

多步骤合成三苯甲醇

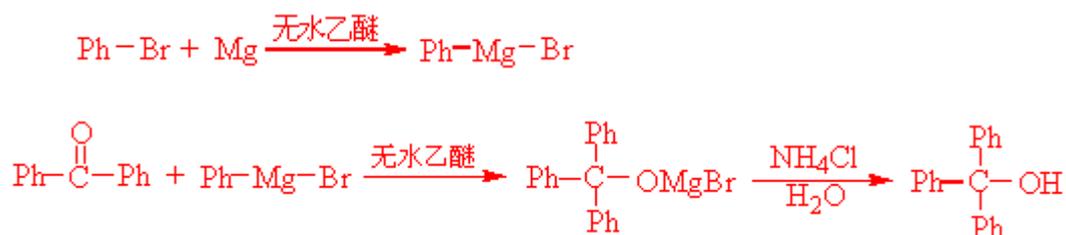
一、目的和要求

1. 了解格氏试剂的制备、应用和进行格氏反应的条件。
2. 掌握由酯化反应制备苯甲酸乙酯的原理和方法。
3. 进一步熟练掌握分水装置的安装及其操作。
4. 掌握搅拌、回流、萃取蒸馏（包括低沸点物蒸馏）等操作。
5. 初步体会多步骤合成的重要性和艰巨性。
6. 初步学会综合运用所学知识和技能解决实际问题。

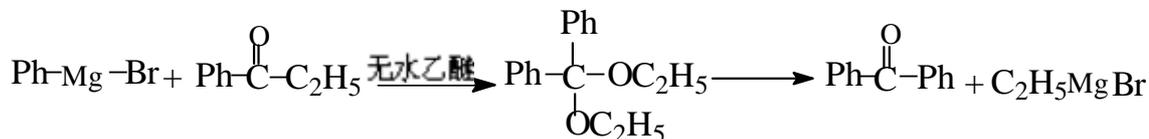
二、反应原理

三苯甲醇可通过格氏试剂反应应用下列任一方法制取

方法一、二苯甲酮与苯基溴化镁反应



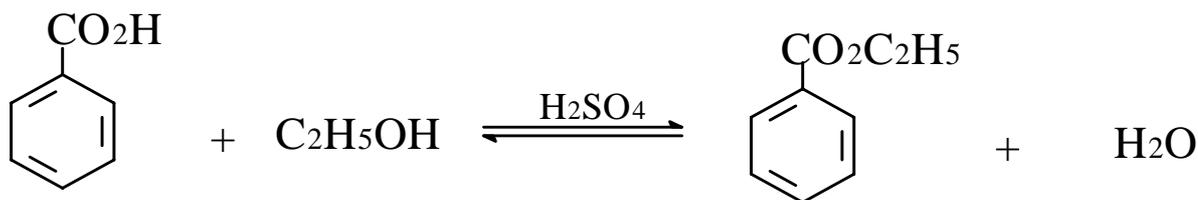
方法二、苯甲酸乙酯与苯基溴化镁的反应



得到苯甲酮后按方法一进行。

苯甲酸乙酯的制备：羧酸酯是一类在工业和商业上用途广泛的化合物。可由羧酸和醇在催化剂存在下直接酯化来进行制备，或采用酰氯、酸酐和腈的醇解，有时也可利用羧酸盐与卤代烷或硫酸酯的反应。酸催化的直接酯化是工业和实验室制备羧酸酯最重要的方法，常用的催化剂有硫酸、氯化氢和对甲苯磺酸等。酸的作用是使

羰基质子化从而提高羰基的反应活性。



这个反应是可逆的,为了使反应向有利于生成酯的方向移动,通常采用过量的羧酸或醇,或者除去反应中生成的酯或水,或者二者同时采用。

在实践中,提高反应收率常用的方法是除去反应中形成的水,特别是大规模的工业制备中。在某些酯化反应中,醇、酯和水之间可以形成二元或三元最低恒沸物,也可以在反应体系中加入能与水、醇形成恒沸物的第三组分,如苯、环己烷、四氯化碳等,以除去反应中不断生成的水,达到提高酯产量的目的。这种酯化方法,一般称为共沸酯化。本实验采用加入环己烷与水、醇形成共沸物的方法,除去反应中生成的水,采用分水器操作。

理论计算酯化反应生成水约在 1g,但由于水与醇、环己烷形成三元共沸物,通过分水器分水所需分去约 5~6ml 水。

三元共沸物的组成和沸点参考数据如下:

B、P (°C atm)			
水	乙醇	环己烷	共沸物
100	78.3	80.75	62.60

组成(重量百分比)

水	乙醇	环己烷
4.8	19.7	75.5

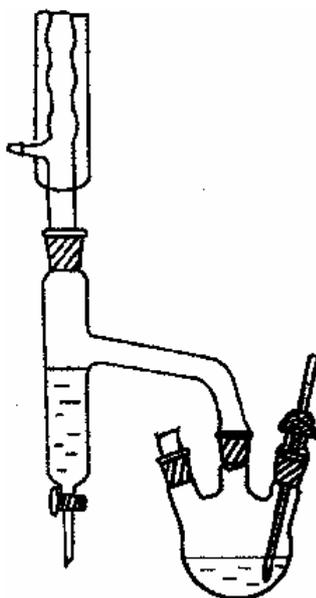
从分水器分成两层其组成:

	环己烷	乙醇	水
上层	94.6(95.4)	5.2(4.52)	0.2
下层	71.4(73.4)	18.2(15.4)	10.4(11.0)

三、药品试剂(略)

四、操作步骤

1. 苯甲酸酯化制苯甲酸乙酯



干50ml烧瓶 $\xrightarrow{+3g \text{ 苯甲酸} + 7mL \text{ 乙醇} + 10mL \text{ 环己烷}}$ 摇匀 $\xrightarrow{\text{滴} 2mL \text{ 浓硫酸}}$ 装分水器 $\xrightarrow{V - 6mL \text{ 水}}$

搭反应装置 —— 加热回流 $\xrightarrow{1.5 - 2h}$ 停止加热 $\xrightarrow{\text{从分水器内放出液体}}$
分水器中层达6mL

加热 $\xrightarrow{\text{蒸出乙醇}} \xrightarrow{\text{环己烷}}$ 分水器中放出 —— 残液 $\xrightarrow{\text{转入} 15mL \text{ 冷水}} \xrightarrow{\text{烧杯中}}$

$\xrightarrow{\text{分批} + \text{碳酸钠}} \text{PH} = 7$ 转入分液漏斗 分出有机层后 $\xrightarrow{+10mL \text{ 乙醚}}$ 萃取

—— 合并有机层萃取液 $\xrightarrow{+ \text{无水氯化钙}}$ 干燥15 min $\xrightarrow{\text{滤入烧瓶}}$ 搭蒸馏装置

—— 水浴加热蒸出乙醚，回收 $\xrightarrow{140^\circ\text{C} \text{ 以上}}$ 换空气冷凝管收集 210 ~ 213°C 馏分

2. 制备格氏试剂—苯基溴化镁

3. 利用格氏反应制三苯甲醇

五、操作重点及注意事项

1、所用仪器、药品必须经过严格的干燥处理，否则反应很难进行，并可生成格氏试剂分解。

2、卤代烃与镁的作用很难发生通常温热或用一小粒碘作催化剂，以促使反应开始。

3、滴加的速度太快，反应过于激烈，不易控制，并会增加副产物的生成。

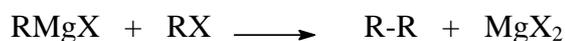
4、为了使反应易于发生，故搅拌应在反应开始以后进行，若 5min 后反应仍不开始，可用温水浴或直接加入一小粒碘促使反应开始。

5、加碳酸钠的目的是除去硫酸及未作用的苯甲酸，要研细后分批加入，否则会产生大量泡沫而使液体溢出。

六、思考题

1、本实验有哪些可能的副反应？如何避免？

答：本实验的副反应如下：



增加干燥防护装置。

2、本实验中溴苯加的太快或一次加入有什么不好？

答：实验是一个放热反应，一次加入或滴加速度太快，易造成反应过于激烈，不易控制并会增加副产物的生成。