

相转移催化合成 2-羟基-1-萘甲醛及 最佳工艺研究^①

吕雯雯 邓月娥^② 龚文君

(河南科技学院化学化工学院 河南省新乡市华兰大道 453003)

摘 要 利用相转移催化剂促进 Reimer-Tiemann 反应合成 2-羟基-1-萘甲醛, 系统的研究了原料配比、反应时间、反应温度, 不同的相转移催化剂对 Reimer-Tiemann 反应的影响。研究结果表明: 利用水浴加热, 以无水乙醇作溶剂, 碱性介质中, 氯仿过量 2—3 倍, 反应温度设置为 75—80℃, 2-羟基-1-萘甲醛的产率可达到 45%—50%, 利用相转移催化剂合成与传统合成方法相比显著缩短了反应时间, 产率有所增加。

关键词 2-萘酚; 相转移催化剂; 2-羟基-1-萘甲醛; Reimer-Tiemann 反应

中图分类号: O657.33

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)01-0262-04

1 引言

2-羟基-1-萘甲醛(简写 HNA)作为一种新型的精细有机化工产品,它是一种重要的有机合成中间体,在有机合成领域中受到了研究者的极大重视,具有广泛用途。本文探索利用改良的方法,即以简单的有机碱三乙胺,三苄胺为碱性条件,利用该碱可以产生季铵盐,从而可以同时起到相转移催化作用,达到了提高产物转化率和缩短反应时间的目的,克服了反应不能充分进行的弊端^[1,2]。其反应机理为季铵盐在碱液中首先生成季铵碱,季铵碱与有机溶剂接触后使氯仿脱质子而形成 CCl₃⁻,该负离子与季铵盐阳离子形成离子对,此离子对不稳定,进一步分解生成季铵盐和二氯碳烯。2-萘酚与二氯碳烯再进行插入反应,生成了萘醛^[3,4]。

2 实验部分

2.1 实验仪器与试剂

电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司); 不锈钢电热恒温水浴锅(北京市医疗设备厂); SHZ-H 型水循环真空泵(河南省巩义市杜甫仪器厂); TENSOR27 型中红外光谱检测仪(德国布鲁克光谱仪器有限公司); X-4 数字显示显微熔点测定仪器(北京泰克仪器有限公司)。

三乙胺(天津市福晨化学试剂有限公司); 三苄胺(美国 Fluka 公司); β -萘酚; 无水乙醇; 氢氧化钠; 三氯甲烷(1.483g/cm³); 浓盐酸; 亚硫酸氢钠。所用试剂均为分析纯。实验用水为蒸馏水。

2.2 2-羟基-1-萘甲醛的合成与表征

2.2.1 2-羟基-1-萘甲醛的合成方法^[5,6]

在 100mL 三口瓶中, 加入 20mL 乙醇、2g 2-萘酚、4g NaOH 和少量的相转移催化剂。水浴加热

① 2006 年河南省高新世纪优秀人才支持计划(2006HANCET-01)

② 联系人, 电话: (0373) 3040148; E-mail: dengyuee@hist.edu.cn

作者简介: 邓月娥(1958—), 女, 河南省新乡市人, 教授, 主要从事有机化学与有机合成工作。

收稿日期: 2010-06-04; 接受日期: 2010-07-07

到 70℃, 在激烈的搅拌下滴加过量的氯仿, 保持滴加过程中反应温度控制在 70—80℃ 之间。氯仿滴加完之后, 继续回流搅拌一段时间, 使反应充分。反应停止后, 蒸出过量的乙醇和氯仿。用冰水冷却后, 加少量的水使瓶内的物质溶解, 倒出瓶内液体, 在剧烈的搅拌下, 用浓盐酸酸化至 $\text{pH}=3$ 。分出油层。在油层中加入饱和亚硫酸氢钠, 并在加热搅拌下进行反应。加入适量的 50% 的乙醇溶液在加热搅拌下使其刚好溶解, 然后在冰水中冷却使其结晶。结晶物进行减压抽滤, 洗涤, 烘干。再用 50% 的乙醇进行重结晶, 得到纯净的产品, 干燥, 称量, 计算产率。

2.2.2 产品表征

熔点测定: 产品用 X-4 数字显示显微熔点测定仪测得产品的熔点为 80—82℃, 与文献[1]的熔点值 80—81℃ 基本一致。

红外表征: 用 KBr 压片法的红外表征如图 1 所示。

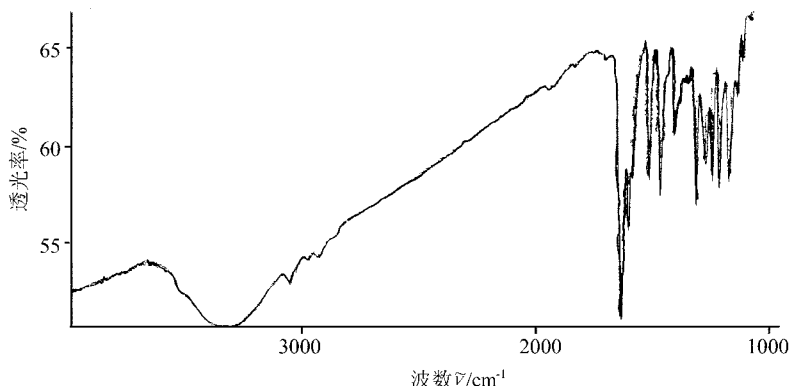


图 1 产品的红外谱图

图 1 的红外吸收峰与参考文献[2]值基本一致, 在 3300cm^{-1} 和 1630cm^{-1} 分别为羟基和羰基的伸缩振动峰, 可以进一步确定产物为 2-羟基-1-萘甲醛。

3 结果与讨论

3.1 2-萘酚与氯仿的投料比对产物的影响

以 20mL 无水乙醇作溶剂, 4g 氢氧化钠作碱性介质, 2mL 三乙胺作相转移催化剂, 在 80℃ 下进行反应, 考察反应物用量对 2-羟基-1-萘甲醛产率的影响, 结果见表 1。

表 1 表明, 2-萘酚与氯仿的投料摩尔比对产物产率有较大的影响, 当两者的摩尔比为 1 : 1.3 时, 产物产率接近于 30%; 随着氯仿用量的增加, 产率逐渐提高, 当 2-萘酚与氯仿摩尔比达到 1 : 2.3 时产率达到 44%, 氯仿的用量再增加, 产率基本保持不变。所以氯仿应过量 2—3 倍比较合适。

3.2 反应温度对产率的影响

为了讨论反应温度对产率的影响, 固定 2-萘酚与氯仿的投料摩尔比为 1 : 2.3, 20mL 无水乙醇作溶剂, 2mL 三乙胺作为相转移催化剂, 滴加完氯仿后, 在不同的温度下进行回流, 考查不同温度对产率的影响, 结果见表 2。

从表 2 可以看出, 在温度较低时产率较低, 随着温度的升高, 2-羟基-1-萘甲醛的产率逐渐增加。当温度达到 75℃, 产率达到最大值 46%, 当温度继续升高时, 氯仿较易发生炭化, 产率有所下

降。所以,为获得更高产率的目标产物,应将温度控制在 75—80℃之间。

表 1 原料的投料比对产率的影响

2-萘酚(g)	氯仿(mL)	投料比	产率(%)
2	1.4	1 : 1.3	28
	1.7	1 : 1.5	32
	1.9	1 : 1.7	36
	2.3	1 : 2	41
	2.6	1 : 2.3	44
	3.4	1 : 3	45

表 2 温度对产物收率的影响

n (2-萘酚/氯仿)	反应温度(℃)	产率(%)
1 : 2.3	65	25
	70	36
	75	46
	80	44
	83	38

3.3 催化剂对产率的影响

实验采用三乙胺,三苄胺作为相转移催化剂。为了比较两种催化剂及不同的催化剂量对产率的影响,固定 2-萘酚与氯仿的比率为 1 : 2.3,反应温度为 75℃,2g 2-萘酚,20mL 无水乙醇作溶剂,4g 氢氧化钠作碱性介质,比较没有催化剂,三乙胺,三苄胺及不同的催化剂量对产率的影响。通过实验得出在没有催化剂时,反应产率只有 20% 左右。加入催化剂后,产率明显提高。三乙胺,三苄胺对产率的影响如表 3,表 4 所示。

表 3 三乙胺对产率的影响

催化剂	催化剂的量(mL)	产率(%)
三乙胺	1	32
	1.5	42
	2	45
	3	46

表 4 三苄胺对产率的影响

催化剂	催化剂的量(g)	产率(%)
三苄胺	0.3	42
	0.5	48
	1	49
	1.5	49

比较表 3 和表 4 的产率可以得出,在相同的操作条件下,加入两个催化剂后产率均得到明显的提高。加入三苄胺后的产率比加入三乙胺的稍高,考虑到两个催化剂的价格,选择简单便宜的三乙胺作为催化剂较好。

4 结论

在相转移催化剂存在下,2-萘酚经 Reimer-Tiemann 反应合成 2-羟基-1-萘甲醛比传统的方法显著缩短时间,且产率可以较大提高。结果表明,合成 2-羟基-1-萘甲醛的优化条件为,三乙胺作催化剂,无水乙醇作溶剂,氢氧化钠作碱性介质,投料比为 $n[2\text{-萘酚}] : n[\text{氯仿}] = 1 : 2.3$,温度为 75—80℃。

参考文献

[1] 徐斌,蒋维东,赖川.微波促进 2-羟基-1-萘甲醛的合成[J].四川理工学院学报,2009,22(2):75.
[2] 刘富安,蒋维东,何锡阳等.相转移催化剂促进 2-羟基-1-萘甲醛的合成[J].四川大学学报,2008,45(2):389.
[3] 张成路,牛明铭,邹洪漫.几种酚类化合物甲酰化反应的研究[J].辽宁师范大学学报,2007,30(3):328.
[4] L I J J.有机人名反应及机理[M].荣国斌译.广东:华东理工大学出版社,1999.
[5] 葛广周,徐克勋.2-羟基-1-萘甲醛的合成和用途,精细有机化工原料中间体手册[M].北京:化学工业出版社,1991.
[6] 赵胜男,陈军发.2-羟基-1-萘甲醛的微波合成[J].武汉理工大学学报,2006,28(10):73.

Synthesis of 2-Hydroxyl-1-Naphthalene by Phase-Transfer Catalysts and the Study of Optimal Synthesis Conditions

LV Wen-Wen DENG Yue-E GONG Wen-Jun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang, Henan 453003, P. R. China)

Abstract Under the alkaline conditions, 2-hydroxyl-1-naphthalene (HNA) was synthesized on the base of phase-transfer-promoted Reimer-Tiemann reaction. The influence of the ratio of raw materials, reaction time, different reaction temperature and different phase-transfer catalysts on the synthesis of HNA has been systematically studied. The results reveal that the yield of HNA was up to 45%—50% under the conditions of 1 : 2.3 for the moles of 2-naphthol and chloroform in alkaline media, temperature of 75—80 °C, reaction time of 60min. The method can greatly shorten the reaction time and increase the yield comparing with the traditional technologies.

Key words 2-Naphthol; Phase-Transfer Catalysts; 2-Hydroxyl-1-Naphthalene; Reimer-Tiemann Reaction

欢迎您投稿 “高效、保质、宽容”的中文核心期刊 《光谱实验室》

这是您的发明、发现获得“优先权”的可靠保障!

发表周期多数(50%—75%)为5—9个月,

少数(20%—45%)为1—5个月,极少数(0—7%)为15—30天

及时发表科技论文,是尽早实现其社会效益的前提,也是作者创造性劳动得到尊重、为在世界上取得“优先权”的保障,因为发明、发现的“优先权”通常是以出版时间为准的。因此,本刊把尽快发表作者的论文,视为自己的神圣职责。

确保论文质量是论文早日发表的条件。作者发表论文总是要反映自己在工作中有所发明、有所发现和有所创造的成绩,而不是去暴露自身的“缺欠”和“毛病”,换言之,作者发表论文总是要为自己“争光”,而不是让自己“蒙羞”。因此,作者投稿之前,除了自己要反复检查外,一定要多请您周围的同事、专家挑“毛病”,把“毛病”消灭在投稿之前,再投本刊才能发表得快。如果本刊挑出毛病,再请作者修改,反复“折腾”,不仅消耗双方精力,而且必然延长发表时间。保证质量的基本要求就是论文要做到“齐、清、定”。“齐”即文字、表格、图片等齐全,并符合本刊《投稿须知》的各项要求;“清”即文字、图片打印清楚,不得有模糊不清的图片(包括上面的文字和数字);若有彩色图片及彩色曲线,请转化为清晰的黑白图片和黑色曲线,并清除图片和曲线上的背景,便于排版和复制;“定”即做到稿件内容(文字、表格、图片等)完整,无需再作增删修改。

来稿请用 Word 排版,用电子邮件发到本部电子信箱(E-mail: gpsys@263.net)。

本刊收到作者来稿后,都会在3日(遇公休日顺延)内发出“收稿通知”。因此,作者发送稿件后7日以上都没有消息,一定要及时来电查询。

一篇论文出版,常常需要反复沟通“作者→编辑部→审者→编辑部→作者”之间的联系,其中与作者的联系是最重要的一环,一旦脱节,必然中断编辑过程。因此作者来稿时,务必将联系人的正确的姓名和详细地址、办公室电话、手机号码、传真号码和电子信箱等(通讯方式要尽可能全)告诉编辑部,以便能与您及时联系。否则,由此而产生的不良后果由作者自己负责。

本刊发表论文的宗旨是学术交流,提倡“高效、保质、宽容”精神,而不是应付“评职称”、“拿文凭”等。

《光谱实验室》编辑部