

# 邻苯二甲酸二丁酯实验室制法的改进

苏州大学 李文遐 姜文滑

淮阴师范专科学校 周建峰 夏士朋

实验室中通常以邻苯二甲酸酐和正丁醇为原料,在浓硫酸催化下进行酯化、脱水来合成邻苯二甲酸二丁酯,该实验已在有机化学实验教材中被广泛采用。我们在指导学生实验过程中,感到用丁醇作带水剂,存在反应时间长,水分分离器中分层效果不明显,反应终点较难掌握等不足之处。为此,我们在原来的实验条件的基础上,添加二甲苯作为带水剂,可使实验效果明显改善。在水分分离器中添加2ml二甲苯后,带水速度加快,脱水终点易于判别,酯化、脱水阶段由原来的2h缩短到1h内完成,酯化产物收率提高到90%~95%,整个实验在3~4h内完成。用二甲苯和正丁醇作带水剂的实验结果见表1

表1 不同带水剂对产率的影响

试 剂		催化劑	带水剂	反应时间	产 率	产物沸点
邻苯二甲 酸 酐(mol)	正丁醇 (mol)	浓硫酸 (ml)	(2ml)	(min)	(%)	( $^{\circ}\text{C}/\times 133.3\text{Pa}$ )
0.02	0.06	0.1	m-二甲苯	60	92.1	204~208/20
0.02	0.06	0.1	正丁醇	70	84.0	205~208/20

使用二甲苯作带水剂,可使反应时间缩短,产率提高,可能与下列因素有关:

(1) m-二甲苯-水共沸物的共沸点( $92.0^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  64.5%)与正丁醇-水共沸点( $92.7^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  57.5%)相近,但共沸组成中水的含量前者比后者高<sup>[1]</sup>。

(2) 正丁醇与二甲苯也可形成共沸物,共沸点较高<sup>[2]</sup>(如 m-二甲苯-正丁醇  $116.^{\circ}\text{C}$ , 丁醇80%)。

(3) 若未加二甲苯时,从水分分离器流回烧瓶的丁醇层中含有20%的水<sup>[1]</sup>,当加入二甲苯后,由于丁醇与二甲苯混溶,可使有机层中含水量大大降低。

## 实验方法

1. 试剂:邻苯二甲酸酐(C.P.),正丁醇、浓硫酸、m-二甲苯(A.R.)。

2. 操作步骤:在装有 $200^{\circ}\text{C}$ 温度计和水分分离器(接回流冷凝管)的100ml三颈烧瓶中,加入2.96g(0.02mol)邻苯二甲酸酐,5.50ml(0.06mol,4.44g)正丁醇,用吸管滴加浓硫酸3~5滴(约0.1ml),再加入一粒沸石,摇动烧瓶使反应物充分混和。在水分离器中加入2ml m-二甲苯,液面与支管口相平。然后用小火隔石棉网加热内容物,邻苯二甲酸酐很快就溶解,回流开始,反应温度在 $120^{\circ}\text{C}$ 左右,保持0.5h,随后逐渐升温至 $135^{\circ}\text{C}$ 。

(下转93页)

甲烯蓝的量不可能相同,故将影响系列浓度的蔗糖溶液的水势而使结果异常。改进办法是,每次所加的甲烯蓝粉末要少些,只要着色就可以了,同时要尽量相等。若用大头针固定在小木棒上,将圆头部分垂直插入甲烯蓝粉末,这样取出甲烯蓝的量可基本相同,也可将甲烯蓝预先配成稀溶液,每次向蔗糖溶液中滴加1—2滴。

**实验器皿的干燥。**此实验所用的器皿必须干燥,特别是毛细吸管中的水分,将严重影响实验结果。如果毛细吸管中有一小滴水,当其吸取蔗糖溶液时,由于吸入的蔗糖溶液也很少,由此水滴引起的稀释倍数就较大,便可使吸入的蔗糖溶液水势明显增高。如果发现毛细吸管不干燥,可先在相应的蔗糖溶液中吸洗几次。此外每一个浓度必须分别使用一支毛细吸管,切不可合用。

**蔗糖溶液浓度均一的问题。**实验中往往会出现这样的情况,蓝色蔗糖溶液的小液滴加入相应的标准蔗糖溶液中后,先是向上或向下运动,随之移动速度变慢,最后停止不动。而且这些小液滴悬停的位置高低,随着标准系列溶液的浓度增加而增高,成一直线型上升。按照小液流法的要求,要找一个液滴悬停不动的蔗糖溶液,表示没有发生水份交换,即其水势和植物组织的水势相等。若是每支试管中的蓝色小液滴都悬停不动,就无法找到正确的结果。造成这种现象的原因是由于蔗糖溶液标准系列浓度是在实验一开始就加入试管中,到测试时约已过一个小时,由于重力的作用,形成了一个由下而上的蔗糖溶液的浓度梯度,这样试管里等于不止一种浓度的蔗糖溶液。当挤出的蓝色小液滴下沉或上浮到其比重相等的那层蔗糖溶液时就不动了。这种现象在以往实验中我们多次发现过。所以测定之前,要将每支试管中的蔗糖溶液摇匀,使整支试管中的蔗糖溶液的水势相同。

**测定操作中的问题。**测定时是用毛细吸管吸取着色的蔗糖溶液少许,然后伸入对应试管的蔗糖溶液中,缓慢地挤出一滴蓝色溶液,观察小液滴移动的方向,以判断水势的改变情况。缓慢挤出小液滴的操作往往不容易掌握,有时由于用力过大,使蓝色液滴直冲试管底部,无法观察小液滴的运动情况。另外,当挤出小液滴后,马上放开橡皮头,小液滴又会重新被吸入毛细吸管中。挤出液滴后,从蔗糖溶液中抽出毛细吸管时,如果动作稍快些,蓝色液滴就会被带上,造成判断错误。为了便于克服上述问题,可将毛细吸管的前端制成 $90^\circ$ 弯头,便可避免因挤压过猛而使小液滴向下直冲的问题。

(上接第94页)

当水分分离器中观察不到水珠下沉时,酯化脱水即告完成,约需1h。然后冷却反应液,用20ml 5%碳酸钠溶液中和,再用饱和食盐水洗涤两次,每次10ml,洗至呈中性。分出有机层,倒入60ml克氏烧瓶中,先用水泵减压蒸去未反应完的正丁醇及带水剂二甲苯,随后在油泵减压下收集 $204^\circ\text{C}\sim 208^\circ\text{C}/2.7\text{kPa}$ 的馏分,即得邻苯二甲酸二丁酯,收率约92%。

### 结束语

改进方法后经学生实验,酯化产物收率普遍提高到90%~95%,整个实验可于3~4h内完成(试剂用量减半)。从工业生产看,缩短反应时间,收率提高,也具有一定意义。

### 参考文献

- [1] R.C.Weast et al, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 61st ed, 1970—1971, D-1
- [2] L.H.Horsley, Ind. Eng. Chem. Anal Edn, 19, 508 (1974)