



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101792425 A

(43) 申请公布日 2010.08.04

(21) 申请号 201010152904.8

(22) 申请日 2010.04.22

(71) 申请人 于荣

地址 833200 新疆维吾尔自治区克拉玛依市
独山子 11 区晶城丽苑 38 栋 10 号

(72) 发明人 于荣 王毅

(74) 专利代理机构 北京双收知识产权代理有限公司 11241

代理人 卢新

(51) Int. Cl.

C07D 307/12 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 1 页

(54) 发明名称

乙基四氢糠基醚的合成方法

(57) 摘要

本发明公开了一种乙基四氢糠基醚的合成方法。该方法包括如下步骤：四氢糠醇、碳酸二乙酯和碱或碱性盐混合，反应生成乙基四氢糠基醚。所述四氢糠醇、所述碳酸二乙酯和所述碱的摩尔比为 1 : (0.5 ~ 2) : (1 ~ 4)。本发明的乙基四氢糠基醚的合成方法安全，成本低，污染小。

1. 乙基四氢糠基醚的合成方法,包括如下步骤:四氢糠醇、碳酸二乙酯和碱或碱性盐混合,反应生成乙基四氢糠基醚。

2. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于:所述四氢糠醇、所述碳酸二乙酯和所述碱或碱性盐的摩尔比为1:(0.5~2):(1~4)。

3. 根据权利要求2所述的合成方法,其特征在于:所述四氢糠醇、所述碳酸二乙酯和所述碱或碱性盐的摩尔比为1:(0.5~2):(1~2)。

4. 根据权利要求1至3中任一所述的合成方法,其特征在于:所述反应温度为0~100℃。

5. 根据权利要求4所述的合成方法,其特征在于:所述反应温度为5~95℃。

6. 根据权利要求1至3中任一所述的合成方法,其特征在于:所述碱为氢氧化钠或氢氧化钾。

7. 根据权利要求1至3中任一所述的合成方法,其特征在于:所述碱性盐为碳酸钾或碳酸钠。

8. 根据权利要求1至3中任一所述的合成方法,其特征在于:所述反应时间为0.5~10小时。

9. 根据权利要求8所述的合成方法,其特征在于:所述反应时间为4~9小时。

乙基四氢糠基醚的合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及乙基四氢糠基醚的合成方法。

背景技术

[0002] 乙基四氢糠基醚的结构为不对称结构,经典的不对称醚合成方式为 Williamson 合成法,采用卤代烃与醇钠通过取代反应合成不同烃基的醚。这种反应多是采用无水体系,先利用金属钠或氢化钠把醇转化为醇钠,再把相应的卤代烷加入到反应体系中,反应条件要求相对苛刻,操作比较危险。工业上大量使用贵重的金属钠或氢化钠与有机溶剂,危险性大,成本很高,并会造成严重的环境污染和危害操作者身体健康。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种安全,成本低,污染小的乙基四氢糠基醚的合成方法。

[0004] 本发明所提供的乙基四氢糠基醚的合成方法,包括如下步骤:四氢糠醇、碳酸二乙酯和碱或碱性盐混合,反应生成乙基四氢糠基醚。

[0005] 本发明的乙基四氢糠基醚的合成方法,其中:所述四氢糠醇、所述碳酸二乙酯和所述碱或碱性盐的摩尔比为 $1 : (0.5 \sim 2) : (1 \sim 4)$ 。

[0006] 本发明的乙基四氢糠基醚的合成方法,其中:所述四氢糠醇、所述碳酸二乙酯和所述碱或碱性盐的摩尔比为 $1 : (0.5 \sim 2) : (1 \sim 2)$ 。

[0007] 本发明的乙基四氢糠基醚的合成方法,其中:所述反应温度为 $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 。

[0008] 本发明的乙基四氢糠基醚的合成方法,其中:所述反应温度为 $5 \sim 95^{\circ}\text{C}$ 。

[0009] 本发明的乙基四氢糠基醚的合成方法,其中:所述碱为氢氧化钠或氢氧化钾。

[0010] 本发明的乙基四氢糠基醚的合成方法,其中:所述碱性盐为碳酸钾或碳酸钠。

[0011] 本发明的乙基四氢糠基醚的合成方法,其中:所述反应时间为 $0.5 \sim 10$ 小时。

[0012] 本发明的乙基四氢糠基醚的合成方法,其中:所述反应时间为 $4 \sim 9$ 小时。

[0013] 本发明的乙基四氢糠基醚的合成方法采用四氢糠醇、碳酸二乙酯在碱性环境下反应,可以高收率的合成出乙基四氢糠基醚。本发明的乙基四氢糠基醚的合成方法原料毒害较小,省去了制备醇钠的步骤,消除了生产的危险因素,减少了生产过程中污染排放,并且有效的降低了生产成本。

附图说明

[0014] 图 1 为产品的核磁谱图。

[0015] 图 2 为产品结构的红外谱图。

具体实施方式

[0016] 实施例 1、合成乙基四氢糠基醚

[0017] 在 500ML 反应器中,加入 102g 四氢糠醇、0.5mol 碳酸二乙酯、和 1mol 氢氧化钾,在

搅拌下进行反应,控制反应温度为 5℃,反应 9 小时后,结束反应,常压蒸馏反应产物,收集 150℃ -160℃ 馏分,得到产品 98g。

[0018] 采用 Bruker AVANCE DRX 400MHz 核磁共振波谱仪测定产品,溶剂为氘代氯仿;其核磁谱图和共振峰归属如表 1 和图 1 所示:

[0019] 表 1. ETE 的 ^1H -NMR 共振峰归属

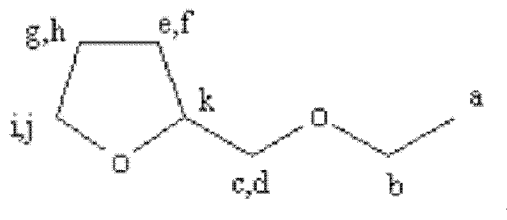
[0020]	编号	质子数目	化学位移 $\delta(\text{ppm})$
	a	3	1.1~1.3
	b	2	3.5~3.6
	c	1	3.4~3.5
	d	1	3.7~3.8
	e	1	1.5~1.7
	f	1	1.9~2.0
	g	1	1.8~1.9
	h	1	1.9
	i	1	3.8~3.9
	j	1	3.9~4.0
	k	1	4.0~4.1

[0021] 产品的结构由 Nicolet 20DXB FT-IR 型红外色谱仪进行分析,反应产物的组成和纯度分析采用岛津 GC-14A 型气相色谱仪分析。色谱柱:30m×0.32mm PEG-20M 毛细管柱;柱温:40℃ /3 分至 100℃ /7 分;升温速率:20℃ / 分;汽化室温度:250℃;分流比:5 : 1。

[0022] 红外谱图如图 2 所示。

[0023] 核磁及红外分析,证明产品是乙基四氢糠基醚,结构式为

[0024]



[0025] 气相色谱进行分析,产品纯度 95%;以四氢糠醇计乙基四氢糠基醚收率为 72%。

[0026] 实施例 2、合成乙基四氢糠基醚

[0027] 在 500ML 反应器中,加入 102g 四氢糠醇、0.6mol 碳酸二乙酯、和 1mol 氢氧化钠,在搅拌下进行反应,控制反应温度为 5℃,反应 9 小时后,结束反应,常压蒸馏反应产物,收集 150℃ -160℃ 馏分,得到产品 96g。

[0028] 采用 Bruker AVANCE DRX 400MHz 核磁共振波谱仪测定产品,溶剂为氘代氯仿;其核磁谱共振峰归属如表 2:

[0029] 表 2. ETE 的 ^1H -NMR 共振峰归属

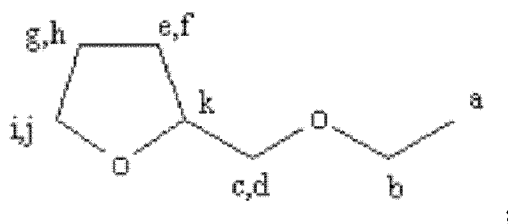
[0030]	编号	质子数目	化学位移 $\delta(\text{ppm})$
	a	3	1.1~1.3
	b	2	3.5~3.6
	c	1	3.4~3.5
	d	1	3.7~3.8
	e	1	1.5~1.7
	f	1	1.9~2.0
	g	1	1.8~1.9
	h	1	1.9
	i	1	3.8~3.9
	j	1	3.9~4.0
	k	1	4.0~4.1

[0031] 产品的结构由 Nicolet 20DXB FT-IR 型红外色谱仪进行分析,反应产物的组成和纯度分析采用岛津 GC-14A 型气相色谱仪分析。色谱柱:30m×0.32mm PEG-20M 毛细管柱;柱温:40℃/3分至100℃/7分;升温速率:20℃/分;汽化室温度:250℃;分流比:5:1。

[0032] 红外谱图未示出。

[0033] 核磁及红外分析,证明产品是乙基四氢糠基醚,结构式为

[0034]



[0035] 气相色谱进行分析,产品纯度 95%;以四氢糠醇计乙基四氢糠基醚收率为 70%。

[0036] 实施例 3、合成乙基四氢糠基醚

[0037] 在 500ML 反应器中,加入 102g 四氢糠醇、0.6mol 碳酸二乙酯、和 1mol 碳酸钠,在搅拌下进行反应,控制反应温度为 5℃,反应 9 小时后,结束反应,常压蒸馏反应产物,收集 150℃-160℃馏分,得到产品 103g。

[0038] 采用 Bruker AVANCE DRX 400MHz 核磁共振波谱仪测定产品,溶剂为氘代氯仿;其核磁谱共振峰归属如表 3 所示:

[0039] 表 3. ETE 的 ^1H -NMR 共振峰归属

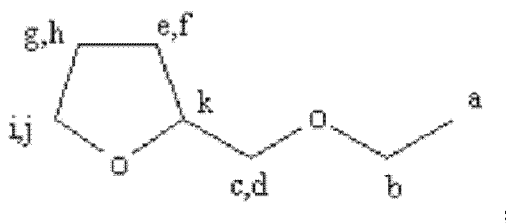
[0040]	编号	质子数目	化学位移 δ (ppm)
	a	3	1.1~1.3
	b	2	3.5~3.6
	c	1	3.4~3.5
	d	1	3.7~3.8
	e	1	1.5~1.7
	f	1	1.9~2.0
	g	1	1.8~1.9
	h	1	1.9
	i	1	3.8~3.9
	j	1	3.9~4.0
	k	1	4.0~4.1

[0041] 产品的结构由 Nicolet 20DXB FT-IR 型红外色谱仪进行分析,反应产物的组成和纯度分析采用岛津 GC-14A 型气相色谱仪分析。色谱柱:30m×0.32mm PEG-20M 毛细管柱;柱温:40℃/3分至100℃/7分;升温速率:20℃/分;汽化室温度:250℃;分流比:5:1。

[0042] 红外谱图未示出。

[0043] 核磁及红外分析,证明产品是乙基四氢糠基醚,结构式为

[0044]



[0045] 气相色谱进行分析,产品纯度 95%;以四氢糠醇计乙基四氢糠基醚收率为 75%。

[0046] 实施例 4、合成乙基四氢糠基醚

[0047] 在 500ML 反应器中,加入 102g 四氢糠醇、0.6mol 碳酸二乙酯、和 1mol 碳酸钾,在搅拌下进行反应,控制反应温度为 5℃,反应 9 小时后,结束反应,常压蒸馏反应产物,收集 150℃-160℃馏分,得到产品 107g。

[0048] 采用 Bruker AVANCE DRX 400MHz 核磁共振波谱仪测定产品,溶剂为氘代氯仿;其核磁谱共振峰归属如表 4 所示:

[0049] 表 4. ETE 的 ^1H -NMR 共振峰归属

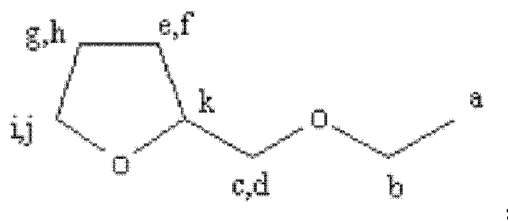
[0050]	编号	质子数目	化学位移 δ (ppm)
	a	3	1.1~1.3
	b	2	3.5~3.6
	c	1	3.4~3.5
	d	1	3.7~3.8
	e	1	1.5~1.7
	f	1	1.9~2.0
	g	1	1.8~1.9
	h	1	1.9
	i	1	3.8~3.9
	j	1	3.9~4.0
	k	1	4.0~4.1

[0051] 产品的结构由 Nicolet 20DXB FT-IR 型红外光谱仪进行分析,反应产物的组成和纯度分析采用岛津 GC-14A 型气相色谱仪分析。色谱柱:30m×0.32mm PEG-20M 毛细管柱;柱温:40℃/3分至100℃/7分;升温速率:20℃/分;汽化室温度:250℃;分流比:5:1。

[0052] 红外谱图未示出。

[0053] 核磁及红外分析,证明产品是乙基四氢糠基醚,结构式为

[0054]



[0055] 气相色谱进行分析,产品纯度 95%;以四氢糠醇计乙基四氢糠基醚收率为 78%。

[0056] 实施例 5、合成乙基四氢糠基醚

[0057] 在 500ML 反应器中,加入 102g 四氢糠醇、0.9mol 碳酸二乙酯、和 1.8mol 碳酸钾,在搅拌下进行反应,控制反应温度为 50℃,反应 9 小时后,结束反应,常压蒸馏反应产物,收集 150℃-160℃馏分,得到产品 130g。

[0058] 采用 Bruker AVANCE DRX 400MHz 核磁共振波谱仪测定产品,溶剂为氘代氯仿;其核磁共振峰归属如表 5 所示:

[0059] 表 5. ETE 的 ^1H -NMR 共振峰归属

[0060]	编号	质子数目	化学位移 δ (ppm)
	a	3	1.1~1.3
	b	2	3.5~3.6

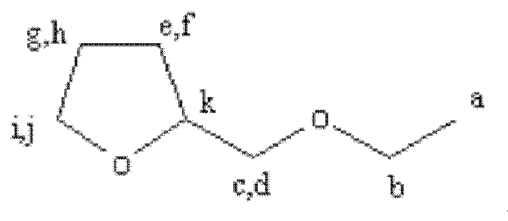
	c	1	3.4~3.5
	d	1	3.7~3.8
	e	1	1.5~1.7
	f	1	1.9~2.0
[0061]	g	1	1.8~1.9
	h	1	1.9
	i	1	3.8~3.9
	j	1	3.9~4.0
	k	1	4.0~4.1

[0062] 产品的结构由 Nicolet 20DXB FT-IR 型红外光谱仪进行分析,反应产物的组成和纯度分析采用岛津 GC-14A 型气相色谱仪分析。色谱柱:30m×0.32mm PEG-20M 毛细管柱;柱温:40℃/3分至 100℃/7分;升温速率:20℃/分;汽化室温度:250℃;分流比:5:1。

[0063] 红外谱图未示出。

[0064] 核磁及红外分析,证明产品是乙基四氢糠基醚,结构式为

[0065]



[0066] 气相色谱进行分析,产品纯度 95%;以四氢糠醇计乙基四氢糠基醚收率为 95%。

[0067] 实施例 6、合成乙基四氢糠基醚

[0068] 在 500ML 反应器中,加入 102g 四氢糠醇、1.2mol 碳酸二乙酯、和 2mol 碳酸钾,在搅拌下进行反应,控制反应温度为 50℃,反应 9 小时后,结束反应,常压蒸馏反应产物,收集 150℃-160℃馏分,得到产品 132g。

[0069] 采用 Bruker AVANCE DRX 400MHz 核磁共振波谱仪测定产品,溶剂为氘代氯仿;其核磁共振共振峰归属如表 6 所示:

[0070] 表 6. ETE 的 ¹H-NMR 共振峰归属

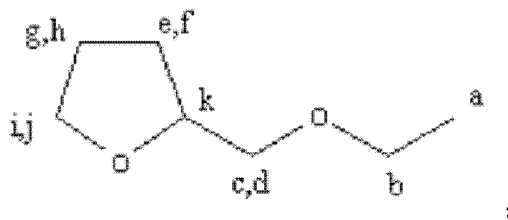
	编号	质子数目	化学位移δ(ppm)
	a	3	1.1~1.3
	b	2	3.5~3.6
[0071]	c	1	3.4~3.5
	d	1	3.7~3.8
	e	1	1.5~1.7
	f	1	1.9~2.0
	g	1	1.8~1.9
	h	1	1.9
	i	1	3.8~3.9
[0072]	j	1	3.9~4.0
	k	1	4.0~4.1

[0073] 产品的结构由 Nicolet 20DXB FT-IR 型红外光谱仪进行分析,反应产物的组成和纯度分析采用岛津 GC-14A 型气相色谱仪分析。色谱柱:30m×0.32mm PEG-20M 毛细管柱;柱温:40℃/3 分至 100℃/7 分;升温速率:20℃/分;汽化室温度:250℃;分流比:5:1。

[0074] 红外谱图未示出。

[0075] 核磁及红外分析,证明产品是乙基四氢糠基醚,结构式为

[0076]



[0077] 气相色谱进行分析,产品纯度 95%;以四氢糠醇计乙基四氢糠基醚收率为 96%。

[0078] 实施例 7、合成乙基四氢糠基醚

[0079] 在 500ML 反应器中,加入 102g 四氢糠醇、2mol 碳酸二乙酯、和 2mol 碳酸钾,在搅拌下进行反应,控制反应温度为 95℃,反应 4 小时后,结束反应,常压蒸馏反应产物,收集 150℃-160℃馏分,得到产品 125g。

[0080] 采用 Bruker AVANCE DRX 400MHz 核磁共振波谱仪测定产品,溶剂为氘代氯仿;其核磁共振峰归属如表 7 所示:

[0081] 表 7. ETE 的 ¹H-NMR 共振峰归属

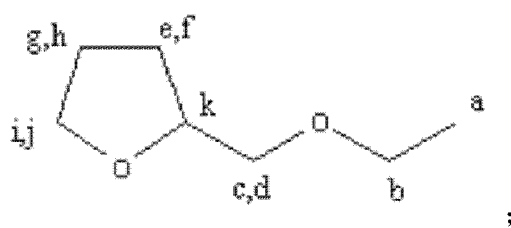
[0082]	编号	质子数目	化学位移δ(ppm)
	a	3	1.1~1.3
	b	2	3.5~3.6
	c	1	3.4~3.5
	d	1	3.7~3.8
	e	1	1.5~1.7
	f	1	1.9~2.0
	g	1	1.8~1.9
	h	1	1.9
	i	1	3.8~3.9
	j	1	3.9~4.0
	k	1	4.0~4.1

[0083] 产品的结构由 Nicolet 20DXB FT-IR 型红外光谱仪进行分析,反应产物的组成和纯度分析采用岛津 GC-14A 型气相色谱仪分析。色谱柱:30m×0.32mm PEG-20M 毛细管柱;柱温:40℃/3 分至 100℃/7 分;升温速率:20℃/分;汽化室温度:250℃;分流比:5:1。

[0084] 红外谱图未示出。

[0085] 核磁及红外分析,证明产品是乙基四氢糠基醚,结构式为

[0086]



[0087] 气相色谱进行分析,产品纯度 95% ;以四氢糠醇计乙基四氢糠基醚收率为 92%。

[0088] 以上的实施例仅仅是对本发明的优选实施方式进行描述,并非对本发明的范围进行限定,在不脱离本发明设计精神的前提下,本领域普通工程技术人员对本发明的技术方案作出的各种变形和改进,均应落入本发明的权利要求书确定的保护范围内。

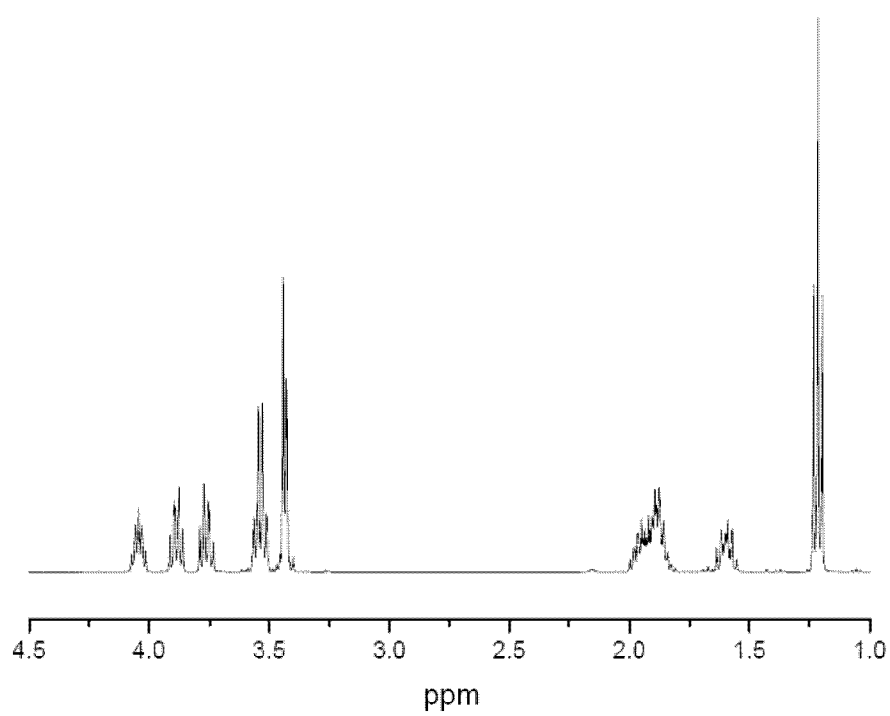


图 1

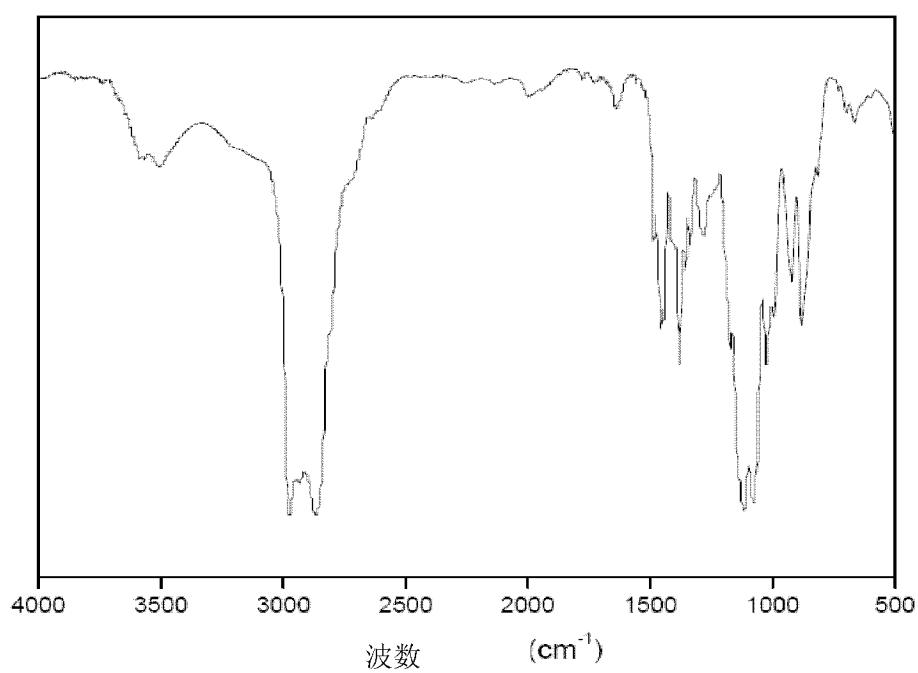


图 2