

## 2-氯苯氧乙酸的催化合成研究\*

### Catalytic Synthesis of 2-Chlorophenoxyacetic Acid

农邦写<sup>1</sup>,黄锁义<sup>2\*\*</sup>

NONG Bang-xie<sup>1</sup>,HUANG Suo-yi<sup>2</sup>

(1. 右江民族医学院临床医学系, 广西百色 533000; 2. 右江民族医学院药理学系, 广西百色 533000)

(1. Department of Clinical Medicine, Youjiang Medical College for Nationalities, Baise, Guangxi, 533000, China; 2. Department of Pharmacy, Youjiang Medical College for Nationalities, Baise, Guangxi, 533000, China)

**摘要:**利用十六烷基三甲基溴化铵催化氯乙酸和 2-氯苯酚合成 2-氯苯氧乙酸, 十六烷基三甲基溴化铵具有较高的催化活性, 可以加快合成 2-氯苯氧乙酸。反应过程考察了 2-氯苯酚与氯乙酸摩尔比、催化剂用量、反应时间、反应温度对产率的影响以及催化剂的重复使用性能。反应的最佳条件为: 在 85℃ 下, 2-氯苯酚和氯乙酸的摩尔比为 1:4, 催化剂质量为 0.3g, 反应时间为 3.5h。此反应所得到的 2-氯苯氧乙酸的产率为 50.50%。该催化剂的用量很少, 而且易于回收, 可以重复使用。

**关键词:** 2-氯苯氧乙酸 氯乙酸 2-氯苯酚 十六烷基三甲基溴化铵 合成

**中图分类号:** O625.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9164(2011)01-0061-03

**Abstract:** The use of cetyltrimethylammonium bromide catalyzed chloroacetate and 2-chlorophenol synthesis of 2-chlorophenoxyacetic acid. Cetyltrimethylammonium bromide has a higher catalytic activity and can accelerate the synthesis of 2-chlorophenoxyacetic acid. The reaction is studied on 2-chlorophenol and chloroacetic acid molar ratio, catalyst amount, reaction time and temperature on yield, and the performance of repeated use of catalyst. The best reaction conditions are as follows: at 85℃, 2-chlorophenol and chloroacetate molar ratio of 1:4, catalyst weight of 0.3g, reaction time of 3.5h, which get 2-chlorophenoxyacetic acid production rate of 50.50%. This catalyst is characterized by small amount, easy recovery, and can be reused.

**Key words:** 2-chlorophenoxyacetic acid, chloroacetate, 2-chlorophenol, cetyltrimethylammonium bromide, synthesis

植物生长调节剂是人工合成具有天然植物激素活性的物质。芳氧乙酸及其酯类是一种具有多种用途的选择性除莠剂, 同时也是植物的生长调节剂和除草剂<sup>[1]</sup>。研究探讨合成芳氧乙酸的新技术以提高生产能力, 对工农业生产有着重要的现实意义。制备芳氧乙酸一般采用 Williamson 法、微波合成法和相转

移催化法等<sup>[1~4]</sup>。Williamson 法条件苛刻, 产率不稳定; 微波法虽反应时间短, 但是需微波设备, 反应温度不容易控制, 容易导致有机物炭化, 难以进行放大生产; 使用传统的相转移催化剂虽然具有反应条件温和、时间短、产率高等特点, 但是因为相转移催化剂一般具有不同程度的乳化作用, 给产品的分离带来不便, 而且催化剂不能回收重复使用。为了提高芳氧乙酸的产率, 我们参考文献[5], 设计以 2-氯苯酚、氯乙酸和氢氧化钠为原料, 苯作溶剂, 用十六烷基三甲基溴化铵作新型相转移催化剂进行相转移催化反应, 合成 2-氯苯氧乙酸。

收稿日期: 2010-06-01

作者简介: 农邦写(1986-), 男, 本科在读, 主要从事有机合成和天然产物有效成分提取及活性研究。

\* 广西自然科学基金课题(桂科自 0899022); 广西教育厅课题(200710LX149)。

\*\* 通讯作者: 黄锁义(1964-), 男, 教授, 硕士生导师, 主要从事有机合成研究、天然产物有效成分提取及活性研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

PE Spectrum One FI-IR Spectrometer 傅立叶变换红外光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司); PE 2400 Series II 元素分析仪(美国 Perkin Elmer 公司)。熔点测定用毛细管法,所用试剂都是分析纯。

### 1.2 2-氯苯氧乙酸的合成

用相转移催化剂在两相体系中进行 2-氯苯氧乙酸的合成。在装有电动搅拌器和回流冷凝管的 250ml 的三颈瓶中加入 0.01mol 的 2-氯苯酚,加入一定量的 NaOH 和 50ml 的水,搅拌将其溶解,升温至 75℃ 后在溶解含有氯乙酸和催化剂的苯(50ml),温度保持不变反应一定时间,冷却放置一段时间后分出有机层,水层用盐酸酸化至刚果红试纸变色,分离出针状晶体,用固体碳酸钠加蒸馏水使其变成盐而溶于水,分离出水层再酸化得到沉淀,烘干后再用适当的溶剂重结晶得到晶体即为产品。产品烘干后称量并计算 2-氯苯氧乙酸的收率,必要时可进行减压蒸馏提纯。

## 2 结果与分析

### 2.1 催化剂用量对产品收率的影响

当反应中 2-氯苯酚用量为 1.02ml(0.01mol)、氯乙酸用量为 3.78g(0.04mol)和 50ml 的蒸馏水,在 75℃ 下反应 2h 时,改变催化剂的用量,考察催化剂用量对产品收率影响的结果见表 1。

表 1 催化剂用量对产品收率的影响

Table 1 Effect of catalyst amount on the yield

催化剂 Catalyst (g)	2-氯苯酚/氯乙酸(摩尔比) 2-chlorophenol and chloro- acetate molar ratio	产品重量 Productor weight(g)	收率 Yield (%)
0.2	1:4	0.4782	25.62
0.3	1:4	0.5433	29.10
0.4	1:4	0.4910	26.30
0.5	1:4	0.4320	23.14

由表 1 可以看出,十六烷基三甲基溴化铵对反应有明显的催化作用,增加催化剂用量对提高产品收率有利,当催化剂用量为 0.3g 时,产品的收率最大。其后,随着催化剂用量的增加,产品的收率有下降的趋势。

### 2.2 2-氯苯酚/氯乙酸摩尔比对产品收率的影响

当反应中 2-氯苯酚用量为 1.02ml(0.01mol),催化剂的用量为 0.3g,在 75℃ 下反应时间 2h 时,改变 2-氯苯酚/氯乙酸摩尔比,考察 2-氯苯酚/氯乙酸摩尔比对产品收率影响的结果见表 2。

由表 2 可以看出,当 2-氯苯酚/氯乙酸摩尔比较大(即氯乙酸用量减少)时,反应体系混合不充分,产品收率较低;若 2-氯苯酚/氯乙酸摩尔比较小(即氯乙酸用量过多)时,对提高反应体系的温度不利,导致收率偏低。当 2-氯苯酚/氯乙酸摩尔比为 1/4 时收率最高。可见,最佳反应条件为 2-氯苯酚/氯乙酸=1/4,催化剂的用量为 0.3g。

表 2 2-氯苯酚/氯乙酸摩尔比对产品收率的影响

Table 2 Effect of 2-chlorophenol and chloroacetate molar ratio on the yield

2-氯苯酚/氯乙酸(摩尔比) 2-chlorophenol and chloroac- etate molar ratio	催化剂 Catalyst (g)	产品重量 Productor weight(g)	收率 Yield (%)
1:2	0.3	0.3361	18.01
1:3	0.3	0.4832	25.89
1:4	0.3	0.5320	28.50
1:5	0.3	0.3893	20.85

### 2.3 反应时间对产品收率的影响

当反应中 2-氯苯酚用量为 1.02ml(0.01mol),催化剂用量为 0.3g 时,在 75℃ 下考察反应时间对产品收率影响的结果见表 3。

表 3 反应时间对产品收率的影响

Table 3 Effect of reaction time on the yield

反应时间 Reaction time(h)	催化剂 Catalyst (g)	2-氯苯酚/氯乙 酸(摩尔比) 2-chlorophenol and chloroac- etate molar ratio	产品重量 Productor weight(g)	收率 Yield (%)
2.0	0.3	1:4	0.5231	28.02
2.5	0.3	1:4	0.5965	31.95
3.0	0.3	1:4	0.6243	33.44
3.5	0.3	1:4	0.7990	42.80
4.0	0.3	1:4	0.7021	37.61

由表 3 可以看出,反应时间为 3.5h 时,产品收率达到最大值。其后,随着反应时间的延长,产品收率反而减少。这是反应时间过长,副反应增多所致。

### 2.4 反应温度对产品收率的影响

当反应中 2-氯苯酚用量为 1.02ml(0.01mol),催化剂用量为 0.3g 时,反应时间为 3.5h 时,考察反应温度对产品收率影响的结果见表 4。

表 4 反应温度对产品收率的影响

Table 4 Effect of reaction temperature on the yield

反应 温度 Reaction temperature (℃)	催化剂 Catalyst (g)	2-氯苯酚/ 氯乙酸(摩 尔比) 2-chloro- phenol and chloroacetate molar ratio	反应 时间 Reaction time(h)	产品 重量 Productor weight (g)	收率 Yield (%)
75	0.3	1:4	3.5	0.7893	42.28
80	0.3	1:4	3.5	0.8937	47.88
85	0.3	1:4	3.5	0.9426	50.50
90	0.3	1:4	3.5	0.7911	42.38

由表4可以看出,反应温度为85℃时,产品收率达到最大值。其后,随着反应温度的上升,产品收率反而减少。这是反应温度过长,副反应增多所致。

### 2.5 催化剂的重复使用性能

由于十六烷基三甲基溴化铵难溶于水,易溶于苯,直接用含有催化剂的苯层进行重复催化合成试验(在最佳反应条件下进行)第一次产品收率为48.33%,第二次明显下降至39.21%。因此,十六烷基三甲基溴化铵具有一定的重复催化性能。因为十六烷基三甲基溴化铵在2-氯苯酚中有一定的溶解度,所以,在使用过程中会逐步流失,以及催化剂表面酸性中心被有机物污染所致,造成重复使用过程中产品收率逐渐下降,只要其后稍补加十六烷基三甲基溴化铵,就会使产品收率进一步提高。

### 2.6 产品的分析

本方法合成的产品为白色晶体,熔点为144~145℃,与文献值146~147℃相符<sup>[1]</sup>。其红外图谱如图1所示,红外光谱(IR,KBr)吸收峰( $\text{cm}^{-1}$ )的归属为:1246.23(S, Ar-OR)、1589.04(S, C=C)、

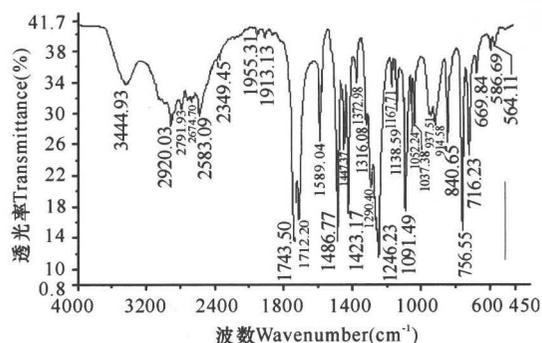


图1 2-氯苯氧乙酸红外图谱

Fig.1 Infrared spectrum of 2-chlorophenoxyacetic acid

1743.50(S, C=O)、1372.98( $-\text{CH}_3$ )、2920.03(S,  $-\text{OH}$ )、2791.93(S,  $-\text{CH}_2$ )、756.55(S, 苯环邻双取代)。元素分析测试结果为( $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3$ )%:C 51.72(计算值51.49),H 3.93(计算值3.78),与目标化合物结构吻合。分析结果表明该产品是2-氯苯氧乙酸。

## 3 结论

以十六烷基三甲基溴化铵为催化剂,可以快速地合成2-氯苯氧乙酸,其最佳反应条件为:2-氯苯酚/氯乙酸摩尔比=1:4,催化剂用量为0.3g,反应时间3.5h,反应的温度85℃。产品收率为50.50%,而且催化剂的重复利用率也比较高。这种方法大大缩短了反应时间,催化剂用量少而且可以重复利用,反应条件温和,投料比合理,操作简便,是快速合成2-氯苯氧乙酸的有效方法。

### 参考文献:

- [1] 李毅群. 新型相转移催化剂三丁基乙基硫酸乙酯铵催化合成芳氧乙酸的研究[J]. 化学试剂, 2000, 22(1): 47-48.
- [2] 柴兰琴. 微波辐射下芳氧乙酸的合成[J]. 兰州交通大学学报: 自然科学版, 2004, 23(3): 133-135.
- [3] 李丕高, 周玉强. 微波辐射合成2-萘氧乙酸[J]. 农药, 2007, 46(2): 103-104.
- [4] 彭安顺, 赵长恩. 固载聚乙二醇催化合成 $\alpha$ -萘氧乙酸[J]. 当代化工, 2003, 32(2): 73-75.
- [5] 刘贤贤, 覃雯. 新型相转移催化合成 $\alpha$ -萘氧乙酸的研究[J]. 柳州师专学报, 2004, 19(4): 117-118.

(责任编辑: 邓大玉)

(上接第60页 Continue from page 60)

## 3 结论

应用GC-MS联用技术进行秀丽海桐叶挥发油成分分析,结果从挥发油中分离出51个组分,确认出其中的37种成分,其主要成分为 $\alpha$ -蒎烯(29.27%)、 $\beta$ -蒎烯(17.84%)、坎烯(3.90%)和桃金娘烯醇(3.60%)。确认的37种成分为首次从该植物中鉴定出来。秀丽海桐叶的挥发油与已经报道的同属植物海桐[Pittosporum tobira (Thunb.) W. T. Aiton]花的挥发油成分<sup>[4]</sup>相比,只有4个成分相同;与同属的狭叶海桐(Pittosporum glabratum var. nerifolium)根的挥发油成分<sup>[5]</sup>相比,则无一种成分相同的。本文阐明了秀丽海桐挥发油的化学基础,

为该药用植物进一步开发和利用提供科学依据。

### 参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑部委员会. 中国植物志[M]. 北京: 科学技术出版社, 1979: 26.
- [2] 中国药材公司. 中国中药资源志要[M]. 北京: 科学出版社出版, 1994: 495.
- [3] 方鼎, 张超良, 陆小鸿. 广西中药资源名录[M]. 南宁: 广西民族出版社, 1993: 75.
- [4] 李兆琳, 李海泉, 陈宁, 等. 海桐花头香化学成分的研究[J]. 兰州大学学报: 自然科学版, 1990, 26(3): 70-73.
- [5] 穆淑珍, 汪治, 罗波, 等. 狭叶海桐挥发油的化学成分分析[J]. 中草药, 2004, 35(9): 980-981.

(责任编辑: 邓大玉)