

24
117-118

安息香醚的合成

南志祥 李仲杰
(西北大学化学系, 西安 710069)

TQ 314.241

安息香醚又称 1,2-二苯基-2-烷氧基乙醇。作为光引发剂, 在感光树脂体系中有广泛的用途。以往的安息香醚(如甲醚和丁醚)是由安息香与相应的醇在干燥氯化氢催化下反应制备。要求无水醇大大过量, 反应时间长且收率不稳定。70年代以来, 国外专利文献接连报道的是以三氯化磷^[1]、三氯化铝^[2]、亚硫酸氯^[3]、三氯氧磷^[4]、光气^[5]、氯甲酸三氯甲酯^[6]为催化剂并以乙酸叔丁酯为醚化剂的合成方法^[7]。我们在安息香乙醚的合成中曾试验过亚硫酸氯催化法^[8]。我们在更广泛的范围内对亚硫酸氯法进行了实验, 优选了反应条件, 简化了分离纯化手续, 使常用的几种安息香醚纯品的收率提高至 88~98%。

实验

1. 试剂; 所用脂肪醇和亚硫酸氯为化学

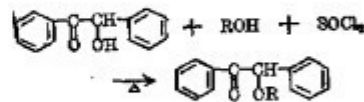
试剂, 醇经硫酸镁干燥。制备中回收的醇可以复用。安息香由苯甲醚按常规法或辅酶催化法自制, 熔点 134~136°C。

2. 合成 (以安息香异丙醚为例): 在搅拌下, 将 21.2 g 安息香和 40 mL 异丙醇加热至微

沸, 再慢慢加适量的亚硫酸氯, 然后继续回流 5 h。反应过程中产生的酸性气体用稀碱吸收。反应完成后, 将反应混合物冷却。滤出的粗产物, 用稀乙醇重结晶一次, 得纯品 22.5 g。熔点 76~77°C。

结果

1. 安息香在亚硫酸氯存在下与脂肪醇反应。用下式表示:



我们试验了甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇。结果表明, 安息香甲醚的合成产率较低, 而且分离出了 5~7.6% 的二苯乙二酮及其甲醚量为 61.5% 的白色结晶物质 (其熔点为

190~192°C)。元素分析未检出硫和氯, C 80.20%, H 5.05%; IR (cm⁻¹): 3450 (ν_{O-H}), 3100 (ν_{C-H}, 芳香), 2990, 2920 (饱和 ν_{C-H}), 1658 (ν_{C=O}), 1600, 1570, 1500 (芳环骨架), 1140 (ν_{C-O-C}, 反对称); ¹H NMR (TMS,

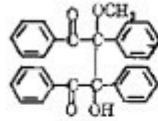
安息香醚的合成数据

名称	原料的摩尔比	反应条件, °C/h	纯品的外观	物理常数		产率, %
				文献值*	测定值**	
甲醚	1:5	65/1.5	浅黄色针状结晶	m.p. 50°C	m.p. 50~51°C	45.2
乙醚	1:5	78/1.5	浅黄色针状结晶	m.p. 62°C	m.p. 60~61°C	88.3
丙醚	1:5	95/5.0	浅黄色液体	n _D ²⁰ 1.5538	b.p., 156°C n _D ²⁰ 1.5592	98.4
异丙醚	1:5	82/5.0	白色针状结晶	m.p. 77°C	m.p. 76~77°C	89.2
丁醚	1:5	95/5.0	浅黄色液体	b.p. 234~240°C n _D ²⁰ 1.5553	b.p., 177~179°C n _D ²⁰ 1.5550	95.1

* <感光树脂教学资料>, 北京师范大学化工厂感光树脂研究小组(1978)。

** 测定时, 温度计未精确校正。

CDCl_3); $\delta(\text{ppm})$: 7.15(m, 20 H, 芳氢), 3.35(s, 3 H, CH_3O —), 3.05 (s, 1 H); UV (nm): 259.3(λ_{max} , EtOH)。其结构可能是:



2. 用 Perkin-Elmer Lambda 17 分光光度计测定了上述安息香醚的紫外光谱(溶剂无水乙醇为分析试剂, 浓度 $(1.23 \sim 1.46) \times 10^{-4}$ mol/L)。其 λ_{max} 分别为: 249.7、249.2、249.5、248.7、249.4 nm, 比安息香本身都有少许红移 ($\Delta\lambda = 1.6 \sim 2.6$)。但与感光树脂的相容性好, 有利于性能的改进。我们曾将这些醚用于不饱和聚酯型液体感光树脂印刷版的研制, 都表现出良好的光引发性能。尤以安息香异丙醚最好, 还能使感光液具有很好的贮存稳定性。

3. 本文提供的安息香醚类光引发剂的合成方法, 对醇的适用范围广(还适用于氯代醇、

脂环醇); 用量和消耗低(仅为常规方法之半, 并可回收复用); 反应时间短(常规方法一般要反应 12 h 以上); 产品易分离提纯(粗产物只需重结晶一次或减压蒸馏即可); 收率高(比原专利文献的方法高出 20~30%), 是一个值得推广的方法。

参 考 文 献

- [1] JP, 75 21467
- [2] JP, 75 16792
- [3] Ger.Offen., 2 420 474
- [4] US, 4 101 584
- [5] Jpn.Kakai Tokkyo Koho, 79 24 860
- [6] Jpn.Kakai Tokkyo Koho, 79 14 949
- [7] Ger.Offen., 2 514 680
- [8] 李仲杰、朱梅生, <液体感光树脂版基础知识>, 陕西科技出版社, 110(1979)

Synthesis of benzoin ethers Nan Zhixiang, and Li Zhongjie (Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069), Huaxue Shiji, 1992, 14(2), 117-8