

# 硫酸氢钾催化合成氯乙酸乙酯

## Synthesis of Ethyl Chloroacetate with Potassium Bisulfate as Catalyst

凌绍明

Ling Shaoming

(广西右江民族师范高等专科学校化学系, 广西百色 533000)

(Dept. of Chemistry, Guangxi Youjiang Teacher's College for Nationalities, Baise, Guangxi 533000, China)

**摘要:** 采用自制的硫酸氢钾作为催化剂, 由氯乙酸与无水乙醇为原料合成氯乙酸乙酯。最佳合成工艺条件为: 以 0.1 mol 氯乙酸为基准, 醇物质的量比为 1 : 3.5, 环己烷 15 ml, 催化剂用量为 1.0 g, 反应时间 150 min, 产品收率 74.6%。该法具有后处理简便, 不污染环境, 不腐蚀设备, 催化剂可重复使用等优点。

**关键词:** 氯乙酸乙酯 硫酸氢钾 催化酯化

**中图分类号:** O621.3

**Abstract:** With potassium bisulfate as the catalyst, ethyl chloroacetate was synthesized by chloroacetic acid and ethyl alcohol under the following optimized conditions: 0.1 mol of chloroacetic as the criterion, 1 : 3.5 of molar ratio of chloroacetic acid to ethyl alcohol, 15 ml of cyclohexane, 1.0 g of catalyst and 150 min of reaction time. The yield of ethyl chloroacetate reached 74.6%.

**Key words:** ethyl chloroacetate, potassium bisulfate, catalytic esterification

氯乙酸乙酯是一种重要的有机合成原料, 可用于合成抗肿瘤药 5-氟尿嘧啶和香料等。目前工业上仍采用传统的浓硫酸催化酯化法来合成氯乙酸乙酯, 但此法副反应多, 腐蚀严重, 有废酸排放污染环境等, 而且反应 6 h 后产品收率仍较低 (70%~76%)<sup>[1,2]</sup>。杨良准等<sup>[3]</sup>用硫酸高铈, 彭静美等<sup>[4]</sup>用三氯化铁作催化剂催化合成氯乙酸乙酯可获得较高的产率<sup>[3,4]</sup>, 但前者酯化反应时间长, 后者所用的催化剂易吸潮, 难于保存。俞善信等<sup>[5,6]</sup>用十二水硫酸铁铵和硫酸氢钠催化合成氯乙酸乙酯, 虽然十二水硫酸铁铵和硫酸氢钠都是稳定的晶体, 不易吸潮, 而且它们均不溶于反应体系, 易于分离操作, 反应时间短, 但是产品收率仍不够高 (分别为 73.8% 和 73.0%)。我们采用自制的硫酸氢钾作为催化剂, 催化合成氯乙酸乙酯, 发现产品收率比俞善信等<sup>[5,6]</sup>的略有提高, 催化剂可重复使用, 反应后处理简单, 符合工业化要求。

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂与仪器

氯乙酸 (广东汕头新宁化工厂)、无水乙醇 (广西

师范学院化学试剂厂)、环己烷 (北京化工厂)、硫酸钾 (广州化学试剂厂)、浓硫酸 (广西师范学院化学试剂厂) 均为分析纯试剂。

仪器主要有: 2W 阿贝折射仪 (上海新天精密光学仪器公司)、常量标准口有机制备仪 (天津玻璃仪器厂)、调温电热套 (天津市华北实验仪器公司)、Nicolet550 型富利叶红外光谱仪 (美国尼高立公司)、Perkin-Elmer 2400 元素分析仪 (美国 P-E 公司)。

#### 1.2 催化剂的制备

将 0.2 mol 浓硫酸缓慢加入装有 4 ml 水的烧杯中, 搅拌。将 0.2 mol (17.4 g) 硫酸钾加入其中, 加热, 搅拌至完全溶解, 置于冰水混合液中冷却, 静置, 析出晶体, 抽滤后得硫酸氢钾晶体, 密封备用。

#### 1.3 氯乙酸乙酯的合成

在 100 ml 圆底烧瓶中加入 0.10 mol (9.5 g) 氯乙酸, 一定量的无水乙醇、催化剂 (自制的硫酸氢钾) 和 15 ml 环己烷, 装上分水器和回流冷凝管, 由控温仪控制的电热套加热回流分水, 直至无水分析出为止。稍冷, 放出分水器中的水层, 滤出催化剂, 滤液加热蒸馏, 收集 143~146℃ 的馏分为产品。所得产品用折射仪、红外光谱仪和元素分析仪进行检测。

## 2 结果与分析

### 2.1 反应时间对产品收率的影响

取 9.5 g 氯乙酸, 20 ml 无水乙醇, 15 ml 环己烷, 1.0 g 催化剂, 在不同时间下进行酯化反应, 实验结果(表 1)表明, 在 60~150 min 的时间范围内, 随着反应时间的增加, 产品收率不断提高, 到 150 min 时达到最大值, 再延长反应时间, 产品收率逐渐减小。这是因为反应时间过长, 副反应增加, 产品收率下降。

表 1 反应时间对产品收率的影响

| 反应时间(min) | 产品收率(%) |
|-----------|---------|
| 60        | 45.8    |
| 120       | 69.7    |
| 150       | 74.6    |
| 180       | 65.6    |
| 210       | 58.3    |

综合考虑能耗及收率, 该酯化反应时间以 150 min 较合适。

### 2.2 催化剂用量对产品收率的影响

取 9.5 g 氯乙酸, 20 ml 无水乙醇, 15 ml 环己烷, 反应时间为 150 min, 改变催化剂用量, 实验结果(表 2)表明, 随着催化剂用量增大, 产品收率增加, 且在催化剂用量为 1.0 g 时, 产品收率最高, 再增大催化剂用量, 产品收率下降。催化剂用量以 1.0 g 为宜。

表 2 催化剂用量对产品收率的影响

| 催化剂用量(g) | 产品收率(%) |
|----------|---------|
| 0.5      | 8.2     |
| 0.75     | 66.5    |
| 1.0      | 74.6    |
| 1.5      | 65.6    |
| 2.0      | 64.1    |

### 2.3 酸醇物质的量对产品收率的影响

取 9.5 g 氯乙酸, 15 ml 环己烷, 1.0 g 催化剂, 改变无水乙醇的用量, 实验结果(表 3)表明, 随着乙醇用量的增加, 产品收率增大, 当酸醇物质的量比为 1:3.5 时, 产品收率达最大值, 若再增大乙醇的用量, 则产品收率下降。这是因为醇用量过多, 反应瓶内温度难以上升, 氯乙酸浓度下降, 随蒸汽带出的乙醇增加而使水层难以分出。选择酸醇物质的量比为 1:3.5 最合适。

表 3 酸醇物质的量对产品收率的影响

| 酸醇物质的量比(mol/mol) | 产品收率(%) |
|------------------|---------|
| 1:2              | 53.2    |
| 1:3              | 64.7    |
| 1:3.5            | 74.7    |
| 1:4              | 61.4    |
| 1:4.5            | 58.1    |

### 2.4 带水剂环己烷用量对产品收率的影响

取催化剂 1.0 g, 氯乙酸 9.5 g, 无水乙醇 20 ml, 反应时间 150 min, 改变带水剂用量, 实验结果(表 4)表明, 带水剂环己烷用量为 15 ml 时, 产品收率最高, 继续增加带水剂用量, 产品收率略有下降趋势。环己烷用量以 15 ml 为宜。

表 4 环己烷用量对产品收率的影响

| 环己烷(ml) | 产品收率(%) |
|---------|---------|
| 10      | 70.2    |
| 15      | 74.6    |
| 20      | 74.1    |
| 25      | 73.8    |

### 2.5 催化剂重复使用试验

取 1.0 g 催化剂, 9.5 g 氯乙酸, 20 ml 无水乙醇, 15 ml 环己烷, 反应时间 150 min。待酯化反应结束, 将反应体系冷却至室温, 过滤分离出的催化剂不作任何处理直接进行重复使用, 实验结果(表 5)表明, 催化剂重复使用性能较好, 只是在第 4 次以后催化剂活性降低。这可能与催化剂的损失和催化剂表面被一些杂质污染有关。

表 5 催化剂重复使用对产品收率的影响

| 重复使用次数 | 产品收率(%) |
|--------|---------|
| 1      | 74.6    |
| 2      | 74.8    |
| 3      | 73.0    |
| 4      | 69.1    |

### 2.6 产品的性能

合成的氯乙酸乙酯为无色透明的液体, 其密度稍大于水的密度, 沸点为 143~146℃, 折光率为  $n_D^{20} = 1.4225$ , 与文献[7]相符。元素分析( $C_4H_7O_2Cl$ )测定值(计算值)(%): C 39.14(39.17); H 5.76(5.17)。红外光谱分析(IR, KBr 压片)具有下列主要吸收峰( $cm^{-1}$ ): 2986, 2916, 2900, 2870(C-H);

(下转第 16 页)

量高值区水舌,春季与冬季,水舌指向湾口偏西,夏季与秋季,水舌指向湾内偏东,这一分布特征与入海径流季节性变化密切相关。夏、秋季节,湾北沿岸南流江径流量加强,海水活性硅酸盐含量普遍升高,虽然海洋浮游植物生长、繁殖也正值高峰期,但随径流携带的陆源活性硅酸盐含量远大于海洋浮游植物的摄取消耗。春、冬季节,入海径流减少,陆源活性硅酸盐的补充也随之减少,海湾活性硅酸盐含量普遍降低。但以春季与冬季相比,春季活性硅酸盐含量则高于冬季,因为该季节已进入径流的发展时期。

### 3 结束语

(1)廉州湾海域水体 pH 值和溶解氧含量空间分布具有河口区特征,即冬季高于夏季。化学耗氧量含量分布则不同,即夏季高于冬季。

(2)廉州湾海域水体五项营养盐含量空间分布

均是冬季低,夏季高,春、秋季节含量介于二者之间,这是陆源径流影响的结果。

(3)廉州湾海域水体无机氮、无机磷、活性硅酸盐含量年变化特点为:夏季含量大,水平变化梯度也大;冬季含量小,水平变化梯度也小。

(4)影响廉州湾海域水化学要素含量的分布和变化的主要因素是南流江入海径流,其次是城市注入废水,其他因素影响甚小。

#### 参考文献:

- 1 国家海洋局.海洋监测规范.北京:海洋出版社,1991.
- 2 陈波.广西南流江三角洲海洋环境特征.北京:海洋出版社,1997.
- 3 赖廷和,韦奕新.防城港水化学要素含量的分布特征及相互关系.台湾海峡,2002,21(4):422~426.

(责任编辑:黎贞崇 邓大玉)

(上接第 11 页)

1752, (C=O); 1309, 1186(C—O); 781, 696(C—Cl); 无羟基吸收峰(见图 1),与文献[8]报道的结果相符。

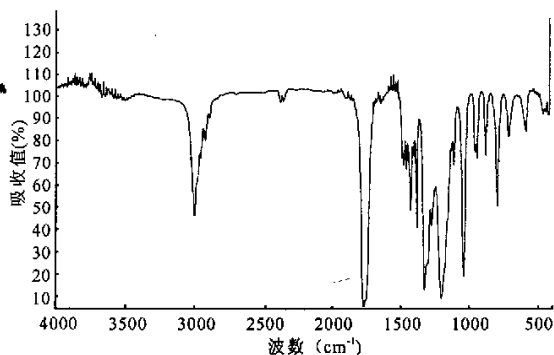


图 1 产品红外光谱

### 3 结束语

以自制的硫酸氢钾催化合成氯乙酸乙酯的最佳反应条件:酸醇物质的量比为 1:3.5;带水剂环己烷为 15 ml;催化剂用量为 1.0 g(为氯乙酸质量的 10.5%);反应时间为 150 min。

自制硫酸氢钾在催化合成氯乙酸乙酯反应时具有较好的催化活性,其性能稳定,不溶于反应体系。

与硫酸法相比,该法具有后处理简便,不污染环境,不腐蚀设备,且可重复使用等优点。自制硫酸氢钾是一种颇有工业应用开发前途的催化剂。

#### 参考文献:

- 1 A. H 勃拉特主编.有机合成.第 2 集.南京大学化学系有机化学教研室译.北京:科学出版社,1964. 182.
- 2 樊能廷.有机合成词典.北京:北京理工大学出版社,1992. 357.
- 3 杨良淮,杜立芬,施玉梅,等.硫酸高钾催化合成氯乙酸乙酯.化学世界,2000,41(8):436~438.
- 4 彭静美,俞善信.氯化铁催化合成氯乙酸乙酯.精细化工,1995,12(3):56~58.
- 5 俞善信,伍志妮.硫酸铁铵催化合成氯乙酸乙酯.怀化师专学报,2000,19(2):58~60.
- 6 俞善信,丁亮中,熊文高.硫酸氢钠催化合成氯乙酸乙酯.零陵师范高等专科学校学报,2001,22(3):7~8.
- 7 中国医药公司上海化学试剂采购供应站编.试剂手册.第 2 版.上海:上海科学技术出版社,1985. 570.
- 8 Charles J. Pouchert. The Aldrich Library of FT-IR Spectra. 1st ed. 1985. 650.

(责任编辑:邓大玉)