

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 53/42 (2006.01)

C07C 51/60 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610052795.6

[45] 授权公告日 2009年9月9日

[11] 授权公告号 CN 100537510C

[22] 申请日 2006.8.4

[21] 申请号 200610052795.6

[73] 专利权人 浙江工业大学

地址 310014 浙江省杭州市下城区朝晖六区

[72] 发明人 陈志卫 苏为科 徐之俊

[56] 参考文献

JP200326630A 2003.1.29

CN1535959A 2004.10.13

DD220597A1 1985.4.3

CN1535960A 2004.10.13

CN1687000A 2005.10.26

审查员 常晓屿

[74] 专利代理机构 杭州天正专利事务所有限公司

代理人 黄美娟 袁木棋

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

一种棕榈酰氯的化学合成方法

[57] 摘要

本发明涉及一种棕榈酰氯的化学合成方法，特别涉及用双(三氯甲基)碳酸酯与棕榈酸反应制备棕榈酰氯的化学合成方法。以棕榈酸与双(三氯甲基)碳酸酯为原料，在有机胺催化剂作用下于有机溶剂中 50~150℃ 反应 1~10h，制得所述的棕榈酰氯。本发明以双(三氯甲基)碳酸酯替代氯化亚砷或三氯氧磷与棕榈酸在催化剂作用下于有机溶剂中反应制备棕榈酰氯，工艺路线先进，工艺条件合理，操作简单安全，反应收率高，生产成本低，三废小，具有较大的实施价值和社会经济效益。

1. 一种棕榈酰氯的化学合成方法，其特征在于所述的方法为以棕榈酸与双(三氯甲基)碳酸酯为原料，在有机胺催化剂作用下于有机溶剂中 50~150℃反应 1~10h，制得所述的棕榈酰氯。
2. 如权利要求 1 所述的棕榈酰氯的化学合成方法，其特征在于所述的棕榈酸：双(三氯甲基)碳酸酯：有机胺催化剂的物质的量比为 1: 0.34~3.0: 0.01~1.0。
3. 如权利要求 2 所述的棕榈酰氯的化学合成方法，其特征在于所述的棕榈酸：双(三氯甲基)碳酸酯：有机胺催化剂的物质的量比为 1: 0.34~1.0: 0.01~0.20。
4. 如权利要求 1 所述的棕榈酰氯的化学合成方法，其特征在于所述的有机胺催化剂为下列之一：三乙胺、吡啶、N-甲基吡咯、1, 3-二甲基-2-咪唑烷酮、N, N-二甲基乙酰胺、N, N-二甲基甲酰胺、N-甲基四氢吡咯、四甲基胍、四甲基脲、N, N-二丁基甲酰胺。
5. 如权利要求 4 所述的棕榈酰氯的化学合成方法，其特征在于所述的有机胺催化剂为下列之一：1, 3-二甲基-2-咪唑烷酮、四甲基胍。
6. 如权利要求 1 所述的棕榈酰氯的化学合成方法，其特征在于所述的有机溶剂为下列一种或一种以上任意比例的混合物：苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯苯、正己烷、环己烷、二异丙基醚、二丁基醚、二恶烷、四氢呋喃、乙酸乙酯、三氯甲烷、四氯化碳或二氯乙烷。
7. 如权利要求 6 所述的棕榈酰氯的化学合成方法，其特征在于所述的有机溶剂为下列之一或一种以上任意比例的混合物：氯苯、四氢呋喃、

二氯乙烷。

8. 如权利要求 7 所述的棕榈酰氯的化学合成方法, 其特征在于所述的有机溶剂的用量为棕榈酸质量的 0.5~5 倍。

9. 如权利要求 1 所述的棕榈酰氯的化学合成方法, 其特征在于所述的反应在 60~120℃ 下进行, 反应时间为 3~8 小时。

10. 如权利要求 1 所述的棕榈酰氯的化学合成方法, 其特征在于所述的方法按照以下步骤进行: 按照棕榈酸: 双(三氯甲基)碳酸酯: 催化剂的物质的量比为 1: 0.34~1.0: 0.01~0.20 投料, 加入有机溶剂的量为棕榈酸质量的 0.5~3 倍, 所述的催化剂为四甲基胍, 所述的有机溶剂为氯苯或四氢呋喃, 升温至 60~120℃ 反应 3~8 小时, 常压蒸去溶剂, 减压蒸馏即得棕榈酰氯。

## 一种棕榈酰氯的化学合成方法

### (一) 技术领域

本发明涉及一种棕榈酰氯的化学合成方法，特别涉及用双(三氯甲基)碳酸酯与棕榈酸反应制备棕榈酰氯的化学合成方法。

### (二) 背景技术

棕榈酰氯是用于合成醇、酚类棕榈酸酯的重要有机中间体，如用它生产无味氯霉素。

在本发明给出之前，现有技术中棕榈酰氯的化学合成方法多是以棕榈酸和三氯氧磷或氯化亚砷氯代制备得到。如功能材料 2002, 33 (6) 提出的用棕榈酸 18.2g (0.070mol) 和氯化亚砷 10.4ml (0.035mol) 反应 4h 制得。

三氯化磷法工艺得到的产物中含有大量的副产物磷酸，而且三氯氧磷作为氯代试剂对设备的腐蚀严重，大量含磷的废水很难处理，污染问题严重，环境问题突出。氯化亚砷法工艺尾气中含大量窒息性的二氧化硫(国家环保对大气严格控制的六个指标之一)，处理困难，目前主要采用碱吸收制备亚硫酸钠和氯化钠的混合物，但市场销售存在较大问题，而且，由于用碱吸收后为水溶液，必须浓缩后才能得到亚硫酸钠和氯化钠的混合物，生产过程能耗很大，生产成本较高。另外氯化亚砷的运输和使用受到严格控制，对反应设备密封性要求高，

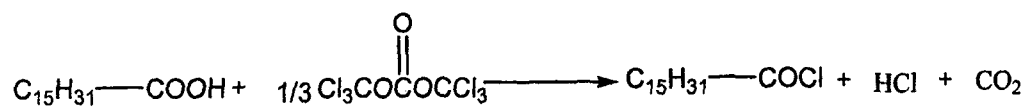
投资也较大，同时原工艺还存在产品收率和纯度较低等问题需要解决。

### (三) 发明内容

本发明的目的是提供一种工艺简单，生产安全可靠、反应收率高、成本低、三废小的棕榈酰氯的化学合成方法。

本发明采用的技术方案如下：

一种棕榈酰氯的化学合成方法，以棕榈酸与双（三氯甲基）碳酸酯为原料，在有机胺催化剂作用下于有机溶剂中 50~150℃反应 1~10h，制得所述的棕榈酰氯。其反应方程式为：



物质的投料比按照所述的棕榈酸：双（三氯甲基）碳酸酯：有机胺催化剂的物质的量比为 1: 0.34 ~ 3.0: 0.01 ~ 1.0，优选 1: 0.34 ~ 1.0: 0.01 ~ 0.20。

进一步，所述的有机胺催化剂为下列之一：三乙胺、吡啶、N-甲基吡咯、1, 3-二甲基-2-咪唑烷酮、N, N-二甲基乙酰胺、N, N-二甲基甲酰胺、N-甲基四氢吡咯、四甲基胍、四甲基脲、N, N-二丁基甲酰胺，优选为 1, 3-二甲基-2-咪唑烷酮或四甲基胍。

方法中所述的有机溶剂为下列一种或一种以上任意比例的混合物：苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯苯、正己烷、环己烷、二异丙基醚、二丁基醚、二恶烷、四氢呋喃、乙酸乙酯、三氯甲烷、四氯化碳

或二氯乙烷，优选下列之一或一种以上任意比例的混合物：氯苯、四氢呋喃、二氯乙烷，有机溶剂的用量为棕榈酸质量的 0.5~5 倍。

再进一步，棕榈酰氯的化学合成方法，棕榈酸与双(三氯甲基)碳酸酯在有机胺催化剂作用下，在 60~120℃ 下进行反应，反应时间为 3~8 小时，具体可根据是否还有氯化氢生成来判断反应终点。

具体的，棕榈酰氯的化学合成方法，按照以下步骤进行：按照棕榈酸：双(三氯甲基)碳酸酯：有机胺催化剂的物质的量比为 1: 0.34~1.0: 0.01~0.20 投料，加入有机溶剂，量为棕榈酸质量的 0.5~3 倍，所述的有机胺催化剂为四甲基胍，所述的有机溶剂为氯苯或四氢呋喃，升温至 60~120℃ 反应 3~8 小时，常压蒸去溶剂，再减压蒸馏即得棕榈酰氯。所述的减压蒸馏指收集真空度为 2.3kpa，温度为 190~192℃ 的馏分，得棕榈酰氯 ( $C_{16}H_{31}ClO$ )。

本发明与现有技术相比，其有益效果体现在：

本发明以双(三氯甲基)碳酸酯替代氯化亚砷或三氯氧磷与棕榈酸在催化剂作用下于有机溶剂中反应制备棕榈酰氯，工艺路线先进，工艺条件合理，操作简单安全，反应收率高，生产成本低，三废小，具有较大的实施价值和社会经济效益。

#### (四) 具体实施方式：

以下以具体实施例来说明本发明的技术方案，但本发明的保护范围不限于此：

#### 实施例 1

投料物质的量比棕榈酸: 双(三氯甲基)碳酸酯: 催化剂为 1: 0.34: 0.01, 催化剂为四甲基胍, 有机溶剂为甲苯, 其用量为棕榈酸质量的 2 倍。

在装有温度计、回流冷凝管和机械搅拌的 250 mL 三口烧瓶内, 加入棕榈酸 25.6g(100mmol)、双(三氯甲基)碳酸酯 10.1g(34mmol)、甲苯 59.5ml 和四甲基胍 0.1g(1mmol)。加毕, 升温至 80℃, 并在 80~85℃反应 7h, 反应完毕后, 常压蒸去溶剂, 真空度为 2.3kpa 蒸馏收集 190-192℃的馏分得棕榈酰氯 25.4g, 产品收率 92.5%, 纯度 98.5%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.8 (3, 2H), 1.6~1.8 (m, 2H), 1.2~1.4(m, 24H), 0.9 (3, 3H).

#### 实施例 2

投料物质的量比棕榈酸: 双(三氯甲基)碳酸酯: 催化剂为 1: 0.7: 0.01, 棕榈酸投料量为 25.6g(100mmol), 双(三氯甲基)碳酸酯投料量为 20.5g(70mmol), 催化剂为 1, 3-二甲基-2-咪唑烷酮, 其用量为 0.1g(1mmol), 有机溶剂为甲苯, 其用量为棕榈酸质量的 2 倍。

反应温度为 80~85℃, 其它操作同实施例 1, 得棕榈酰氯 25.1g, 产品收率 91.5%, 纯度 99.0%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.8 (3, 2H), 1.6~1.8 (m, 2H), 1.2~1.4(m, 24H), 0.9 (3, 3H).

#### 实施例 3

投料物质的量比棕榈酸: 双(三氯甲基)碳酸酯: 催化剂为 1: 1: 0.02, 棕榈酸投料量为 25.6g(100mmol), 双(三氯甲基)碳酸

酯投料量为 29.7g(100mmol), 催化剂为吡啶, 其用量为 0.2g(2mmol), 有机溶剂为四氢呋喃, 其用量为棕榈酸质量的 2 倍。

反应温度为 60~65℃, 其它操作同实施例 1, 得棕榈酰氯 26.1g, 产品收率 95.0%, 纯度 99.0%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.8 (3, 2H), 1.6~1.8 (m, 2H), 1.2~1.4(m, 24H), 0.9 (3, 3H).

#### 实施例 4

投料物质的量比棕榈酸: 双(三氯甲基)碳酸酯: 催化剂为 1: 0.34: 0.01, 棕榈酸投料量为 25.6g (100mmol), 双(三氯甲基)碳酸酯投料量为 10.1g (34mmol), 催化剂为吡啶, 其用量为 0.1g (1mmol), 有机溶剂为四氢呋喃, 其用量为棕榈酸质量的 2 倍。

反应温度为 60~65℃, 其它操作同实施例 1, 得棕榈酰氯 24.8g, 产品收率 90.5%, 纯度 98.5%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.8 (3, 2H), 1.6~1.8 (m, 2H), 1.2~1.4(m, 24H), 0.9 (3, 3H).

#### 实施例 5

投料物质的量比棕榈酸: 双(三氯甲基)碳酸酯: 催化剂为 1: 0.34: 0.02, 棕榈酸投料量为 25.6g (100mmol), 双(三氯甲基)碳酸酯投料量为 10.1g (34mmol), 催化剂为 N-甲基四氢吡咯, 其用量为 0.2g (2mmol), 有机溶剂为氯苯, 其用量为棕榈酸质量的 3.5 倍。

反应温度为 85~90℃, 其它操作同实施例 1, 得棕榈酰氯 25.7g, 产品收率 93.5%, 纯度 99.0%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.8 (3, 2H), 1.6~1.8 (m, 2H), 1.2~1.4(m, 24H), 0.9 (3, 3H).

#### 实施例 6



投料物质的量比棕榈酸: 双(三氯甲基)碳酸酯: 催化剂为 1: 0.34: 0.05, 棕榈酸投料量为 25.6g (100mmol), 双(三氯甲基)碳酸酯投料量为 10.1g (34mmol), 催化剂为吡啶, 其用量为 0.4g (5mmol), 有机溶剂为氯苯, 其用量为棕榈酸质量的 2.5 倍。

反应温度为 90-95℃, 其它操作同实施例 1, 得棕榈酰氯 23.9g, 产品收率 87.0%, 纯度 98.0%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.8 (3, 2H), 1.6 ~ 1.8 (m, 2H), 1.2 ~ 1.4(m, 24H), 0.9 (3, 3H).

#### 实施例 7

投料物质的量比棕榈酸: 双(三氯甲基)碳酸酯: 催化剂为 1: 0.7: 0.1, 棕榈酸投料量为 25.6g (100mmol), 双(三氯甲基)碳酸酯投料量为 20.5g (70mmol), 催化剂为 N, N-二甲基甲酰胺, 其用量为 0.7g (10mmol), 有机溶剂为氯苯, 其用量为棕榈酸质量的 0.5 倍。

反应温度为 100-105℃, 其它操作同实施例 1 得棕榈酰氯 26.2g, 产品收率 95.5%, 纯度 98.5%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.8 (3, 2H), 1.6 ~ 1.8 (m, 2H), 1.2 ~ 1.4(m, 24H), 0.9 (3, 3H).

#### 实施例 8

投料物质的量比棕榈酸: 双(三氯甲基)碳酸酯: 催化剂为 1: 1.0: 0.2, 棕榈酸投料量为 25.6g (100mmol), 双(三氯甲基)碳酸酯投料量为 29.7g (100mmol), 催化剂为 N, N-二甲基甲酰胺, 其用量为 1.8g (20mmol), 有机溶剂为氯苯, 其用量为棕榈酸质量的 3 倍。

反应温度为 110-115℃, 其它操作同实施例 1, 得棕榈酰氯 24.7g, 产品收率 90.0%, 纯度 98.5%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.8 (3, 2H), 1.6 ~

1.8 (m, 2H), 1.2 ~ 1.4(m, 24H), 0.9 (3, 3H).

#### 实施例 9

投料物质的量比棕榈酸: 双(三氯甲基)碳酸酯: 催化剂为 1: 1: 0.01, 棕榈酸投料量为 25.6g (100mmol), 双(三氯甲基)碳酸酯投料量为 29.7g (100mmol), 催化剂为 N, N-二甲基乙酰胺, 其用量为 0.1g (1mmol), 有机溶剂为氯苯, 其用量为棕榈酸质量的 3 倍。

反应温度为 110-115℃, 其它操作同实施例 1, 得棕榈酰氯 24.8g, 产品收率 90.5%, 纯度 99.0%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.8 (3, 2H), 1.6 ~ 1.8 (m, 2H), 1.2 ~ 1.4(m, 24H), 0.9 (3, 3H).

#### 实施例 10

投料物质的量比棕榈酸: 双(三氯甲基)碳酸酯: 催化剂为 1: 1: 0.02, 棕榈酸投料量为 25.6g (100mmol), 双(三氯甲基)碳酸酯投料量为 29.7g (100mmol), 催化剂为 N, N-二甲基乙酰胺, 其用量为 0.2g (2mmol), 有机溶剂为二丁基醚, 其用量为棕榈酸质量的 5 倍。

反应温度为 110-115℃, 其它操作同实施例 1, 得棕榈酰氯 24.4g, 产品收率 89.0%, 纯度 98.0%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.8 (3, 2H), 1.6 ~ 1.8 (m, 2H), 1.2 ~ 1.4(m, 24H), 0.9 (3, 3H).

#### 实施例 11

投料物质的量比棕榈酸: 双(三氯甲基)碳酸酯: 催化剂为 1: 0.7: 0.03, 棕榈酸投料量为 25.6g (100mmol), 双(三氯甲基)碳酸酯投料量为 20.5g (70mmol), 催化剂为 1, 3-二甲基-2-咪唑烷酮,

其用量为 0.3g (3mmol), 有机溶剂为二丁基醚, 其用量为棕榈酸质量的 2 倍。

反应温度为 80~85℃, 其它操作同实施例 1, 得棕榈酰氯 25.1g, 产品收率 91.5%, 纯度 98.0%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.8 (3, 2H), 1.6~1.8 (m, 2H), 1.2~1.4(m, 24H), 0.9 (3, 3H).

#### 实施例 12

投料物质的量比棕榈酸: 双(三氯甲基)碳酸酯: 催化剂为 1: 0.7: 0.01, 棕榈酸投料量为 25.6g (100mmol), 双(三氯甲基)碳酸酯投料量为 20.5g (70mmol), 催化剂为 1, 3-二甲基-2-咪唑烷酮, 其用量为 0.1g (1mmol), 有机溶剂为二氯苯, 其用量为棕榈酸质量的 2 倍。

反应温度为 80~85℃, 其它操作同实施例 1, 得棕榈酰氯 24.1g, 产品收率 88.0%, 纯度 99.0%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.8 (3, 2H), 1.6~1.8 (m, 2H), 1.2~1.4(m, 24H), 0.9 (3, 3H).

#### 实施例 13

投料物质的量比棕榈酸: 双(三氯甲基)碳酸酯: 催化剂为 1: 1: 0.04, 棕榈酸投料量为 25.6g (100mmol), 双(三氯甲基)碳酸酯投料量为 29.7g (100mmol), 催化剂为吡啶, 其用量为 0.3g (4mmol), 有机溶剂为二异丙基醚, 其用量为棕榈酸质量的 2 倍。

反应温度为 65~68℃, 其它操作同实施例 1, 得棕榈酰氯 24.4g, 产品收率 89.0%, 纯度 99.0%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.8 (3, 2H), 1.6~1.8 (m, 2H), 1.2~1.4(m, 24H), 0.9 (3, 3H).

#### 实施例 14

投料物质的量比棕榈酸: 双(三氯甲基)碳酸酯: 催化剂为 1: 0.34: 0.06, 棕榈酸投料量为 25.6g (100mmol), 双(三氯甲基)碳酸酯投料量为 10.1g (34mmol), 催化剂为吡啶, 其用量为 0.5g (6mmol), 有机溶剂为氯苯, 其用量为棕榈酸质量的 2 倍。

反应温度为 90~95℃, 其它操作同实施例 1, 得棕榈酰氯 26.4g, 产品收率 96.5%, 纯度 98.5%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.8 (3, 2H), 1.6~1.8 (m, 2H), 1.2~1.4(m, 24H), 0.9 (3, 3H).

#### 实施例 15

投料物质的量比棕榈酸: 双(三氯甲基)碳酸酯: 催化剂为 1: 0.34: 0.08, 棕榈酸投料量为 25.6g (100mmol), 双(三氯甲基)碳酸酯投料量为 10.1g (34mmol), 催化剂为 N-甲基四氢吡咯, 其用量为 0.7g (8mmol), 有机溶剂为氯苯, 其用量为棕榈酸质量的 3.5 倍。

反应温度为 110~115℃, 其它操作同实施例 1, 得棕榈酰氯 25.7g, 产品收率 93.5%, 纯度 99.0%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.8 (3, 2H), 1.6~1.8 (m, 2H), 1.2~1.4(m, 24H), 0.9 (3, 3H).

#### 实施例 16

投料物质的量比棕榈酸: 双(三氯甲基)碳酸酯: 催化剂为 1: 0.34: 0.1, 棕榈酸投料量为 25.6g (100mmol), 双(三氯甲基)碳酸酯投料量为 10.1g (34mmol), 催化剂为吡啶, 其用量为 0.8g (10mmol), 有机溶剂为二氯乙烷, 其用量为棕榈酸质量的 2.5 倍。

反应温度为 70~75℃, 其它操作同实施例 1, 得棕榈酰氯 26.7g,

产品收率 97.0%，纯度 98.0%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.8 (3, 2H), 1.6 ~ 1.8 (m, 2H), 1.2 ~ 1.4(m, 24H), 0.9 (3, 3H).

#### 实施例 17

投料物质的量比棕榈酸: 双(三氯甲基)碳酸酯: 催化剂为 1: 0.7: 0.1, 棕榈酸投料量为 25.6g (100mmol), 双(三氯甲基)碳酸酯投料量为 20.5g (70mmol), 催化剂为 N, N-二甲基甲酰胺, 其用量为 0.7g (10mmol), 有机溶剂为二氯苯, 其用量为棕榈酸质量的 3 倍。

反应温度为 115-120℃, 其它操作同实施例 1 得棕榈酰氯 26.2g, 产品收率 95.5%, 纯度 98.5%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.8 (3, 2H), 1.6 ~ 1.8 (m, 2H), 1.2 ~ 1.4(m, 24H), 0.9 (3, 3H).

#### 实施例 18

投料物质的量比棕榈酸: 双(三氯甲基)碳酸酯: 催化剂为 1: 1.0: 0.2, 棕榈酸投料量为 25.6g (100mmol), 双(三氯甲基)碳酸酯投料量为 29.7g (100mmol), 催化剂为 N, N-二甲基甲酰胺, 其用量为 1.5g (20mmol), 有机溶剂为二恶烷, 其用量为棕榈酸质量的 5 倍。

反应温度为 100-104℃, 其它操作同实施例 1, 得棕榈酰氯 26.4g, 产品收率 96.0%, 纯度 98.5%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.8 (3, 2H), 1.6 ~ 1.8 (m, 2H), 1.2 ~ 1.4(m, 24H), 0.9 (3, 3H).

#### 实施例 19

投料物质的量比棕榈酸: 双(三氯甲基)碳酸酯: 催化剂为 1: 1: 0.01, 棕榈酸投料量为 25.6g (100mmol), 双(三氯甲基)碳酸

酯投料量为 29.7g (100mmol), 催化剂为 N, N-二甲基乙酰胺, 其用量为 0.1g (1mmol), 有机溶剂为二甲苯, 其用量为棕榈酸质量的 3 倍。

反应温度为 110-115℃, 其它操作同实施例 1, 得棕榈酰氯 24.8g, 产品收率 90.5%, 纯度 99.0%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.8 (3, 2H), 1.6 ~ 1.8 (m, 2H), 1.2 ~ 1.4(m, 24H), 0.9 (3, 3H)。

#### 实施例 20

投料物质的量比棕榈酸: 双(三氯甲基)碳酸酯: 催化剂为 1: 1: 0.20, 棕榈酸投料量为 25.6g (100mmol), 双(三氯甲基)碳酸酯投料量为 29.7g (100mmol), 催化剂为 N, N-二甲基乙酰胺, 其用量为 1.8g (20mmol), 有机溶剂为二丁基醚, 其用量为棕榈酸质量的 5 倍。

反应温度为 110-115℃, 其它操作同实施例 1, 得棕榈酰氯 24.4g, 产品收率 89.0%, 纯度 98.0%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.8 (3, 2H), 1.6 ~ 1.8 (m, 2H), 1.2 ~ 1.4(m, 24H), 0.9 (3, 3H)。

#### 实施例 21

投料物质的量比棕榈酸: 双(三氯甲基)碳酸酯: 催化剂为 1: 1.5: 0.4, 棕榈酸投料量为 25.6g (100mmol), 双(三氯甲基)碳酸酯投料量为 44.6g (150mmol), 催化剂为 N-甲基四氢吡咯, 其用量为 3.4g (40mmol), 有机溶剂为氯苯, 其用量为棕榈酸质量的 3.5 倍。

反应温度为 85 ~ 90℃, 其它操作同实施例 1, 得棕榈酰氯 25.7g, 产品收率 93.5%, 纯度 99.0%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.8 (3, 2H), 1.6 ~

1.8 (m, 2H), 1.2 ~ 1.4(m, 24H), 0.9 (3, 3H).

#### 实施例 22

投料物质的量比棕榈酸: 双(三氯甲基)碳酸酯: 催化剂为 1: 1.5: 0.4, 棕榈酸投料量为 25.6g (100mmol), 双(三氯甲基)碳酸酯投料量为 44.6g (150mmol), 催化剂为吡啶, 其用量为 3.2g (40mmol), 有机溶剂为氯苯, 其用量为棕榈酸质量的 2.5 倍。

反应温度为 90-95℃, 其它操作同实施例 1, 得棕榈酰氯 23.9g, 产品收率 87.0%, 纯度 98.0%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.8 (3, 2H), 1.6 ~ 1.8 (m, 2H), 1.2 ~ 1.4(m, 24H), 0.9 (3, 3H).

#### 实施例 23

投料物质的量比棕榈酸: 双(三氯甲基)碳酸酯: 催化剂为 1: 1.5: 0.4, 棕榈酸投料量为 25.6g (100mmol), 双(三氯甲基)碳酸酯投料量为 44.6g (150mmol), 催化剂为 N, N-二甲基甲酰胺, 其用量为 2.9g (40mmol), 有机溶剂为氯苯, 其用量为棕榈酸质量的 0.5 倍。

反应温度为 100-105℃, 其它操作同实施例 1 得棕榈酰氯 26.2g, 产品收率 95.5%, 纯度 98.5%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.8 (3, 2H), 1.6 ~ 1.8 (m, 2H), 1.2 ~ 1.4(m, 24H), 0.9 (3, 3H).

#### 实施例 24

投料物质的量比棕榈酸: 双(三氯甲基)碳酸酯: 催化剂为 1: 1.5: 0.4, 棕榈酸投料量为 25.6g (100mmol), 双(三氯甲基)碳酸酯投料量为 44.6g (150mmol), 催化剂为 N, N-二甲基甲酰胺, 其用

量为 2.9g (40mmol), 有机溶剂为氯苯, 其用量为棕榈酸质量的 3 倍。

反应温度为 110-115℃, 其它操作同实施例 1, 得棕榈酰氯 24.7g, 产品收率 90.0%, 纯度 98.5%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.8 (3, 2H), 1.6 ~ 1.8 (m, 2H), 1.2 ~ 1.4(m, 24H), 0.9 (3, 3H).

#### 实施例 25

投料物质的量比棕榈酸: 双(三氯甲基)碳酸酯: 催化剂为 1: 2: 0.6, 棕榈酸投料量为 25.6g (100mmol), 双(三氯甲基)碳酸酯投料量为 59.4g (200mmol), 催化剂为 N, N-二甲基乙酰胺, 其用量为 5.2g (60mmol), 有机溶剂为氯苯, 其用量为棕榈酸质量的 3 倍。

反应温度为 110-115℃, 其它操作同实施例 1, 得棕榈酰氯 24.8g, 产品收率 90.5%, 纯度 99.0%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.8 (3, 2H), 1.6 ~ 1.8 (m, 2H), 1.2 ~ 1.4(m, 24H), 0.9 (3, 3H).

#### 实施例 26

投料物质的量比棕榈酸: 双(三氯甲基)碳酸酯: 催化剂为 1: 2: 0.6, 棕榈酸投料量为 25.6g (100mmol), 双(三氯甲基)碳酸酯投料量为 59.4g (200mmol), 催化剂为 N, N-二甲基乙酰胺, 其用量为 5.2g (60mmol), 有机溶剂为二丁基醚, 其用量为棕榈酸质量的 5 倍。

反应温度为 110-115℃, 其它操作同实施例 1, 得棕榈酰氯 24.4g, 产品收率 89.0%, 纯度 98.0%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.8 (3, 2H), 1.6 ~ 1.8 (m, 2H), 1.2 ~ 1.4(m, 24H), 0.9 (3, 3H).

#### 实施例 27



投料物质的量比棕榈酸: 双(三氯甲基)碳酸酯: 催化剂为 1: 2: 0.6, 棕榈酸投料量为 25.6g (100mmol), 双(三氯甲基)碳酸酯投料量为 59.4g (200mmol), 催化剂为 1, 3-二甲基-2-咪唑烷酮, 其用量为 6.6g (60mmol), 有机溶剂为二丁基醚, 其用量为棕榈酸质量的 2 倍。

反应温度为 110-115℃, 其它操作同实施例 1, 得棕榈酰氯 24.2g, 产品收率 88.7%, 纯度 98.0%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.8 (3, 2H), 1.6 ~ 1.8 (m, 2H), 1.2 ~ 1.4(m, 24H), 0.9 (3, 3H).

#### 实施例 28

投料物质的量比棕榈酸: 双(三氯甲基)碳酸酯: 催化剂为 1: 2.5: 0.6, 棕榈酸投料量为 25.6g (100mmol), 双(三氯甲基)碳酸酯投料量为 74.3g (250mmol), 催化剂为 1, 3-二甲基-2-咪唑烷酮, 其用量为 6.6g (60mmol), 有机溶剂为二氯苯, 其用量为棕榈酸质量的 2 倍。

反应温度为 80 ~ 85℃, 其它操作同实施例 1, 得棕榈酰氯 24.1g, 产品收率 88.0%, 纯度 99.0%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.8 (3, 2H), 1.6 ~ 1.8 (m, 2H), 1.2 ~ 1.4(m, 24H), 0.9 (3, 3H).

#### 实施例 29

投料物质的量比棕榈酸: 双(三氯甲基)碳酸酯: 催化剂为 1: 2.5: 0.8, 棕榈酸投料量为 25.6g (100mmol), 双(三氯甲基)碳酸酯投料量为 74.3g (250mmol), 催化剂为吡啶, 其用量为 6.4g (80mmol), 有机溶剂为二异丙基醚, 其用量为棕榈酸质量的 2 倍。

反应温度为 65 ~ 68 °C, 其它操作同实施例 1, 得棕榈酰氯 24.4g, 产品收率 89.0%, 纯度 99.0%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.8 (3, 2H), 1.6 ~ 1.8 (m, 2H), 1.2 ~ 1.4(m, 24H), 0.9 (3, 3H).

#### 实施例 30

投料物质的量比棕榈酸: 双(三氯甲基)碳酸酯: 催化剂为 1: 2.5: 0.8, 棕榈酸投料量为 25.6g (100mmol), 双(三氯甲基)碳酸酯投料量为 74.3g (250mmol), 催化剂为吡啶, 其用量为 6.4g (80mmol), 有机溶剂为氯苯, 其用量为棕榈酸质量的 2 倍。

反应温度为 90 ~ 95 °C, 其它操作同实施例 1, 得棕榈酰氯 26.4g, 产品收率 96.5%, 纯度 98.5%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.8 (3, 2H), 1.6 ~ 1.8 (m, 2H), 1.2 ~ 1.4(m, 24H), 0.9 (3, 3H).

#### 实施例 31

投料物质的量比棕榈酸: 双(三氯甲基)碳酸酯: 催化剂为 1: 3: 0.8, 棕榈酸投料量为 25.6g (100mmol), 双(三氯甲基)碳酸酯投料量为 89.1g (300mmol), 催化剂为 N-甲基四氢吡咯, 其用量为 6.4g (80mmol), 有机溶剂为氯苯, 其用量为棕榈酸质量的 3.5 倍。

反应温度为 110 ~ 115 °C, 其它操作同实施例 1, 得棕榈酰氯 25.7g, 产品收率 93.5%, 纯度 99.0%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.8 (3, 2H), 1.6 ~ 1.8 (m, 2H), 1.2 ~ 1.4(m, 24H), 0.9 (3, 3H).

#### 实施例 32

投料物质的量比棕榈酸: 双(三氯甲基)碳酸酯: 催化剂为 1: 3: 1, 棕榈酸投料量为 25.6g (100mmol), 双(三氯甲基)碳酸酯投

料量为 89.1g (300mmol), 催化剂为吡啶, 其用量为 8.0g (100mmol), 有机溶剂为二氯乙烷, 其用量为棕榈酸质量的 2.5 倍。

反应温度为 70 ~ 75°C, 其它操作同实施例 1, 得棕榈酰氯 26.7g, 产品收率 97.0%, 纯度 98.0%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.8 (3, 2H), 1.6 ~ 1.8 (m, 2H), 1.2 ~ 1.4(m, 24H), 0.9 (3, 3H).

### 实施例 33

投料物质的量比棕榈酸: 双(三氯甲基)碳酸酯: 催化剂为 1: 3: 1, 棕榈酸投料量为 25.6g (100mmol), 双(三氯甲基)碳酸酯投料量为 89.1g (300mmol), 催化剂为 N, N-二甲基甲酰胺, 其用量为 7.3g (100mmol), 有机溶剂为二氯苯, 其用量为棕榈酸质量的 3 倍。

反应温度为 115-120°C, 其它操作同实施例 1 得棕榈酰氯 26.2g, 产品收率 95.5%, 纯度 98.5%。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.8 (3, 2H), 1.6 ~ 1.8 (m, 2H), 1.2 ~ 1.4(m, 24H), 0.9 (3, 3H).