

2-萘乙醚合成工艺研究

Study on Synthesis of 2-naphthalene ether

何玉龙 (重庆民丰化工有限责任公司, 重庆 402660)

He Yulong (Chongqing Minfeng Chemical Co., Ltd., Chongqing 402660)

摘要: 2-萘乙醚又叫 β -萘乙醚, 当下在轻化工业有较广泛应用, 多用于制皂工业的香料与定香剂。合成制作2-萘乙醚时可选的工艺较多, 本文对几种常见的合成方法进行总结, 分别是分子间脱水法、Williamson合成法等, 以供同行参考借鉴。

关键词: 2-萘乙醚; 合成工艺; 分子间脱水法; Williamson合成

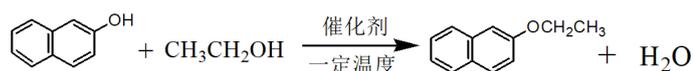
Abstract: 2-naphthalene ether is also known as β -Naphthalene ether is widely used in light chemical industry, especially in soap making industry. Synthetic system In this paper, several common synthesis methods are summarized, such as intermolecular dehydration method, Williamson synthesis method and so on.

Key words: 2-naphthalene ether; Synthesis technology; Intermolecular dehydration; Williamson synthesis

2-萘乙醚自身散发着花香, 可以作为香料辅助生产肥皂与化妆品, 也可以用作玫瑰、柠檬香精等的定香剂。当下, 工业上经常会利用2-萘酚与乙醇在硫酸或氯化作用下, 制得2-萘乙醚, 近些年中, 2-萘乙醚的应用范畴有不断拓展趋势, 这也是其合成工艺得到广大化学工作者关注的主要原因之一, 实践中不断完善工艺流程、方法, 进而最大限度的提升2-萘乙醚生产质量。

1 分子间脱水法

2-萘酚与无水乙醇分子之间发生脱水反应的方程式如下^[1]:



1.1 氯化铁催化合成

实验条件如下: 精确量取3.6g 2-萘酚与适量氯化铁(FeCl_3), 取一些无水乙醇溶液, 规范组装回流设施, 历经一段时间后, 调控某一温度蒸发出未反应的乙醇。添加适量苯与水, 充分搅拌、自然冷却后, 倒进分液漏斗内分离出有机层。依次采用稀氢氧化钠、水洗涤有机层。历经减压蒸馏工序后回收苯, 干燥以后将其安置在水浴上蒸出残余苯, 冷却后便有浅棕色结晶析出, 熔点区间35-37℃。

FeCl_3 作为一种固态Lewis酸, 运送、保管、应用过程便捷且安全, 腐蚀性偏小, 基本不会引起严重的副反应, 也不会对周边环境形成较大污染。控制2-萘酚、无水乙醇与 FeCl_3 的摩尔比1:5.48:0.074, 回流反应持续16h, 产品收率能达到80%。尽管 FeCl_3 有经济、超重简单、产率较理想等优点, 但在空气内易吸收水蒸气产生化合物六水三氯化铁, 形成结晶水, 削弱催化剂的催化

活性, 且2-萘乙醚合成过程伴有水生成, 对2-萘乙醚产品的产率形成不良影响。

1.2 对甲苯磺酸催化合成

既往有学者在报道对甲苯磺酸(TsOH)催化合成橙花素的工艺方法时, 提及了合成2-萘乙醚的条件: 取3.6g 2-萘酚与适量 TsOH , 添加少量沸石, 当反应体系抵达82℃时, 利用滴液漏斗将8mL无水乙醇缓缓的滴进反应器内, 持续进行回流反应17h后, 利用蒸馏装置回收乙醇, 以上反应结束后, 把其整体转入至烧杯内, 添加5%氢氧化钠溶液进行中和直到溶液呈弱碱性, 选用苯作为萃取剂, 沸水持续进行2次洗涤。利用乙醇对最后所得进行重结晶处理, 就能顺利的获得白色片状结晶。

TsOH 的很多优势特点和氯化铁相似。2-萘酚、无水乙醇、 TsOH 的摩尔比1:17:0.5, 反应17h, 产品收率能高于90.0%。尽管这种方法反应阶段耗时相对较长、但操作流程较便捷且产率较高, 是当下工业合成2-萘乙醚的一种较好手段。

1.3 浓硫酸催化合成

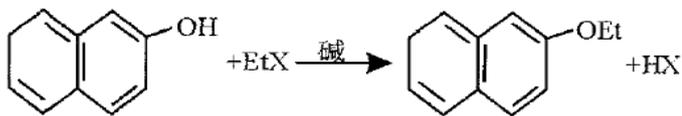
浓硫酸为一种常见的催化剂。在浓硫酸溶液、120℃油浴持续加热6h的条件下, 添加适量2-萘酚、无水乙醇, 其产品收率不足60.0%。并且硫酸自身的腐蚀性较强, 极易引发炭化、氧化等副反应, 这是造成产品收率偏低的主要原因之一。

针对以上浓硫酸合成2-萘酚的传统工艺条件, 既往国内有学者对其进行了改进, 具体是量取25g 2-萘酚, 45mL 95%乙醇混合, 将9.5mL浓硫酸溶液倾倒入以上混合物中, 在硫酸的催化作用下, 把生成的20g氯化钙放置在索氏提取器内, 持续进行回流反应3.5h, 借

用氧化钙吸纳乙醇携带出的水分，通过落实以上操作，能够使 2-萘乙醚产品收率达 74%。景观能明显提升了产率，但浓硫酸的强腐蚀性与严重的环境污染问题没有被解除。

2 Williamson 合成法

化学方程式如下：



EtX 代表的是溴乙烷 (EtBr)，碘乙烷 (EtI) 与二乙基硫酸 (Et_2SO_4)。

以上合成醚的经典方法，如下参照乙基化物的差异性分别进行探究。

2.1 EtBr 法

在 NaOH 作用下，2-萘酚和 EtBr 持续回流反应 6h 下，产品收率偏低 (56%)。在上个世纪 80 年代以后，伴随相转移催化技术的发展有很大进步。俞明兴把相转移催化技术引进本反应内，当 2-萘酚、EtBr、四丁基溴化铵 (TBAB) 的摩尔比 1:1.3:0.06，75℃ 条件下持续回流反应时间长达 5h，2-萘乙醚产品的收率能达到 84.0%。为排除空气内氧气对 2-萘酚的氧化作用。把 2-萘酚、EtBr 与 TBAB 的摩尔比 1:1.3:0.06，75℃ 条件回流反应 5h 后，不通、通 N_2 时产品收率分别是 82.0%、86.8%^[2]。

2.2 EtI 法

鉴于 EtBr 沸点偏低、活性偏差等特征，有研究人员利用 EtI 将 EtBr 替代，选用 2-萘酚、EtI 作为原材料合成 2-萘乙醚。但以上两种反应原料的摩尔比达 1:10.8 时，在氢氧化钾溶液下，选用甲醇作为溶剂，72℃ 条件下进行 2h 的回流反应，产品收率不足 50.0%，如果在以上过程中选用二甲亚砜作为溶剂，则产品收率能达到 94.0%。

2.3 Et_2SO_4 法

在 TBAB 作用下，萘酚钠与硫酸二乙酯 (Et_2SO_4) 能合成 2-萘乙醚。有化学工作者尝试选用 N,N'-二甲基乙酰胺作为溶剂，在碱性条件下，利用相转移催化法有益于提升产品的收率，能够达到 80.0%。但鉴于自身有较强的毒性，故而工业生产中通常不推荐应用。

苯萃取法提纯方法：

工艺流程见图 1。具体操作方法如下：精确量取 3.6g 2-萘酚与催化剂适量，取 3.0mL 无水乙醇将其倒入 100mL 三口瓶中，取体积适量无水乙醇放进滴液漏斗中，规范组装回流装置。集热式恒温回热磁力搅拌器加热处理，当检测到反应体系抵达一定温度时，开始计时，严

格控制控制漏液漏斗的滴入速度 (4~6d/min)。回流数小时以后，利用蒸馏装置替换回流装置，用 95℃ 的加热温度，蒸馏出没有反应的乙醇与副产物乙醚。

将三口瓶中物质趁热倒进容量是 50mL 烧杯内，3mL 30% 氢氧化钠溶液反复清洗三口瓶 5mL 沸水再清洗，把以上过程中形成的清洗液整体倒进烧杯内，充分搅拌，静置当烧杯体系冷却以后，测得 pH 值，确定其呈碱性，添加 20mL 苯，持续搅拌至无肉眼清晰可见固体存留时，将其移送至分液漏斗内，苯连续两次清洗烧杯，各次用量 5mL，将其共同导入漏斗内，充分摇匀。

常温下静置 30min 左右，5% 的氢氧化钠洗涤有机层，各次用量以 25mL 为宜。由分液漏斗将有机相倒进圆底烧瓶内，配合使用减压蒸馏装置去回收苯，当检测到圆底烧瓶内的量达到 3~4mL 时，将其导送至洁净的蒸发皿内自然风干。

精准称量初产物，并详细记录相关数据信息。

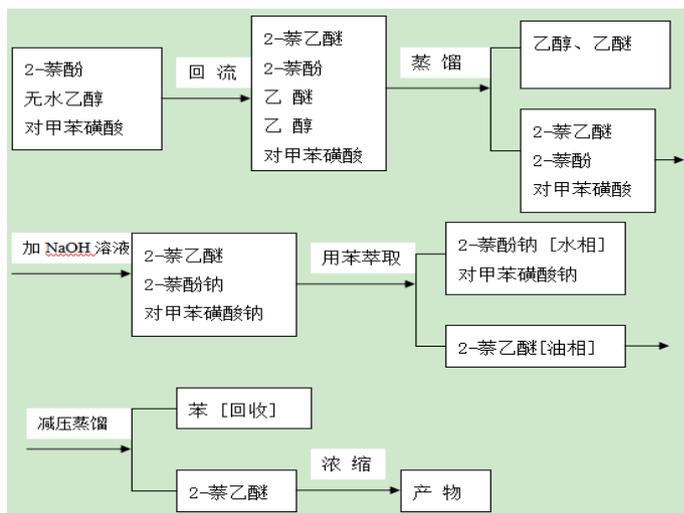


图 1 萃取法纯化产品的工艺流程图

3 结束语

本文较为详细的探究两种合成 2-萘乙醚的方法，其中 Williamson 合成法已经有二十余年的应用历程，但本方法的成本较高，且要在碱性条件下进行，不仅要防治发生酚的氧化问题，操作流程还十分复杂，极易造成环境污染。分子间脱水法是十余年的发展，很多学者积极研究、改进其在催化剂方面的问题，进而更好的满足产品绿色化学的生产需求。

参考文献：

- [1] 刘益林, 李宁杰, 李元祥, 等. 有机化学实验制备 2-萘乙醚的绿色化研究 [J]. 山东化工, 2019, 48(09): 228-229+237.
- [2] 赵新海, 刘剑, 谢顺萍, 等. 固体酸催化剂在香料合成中的应用 [J]. 安徽农业科学, 2017, 45(15): 104-107.