

## 硫酸铁催化合成橙花素

Catalytic Synthesis of  $\beta$ -Naphthol Ethylether with Ferric Sulfate

梁宇, 马琛, 龙凤, 黄锁义

LIANG Yu, MA Chen, LONG Feng, HUANG Suo-yi

(右江民族医学院, 广西百色 533000)

(Youjiang Medical College for Nationalities, Baise, Guangxi, 533000, China)

摘要: 应用硫酸铁作催化剂, 将  $\beta$ -萘酚与无水乙醇反应合成橙花素。最佳反应条件是: 物质的量比为  $\beta$ -萘酚: 无水乙醇: 硫酸铁 = 1 : 5.48 : 0.05, 产率为 83.7%。该方法反应条件温和, 操作方便, 对环境污染小, 收率高, 是合成橙花素的好方法。

关键词: 橙花素 硫酸铁  $\beta$ -萘酚 无水乙醇 催化 合成

中图分类号: TQ655 文献标识码: A 文章编号: 1002-7378(2006)01-0025-02

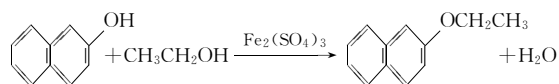
**Abstract:**  $\beta$ -Naphthol ethylether was synthesized in the reaction of  $\beta$ -naphthol and ethyl alcohol in the catalysis of ferric sulfate. The optimum reaction conditions are released as follows. Molar ratio of  $\beta$ -naphthol to ethyl alcohol to ferric sulfate is 1 : 5.48 : 0.05. The production efficiency reaches 83.7%. This method is moderate in reaction, and is convenience in operation without pollution to environment.

**Key words:**  $\beta$ -naphthol ethylether, ferric sulfate,  $\beta$ -naphthol, ethyl alcohol, catalysis, synthesis

橙花素, 学名  $\beta$ -萘乙醚, 是一种合成香料, 具有柔和的花香和持久的橙花香味, 比  $\beta$ -萘甲醚温和、幽雅, 在气体中性能稳定, 能和其他香料化合物调合, 效果良好, 因此作为香料广泛用于肥皂和化妆品中, 还可用作玫瑰香、柠檬香等香料的定香剂<sup>[1]</sup>。

目前合成  $\beta$ -萘乙醚的常用方法是将  $\beta$ -萘酚与乙醇在硫酸存在下回流或由  $\beta$ -萘酚与硫酸二乙酯或乙基硫酸钾在氢氧化钠存在下反应而成<sup>[1,2]</sup>。但硫酸具有强腐蚀性, 硫酸二乙酯有剧毒。文献<sup>[3~7]</sup>分别用氯化铁超声波相转移催化、微波辐射氯化铁催化和季磷盐型高聚物相转移催化合成橙花素。也有学者分别用对甲苯磺酸<sup>[8]</sup>、硫酸氢钠<sup>[9]</sup>等作催化剂合成橙花素, 取得良好效果。三价铁盐是 Lewis 酸, 根据酚能与 Lewis 酸形成盐的原理<sup>[10]</sup>, 本文采用结晶硫酸铁为催化剂, 将  $\beta$ -萘酚与无水乙醇反应合成  $\beta$ -萘

乙醚, 反应式如下。



本方法反应条件温和, 操作方便, 对环境污染小, 且收率较高, 是合成  $\beta$ -萘乙醚的好方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

显微熔点测定仪(四川大学科仪厂生产); Nicolet 5SXC 红外光谱仪; 德国 elementar vario ELIII 元素分析仪。  $\beta$ -萘酚、无水乙醇、乙醚、氢氧化钠和一水硫酸铁等均为分析纯。

### 1.2 $\beta$ -萘乙醚的合成

将 3.60g (0.025mol)  $\beta$ -萘酚、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  和无水乙醇一起回流, 一定时间后稍冷, 蒸出未反应的乙醇, 加入少量水, 用乙醚提取, 醚层再分别用 10% 氢氧化钠溶液和水洗涤, 醚层经干燥后在水浴上蒸去乙醚, 再冷却析出浅棕色结晶, 熔点 36.0~36.5°C, 计算收率。可以用减压蒸馏(收集 138~140°C/1600Pa 的馏分)或乙醇重结晶提纯。氢氧化钠洗涤

液经酸化后可回收  $\beta$ -萘酚,重复使用。

## 2 结果与分析

采用 3.60g(0.025mol) $\beta$ -萘酚,改变催化剂用量、无水乙醇用量和回流时间进行试验的结果见表 1。

表 1  $\beta$ -萘乙醚的合成结果

无水乙醇 (ml)	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (g)	回流时间 (h)	产量 (g)	收率 (%)
12.0	0	8.0	0	0
12.0	0.20	8.0	0.3	7.0
12.0	0.50	8.0	0.9	20.9
12.0	0.80	8.0	0.6	14.0
12.0	1.00	8.0	0.4	9.3
12.0	0.50	8.0	0.9	20.9
8.0	0.50	8.0	2.7	62.8
6.0	0.50	8.0	2.4	55.8
4.0	0.50	8.0	2.1	48.8
8.0	0.50	16.0	3.6	83.7
8.0	0.50	13.0	3.4	79.1
8.0	0.50	11.0	3.1	72.1
8.0	0.50	9.0	2.9	67.4
8.0	0.50	8.0	2.7	62.8
8.0	0.50	3.0	0.3	7.0

由表 1 可知, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  催化合成  $\beta$ -萘乙醚是有效的。此反应不仅与催化剂用量、无水乙醇用量及回流时间有关,而且与乙醇用量和回流时间的关系极为密切。其适宜条件是: $\beta$ -萘酚 0.025mol(3.60g)、无水乙醇 0.137mol(8.0ml)、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  0.0125mol(0.5g),回流 16.0h,收率可达 83.7%,比文献[3]值略高。

产品经减压蒸馏或乙醇重结晶得白色闪光的片状结晶,熔点 36.0~36.5℃与文献[8,9]的 36~37℃一致。该产品在乙醇中的溶解度为 1.3%(12℃)。产品元素分析结果是:实测值(计算值)  $W(\text{C}) = 83.64\%(83.69\%)$ ,  $W(\text{H}) = 7.09\%(7.02\%)$ ,  $W(\text{O}) = 9.26\%(9.29\%)$ ,与文献值[8]相符。产品经红外光谱仪分析(IR,KBr 压片),其主要特征吸收峰为:苾基  $\nu_{\text{C-H}} 3062\text{cm}^{-1}$ ;烃基  $\nu_{\text{C-H}} 2985\text{cm}^{-1}, 2941\text{cm}^{-1}, 2891\text{cm}^{-1}, 2889\text{cm}^{-1}$ ;芳基  $\nu_{\text{C-O}} 1615\text{cm}^{-1}, 1608\text{cm}^{-1}$ ;芳基  $\nu_{\text{Ar-O}} 1215$

$\text{cm}^{-1}, 1227\text{cm}^{-1}$ ;脂基  $\nu_{\text{C-O}} 1051\text{cm}^{-1}$ ,未出现—OH 吸收峰,与其结构相符合,并与文献[8,9]的值相符合。

在上述适宜条件下,用回收的  $\beta$ -萘酚进行试验,回流 11h,收率达 57%~65%。

## 3 结束语

在实验过程中我们发现, $\beta$ -萘乙醚的生成与乙醇的用量的关系非常密切,当乙醇超过一定量时,产品收率大大下降,即与反应体系中  $\beta$ -萘酚的浓度有关。根据酚能与 Lewis 酸形成盐的原理<sup>[10]</sup>,我们认为该反应可能是  $\beta$ -萘酚与  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  形成酚盐,由于酚负离子的形成易进攻  $\text{CH}_3\text{CH}_2^+$  而形成  $\beta$ -萘乙醚。当乙醇过量较多时,会较多地消耗  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  生成盐, $\beta$ -萘酚的浓度降低不利于酚铁盐的形成,从而不利于上述反应。

### 参考文献:

- [1] 何坚,季儒英. 香料概论[M]. 北京:中国石化出版社,1993:125.
- [2] 樊能廷. 有机合成事典[M]. 北京:北京理工大学出版社,1992:267.
- [3] 俞善信,唐艳春. 氯化铁催化合成橙花素[J]. 化学试剂,1996,18(5):310-311.
- [4] 乔庆东,于大勇. 超声波相转移催化合成  $\beta$ -萘乙醚[J]. 精细化工,1997,14(6):32-34.
- [5] 周广运,张晓辉. 微波辐射氯化铁催化合成橙花素[J]. 化学世界,1998,39(10):524-525.
- [6] 颜桂炆,郑柳萍. 相转移催化法合成  $\beta$ -萘乙醚[J]. 福建化工,2002(4):16-17.
- [7] 颜桂炆,郑柳萍. 橙花素的催化合成研究[J]. 广州化学,2003,28(1):14-16.
- [8] 李善吉. 香料橙花素的合成[J]. 化学工程师,2004(4):63-64.
- [9] 管仕斌,俞善信,文瑞明. 无机固体酸催化合成橙花素[J]. 北京工商大学学报(自然科学版),2004,22(5):5-7.
- [10] 邢其毅,徐瑞秋,周政. 基础有机化学(下册)[M]. 北京:高等教育出版社,1984:751.

(责任编辑:邓大玉)