

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510098775.8

[51] Int. Cl.  
C07C 69/84 (2006.01)  
C07C 67/03 (2006.01)

[43] 公开日 2006年3月15日

[11] 公开号 CN 1746151A

[22] 申请日 2005.9.7

[21] 申请号 200510098775.8

[30] 优先权

[32] 2004.9.7 [33] JP [31] 2004-259941

[71] 申请人 花王株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 上原武文 大野哲 小刀慎司  
田中成佳

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司  
代理人 龙 淳

权利要求书 3 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

水杨酸酯的制造方法

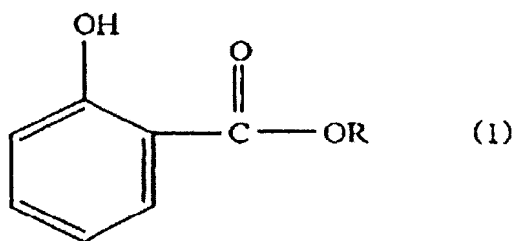
[57] 摘要

本发明涉及锡类催化剂存在时，将水杨酸低级烷酯与在邻接具有羟基的碳原子的至少一个碳原子上具有 1 个以上氢原子的醇，进行酯交换反应的香料用水杨酸酯的制造方法，由此，能够以高收率制造水杨酸酯，能够提供一种不会在反应后的蒸馏残渣中产生沉淀等操作性问题，同时使用的催化剂可以再利用的水杨酸酯的新型制造方法。

1. 一种香料用水杨酸酯的制造方法，其特征在于，在锡类催化剂的存在下，使水杨酸低级烷酯与在邻接具有羟基的碳原子的至少一个碳原子上具有1个以上氢原子的醇，进行酯交换反应。

5

2. 如权利要求1所述的制造方法，其特征在于，水杨酸酯用通式(1)表示：



10 式中，R表示碳原子数为3~10的饱和或不饱和的链式脂肪族基或环式脂肪族基。

3. 如权利要求1所述的制造方法，其特征在于，水杨酸酯是选自水杨酸环己酯、水杨酸己酯、水杨酸戊酯、水杨酸异戊酯和水杨酸顺式-3-己烯酯中的至少一种。

15

4. 如权利要求1所述的制造方法，其特征在于，水杨酸酯是水杨酸环己酯或水杨酸顺式-3-己烯酯。

20 5. 如权利要求1所述的制造方法，其特征在于，在邻接具有羟基的碳原子的至少一个碳原子上具有1个以上氢原子的醇用通式(2)表示为：



25 式中，R表示碳原子数为3~10的饱和或不饱和的链式脂肪族基或环式脂肪族基。

6. 如权利要求1所述的制造方法，其特征在于，在邻接具有羟基

的碳原子的至少一个碳原子上具有 1 个以上氢原子的醇是仲醇。

7. 如权利要求 1 所述的制造方法, 其特征在于, 在邻接具有羟基的碳原子的至少一个碳原子上具有 1 个以上氢原子的醇是环己醇。

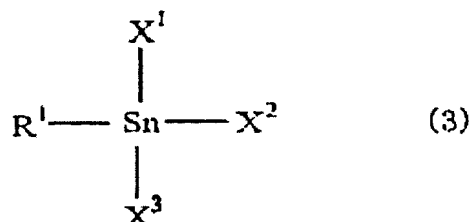
5

8. 如权利要求 1 所述的制造方法, 其特征在于, 在邻接具有羟基的碳原子的至少一个碳原子上具有 1 个以上氢原子的醇是不饱和醇。

9. 如权利要求 1 所述的制造方法, 其特征在于, 在邻接具有羟基的碳原子的至少一个碳原子上具有 1 个以上氢原子的醇是顺式-3-己烯醇。

10

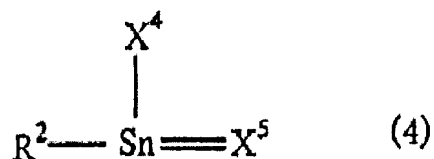
10. 如权利要求 1 所述的制造方法, 其特征在于, 锡类催化剂选自用通式 (3)



15

表示的锡化合物或其缩合物, 式中、 $R^1$  表示烷基或芳基,  $X^1 \sim X^3$  分别独立的表示烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、酰氧基、环烷基、羟基或卤原子;

用通式 (4)



20

表示的锡化合物或其缩合物, 式中,  $R^2$  表示烷基或芳基,  $X^4$  表示烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、酰氧基、环烷基、羟基或卤原子,  $X^5$  表示硫原子或氧原子;

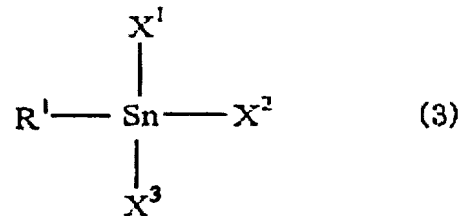
用通式 (5)

25



表示的锡化合物或其缩合物，式中、 $X^6$  及  $X^7$  分别独立表示酰氧基、羟基或卤原子；和  $SnO$  中的至少一种。

- 5 11. 如权利要求 1 所述的制造方法，其特征在于，锡类催化剂是由通式 (3)



- 10 表示的锡化物或其缩合物构成的，式中， $R^1$  表示烷基或芳基， $X^1 \sim X^3$  分别独立表示烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、酰氧基、环烷基、羟基或卤原子。

12. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，酯交换反应在大于等于  $130^\circ C$  小于  $180^\circ C$  的温度范围内进行。

- 15 13. 一种香料用水杨酸酯的制造方法，其特征在于，具有：

(a) 由权利要求项 1~12 的任一项所述的制造方法得到水杨酸酯的工序；和

- 20 (b) 在从 (a) 的酯交换反应的反应生成物中至少馏去所述水杨酸酯得到的蒸馏残渣中，至少添加水杨酸低级烷酯和醇，使之发生酯交换反应，得到水杨酸酯的工序。

## 水杨酸酯的制造方法

### 技术领域

- 5 本发明涉及水杨酸酯的制造方法，更详细地说，是涉及改善制造作为香料成分使用的水杨酸酯的方法。

### 背景技术

- 水杨酸酯可以在各种用途中使用，其用途之一是作为香料使用。  
10 例如水杨酸甲酯、水杨酸乙酯、水杨酸丁酯、水杨酸异丁酯、水杨酸戊酯、水杨酸异戊酯、水杨酸己酯、水杨酸顺式-3-己烯酯、水杨酸环己酯、水杨酸苯乙酯等作为香料被实用化。

- 作为水杨酸酯的制造方法，已知有水杨酸与醇直接酯化反应的制造方法、水杨酸甲酯等的水杨酸低级烷酯与醇进行酯交换反应的制造  
15 方法。

- 水杨酸甲酯、水杨酸乙酯等水杨酸低级烷酯，即使使水杨酸与对应的醇直接酯化反应也容易进行酯化，能够以高收率得到。与此相反，酯部分是碳原子数 3 以上的链状脂肪族基或环状脂肪族基等的碳原子数多的有机基的水杨酸酯，在由水杨酸与对应的醇直接酯化反应时，  
20 酯化速度慢，另外为了提高酯化速度而提高反应温度时，会产生副反应等降低收率。因此，在制造这样的水杨酸酯时，一般采用由水杨酸甲酯或水杨酸乙酯等低级烷酯与对应的醇进行酯交换反应，得到目的酯的方法。

- 由酯交换反应制造水杨酸酯时，一般使用酯交换反应催化剂，例如  
25 如作为催化剂，有公开的采用甲醇钠的方法（例如参照特开昭 60-160040 号公报）、采用碳酸钾的方法（例如参照巴西专利公开第 8905636 号公报）等。但是在使用这些碱性催化剂的方法中，很难抑制副反应物，而且为了从反应结束液中高效率地回收目的水杨酸酯，必须进行水洗处理。另一方面，在这样伴随水洗处理的制造方法中，由于  
30 水洗处理使反应液流失等会降低收率，同时洗净液的废弃处理是必

要的，还存在使用的催化剂不能再利用等的缺点。

另外，还公开了在反应体系中使用可溶性钛类催化剂的羟基安息香酸酯的制造方法（例如参照法国专利公开第 2733981 号公报）。但是，该钛类催化剂在反应体系中容易失活，难以实现催化剂的再利用，无法避免制造成本变高，且反应后的蒸馏残渣物的粘度上升，会产生蒸馏残渣物中析出固体物等操作性问题。

### 发明内容

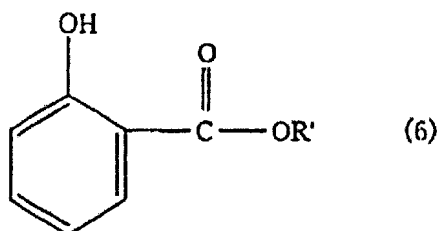
本发明提供了一种香料用水杨酸酯的制造方法，在锡类催化剂的存在下，将水杨酸低级烷酯与在邻接具有羟基的碳原子的至少 1 个碳原子上具有 1 个以上氢原子的醇进行酯交换反应的香料用水杨酸酯的制造方法。

### 具体实施方式

本发明提供了一种能够以高收率制造水杨酸酯，不会存在在反应后的蒸馏残渣中产生沉淀等操作性问题，并且使用的催化剂可以再利用的水杨酸酯的新型制造方法。

本发明的香料用水杨酸酯的制造方法，是采用在锡类催化剂的存在下，使水杨酸低级烷酯与特定的醇进行酯交换反应的方法。

上述水杨酸低级烷酯可以使用通式（6）



表示的化合物，其中，R' 表示碳原子数 1~4 的直链或分支链的烷基。

作为上述通式（6）中，R' 表示的碳原子数 1~4 的直链或分支链的烷基的具体例子，可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基。

该水杨酸低级烷酯，一般采用酯部分的烷基的碳原子数比酯交换反应中使用的醇的碳原子数小的水杨酸低级酯。但从酯交换反应特性

方面考虑, 优选水杨酸甲酯和水杨酸乙酯, 特别优选水杨酸甲酯。

另一方面, 作为与上述水杨酸低级烷酯进行酯交换反应的醇, 采用在邻接具有羟基的碳原子的至少一个碳原子上具有 1 个以上的氢原子的醇。

- 5 作为这样的醇可以使用具有上述结构, 并且可以通过酯交换反应形成、得到香料用的水杨酸酯, 可以采用碳原子数为 3~20 的饱和或不饱和的链式脂肪族醇或环式脂肪族醇, 碳原子数为 3~20 的饱和或不饱和的杂环醇, 或碳原子数为 8~20 的芳基烷醇等。

本发明的这些醇中, 用通式 (2) 表示,



其中, R 表示碳原子数为 3~20, 优选 3~10 的饱和或不饱和的链式脂肪族基或环式脂肪族基, 并且, 从酯交换反应的特性方面考虑, 优选在邻接具有羟基的碳原子的至少一个碳原子上具有 1 个以上的氢原子的醇。

- 15 上述醇中, 作为饱和链式脂肪族醇可举出丙醇、丁醇、异丁醇、2-异丙氧基乙醇、戊醇、异戊醇、己醇、3-甲基-1-戊醇、庚醇、2-或3-庚醇、辛醇、2-或3-辛醇、2-乙基己醇、壬醇、2-壬醇、3,5,5-三甲基-1-己醇、2,6-二甲基庚醇、3,7-二甲基-1-辛醇、癸醇、十一醇、2-十一醇、十二醇、3,4,5,6,6-五甲基-2-庚醇 (kohinool: IFF 社 (International  
20 Flavors & Fragrances Inc.) 商品名)。

- 作为不饱和链式脂肪族醇可举出异戊烯醇 (3-甲基-2-丁烯-1-醇)、1-戊烯-3-醇、顺式-3-己烯醇 (叶醇)、反式-2-己烯醇、trans-3-己烯醇、顺式-4-己烯醇、2,4-己二烯-1-醇、1-辛烯-3-醇 (松萘醇)、顺式-6-壬烯醇、2,6-壬二烯醇、1-壬烯-3-醇、9-癸烯醇、1-十一烯醇、4-甲基-3-癸  
25 烯-5-醇、3,7-二甲氧基-7-甲氧基-2-辛醇、香茅醇 (3,7-二甲基-6-辛烯-1-醇)、香叶醇 (2-反式-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇)、橙花醇 (顺式-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇)、熏衣草醇 (2-异丙烯-5-甲基-4-己烯-1-醇)、异二氢熏衣草醇 (2-异丙基-5-甲基-2-己烯-1-醇)、诺纳多 (nonadyl) (6,8-二甲基-2-壬醇)、法呢醇 (farnesol) (3,7,11-三甲基-2,6,10-十二碳三烯  
30 -1-醇)。

作为饱和环式脂肪族醇可举出环戊醇、环己醇、环己基甲醇、2-

环己基乙醇、4-异丙基环己醇、4-叔丁基环己醇、2-叔丁基环己醇、4-  
(1-甲基乙基)环己基甲醇(mayol醇(IFF社商品名))、5-甲基-2-异  
丙基环己醇(薄荷醇)、3-侧柏醇(4-甲基-1-异丙基双环[3.1.0]己基-3-  
醇)、 $\alpha$ -葑基醇(葑醇:1,3,3-三甲基双环[2.2.1]庚基-2-醇)、茨醇  
5 (endo-1,7,7-三甲基双环[2.2.1]庚基-2-醇;2-茨烷醇)、异茨醇(exo-2-  
茨烷醇)、2,2,4-和/或2,4,4-三甲基环戊醇、环庚醇、环辛醇、环癸醇、  
十氢- $\beta$ -萘酚、2,2,6-三甲基环己基-3-己醇、三甲基降茨基甲醇(camekol  
(IFF社商品名); $\alpha$ ,3,3-三甲基双环[2.2.1]庚基-2-甲醇)、异茨烷基环  
己醇[3-(5,5,6-三甲基双环[2.2.1]庚基-2-基)环己醇]等。

10 作为不饱和环式脂肪族醇可举出2,4-二甲基-3-环己烯基-1-甲醇  
(floralol(IFF社商品名))、香芹醇(1-甲基-4-异丙烯基-6-环己烯-2-  
醇)、二氢香芹醇(6-甲基-3-异丙烯基环己醇)、紫苏醇(二氢桔茗醇)、  
异环香叶醇(2,4,6-三甲基环己基-3-烯-1-甲醇)、诺卜醇(6,6-二甲基双  
15 环[3.1.1]庚基-2-烯-2-乙醇)、3,3-二甲基- $\Delta^2$ , $\beta$ -降茨基-2-乙醇  
(Patchomint:(IFF社商品名))、环亚甲基香茅醇[3-(4-甲基-3-环己  
烯基)丁醇]、龙涎醇(ambrinol)(2,5,5-三甲基-八氢-2-萘酚)、环辛基  
-4-烯-醇等。

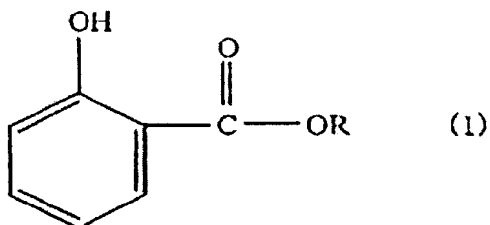
另外、也可以使用上述通式(2)表示的醇以外的醇,例如,可举出  
2-苯乙基醇、氢化阿托醇(2-苯丙基醇)、2-甲苯乙基醇(hawthanol  
20 (IFF社商品名))、2-苯氧乙醇、2-甲氧基-2-苯乙基醇、1-苯基-2-戊醇、  
4-甲基-1-苯基-2-戊醇、3-苯丙基醇、苯乙烯醇、3-甲基-5-苯基戊醇-1  
等的芳基烷醇。

上述醇中,本发明优选使用碳原子数为3~10的醇,作为此类醇,  
例如可以优选丙醇、丁醇、异丁醇、戊醇、异戊醇、己醇、2-乙基己醇、  
25 辛醇、2-异丙氧基乙醇、异戊烯醇(3-甲基-2-丁烯-1-醇)、反式-2-己烯  
醇、顺式-3-己烯醇、环戊醇、环己醇、5-甲基-2-异丙基环己醇(薄荷  
醇)、茨醇(2-茨烷醇)、异茨醇(exo-2-茨烷醇)、2,2,4-和/或2,4,4-三  
甲基环戊醇、4-异丙基环己醇、环己基甲醇、环辛醇、环辛基-4-烯-醇  
及2-苯乙基醇,特别优选戊醇、异戊醇、己醇、顺式-3-己烯醇和环己  
30 醇。

另外、在这些醇中,从酯交换反应的反应特性方面考虑,优选仲

醇，特别是环己醇。此外，从同样的方面考虑，优选使用不饱和醇，特别是顺式-3-己烯醇。

在本发明中，作为由酯交换反应得到的水杨酸酯可以举出优选用通式（1）表示的水杨酸酯。



5

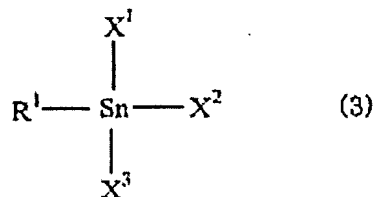
式中，R 与通式（2）中定义的相同。

作为上述通式（1）表示的水杨酸酯例如，可举出水杨酸丙酯、水杨酸丁酯、水杨酸异丁酯、水杨酸戊酯、水杨酸异戊酯、水杨酸己酯、水杨酸 2-乙基己酯、水杨酸辛酯、水杨酸 2-异丙氧基乙酯、水杨酸异戊二烯酯、水杨酸反式-2-己烯酯、水杨酸顺式-3-己烯酯、水杨酸环戊酯、水杨酸环己酯、水杨酸和薄荷醇的酯、水杨酸和茨醇的酯、水杨酸和异茨醇的酯、水杨酸 2,2,4-和/或 2,4,4-三甲基环戊酯、水杨酸 4-异丙基环己酯、水杨酸环己基甲酯、水杨酸环辛酯、水杨酸环辛基-4-烯基酯。另外也可以列举由芳基烷醇的 2-苯乙基醇得到的水杨酸 2-苯基乙酯。在其中本发明优选 R 的碳原子数为 3~10 的，特别优选水杨酸戊酯、水杨酸异戊酯、水杨酸己酯、水杨酸顺式-3-己烯酯和水杨酸环己酯，更优选水杨酸顺式-3-己烯酯或水杨酸环己酯。

10

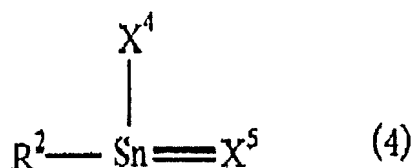
15

在本发明的香料用水杨酸酯的制造方法中，作为酯交换催化剂的锡类催化剂，例如可以使用用通式（3）



20

表示的锡化合物或其缩合物，式中，R<sup>1</sup> 表示烷基或芳基，X<sup>1</sup>~X<sup>3</sup> 分别独立的表示烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、酰氧基、环烷基、羟基或卤原子；用通式（4）



表示的锡化合物或其缩合物，式中， $R^2$ 表示烷基或芳基， $X^4$ 表示烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、酰氧基、环烷基、羟基或卤原子， $X^5$ 表示硫原子或氧原子；用通式（5）



表示的锡化合物或其缩合物，式中， $X^6$ 及 $X^7$ 分别独立表示酰氧基、羟基或卤原子；或者可以使用 $SnO$ 。

上述通式（3）中 $R^1$ 和 $X^1 \sim X^3$ ，通式（4）中 $R^2$ 和 $X^4$ 中，作为烷基可以是碳原子数为1~20的直链状或分支链状的烷基，具体可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、各种丁基、各种戊基、各种己基、各种辛基、各种癸基、各种十二烷基、各种十四烷基、各种十六烷基、各种十八烷基等。此外，作为芳基，可以是环上可以具有取代基的碳原子数为6~20的芳基，具体可举出苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等。

此外，通式（3）中的 $X^1 \sim X^3$ ，通式（4）中的 $X^4$ 中的烷氧基和芳氧基，分别可以是具有上述的烷基和芳基的物质。

再者，通式（3）中的 $X^1 \sim X^3$ ，通式（4）中的 $X^4$ ，通式（5）中的 $X^6$ 和 $X^7$ 中，作为酰氧基，可以是碳原子数为2~20的脂肪族酰氧基或环上可以有取代基的碳原子数为7~20的芳香族酰氧基，具体可举出乙酰氧基、丙酰氧基、丁酰氧基、己酰氧基、辛酰氧基、十二烷酰氧基、马来酰双氧基、延胡索酰基双氧基、苯甲酰氧基、邻苯二甲酰双氧基、邻苯二甲基氧基、水杨酰氧基等。作为环烷基，可以是环上可以具有取代基的碳原子数为5~20的环烷基，具体可举出环戊基、环己基、甲基环己基、环辛基等。此外，作为卤原子可举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子，优选氯原子。

本发明中，作为锡类催化剂，也可以用上述通式（3）、通式（4）以及通式（5）表示的锡化合物及各自的缩合物。

本发明中，作为锡类催化剂，具体可以使用二丁基氧化锡、甲苯基氧化锡、四乙基锡、六乙基氧化二锡、环六己基氧化二锡、双十二

烷基氧化锡、三乙基氢氧化锡、三苯基氢氧化锡、三异丁基醋酸锡、二丁基二醋酸锡、二苯基双十二酸锡、一丁基三氯化锡、二丁基二氯化锡、三丁基氯化锡、二丁基硫化锡、丁羟基氧化锡、辛酸锡、草酸锡、氯化锡、氧化锡等。本发明中，可以单独使用一种这些锡类的催  
5 化剂，也可以两种以上混合使用。

上述锡类催化剂的使用量没有特别限定，相对原料水杨酸酯通常为 0.01~10 重量%，优选 0.05~5 重量%，更优选 0.1~3 重量%。

酯交换反应中的水杨酸低级烷酯和醇的使用比例没有特别的限定，但是从收率和经济性方面考虑，优选近似化学计量量，具体的，  
10 相对水杨酸低级烷醇酯，醇通常为 0.7~1.7 倍摩尔左右，优选 0.8~1.5 倍摩尔，更优选 0.9~1.3 倍摩尔的比例。

上述锡类催化剂的添加时间没有特别限定，可以在酯交换反应之前添加，或者可以在反应初期到反应结束的任意阶段添加。此外，该锡类催化剂在用于酯交换反应之前，预先与酯交换反应中使用的含有  
15 水杨酸低级烷酯、醇、和根据需要添加的水杨酸的混合液接触，进行处理，由此可以提高初期催化剂活性。

酯化反应可以在由常压到压力为 13.3kPa (100mmHg) 左右的减压过程中进行。此外，反应温度通常在 80~220℃ 的范围内，从反应速度和抑制副反应等方面考虑，本发明优选 130℃ 以上 180℃ 以下，更优选  
20 为 140~170℃ 的范围。

该酯交换反应，由于要通过此反应将游离的低级醇除去到反应体系外，所以在上述范围内适当选择能够将该低级醇去除到反应体系外的反应压力和反应温度是重要的。

反应时间因使用的催化剂的种类或量、反应温度、反应压力等而异，不能一概地规定，通常 2~20 小时比较合适。此外，该酯交换反应根据需要在氮气、氦气、氩气等惰性气体环境下实施。  
25

这样得到的反应结束液，不用实施洗净处理，直接进行减压蒸馏等的蒸馏处理，回收未反应的醇和未反应的水杨酸低级烷酯的同时，就得到产品水杨酸酯。

蒸馏条件没有特别的限定，使用适当塔板数的蒸馏塔，对应于馏出的未反应的醇、未反应的水杨酸低级烷酯及产品水杨酸酯的种类，  
30

分别适当选定各自的塔顶温度和减压度、以及回流比等即可。

本发明中含有催化剂的蒸馏残渣是液状，易于操作，可以作为催化剂反复使用。本发明也提供香料用水杨酸酯的制造方法，具有：(a) 由上述本发明的制造方法得到水杨酸酯的工序，和 (b) 从 (a) 的酯交换反应的反应生成物至少馏去上述水杨酸酯得到的蒸馏残渣中，至少添加水杨酸低级烷酯和醇，发生酯交换反应，得到水杨酸酯的工序。

即、如上得到蒸馏残渣物，在其中至少添加水杨酸低级烷醇和醇，与上述进行同样的酯交换反应，由此可以以高收率制造水杨酸酯。只要是残渣中的催化剂可以使用，这种反复使用就没有次数的限制。另外在反复使用中，所用的水杨酸低级酯和醇的种类没有特别的限定，但是优选使用上述初次进行酯交换反应使用的水杨酸低级酯和醇。

如本发明，使用锡类催化剂作为催化剂，制造水杨酸酯时，例如第一次反复使用的水杨酸酯的反应收率与催化剂最初使用时的收率基本没有变化，得到产物。与此相反，使用钛作为催化剂制造水杨酸酯时会带来蒸馏残渣物粘度高、操作性差，壁面上付着一部分固体物等缺点。

此外，在用甲醇钠和碳酸钠等碱性化合物作为催化剂的现有技术情况下，反应结束液的洗净工序是必要的，由此伴随着产品收率降低，催化剂也很难再利用。

与此现有的技术相比，利用本发明，通过酯交换反应可以高收率的得到作为香料用途有用的各种水杨酸酯，同时操作简单、催化剂可以再利用。

即、本发明能够提供以高收率制造水杨酸酯的方法，并且可以在应用在工业上。同时，不会发生在反应后的蒸馏残渣中产生沉淀等问题，反应中使用的催化剂也可以再利用。

以下、举出实施例更具体地说明本发明，但本发明并不限于以下的实施例等。

### 实施例 1

将水杨酸甲酯 228.50g (1.5 摩尔) 和环己醇 165.24g (1.65 摩尔) 加入到玻璃制的四口烧瓶中，搅拌下加入二-n-丁基二醋酸锡 2.65g

(0.0075 摩尔/0.5 摩尔%相对水杨酸甲酯)。常压下,从 140℃缓慢升温到 170℃,其间将游离的甲醇馏出到反应体系外。反应液的温度达到 170℃后,减压到 93.3kPa,加热保持温度在 160~170℃,一边继续馏出游离的甲醇,一边反应 2 小时。由气相色谱定量分析反应结束液中的水杨酸环己酯,其反应收率为 86.7%。

用 10 个塔板数的蒸馏塔蒸馏该反应结束液,首先以 1.3kPa、95~145℃、环流比为 1 馏出未反应的环己醇 9.27g,然后以 1.3kPa、145~160℃、环流比为 10 馏出未反应的水杨酸甲酯 11.19g。接着在 1.3kPa、160~164℃下减压蒸馏得到 254.06g 水杨酸环己酯。

蒸馏残渣物为 19.26g (相对加入量 6.4 重量%) 液状,操作性良好,其组成是将含有锡催化剂的水杨酸环己酯作为主要成分。

#### 实施例 2

只将水杨酸甲酯 228.58g (1.5 摩尔) 和环己醇 165.59g (1.65 摩尔) 加入到实施例 1 得到的蒸馏残渣物 18.26g 中,一边搅拌,一边从 140℃缓慢升温到 170℃,馏去游离的甲醇。液体温度达到 170℃后,减压到 93.3kPa,加热保持 160~170℃,边继续馏出游离的甲醇,边反应约 2 小时。由气相色谱定量分析反应结束液中的水杨酸环己酯,减去蒸馏残渣中的水杨酸环己酯的量,求出反应收率,反应收率为 88.8%。

#### 实施例 3

将水杨酸甲酯 228.20g (1.5 摩尔) 及顺式-3-己烯醇 166.49 g (1.66 摩尔) 加入到玻璃制的四口烧瓶中,搅拌下加入二-n-丁基二醋酸锡 2.64g (0.0075 摩尔/0.50 摩尔%相对水杨酸甲酯)。常压下,从 140℃缓慢升温到 170℃,其间将游离的甲醇馏出到反应体系外。反应液的温度达到 170℃后,减压到 93.3kPa,加热保持温度在 160~170℃,一边继续馏出游离的甲醇,一边反应 2 小时。由气相色谱进行定量分析反应结束液中水杨酸顺式-3-己烯酯,其反应收率为 92.2%。

用 10 个塔板数的蒸馏塔蒸馏该反应结束液,首先以 1.3kPa、87~130℃、环流比为 1 馏出未反应的顺式-3-己烯醇 18.24g,然后以 1.3kPa、130~159℃、环流比为 1 馏出未反应的水杨酸甲酯 14.71 g。其后,以 1.3kPa、160℃、环流比为 5,馏去含有残留的水杨酸甲酯的初馏馏分 25.52 g。接着在 1.3kPa、160~163℃下减压蒸馏得到 258.88g 水杨酸顺

式-3-己烯酯。

蒸馏残渣物为 15.94g (相对加入量 4.7wt%)、液状, 操作性良好, 其组成是将含有锡催化剂的水杨酸顺式-3-己烯酯作为主要成分。

实施例 4

- 5 只将水杨酸甲酯 228.58g (1.5 摩尔) 和顺式-3-己烯醇 166.47g (1.66 摩尔) 加入到实施例 3 得到的蒸馏物 14.50g 中, 一边搅拌, 一边从 140 °C 缓慢升温到 170 °C, 馏去游离的甲醇。液体温度达到 170 °C 后, 减压到 93.3kPa, 加热保持 160~170 °C, 边继续馏出游离的甲醇, 边反应约 2 小时。由气相色谱定量分析反应结束液中水杨酸顺式-3-己烯酯, 减  
10 去蒸馏残渣中的水杨酸顺式-3-己烯酯的量, 求出反应收率, 反应收率为 89.2%。

比较例 1

- 使用 2.13g (相对水杨酸甲酯 0.50 摩尔%) 异丙醇钛代替实施例 1 的二-n-丁基二醋酸锡, 加入 228.58 g (1.5 摩尔) 的水杨酸甲酯和 165.88  
15 g (1.66 摩尔) 的环己醇, 与实施例 1 相同, 在 140~170 °C 的温度范围内进行酯交换反应, 反应液的温度达到 170 °C 后, 加热保持在 160~170 °C, 减压到 93.3kPa, 反应 2 小时。该反应体系的水杨酸环己酯的收率为 86.4%。

- 对反应结束液实施与实施例 1 相同的操作, 馏去环己醇、水杨酸  
20 甲酯, 再减压蒸馏水杨酸环己酯。得到蒸馏残渣物 24.89g (相对加入量 7.5 重量%)。但是, 其粘度提高, 烧瓶壁面上付着一部分固体物。该固体物, 不仅在水中在丙酮、己烷、异丙醇等有机溶剂中的溶解性也很差。由此得到含有钛催化剂的残渣物的回收性差, 很难再利用。

比较例 2

- 25 进行比较例 1 后, 使用回收的蒸馏残渣物 21.88g, 只加入与实施例 2 等量的水杨酸甲酯、环己醇, 提供同样的条件。其结果, 反应收率为 78.5%, 比较例 1 的收率低。

- 根据本发明的制造方法, 可以高收率、高效率的制造各种水杨酸酯, 并且可以在工业中应用, 得到的各种水杨酸酯是可以作为香料用的  
30 的物质。