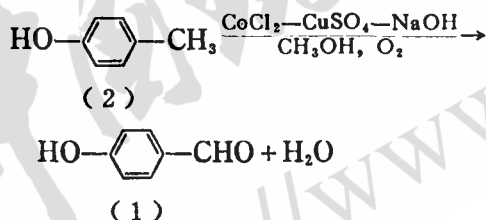


对-羟基苯甲醛的合成

浙江永宁制药厂(浙江黄岩市, 317400) 王友海 张建曙

对-羟基苯甲醛(1), 具有一定抗癌活性^[1], 它又是多种药物、杀虫剂、染料和香料的重要中间体。我们按文献[2][3]的方法, 以对甲苯酚(2)为原料, 经氯化钴催化氧化法制备对-羟基苯甲醛(1)。该法工艺虽简单, 路线短, 但在产品中发现有对-羟基苯甲酸存在, 影响了产品的质量, 降低了收率。这是由于对羟基苯甲醛进一步氧化的结果。我们探索了于氯化钴催化剂中, 添加硫酸铜的方法, 避免了对羟基苯甲酸的生成, 产品质量有所提高, 取得了较为理想的效果。本法原料来源广, 而且易得。用本法工业性试生产的结果表明, 本法具有实用价值。



实验部分

熔点用双浴熔点仪测定, 温度计未校正。

取500 ml的器颈烧瓶, 瓶口配以气体导入管、温度计、搅拌机(100—200 r/min)和回流冷凝器。于此烧瓶中, 加入甲醇200 ml, 于搅拌下, 分批加入氢氧化钠80g (2 mol), 温度控制在50℃以下, 氢氧化钠溶解完后,

再加入对甲酚(含量≥95%)54 g (0.5 mol), 温度自行上升至60℃左右, 再加入少量氯化钴和硫酸铜作催化剂的甲醇溶液50 ml, 加毕, 通入氧气, 速度以尾气大约2—4气泡/秒为限。温度自行上升至80℃左右, 不得高于84℃。保温于75—80℃, 通氧气6—7 h; 后保温在70—75℃, 通氧气4 h; 再于65—70℃保温2 h, 继续通氧气时间10—11 h。改装为蒸馏装置, 蒸馏回收甲醇。甲醇蒸除后, 加入160 ml水, 加热溶解反应物, 趁热过滤, 滤液倒入烧杯中, 冷却, 析出结晶。抽滤, 压干, 湿滤饼称重, 加其重量的三倍体积的水, 加热溶解, 趁热再抽滤以除去杂质, 然后用6 m/l的盐酸酸化至pH 3~4, 放冷, 析出淡黄色片状结晶。抽滤、洗涤、压干, 于60—80℃烘干至恒重, 重40.8~42.7 g, 收率67—70%, 熔点115~117℃与标准品的混合熔点不下降。IR图谱与标准品一致。

致谢 IR图谱请中国科学院药物研究所分析室测定。

参考文献

- [1] Komiyama M et al, Markromol. chem, rapid commun. 1981, 2(12), 715.
- [2] 孟祥军等; 中国化工学会试剂学会第十二次学术讨论会论文集134—136(1989)
- [3] Andrew T. Au, et al. U. S. 4,453, 016 (1984. 6.) Chem. Abstr. 101:90579.