

Synthesis and characterization of 2-benzoyl-3-chlorobenzoic acid

Ge Ling

Inner Mongolia Institute of Chemical Technology, Hohhot

Abstract: In this paper, 2-benzoyl-3-chlorobenzoic acid was synthesized from 3-chlorophthalic anhydride and refined in ethyl acetate. The content of 2-benzoyl-3-chlorobenzoic acid was 99.24%. Differential scanning calorimetry (DSC), infrared spectroscopy (IR), mass spectrometry (MS) and nuclear magnetic resonance (HNMR) were used to characterize 2-benzoyl-3-chlorobenzoic acid.

Key words: 2-benzoyl-3-chlorobenzoic acid; 3-chlorophthalic anhydride; differential scanning calorimetry; infrared spectroscopy; mass spectrometry; ¹H NMR

Received: 2020-01-05; Accepted: 2020-01-20; Published: 2020-01-22

2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸的合成表征

葛 玲

内蒙古化工职业学院，呼和浩特

邮箱: glgl888@hotmail.com

摘 要: 本文以 3- 氯代苯酐为原料合成 2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸粗品，然后在乙酸乙酯中精制，得到的 2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸产品含量为 99.24%。采用差示扫描量热法(DSC)、红外光谱(IR)、质谱(MS)和核磁共振氢谱(HNMR)等技术，对 2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸进行了表征。

关键词: 2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸；3- 氯代苯酐；差示扫描量热法；红外光谱分析；质谱；核磁共振氢谱

收稿日期：2020-01-05；录用日期：2020-01-20；发表日期：2020-01-22

Copyright © 2019 by author(s) and SciScan Publishing Limited

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



1 前言

1- 氯蒽醌是制备蒽醌系列染料及其他化工产品的重要中间体。随着 1- 氯蒽醌在染料、有机合成等领域的广泛应用, 1- 氯蒽醌的需求量稳定增长。1- 氯蒽醌的合成有很多方法, 传统的制备方法是采用蒽醌硝化、磺化和氯代。该法工艺简单且产品的收率高, 但是在蒽醌与发烟硫酸反应时需要汞作为定位剂, 后续脱汞的费用大, 由汞引起的环境污染较为严重。随着环保意识的增强和下游客户对产品质量要求的进一步提高, 传统的以汞为定位剂的合成方法逐渐被淘汰, 近年来以 3- 氯代苯酐为原料的无汞合成方法越来越引起人们的关注。该方法以 3- 氯代苯酐和苯为原料, 在无水 AlCl_3 的催化作用下, 经 F-C 酰基化反应生成 2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸, 所得的 2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸进一步脱水闭环生成 1- 氯蒽醌。该生产工艺从根本上解决了汞的污染问题, 改善了生产环境, 符合未来发展的趋势。然而国内外对其研究并不多。Konshi Kenichi 等人将 3- 硝基苯酐经氯代、苯甲酰基化后将产物置入稀盐酸溶液中水解, 将进一步所得的混合物在苯的回流温度下回流, 过滤、烘干得到白色固体 2 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸。再将 2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸在一定温度下脱水缩合闭环、所得产物冷却至室温, 加入冰水, 得到黄色固体, 经洗涤干燥可以得到纯度为 98% 的 1- 氯蒽醌。蔡鲁航等采用无汞工艺, 以高纯度的 3- 氯苯酐为原料, 无水 AlCl_3 为催化剂, 与苯经 F-C 酰基化反应后进一步脱水闭环生成 1- 氯蒽醌。尽管中间产物 2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸已经合成并成功地被分离出来, 对该产物的表征尚未见文献报道, 仅蔡鲁航等报道了其熔点。本文首先对 2- 苯甲酰基 -3 氯苯甲酸进行了合成和精制, 继而采用差示扫描量热法 (DSC)、红外光谱 (IR)、质谱 (MS) 和核磁共振氢谱 (HNMR) 对其进行了表征。

2 实验

2.1 试剂和药品

3- 氯代苯酐 (纯度 >98.32%); 苯 (AR); 无水 AlCl_3 (AR); KBr (AR);

氘代氯仿 (AR)。

2.2 仪器

高效液相色谱分析; DSC 204F1 型差示扫描量热分析仪; Tensor 27 傅立叶变换红外光谱仪 (FT-IR) AVANCE600 核磁共振波谱仪; LCQ Deca XP MAX 液质联用仪。

2.3 分析条件

2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸以高效液相色谱分析, 以外标法进行定量。分析条件:

流动相: 甲醇: 去离子水: 无水硫酸钠: 磷酸 = 600ml : 400ml : 2g : 3.4 ml;

流量: 1 ml min^{-1} ;

柱温: 308 K;

检测器: 紫外检测器 (UV);

检测波长: 207 nm;

色谱柱: Lichrospher C18 (250 mm \times 4.6 mm)。

2.4 实验方法

2.4.1 2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸的合成

称取纯度约为 98% 的 3- 氯苯酐 12.44 克和苯 133 毫升于 250 毫升四口烧瓶, 在室温下搅拌, 并称取 21 克无水 AlCl_3 加入四口烧瓶中, 升温至 40°C , 此时无水 AlCl_3 迅速溶解, 溶液呈橙黄色。反应 2 小时后待溶液冷却至室温, 将其投入 5% 盐酸溶液中, 溶液中立即有白色固体析出, 将其进行真空抽滤、水洗、干燥至恒重, 即得到 2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸粗品。

2.4.2 2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸的精制

将粗产品 2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸溶解在乙酸乙酯中, 上面用氯苯密封。一段时间后, 随着乙酸乙酯的挥发, 溶液逐渐析出 2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸晶

体。经液相色谱分析, 2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸的含量为 99.24%。

3 2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸的表征

3.1 差示扫描量热法 (DSC)

取配制好的样品 5 毫克左右, 盛于标准铝坩埚中, 压好密封盖, 放在加热炉中的固定位置上。将空的标准铝坩埚作为参比物。选择升温速率为 $10^{\circ}\text{C} / \text{min}$ 、扫描温度范围为 $30 \sim 250^{\circ}\text{C}$, 得到 2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸的 DSC 曲线。

2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸的熔程为 $226.1^{\circ}\text{C} \sim 232.6^{\circ}\text{C}$, 与文献所报道的 2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸的产品熔程 $224^{\circ}\text{C} \sim 228^{\circ}\text{C}$ 基本一致。

3.2 红外光谱

取少量经红外灯烘干的 2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸晶体研磨成粉末状后, 与干燥的 KBr 以约 1 : 400 的比例进行混合, 研磨, 压片, 用傅立叶红外光谱仪进行扫描。为保证 2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸中不含水分, 将产品继续置于红外灯下烘 1 小时, 进行混合, 研磨, 压片, 扫描。2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸的红外光谱见图 1, 根据所得光谱推断 2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸的结构官能团。

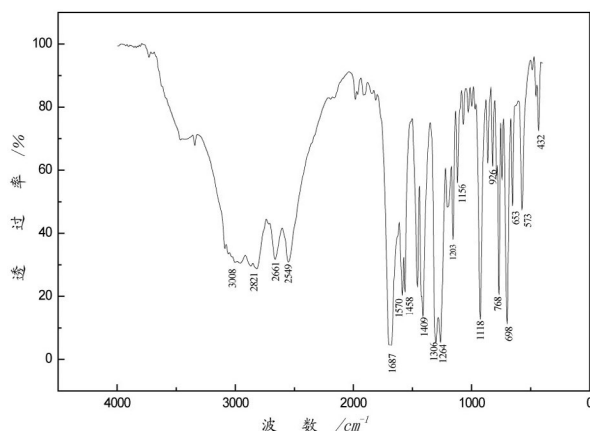


图 1 2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸的红外光谱图

图 1 表明, 在 $2500 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 左右, 图谱上有吸收带, 这是 O-H 伸缩振

动引起的。由于羧羟基的缔合作用,使得该吸收带宽而散;在 1409 cm^{-1} 和 1254 cm^{-1} 左右有吸收峰,是羧羟基的面内弯曲振动和 C-O 伸缩振动耦合的结果;在 1687 cm^{-1} 吸收峰,是 C=O 的伸缩振动; 1570 cm^{-1} 左右有吸收峰,是苯环的骨架振动;在 768 cm^{-1} , 742 cm^{-1} 左右有吸收峰,是苯环上取代的指纹区显示; 1159 cm^{-1} 左右有吸收峰,是 C-Cl 的伸缩振动。经过红外光谱分析得出,产品中有 C=O, COOH, 苯环, C-Cl 取代基。

3.3 核磁谱图表征

对 2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸进行核磁表征 (600 MHz , CDCl_3), 2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸中的 H 标识及其核磁共振谱图如图 2 所示。

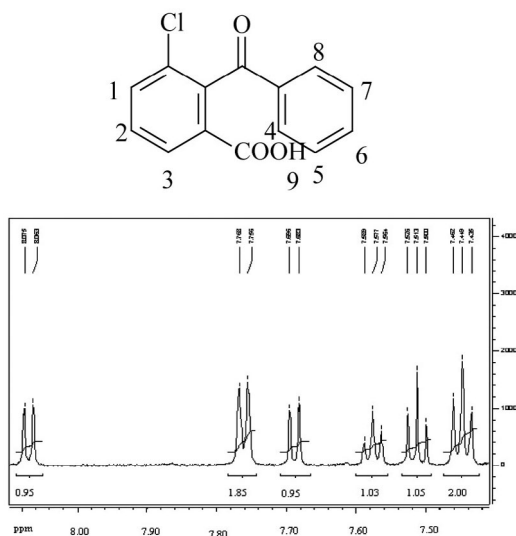


图 2 2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸 1H-NMR 谱图

2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸的 9H 为活泼氢,经氘代氯仿置换后消失,谱图上应有 8 个氢。从图 3 核磁氢谱的积分面积可以看出,分子中有 8 个氢,这与理论一致,且化学位移为 $7.0 \sim 8.8\text{ ppm}$,故均为苯环上的氢。

在 $\delta 7.435 \sim 7.462\text{ ppm}$, $\delta 7.756 \sim 7.768\text{ ppm}$ 处分别有 2 个化学环境相同的氢,应分别为 4H 和 8H, 5H 和 7H。由于 C=O 上 O 原子的电负性,苯环的电子云密度降低,尤其是邻位,因此,苯环上剩余五个氢都向低场移动即化学位

移值大的方向,而邻位二氢移动的最大,故 δ 7.756 ~ 7.768ppm 为 4H 和 8H, δ 7.435 ~ 7.462ppm 为 5H 和 7H。由于 J3 耦合,故 5H 和 7H 为三重峰。同理, 2H 和 6H 为三重峰。

由于 -COOH 的吸电子能力大于 -Cl, 故 3H 的化学位移值大于 1H, 所以 δ 7.683 ~ 7.696ppm 对应的是 1H, δ 8.063 ~ 8.075ppm 对应的是 3H。由于 -COOH 和 -Cl 的吸电子作用, 2H 的化学位移值大于 6H。故 δ 7.500 ~ 7.526 为 6H, δ 7.564 ~ 7.589 为 2H。

3.4 质谱表征

以氯仿为溶剂,对 2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸进行质谱表征,如图 3 所示。

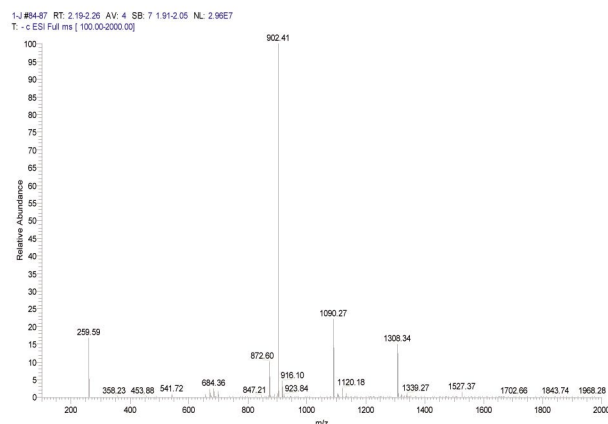


图 3 2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸的质谱图

从图 3 可以看到, m/z 259.59 为 2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸的分子离子峰。其余更大分子量的峰是原料和流动相中的各种组分的相互缔合的离子峰。

4 结论

以 3- 氯代苯酐和苯为原料,在无水三氯化铝催化剂的存在下合成了 2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸,利用乙醇乙酯对其进行了精制。采用差示扫描量热法 (DSC)、红外光谱分析 (IR)、质谱 (MS) 和核磁共振氢谱 (HNMR) 等技术,

对 2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸进行表征, 得到了相应的谱图。这为 2- 苯甲酰基 -3- 氯苯甲酸的进一步深入研究和 1- 氯蒽醌的制备奠定了基础。

参考文献

- [1] 李薇雅, 金阳. 提高取代蒽醌收率的合成工艺研究 [J]. 纺织学报, 2003, 24 (1): 65-66.
- [2] 洪典荣. 非汞路线合成氯蒽醌的探讨 [J]. 染料与染色, 1981, 2 (8): 9-12.
- [3] 林雨佳. 非汞法制备 1- 氨基蒽醌工艺路线的技术经济分析 [J]. 染料工业, 1978, 15 (6): 1-15.
- [4] Frank H D. Halogenation in the anthraquinone series [J]. J Chem Soc, 1939, 7 (11): 816-818.
- [5] 蔡鲁航, 任永昌, 马雪瑶. 无汞 1- 氯蒽醌的实验室合成 [J]. 黑龙江石油化工, 1999, 10 (2): 14-15.