

# 固体酸催化合成二氯乙酸乙酯

刘俊峰, 朱莹莹, 冯桂英, 王胜华, 何超

(湖南科技大学 化学化工学院, 湖南 湘潭 411201)

**摘要:**介绍一种二氯乙酸乙酯的合成方法. 以二氯乙酸为起始原料, 研究了催化剂对二氯乙酸与乙醇脱水醚化反应的催化性能, 同时讨论了不同带水剂苯、甲苯、环己烷及其用量对反应的影响, 得到以  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为催化剂, 环己烷为带水剂, 乙醇既作反应原料又为溶剂, 制备二氯乙酸乙酯, 最佳反应条件: 二氯乙酸 12.9 g, 无水乙醇 20 mL, 环己烷 15 mL, 催化剂用量 0.5 g, 反应温度: 回流, 反应时间 40 min. 反应产物蒸馏收集 153 ~ 156 °C 的馏分得到无色液体二氯乙酸乙酯, 纯度大于 98%, 蒸干溶剂后, 进行催化剂重复使用试验, 其结果为: 重复反应 4 次, 累计反应时间为 240 min, 二氯乙酸乙酯产率分别为 85.4%, 77.1%, 83.4%, 78.3%.

**关键词:**二氯乙酸; 二氯乙酸乙酯; 合成; 三氯化铁

中图分类号: TQ223.16<sup>+</sup>3

文献标志码: A

文章编号: 1672-9102(2014)02-0086-03

## Synthesis of ethyl dichloroacetate catalyzed by solid acid

LIU Jun-feng, ZHU Ying-Ying, FENG Gui-ying, WANG Sheng-hua, HE Chao

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

**Abstract:** One kind of method was introduced for the synthesis of dichloro-acetic acid ethyl ester. Dichloroacetic acid was used as starting material, the catalysis of the catalyst on dehydration of dichloroacetic acid and ethanol to produce the ether was discussed. At the same times, The effects of different water-carrying agent such as benzene, toluene, cyclohexane and their dosage on the reaction were investigated. Taking  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  as catalyst, cyclohexane as dehydrant, ethanol as reaction solvent and raw materials, dichloro-acetic acid ethyl ester was product. The best reaction condition was as follows: 12.9 g dichloroacetic acid, 20 ml dehydrated alcohol, 15 ml cyclohexane, 0.5 g ferric trichloride, reaction temperature was reflux, reaction time was 40 min. After the reaction was finished, distilling and collecting 153 ~ 156 °C distillation to get dichloro-acetic acid ethyl ester of a colourless liquid. The yield was 85.4% and the purity is greater than or equal 98%. After the solvent was distilled, the catalyst was reused total 240 mins. The dichloro-acetic acid ethyl ester productivities of four tests are as follows respectively: 85.4%, 77.1%, 83.4%, 78.3%.

**Key words:** dichloroacetic acid; ethyl dichloroacetate; synthesize; ferric trichloride

二氯乙酸乙酯是一种重要的有机化合物, 常用作医药中间体、材料中间体、有机溶剂. 现在生产上常用硫酸、干氯化氢、高氯酸等作为催化剂, 这些无机酸均为强酸, 对设备有严重的腐蚀性, 废液也难以处理且副反应多, 如磺化、碳化、氧化、脱水等, 会影响到酯的收率. 因此人们开始寻求更优良的催化剂, 研究发现磺酸树脂、对甲苯磺酸、杂多酸、固体

超强酸, 以及过渡金属硫酸铜等均可作酯化反应的催化剂<sup>[1-5]</sup>. 俞善信等人曾发现用六水三氯化铁<sup>[6-7]</sup>和硫酸铁铵<sup>[8]</sup>作为酯化反应催化剂, 有文献证明氯化铁 ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 对低级脂肪酸的酯化具有明显的催化效果<sup>[9-13]</sup>. 本文以二氯乙酸为原料、氯化铁为催化剂合成二氯乙酸乙酯, 发现催化效果良好.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

二氯乙酸(分析纯),阿拉丁试剂;六水三氯化铁(分析纯),广东汕头市西陇化工厂;环己烷(分析纯),上海山浦化工有限公司;无水乙醇(分析纯),天津市富宇精细化工有限公司;苯(分析纯),长沙市湘科精细化工厂;甲苯(分析纯),湖州鸿福化工有限公司;GCMS-QP2010 气象色谱质谱联用仪;PE-2000 型 FT-IR 红外光谱仪测定;Bruker AVANCE-500NMR 核磁共振光谱仪测定;GCMS-QP2010 气象色谱质谱联用仪。

### 1.2 实验步骤

将二氯乙酸 0.10 mol (12.9 g)、无水乙醇 20 mL 置于 250 mL 三颈瓶中,加入  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.5 g 和环己烷 15 mL,装上分水器和温度计,分水器上安装回流冷凝管,加热回流分水,至几乎无水分出为止。稍冷,放出分水器中水层,改为蒸馏装置,蒸馏,收集 153 ~ 156 °C 的馏分。

反应瓶中留下的铁化合物必要时可重复使用。

所得产品若需要进一步纯化,可重蒸一次,收集 153 ~ 156 °C 的馏分,测定其红外、质谱和核磁共振氢谱和碳谱。

### 1.3 产物分析

对产物二氯乙酸乙酯进行分析,红外光谱 IR ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ , 见图 1): 2 987.28, 2 941.92, 2 908.93, 2 876.19 (C-H); 1 747.95 (C=O), 1 304.62, 1 178.84 (C-O), 772.32, 693.04 (C-Cl), 无 OH 基的吸收峰;质谱(见图 2)分析: 29.1 是  $\text{CH}_3\text{CH}_2^-$  的碎片峰, 27 是碎片  $\text{CH}_3\text{C}_2^-$  的峰值, 82.9 是  $\text{CCOOCH}_2\text{CH}_3$  碎片峰(失去 2 个  $\text{Cl}^-$  后的峰), 128.9 是分子失去 1 个  $\text{Cl}^-$  后的碎片峰, 140.9 是失去 1 个氧后的离子峰, 156.9 是二氯乙酸乙酯的分子离子峰;  $^1\text{H}$  NMR 谱图(见图 3)分析: 5.95  $\text{cm}^{-1}$ , 跟 2 个  $\text{Cl}^-$  连在同一个碳上的  $\alpha$  氢; 4.34  $\text{cm}^{-1}$ , 亚甲基上的氢, 呈现四重峰; 1.35  $\text{cm}^{-1}$ , 甲基上的氢, 呈现三重峰;  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图(见图 4)分析: 164.19 是羰基上的碳的峰值, 64.04 是亚甲基上碳的峰值, 63.12 是  $\alpha$  碳, 13.16 是甲基上的碳的峰值, 77.66 是溶剂氘代氯仿的峰值。

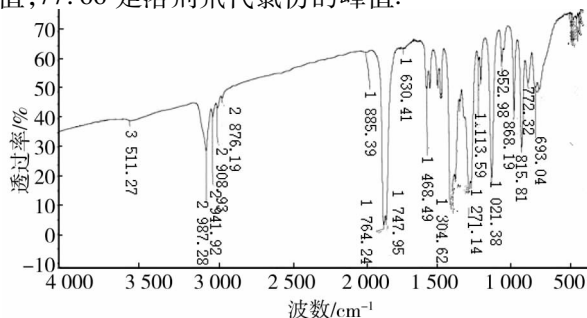


图 1 二氯乙酸乙酯的红外光谱

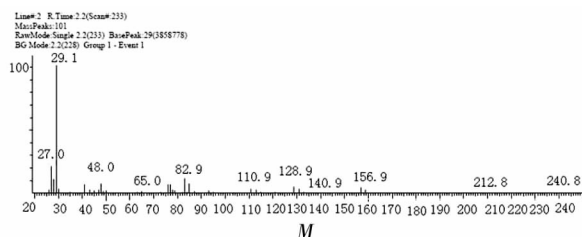


图 2 二氯乙酸乙酯的质谱图

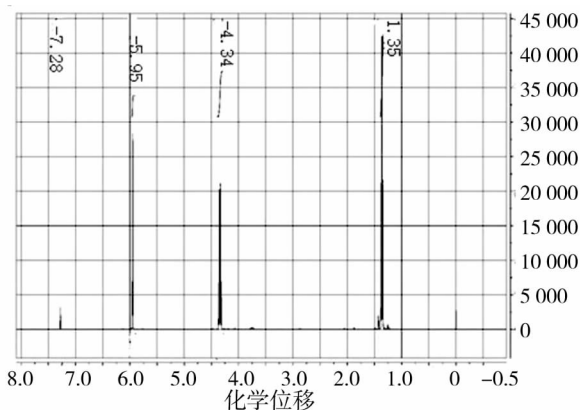


图 3 二氯乙酸乙酯的  $^1\text{H}$  NMR 谱图

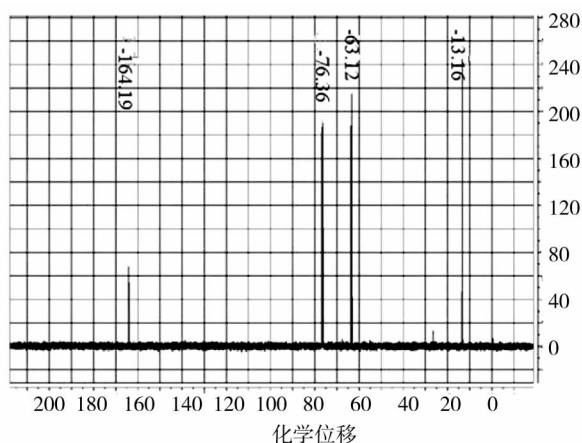


图 4 二氯乙酸乙酯的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同带水剂对反应的影响

将二氯乙酸 12.9 g、无水乙醇 20 mL 置于 250 mL 三颈瓶中,加入  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.5 g,分别用环己烷、苯和甲苯作为带水剂,装上分水器和温度计,分水器上安装回流冷凝管,加热回流分水,至几乎无水分出为止。稍冷,放出分水器中水层,改为蒸馏装置,蒸馏,收集 153 ~ 156 °C 的馏分。实验结果见表 1。

表 1 不同带水剂对反应收率的影响

溶剂及 用量/mL	反应最终 温度/°C	分水时 间/min	水层 /mL	产量 /g	转化 率/%	收率 /%
环己烷 20	80	60	18	10.8	68.8	68.8
环己烷 15	100	40	18	13.4	85.4	85.4
苯 15	79	120	无水分出	9.6	61.1	61.1
甲苯 15	84	120	无水分出	12.2	77.7	77.7

由表 1 可知,随着带水剂(如环己烷)的增多,产品收率反而下降,实验得出带水剂最适用量为

15 mL. 苯和甲苯在反应中没有水被分出, 酯化反应转化率低, 环己烷作为带水剂转化率高, 因此选择环己烷(15 mL)做带水剂.

## 2.2 催化剂用量对反应的影响

将二氯乙酸 12.9 g、无水乙醇 20 mL 置于 250 mL 三颈瓶中, 加入 15 mL 环己烷为带水剂, 改变  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的用量进行实验, 其结果见表 2.

表 2  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  用量对反应收率的影响

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 质量/g	分水时 间/min	水层 /mL	产量 /g	转化 率/%	收率 /%
0	90	3.0	0.58	3.70	3.70
0.25	60	17.0	11.20	71.33	71.33
0.5	40	18.0	13.40	85.40	85.40
1.0	40	18.0	11.90	75.80	75.80

由表 2 可知, 不加催化剂时二氯乙酸虽能与醇发生酯化反应, 但较困难, 随着催化剂的加入, 酯化反应大大加快, 说明  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  具有明显的催化活性, 且  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的优选量为 0.5 g.

## 2.3 醇用量对反应的影响

二氯乙酸 12.9 g,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.5 g, 环己烷 15 mL 置于 250 mL 三颈瓶中, 改变乙醇用量进行酯化, 其结果见表 3.

表 3 乙醇用量对反应收率的影响

$V_{\text{乙醇}}/\text{mL}$	反应最终 温度/ $^{\circ}\text{C}$	反应时 间/min	水层 /mL	产量 /g	转化 率/%	收率 /%
15	104	40	11.0	10.5	66.9	66.9
20	100	40	18.0	13.4	85.4	85.4
25	90	40	19.0	10.1	64.3	64.3
30	79	120	20.5	8.9	56.7	56.7

由表 3 可知, 酯化反应中如果乙醇用量过多, 反应瓶内温度难以上升, 反应时间延长, 蒸汽带出的乙醇也增多. 研究表明此实验乙醇最佳用量为 20 mL.

## 2.4 使用后催化剂的性能

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  在催化酯化反应过程中会部分脱水, 反应后期会部分分解成氧化物, 虽然仍具有一定催化作用, 但活性有所下降. 现将其连续催化酯化结果列于表 4 中.

表 4 催化剂重复催化酯化对反应收率的影响

催化剂重复 使用次数	反应时 间/min	分出水 层/mL	产品用 量/g	转化 率/%
1	40	18.0	13.4	85.4
2	150	16.0	12.1	77.1
3	180	16.0	13.1	83.4
4	240	16.0	12.3	78.3

由表 4 可知, 最佳反应时间为 40 min.

## 2.5 分离与提纯

反应产物通过蒸馏得到无色液体, 有刺激性气味, 纯度大于 98%, 图 5 是典型的二氯乙酸乙酯的气相色谱图.

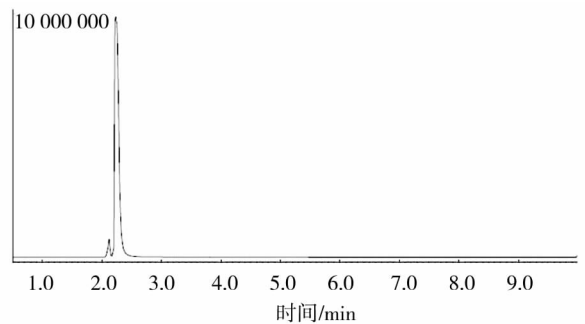


图 5 二氯乙酸乙酯的气相色谱图

## 3 结论

本文主要研究了二氯乙酸乙酯的合成方法和工艺条件, 得到如下结论:

1) 以二氯乙酸为原料, 乙醇同时作为反应原料和溶剂, 采用  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为催化剂, 环己烷为带水剂, 分水完毕后在  $152^{\circ}\text{C}$  时蒸馏出二氯乙酸乙酯.

2) 通过考察不同带水剂和带水剂的用量、催化剂的用量、醇的用量和使用后催化剂的性能, 得到了合成二氯乙酸乙酯的优选工艺条件为: 采用 15 mL 环己烷为带水剂, 0.5 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为催化剂, 20 mL 乙醇作为原料和溶剂, 反应产率为 85.4%.

## 参考文献:

- [1] 刘太泽, 肖鉴谋, 刘奉强, 等. 微波辐射活性炭固载对甲苯磺酸催化合成对硝基苯甲酸乙酯[J]. 南昌大学学报(工科版), 2010, 32(1): 24-27.
- [2] 吴艳波, 吕成飞, 张晶. 固体超强酸  $\text{SO}_2^{-4}/\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  催化合成乙酸异戊酯[J]. 大连交通大学学报, 2009, 30(4): 39-42.
- [3] 刘孝, 关云卿, 袁娟娟. 采用磺化聚苯乙烯催化剂合成醋酸异戊酯[J]. 精细石油化工, 1998(4): 37-38.
- [4] 林进, 王兰芝, 王红. 磷钨酸催化合成丁二酸二乙酯的研究[J]. 广东化工, 1999(2): 4-6.
- [5] 俞善信. 硫酸铜的催化酯化作用[J]. 精细石油化工, 1995(3): 45-47.
- [6] 彭静美, 俞善信. 氯化铁催化合成氯乙酸乙酯[J]. 精细化工, 1995, 12(3): 56-58.
- [7] 俞善信, 雷存喜, 熊文高. 氯乙酸乙酯制备方法进展[J]. 应用化工, 2000, 29(4): 1-3.
- [8] 俞善信, 曾佑林, 刘海平. 硫酸铁铵催化合成乙酸酯[J]. 常德师院学报(自然科学版), 2000, 12(2): 36-37.
- [9] 张红, 林少平. 氯化铁催化合成苯甲酸异戊酯的研究[J]. 广东药学院学报, 2001, 17(1): 7-9.
- [10] 李善吉. 氯化铁催化酯化作用的研究[J]. 河北化工, 2004(6): 54-55.
- [11] 李善吉. 氯化铁催化合成  $\beta$ -萘乙醚[J]. 河北化工, 2005(2): 36-37.
- [12] 樊素芳, 徐翠莲, 王彩霞, 等. 微波辐射氯化铁催化合成草酸二乙酯的研究[J]. 河南科学, 2006, 24(2): 202-204.
- [13] 陈佑宁, 杨振. 三氯化铁催化合成乳酸异戊酯的研究[J]. 化工科技, 2012, 20(2): 1-3.