

## 醇钠催化苯甲醛合成苯甲酸苄酯 ——介绍一个探索性有机化学实验

张洪刚 陈建华 李胜想 任相伟 赵温涛 张万东\*

(天津大学理学院化学系, 天津 300072)

**摘要:** 本实验以大学生创新实验为背景, 以培养学生创新能力为目的, 结合有机化学实验的特点, 设计了苯甲酸苄酯的合成路线。以苯甲醛为原料、苯甲醇钠为催化剂, 经 Tishchenko 反应合成目标产物。其最佳合成条件为: 苯甲醛与醇钠物质的量比为 33 : 1, 反应温度介于 50–60 °C, 反应时间为 1 h。产率 69%, 产品纯度 99% 以上。实验结果表明, 此工艺流程符合有机化学实验的要求。

**关键词:** Tishchenko 反应; 苯甲醛; 苯甲醇钠; 苯甲酸苄酯; 有机化学实验

**中图分类号:** G64; O621.3

## Self-Condensation of Benzaldehyde to Benzyl Benzoate over Sodium Benzyloxide

ZHANG Hong-Gang CHEN Jian-Hua LI Sheng-Xiang REN Xiang-Wei  
ZHAO Wen-Tao ZHANG Wan-Dong\*

(Department of Chemistry, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, P. R. China)

**Abstract:** To cultivate students' innovation ability, we designed the synthetic method of benzyl benzoate as an organic chemistry laboratory experiment. Benzyl benzoate was directly synthesized from benzaldehyde in the presence of a sodium benzyloxide via the Tishchenko reaction. The experimental conditions are optimized with a benzaldehyde to sodium benzyloxide mole ratio of 33 : 1 and a 50–60 °C reaction temperature for 1 h. A yield up to 69% was achieved with the purity higher than 99%. The experimental results show that the process is in accordance with the requirements of organic chemistry laboratory teaching.

**Key Words:** Tishchenko reaction; Benzaldehyde; Sodium benzyloxide; Benzyl benzoate; Organic chemistry experiments

基础有机化学实验是理工类高等院校中化学、化工、材料、环境等专业必修的一门实验课程, 是学生掌握基本实验技能、提高动手能力的必修课。同时也是理论联系实际、培养学生细致严谨的科学态度及良好实验习惯的重要课程。天津大学国家级化学化工实验中心从培养创新人才的要求出发, 改变教师独占课堂、学生被动接受的单一教学模式, 鼓励学生“个性”发展, 促成课堂教学多维互动(师生、生生)的局面, 激发学生学习兴趣, 培养学生理论联系实际、独立分析和解决问题的能力。此举有助于大学生创新能力的提高及创新思维的开拓。

在进行 Cannizzaro 歧化反应的实验中<sup>[1]</sup>, 学生注意到无  $\alpha$ -氢原子的醛在强碱溶液中, 一分子醛被

\*通讯作者, Email: zhangwandong@tju.edu.cn

基金资助: 2014 年天津大学本科实验教学改革与研究项目

氧化成羧酸盐，同时另一分子醛被还原成醇，如果用醇钠代替NaOH进行Cannizzaro反应，会得到什么产物呢？在教师的指导下学生查阅了大量的文献，并利用课余时间进行了实验。发现苯甲醛在醇钠的催化下进行的是Tishchenko反应。基于此，在参考文献的基础上学生摸索出了此反应适用于有机化学实验教学的实验条件，实验过程中还学习到了化学试剂的提纯方法、醇钠的制备方法并巩固了减压蒸馏等有机化学实验基本操作技能，为培养基础扎实并有很强实践能力的人才作了一些有益的探索。

## 1 实验目的

(1) 了解并掌握用Tishchenko反应制备苯甲酸苄酯的机理；(2) 掌握减压蒸馏仪器的安装和操作方法；(3) 学习并掌握液体有机化合物的提纯方法；(4) 学习苯甲醇钠的制备方法；(5) 掌握分液漏斗的使用方法。

## 2 实验原理

苯甲酸苄酯(Benzyl Benzoate)又称安息香酸苄酯、苄基苯甲酸酯，为无色粘稠液体，呈微弱的杏仁气味，不溶于水，易溶于乙醇、乙醚、氯仿等有机溶剂。在香料方面被广泛用于香精的定型剂和矫正剂；在涂料方面用作增塑剂；在医药方面有扩张血管及解除痉挛的作用，也可用于配制百日咳药、气喘药等。天然的苯甲酸苄酯存在于秘鲁香脂、吐鲁香脂、晚香玉和香石竹中。人工合成的苯甲酸苄酯一般由苯甲酸甲酯与过量的苄醇经酯交换后分馏而得<sup>[2]</sup>，苯甲酸与苄醇的酯化作用制得<sup>[3]</sup>或苯甲酸钠与氯化苄在季铵盐类相转移催化剂存在下共热酯化而得<sup>[4]</sup>。以上方法存在着反应时间长、反应温度高、收率偏低以及使用相转移催化剂等缺点。

本实验依据Tishchenko反应合成苯甲酸苄酯<sup>[5]</sup>。在醇盐(如醇钠或醇铝)的催化下，无 $\alpha$ -活泼氢的苯甲醛发生歧化反应生成酯。由于反应过程中未使用有机溶剂且无副产物产生，所以Tishchenko反应是理想的酯合成反应之一<sup>[6]</sup>。目标产物合成路线如图1所示。

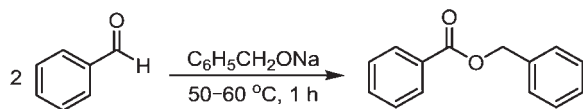


图1 苯甲酸苄酯的合成路线

## 3 实验部分

### 3.1 仪器与试剂

Brucker 300M, 400M 型核磁共振仪(CDCl<sub>3</sub>为氘代试剂, TMS 为内标); 7890A 型气相色谱仪; Brucker ALPHA-E 型红外吸收光谱仪(KBr 压片法); WAY-2S 型数字阿贝折射仪。

实验试剂为金属钠, 苯甲醇, 苯甲醛。

### 3.2 化合物的合成

#### 3.2.1 苯甲醇钠的制备

本实验所用的药品必须是无水的, 所用仪器必须是干燥的。在100 mL干燥的圆底烧瓶中依次加入磁子、苯甲醇(7.0 g, 0.065 mol)、切成薄片的金属钠(0.3 g, 0.013 mol)。装好球形冷凝管、氯化钙干燥管。开启搅拌, 控制电加热套电压, 使反应在微热状态下进行, 待金属钠消失, 撤去热源, 冷却至室温。

#### 3.2.2 苯甲酸苄酯的制备

在干燥的250 mL四口烧瓶上装好机械搅拌、球形冷凝管、氯化钙干燥管、恒压滴液漏斗和温度计。在四口烧瓶中加入苯甲醛(45.4 g, 0.43 mol), 将新制备的苯甲醇钠加到恒压滴液漏斗中。依次通冷凝水、开启机械搅拌、开启水浴加热使整个反应体系恒温在50 °C。缓慢滴加苯甲醇钠(30 min内滴加完毕)后保温1 h。撤去水浴, 待体系冷却至室温, 加入20 mL水, 搅拌10 min。将混合液倒入分液

漏斗中, 静置分层, 收集有机相, 再用 20 mL 水洗涤有机相, 分出下层酯层, 经无水硫酸钠干燥后, 置入 100 mL 圆底烧瓶中。减压蒸馏, 开始应缓慢加热, 先蒸出少量的水及未反应的苯甲醛、苄醇, 再调高电加热套的电压, 收集 205–207 °C/5 kPa 下的馏分, 得 31.5 g 无色粘稠液体, 产率 69%。 $n_D^{20}=1.5672$ ; IR (KBr)  $\nu$ : 1719, 1271, 1110, 1602, 1452  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.96 (d,  $J=7.9$  Hz, 2H), 7.41 (t,  $J=7.4$  Hz, 1H), 7.35–7.19 (m, 7H), 5.24 (s, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 166.48, 136.14, 133.11, 130.21, 129.78, 128.68, 128.45, 128.32, 128.24, 66.75。

## 4 结果与讨论

在参考文献的基础上, 我们设计了苯甲酸苄酯的合成路线。实验以苯甲醛(45.4 g, 0.43 mol)为反应原料, 苯甲醇钠(1.7 g, 0.013 mol)为催化剂, 二者的物质的量比为 33 : 1, 反应温度控制于 50–60 °C, 反应时间 1 h。

### 4.1 催化剂苯甲醇钠的制备

金属钠遇水即燃烧、爆炸, 使用时应避免与水接触。在醇钠的制备中, 钠的大小会影响反应的快慢, 所以在切去表面氧化层后, 应把钠切成薄片, 并迅速移入盛有苯甲醇的烧瓶中, 缩短其与空气的接触时间。

### 4.2 原料的纯度对产品产率的影响

苯甲醇也称苄醇, 是具有微弱芳香气味的无色透明黏稠液体, 久置后会被氧化为苯甲醛(取 1 mL 苯甲醇溶于 50 mL 水中, 再滴加几滴盐酸苯肼, 如果有沉淀产生则说明苯甲醇溶液中有苯甲醛杂质), 因此使用前必须对苯甲醇进行精制。苯甲醛是具有苦杏仁气味的无色液体, 空气中极易被氧化生成白色苯甲酸。如果原料中存有苯甲酸, 在进行酯化时将消耗大量的醇钠, 因此使用前必须对苯甲醛进行精制。

当学生刚开始接触本实验时, 实验的成功率很低, 产率仅为 10% 左右, 学生尝试改变反应温度、反应时间或滴加速度, 但收效甚微, 后来又使用了不同厂家的原料, 但效果还是不明显。最后, 问题集中在原料的纯度上, 学生尝试将苯甲醇和苯甲醛进行精制后达到了预期的目标。因此一个新实验的开发过程, 就是一个不断失败又不断探索的过程。

### 4.3 产品的表征

用 7890A 型气相色谱仪(色谱柱: SE-54: 30 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ; 检测器温度(FID): 280 °C; 载气: 氮气)分析苯甲酸苄酯的纯度达 99% 以上。用 WAY-2S 型数字阿贝折射仪测定苯甲酸苄酯的折光率, 测定结果:  $n_D^{20}=1.5672$  (文献值:  $n_D^{20}=1.5680$ )。使用 Bruker ALPHA-E 型红外光谱仪测定苯甲酸苄酯的谱图, 用一次性毛细管吸取少量样品, 直接滴在 KBr 晶片上, 然后装入仪器中, 进行测试。产品苯甲酸苄酯的红外谱图见图 2, 在 1719  $\text{cm}^{-1}$  处有 C=O 伸缩振动特征吸收峰, 1271  $\text{cm}^{-1}$  和 1110  $\text{cm}^{-1}$

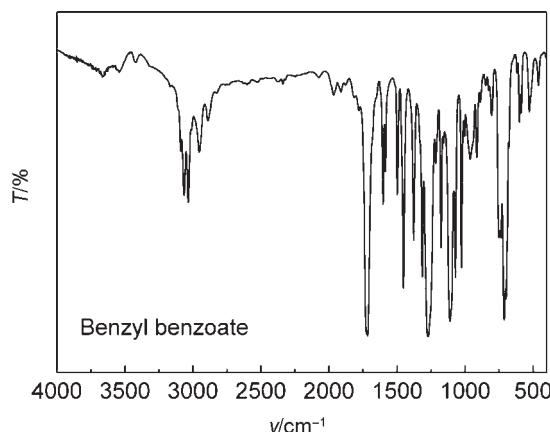


图2 产品苯甲酸苄酯的红外谱图

两处有C—O伸缩振动特征吸收峰，1602、1452  $\text{cm}^{-1}$ 处是苯环的骨架振动峰。

#### 4.4 反应机理

醇钠催化下的Tishchenko反应机理见图3，烷氧负离子首先进攻第一个苯甲醛上的羰基碳原子，发生亲核加成反应，使羰基双键断开生成新的烷氧负离子，新生成的烷氧负离子再进攻下一个苯甲醛上的羰基碳原子生成新的负离子中间体。负电荷回落、氢负离子迁移生成酯和烷氧负离子<sup>[7]</sup>。

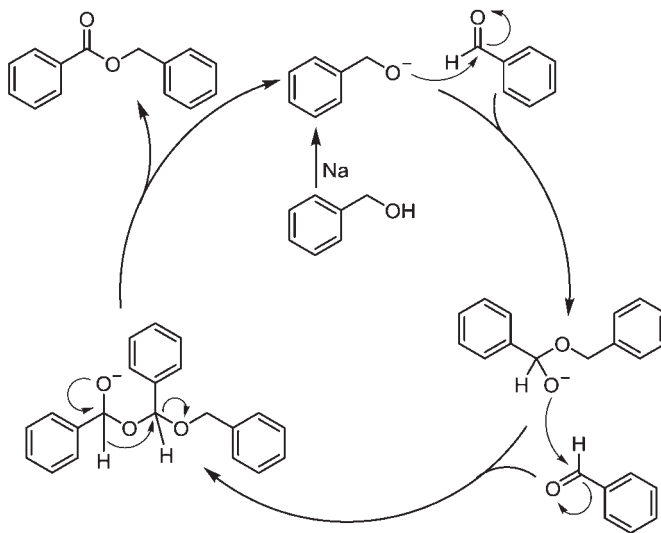


图3 醇钠参与的苯甲醛自缩合反应机理

## 5 结 论

本实验结合基础有机化学实验课的特点，采用Tishchenko反应机理设计了苯甲酸苄酯的合成路线，并对产品进行了表征。实验过程中不仅涉及到了化学试剂的提纯方法、醇钠的制备方法，还巩固了回流、温控、干燥和减压蒸馏等有机化学实验基本操作技能，更重要的是接触到了折光率、产品纯度的测定，红外光谱、核磁共振图谱解析等表征手段。其实验流程不仅适用于本科生的基础有机化学实验，亦可根据具体的实验教学条件和实验学时情况扩展为高年级综合化学实验课程。

该实验原料(苯甲醛)经济易得，反应温度低，反应时间较短，粗产物后处理简便，产率较高，产品纯度高。实验过程中未使用任何溶剂，因此该工艺遵循“原子经济性”规则，符合“绿色化学”的要求，是一个集试剂提纯、产品制备、表征为一体的探索型有机化学实验(本实验在第二届卓越联盟高校“卓越杯”大学生化学实验设计赛中荣获有机组一等奖)。

## 参 考 文 献

- [1] 唐向阳. 基础化学实验教程. 第4版. 北京: 科学出版社, 2015.
- [2] 李淑芬, 唐韶坤, 陈宝良. 化学工程, **1998**, 26 (5), 47.
- [3] 高宏宙, 孙丽慧. 许昌学院学报, **2008**, No. 9, 117.
- [4] 邓书平, 牟淑杰, 王 强, 时维振. 化学与生物工程, **2008**, 25 (3), 29.
- [5] Tishchenko, W. *Russ. J. Phys. Chem.* **1906**, 38, 355.
- [6] Tsunetake, S.; Tetsuo, N.; Makoto, O. *Chem. Lett.* **2006**, 35, 824.
- [7] Luder, W. F.; Zuffanti, S. *Chem. Rev.* **1944**, 34, 345.