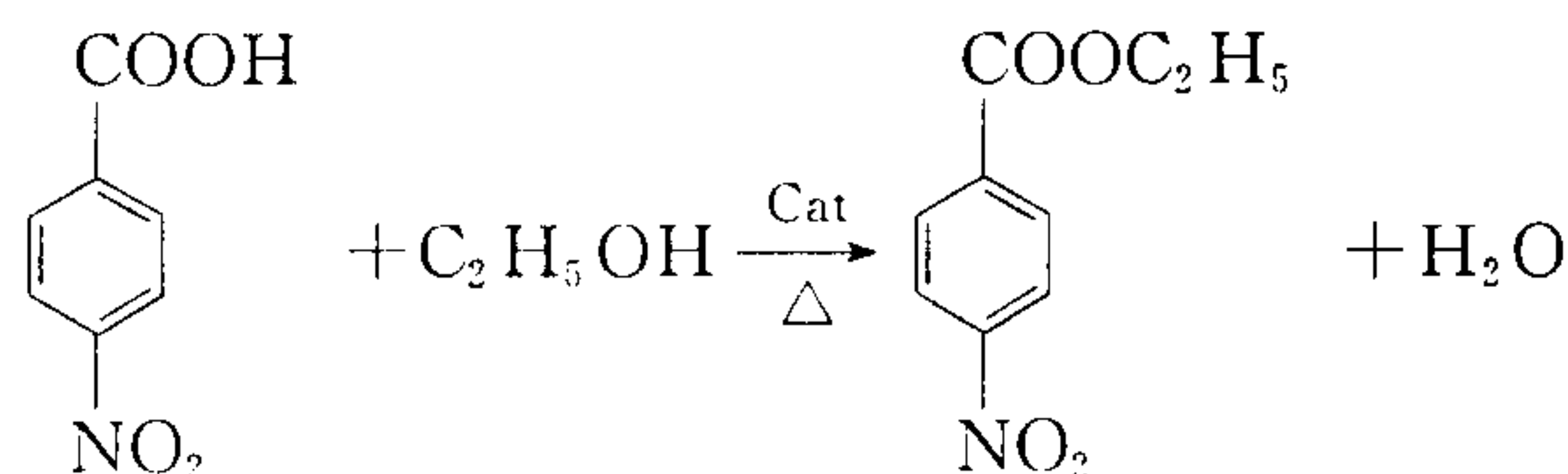


图 1 反应原理示意

## 1.3 对硝基苯甲酸乙酯的合成

在装有温度计、搅拌器、回流冷凝管的三口烧瓶内,依次加入对硝基苯甲酸、无水乙醇、催化剂,搅拌加热,使溶液温度上升到一定温度。在此温度下反应进行 1.5 h,待反应体系澄清后继续反应 1 h,将反应液旋转蒸发除乙醇,用 8% NaHCO<sub>3</sub> 溶液调 pH 值至 7.5~8.0,冷析 12 h,过滤水洗,得白色固体,真空干燥至恒重,检测其纯度,计算收率。

## 1.4 对硝基苯甲酸乙酯纯度的分析

采用 LC-20AT 高效液相色谱对对硝基苯甲酸乙酯纯度进行分析,流动相为甲醇—水(90:10),检测波长为 254 nm,CLC ODS 柱(150 mm×6.0 mm ID; 5 μm)。

# 2 结果与讨论

## 2.1 不同催化剂对收率及纯度的影响

固定对硝基苯甲酸与催化剂的摩尔数比为 4,反应时间 2.5 h,反应温度 90 ℃,只改变催化剂种类,测其对酯化产物对硝基苯甲酸乙酯纯度及收率的影响,结果见表 1。

表 1 不同催化剂对纯度及收率的影响

催化剂	浓硫酸	AlCl <sub>3</sub>	NaHSO <sub>4</sub>	对甲苯磺酸	钨铬酸
纯度/%	97.8	85.9	78.0	87.0	85.3
收率/%	95.6	83.1	70.6	84.1	82.9

由表 1 可知,以浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为催化剂时,收率最大,纯度最高,并且浓硫酸价格低廉,催化活性高。从这个酯化反应的结果看反应并不复杂,后续仅用碱处

理即可得到产品色泽较好的产品,因此反应选择浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为催化剂较优。反应使用 AlCl<sub>3</sub>、NaHSO<sub>4</sub>、对甲苯磺酸、钨铬酸做催化剂时,酸性都比较弱,不足以使这个酯化反应达到较高的收率。

## 2.2 不同催化剂的用量对纯度及收率的影响

在实验过程中发现,对硝基苯甲酸与浓硫酸的摩尔比对反应的影响比较大。首先考察了不同催化剂的量对反应物纯度及收率的影响,固定乙醇与对硝基苯甲酸摩尔比为 5,反应 2.5 h,反应温度 90 ℃,只改变催化剂的用量,测其对对硝基苯甲酸乙酯纯度及收率的影响。

表 2 不同催化剂的用量对纯度及收率的影响

$n(\text{对硝基苯甲酸}) : n(\text{浓硫酸})$	3:1	3.5:1	4:1	5:1	6:1
纯度/%	81.5	94.2	98.5	95.1	93.8
收率/%	75.1	89.7	97.8	94.0	92.6

从表中的数据可以看出,在对硝基苯甲酸与浓硫酸的摩尔比为 4 时,反应的收率及对硝基苯甲酸乙酯的纯度都是最高的。在这个酯化反应中是对硝基苯甲酸分子里的羟基与乙醇分子里的氢原子结合成水分子,其余部分互相结合成酯,硫酸在这个反应中既作催化剂又作吸水剂,只有硫酸的用量到达一定的值后,其酯化反应的收率才会比较高,但是过量硫酸的使用又会引起过多的副反应。本文选择对硝基苯甲酸与浓硫酸的摩尔比为 4。

## 2.3 不同醇酸摩尔比对纯度及收率的影响

固定对硝基苯甲酸与浓硫酸的摩尔比为 4,反应 2.5 h,反应温度 90 ℃,只改变醇酸摩尔比,测其对对硝基苯甲酸乙酯纯度及收率的影响。

乙醇在这个反应中既是反应物又是反应的溶剂,从反应机理(图 2)上分析,乙醇的加入能使反应向右进行,但是乙醇的加入同时稀释了反应物、催化剂的浓度而使反应减慢。从表 3 的数据可以看出最佳的醇酸比是 6:1。

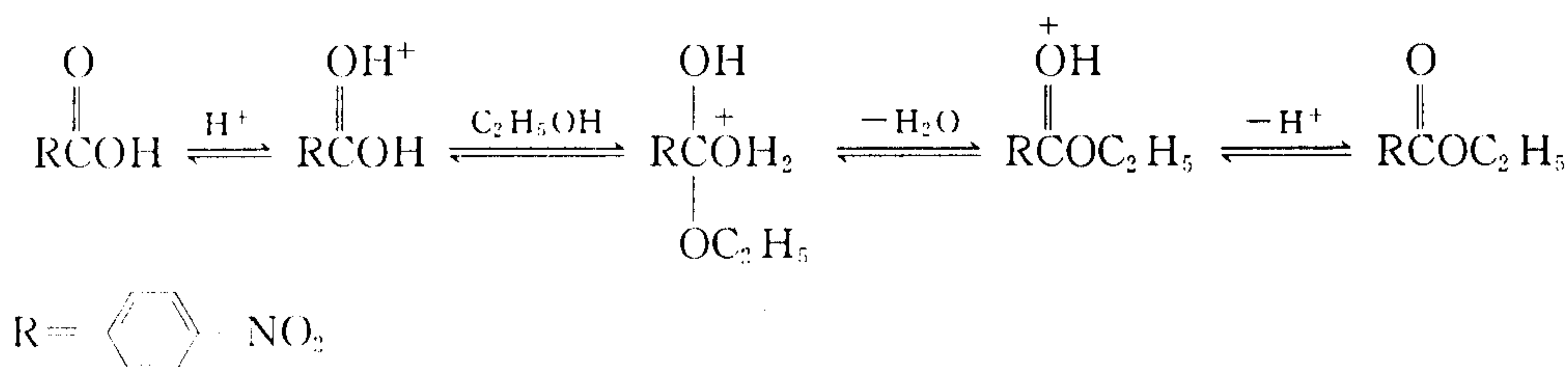


图 2 反应机理示意



表 3 不同醇酸摩尔比对纯度及收率的影响

醇酸摩尔比	2 : 1	4 : 1	6 : 1	8 : 1	10 : 1
纯度/%	75.9	93.5	98.0	97.3	96.3
收率/%	70.5	90.7	97.5	94.6	92.8

2.4 不同反应温度对纯度及收率的影响

固定对硝基苯甲酸与浓硫酸的摩尔比为 4,醇酸比为 6 : 1 反应 2.5 h,考察不同反应温度对反应的影响。

表 4 不同反应温度对纯度及收率的影响

反应温度/℃	70	75	80	85	90
纯度/%	74.8	75.9	91.2	97.2	98.5
收率/%	60.5	70.3	87.5	95.7	97.8

反应温度是影响反应速率的一个重要因素,当反应的温度在 85 ℃时,反应液开始回流,在 90 ℃时反应液开始猛烈的回流,再升高温度时回流液的温度维持不变,从表 4 的结论可以看出,在 90 ℃反应是比较合适的。

3 结 语

本文以对硝基苯甲酸为原料,尝试通用的五种不同催化剂合成对硝基苯甲酸乙酯,对产物纯度的测定,计算收率,结果表明以浓硫酸为催化剂时纯度及收率最高。合成对硝基苯甲酸乙酯的最佳工艺条件为:醇酸摩尔比为 6 : 1,对硝基苯甲酸与浓硫酸的摩尔比为 4,反应温度 90 ℃。

参考文献:

[1] 周虹屏,于金文,杨开炳. 苯磺酸催化合成对硝基苯甲酸乙酯[J]. 化学世界,2001,9:484-485.

[2] 吴庆银,铁梅,高元凯. 杂多酸催化合成对硝基苯甲酸乙酯[J]. 化学与粘合,1998,(2):81-82.

[3] 李光禄,吴庆银. 钨锑酸催化合成对硝基苯甲酸乙酯[J]. 沈阳黄金学院学报,1996,15(4):392-394.

[4] 张雨中,陈爱英,张永峰,等. 硝基苯甲酸乙酯的制备[J]. 河北化工,2001(1):11-12.

[5] 林动柱.  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}-\text{Al}_2\text{O}_3$  催化合成对硝基苯甲酸乙酯的研究[J]. 山东化工,2001,30(1):11-17.

[6] 施新宇,施磊,张海军,等. 活性炭固载固体酸催化合成对硝基苯甲酸乙酯[J]. 南通工学院学报,2004,3(3):54-62.

[7] 郑超,王萍,常海涛,等. 对硝基苯甲酸制备工艺的改进[J]. 泰山医学院学报,2004,25(2):118-119.

[8] 李晓莉,张永宏,张晓丰. 三氯化铷催化合成对硝基苯甲酸乙酯[J]. 精细石油化工,2006,23(2)46-47.

[9] CHARLOTTE Wiles, PAUL Watts, STEPHEN J, et al. Solution phase synthesis of esters within a micro reactor [J]. Tetrahedron,2003, 59: 10173-10179.

[10] JAMES McNulty, SREEDHAR Cheekoori, JERALD J, et al. A mild esterification process in phosphonium saltionic liuid [J]. Tetrahedron Letters, 2005, 46: 3641-3644.