

苄基-2-萘基醚的相转移催化合成研究

王树清¹, 高 崇¹, 朱石生¹, 魏东升²

(1.南通工学院化工系,江苏 南通 226007; 2.南通柏盛化工有限公司,江苏 南通 226236)

摘 要:以四丁基溴化铵为相转移催化剂,2-萘酚和氯化苄为原料合成苄基-2-萘基醚,采用单因素实验法,得到最佳配比为 2-萘酚:氯化苄:催化剂:氢氧化钠=1:1.05:0.028:1.10(摩尔比)。在最佳反应温度 100℃ 下反应 1.5 h,苄基-2-萘基醚的收率可达到 85.32% 以上,产品纯度达到 99.6% 以上。

关键词: 苄基-2-萘基醚; 2-萘酚; 氯化苄; 相转移催化

中图分类号: TQ 242.3 **文献标识码:** A

文章编号: 0367-6358(2004)05-0267-03

Study on Synthesis of Benzyl-2-naphthyl Ether with Phase Transfer Catalyst

WANG Shu-qing¹, GAO Chong¹, ZHU Shi-sheng¹, WEI Dong-sheng²

(1. Department of Chemical Engineering Nantong Institute of Technology, Jiangsu Nantong 226007, China;

2. Nantong Baisheng Chemicals Co., Ltd., Jiangsu Nantong 226236, China)

Abstract The synthesis of benzyl-2-naphthyl ether by the reaction of 2-naphthol and benzyl chloride using phase transfer catalyst Bu⁴N Br was studied. The single factor test method was used in synthesis. The optimum reaction conditions were 2-naphthol: benzyl chloride: Bu⁴N Br: sodium hydroxide= 1: 1.05: 0.028: 1.10 (molar ratio), temperature 100℃ and reaction time 1.5 h. The yield of benzyl-2-naphthyl ether can reach 85.32%, and the purity of the product is over 99.6%.

Key words benzyl-2-naphthyl ether; 2-naphthol; benzyl chloride; phase transfer catalyst

苄基-2-萘基醚是芳香族的混醚,其传统合成方法采用威廉森(Williamson AW)法^[1],该方法实验条件苛刻,反应时间较长,操作复杂,产品收率低。苄基-2-萘基醚产品具有与甲基-2-萘基醚、乙基-2-萘基醚等相类似的性质,主要用于合成苄氧萘青霉素等医药工业^[2],且广泛地作为合成香料,用于皂用香精、化妆品香精、草莓香精及调合香精等香料工业。

相转移催化反应是近几十年来发展的一种有机合成方法,由于它不需要无水条件,且还具有反应速度快、反应条件温和、收率高等特点,因而受到重视。近年来,该反应在香料及医药中间体的合成中也开始有其重要的地位^[3-5],采用该反应手段合成了一些

新的化合物^[6-9],同时也改进了某些化合物合成的工艺条件。

本研究以四丁基溴化铵作为相转移催化剂,在碱性的水-甲苯体系中,由 2-萘酚与氯化苄合成苄基-2-萘基醚。研究表明,实验条件温和,反应时间短,操作简单,产品品质好,该法能使产率显著提高。

1 实验

1.1 主要试剂仪器

2-萘酚:分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司;氯化苄:分析纯,上海双香试剂厂;氢氧化钠:分析纯,上海化学试剂四厂;四丁基溴化铵:分析纯,上海青浦合成试剂厂。

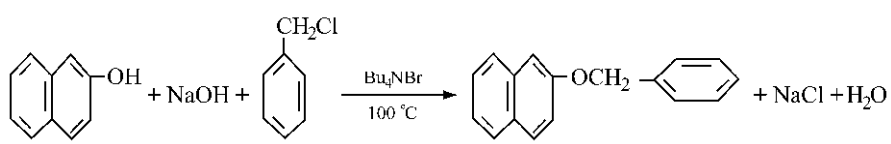
收稿日期: 2003-05-15; 修回日期: 2003-06-05

作者简介: 王树清(1960-),男,副教授,主要从事化工工艺和精细化学品的合成研究。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

RY-2型熔点仪: 天津市分析仪器厂; 日本日立 L-7420高效液相色谱仪: 日本日立公司产; 岛津 FT

IR-8300红外光谱仪: 日本岛津公司产。
1. 2 反应原理



1. 3 实验步骤

1. 3. 1 2-萘酚钠盐的制备

在装有温度计的三口反应瓶中,加入氢氧化钠 7. 30 g(0. 175 mol),水 60 mL, 2-萘酚 23 g(0. 159 mol),在 70℃下 2-萘酚完全溶解后放入分液漏斗中备用。

1. 3. 2 苄基 -2-萘基醚的制备

在装有电动搅拌器、回流冷凝器和温度计的三口反应瓶中,加入四丁基溴化铵 1. 45 g(0. 0045 mol),甲苯 100 mL,氯化苄 21. 13 g(0. 167 mol),升温至 100℃时,开始加入已经制备好的 2-萘酚钠盐溶液,加料后,控制反应温度为 100℃,剧烈搅拌 1. 5 h,停止反应,分出有机相,用 100 mL 80℃的热水洗涤 2~ 3次,无水硫酸钠干燥,减压蒸馏除去溶剂甲苯和过量反应物,冷却 结晶,得粗产品。将粗品用 95%(质量分数)的乙醇重结晶 4次,即得纯度为 99. 63%的苄基 -2-萘基醚产品,熔点 100~ 101℃,与文献值相同^[2]。

2 结果与讨论

2. 1 反应温度对醚化反应的影响

采用单因素实验法,在反应器中加入氢氧化钠 7. 3 g 2-萘酚 23 g 催化剂 1. 45 g 2-萘酚与氯化苄摩尔比 1∶ 1. 05 水 60 mL 甲苯 100 mL,反应时间 1. 5 h,由操作步骤,反应温度在 70~ 110℃的范围内考察了温度对醚化反应的影响,结果见表 1

表 1 反应温度对醚化反应的影响

温度 /℃	产品收率 /%
70	42. 79
80	61. 68
90	76. 42
100	85. 32
110	85. 34

由表 1中的数据可以看出,随着反应温度的提高,产品收率提高,当反应温度升到 100℃时,收率基本上不改变,所以反应温度确定为 100℃,收率可达 85. 32%。

2. 2 反应时间对醚化反应的影响

在反应器中加入氢氧化钠 7. 3 g 2-萘酚 23 g 催化剂 1. 45 g 2-萘酚与氯化苄摩尔比 1∶ 1. 05,水

60 mL 甲苯 100 mL 反应温度 100℃的条件下,考察了反应时间对醚化反应的影响,结果见表 2

表 2 反应时间对醚化反应的影响

反应时间 /h	产品收率 /%
0. 5	53. 54
1. 0	71. 10
1. 5	85. 32
2. 0	84. 97
2. 5	83. 39

由表 2中的数据可以看出,反应时间为 1. 5 h 时收率最高,可达 85. 32%。反应时间过长,在温度较高的情况下,容易生成一些焦状物,使产品收率下降。所以醚化反应的时间应为 1. 5 h

2. 3 2-萘酚与氯化苄摩尔比对醚化反应的影响

在反应温度 100℃ 催化剂 1. 45 g 反应时间 1. 5 h 氢氧化钠 7. 3 g 2-萘酚 23 g 水 60 mL 甲苯 100 mL 的条件下,通过改变氯化苄的用量,考察了不同的原料配比对醚化反应的影响,结果见表 3

表 3 原料摩尔比对醚化反应的影响

<i>n</i> (2-萘酚)∶ <i>n</i> (氯化苄) 摩尔比	产品收率 /%
1∶ 1. 0	73. 46
1∶ 1. 025	82. 58
1∶ 1. 05	85. 32
1∶ 1. 10	86. 17
1∶ 1. 15	86. 76

由表 3中可见,增大原料摩尔比有利于产品收率的提高。当 2-萘酚与氯化苄摩尔比增加到 1∶ 1. 05时,苄基 -2-萘基醚的收率达到 85. 32%。再增大氯化苄的用量,产品收率增加的幅度变小,由于氯化苄用量增加,产品的精制困难。所以适宜的 2-萘酚与氯化苄摩尔比为 1∶ 1. 05

2. 4 催化剂用量对醚化反应的影响

催化剂对醚化反应的影响较大, 2-萘酚与氯化苄摩尔比为 1∶ 1. 05 反应温度 100℃ 反应时间 1. 5 h 氢氧化钠 7. 3 g 水 60 mL 甲苯 100 mL 的条件下,改变催化剂的用量,考察催化剂用量对醚化反应的影响,结果见表 4

表 4 催化剂用量对醚化反应的影响

$n(2\text{-萘酚}) : n(\text{Bu4NBr})$	产品收率 /%
1 : 0.010	62.76
1 : 0.020	75.64
1 : 0.028	85.32
1 : 0.048	85.68
1 : 0.068	85.93

由表 4 中的数据可以看出,产品收率随催化剂用量的增加而提高,当 2-萘酚 : 催化剂的摩尔比为 1 : 0.028 时,产品的收率达到 85.32%。催化剂的用量再增加,产品的收率虽有所增加,但增加的幅度很小,所以 2-萘酚 : 催化剂的摩尔比为 1 : 0.028

2.5 重复实验

在最佳操作条件下重复 5 次实验: 氢氧化钠 7.3 g, 2-萘酚 23 g, 催化剂 1.45 g, 2-萘酚与氯化苄摩尔比 1 : 1.05, 水 60 mL, 甲苯 100 mL, 反应时间 1.5 h, 反应温度 100℃, 结果见表 5

表 5 重复实验结果

重复实验次数	产品收率 /%
1	86.12
2	85.58
3	85.32
4	85.17
5	84.96

由表 5 中重复试验数据看出,苄基-2-萘基醚的平均收率为 85.43%,重现性较好。

2.6 产品分析和检测

用 95% (质量分数) 的乙醇精制得白色结晶固体,产品含量 > 99.6%。产物的熔点为 100~ 101℃。图 1 是合成的苄基-2-萘基醚的红外光谱图。红外检测结果: 芳醚 (= C—O—C) 的特征吸收峰为 1256, 1217, 1178 cm^{-1} , 萘环的特征吸收峰为 842, 818 cm^{-1} , 2 取代位特征峰为 758 cm^{-1} , 芳环 (C=C) 的吸收特征峰为 1628, 1595, 1520 cm^{-1} , 芳环 (= C—H) 的吸收特征峰为 765, 735 cm^{-1} , 2-萘酚羟基的吸收峰完全消失,与标准图谱^[2]相同。

3 结论

以 2-萘酚和氯化苄为原料,用四丁基溴化铵为

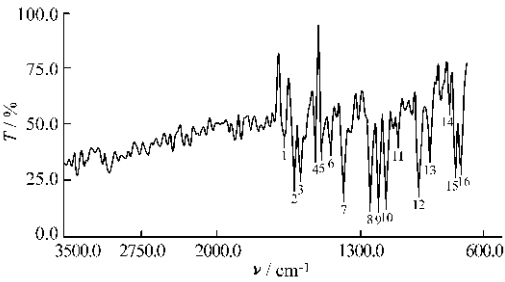


图 1 产品红外光谱图

相转移催化剂合成苄基-2-萘基醚产品。合成苄基-2-萘基醚的最佳工艺条件为: 2-萘酚 : 氯化苄 : 催化剂 : 氢氧化钠为 1 : 1.05 : 0.028 : 1.10 (摩尔比); 反应时间 1.5 h, 反应温度 100℃, 产品收率 85.32%, 纯度 99.6% 以上, 熔点 100~ 101℃

本工艺具有反应条件温和,不腐蚀设备,产品收率和纯度高,反应易于控制等优点,是实现工业化生产的较理想的工艺。

参考文献:

[1] 魏文德主编. 有机化工原料大全. 第 3 卷 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1990. 260-261.

[2] William W S. The sadtler handbook of infrared spectra [M]. Philadelphia: Sadtler Research Laboratories Inc, 1978. 389.

[3] 韩恩山, 等. 有机合成中相转移催化剂的研究进展 [J]. 河北工业大学学报, 2001, 30(2): 89-95.

[4] 李树友. 相转移催化技术及其在药物合成中的应用 [J]. 山西化工, 2001, 21(3): 14-16.

[5] Shabestary Nahid, Khazacli Sadegh, Hjekman Richie. Phase-transfer catalytic reaction: a physical chemistry laboratory experiment [J]. Journal of Chemical Education, 1998, 75(11): 1470-1472.

[6] 朱瑞芬, 等. 相转移催化法合成苯甲酸苄酯 [J]. 精细石油化工, 2000, (2): 33-35.

[7] 范成有. 香料及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1990. 135-156.

[8] 王彩峰, 等. 相转移反应合成若干香料化合物 [J]. 山东化工, 1997, (2): 35-37.

[9] 戎士琴, 等. 相转移催化合成苄基醚及其衍生物的工艺研究 [J]. 河北化工, 2000, (4): 22-24.