

实验六 2,4-二氯苯氧乙酸的制备

【实验目的】

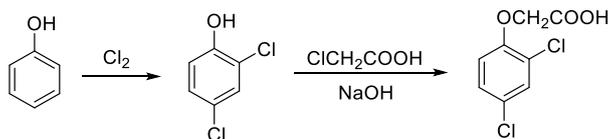
- 1、掌握 2,4-二氯苯氧乙酸的制备方法；
- 2、掌握 Williamson 醚合成法；
- 3、掌握苯环上的亲电取代反应以及如何用间接的方法对苯环进行氯化；
- 4、练习多步合成；
- 5、进一步熟练容量法在有机化合物测定中的应用。

【实验原理】

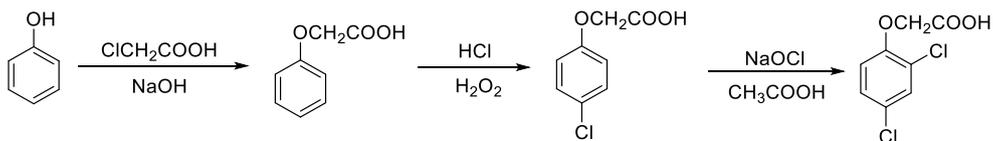
苯氧乙酸作为防霉剂，可由苯酚钠和氯乙酸通过 Williamson 合成法制备。通过它的氯化可得到对氯苯氧乙酸和 2,4-二氯苯氧乙酸（简称 2,4-D）。前者又称防落素，可以减少作物落花落果。后者又名除莠剂，可选择性地除掉杂草。通常以钠盐、铵盐的粉剂或酯类乳剂、液剂、油膏等使用。二者都是植物生长调节剂。

合成 2,4-二氯苯氧乙酸主要有两种路线：

路线一：苯酚氯化醚化法，即苯酚在其熔融状态下先氧化，随后将得到的二氯酚与氯乙酸反应生成二氯苯氧乙酸。该方法副产物多，纯化操作冗长，成本高，生产过程中有可能产生剧毒物，如 2, 3, 6, 7-四氯二苯并对二噁英，其大鼠口服半致死量 LD₅₀: 20μg/kg，对生产人员和环境造成安全威胁，并增加三废治理难度，不符合绿色化学理念。



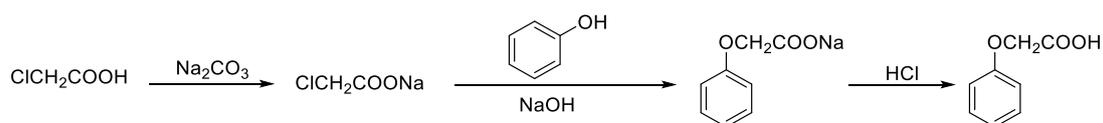
路线二：苯酚与氯乙酸在碱性条件下用 Williamson 合成法醚化，再进行氯化。该方法可有效避免二噁英类化合物的生成，三废处理量较小，成本较低，路线较优。



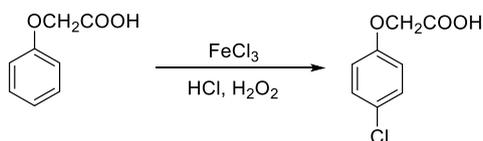
因此本实验采用路线二进行。

芳环上的氯化是重要的芳环亲电取代反应之一。本实验通过浓盐酸加过氧化氢和用次氯酸钠的酸性介质中的氯化，避免了直接使用氯气带来的危险和不便。

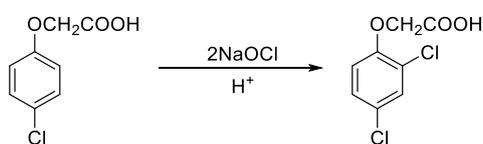
第一步制备酚醚，即 Williamson 合成法，亲核取代，在碱性条件下易于进行。



第二步苯环上的亲电取代，FeCl₃ 作催化剂，氯化剂是 Cl⁺，引入第一个 Cl。



第三步是苯环上的亲电取代，从 HOCl 产生的 Cl⁺和 Cl₂O 作氯化剂，引入第二个 Cl。



【试剂与仪器】

1、**试剂**：氯乙酸，苯酚，碳酸钠，氢氧化钠溶液（35%），浓盐酸，冰醋酸，过氧化氢（33%），氯化铁，次氯酸钠，乙醇，乙醚，四氯化碳。

2、**仪器**：布氏漏斗、抽滤瓶、电动搅拌器、油浴锅、电热干燥箱、圆底烧瓶（50 mL）、球形冷凝管、干燥管、烧杯（500 mL）、量筒（10 mL）、锥形瓶（50 mL）、电子天平。

化合物的物理常数

名称	分子量	性状	密度	m.p. °C	b.p. °C	H ₂ O	EtOH	Et ₂ O
苯酚	94.11	无色晶体	1.071	43	181.75	热溶	溶	易
苯氧乙酸	152.15	无色晶体	1.2143	98-100	285	热溶	溶	溶
氯乙酸	94.50	无色晶体	1.58	63	189	易	溶	溶
乙醚	74.12	无色液体	0.714	116.2	34.51	微	--	--
羟乙酸	76.05	无色晶体	--	79-80	分解	易	溶	溶

【实验步骤】

1、苯氧乙酸的制备

在装有搅拌器、回流冷凝管和滴液漏斗的 100 mL 三颈瓶中，加入 3.8 g 氯乙酸和 5 mL 水。开始搅拌，慢慢滴加饱和碳酸钠水溶液（约需 7 mL），至溶液 pH 为 7-8。然后加入 2.5 g 苯酚，再慢慢滴加 35% 的氢氧化钠溶液至反应混合物 pH 为 12。将反应物在沸水中加热约 0.5 h。反应过程中 pH 值会下降，应补加氢氧化钠溶液，保持 pH 为 12，在沸水浴上再继续加热 15 min。反应完毕后，将三颈瓶移出水浴，趁热转入锥形瓶中，在搅拌下用浓盐酸酸化至 pH 为 3-4。在冰浴中冷却，析出固体，待结晶完全后，抽滤，粗产物用冰水洗涤 2-3 次，在 60-65 °C 下干燥，产量约 3.5-4g。粗产物可直接用于对氯苯氧乙酸的制备。

2、对氯苯氧乙酸的制备

在装有搅拌器、回流冷凝管和滴液漏斗的 100 mL 的三颈瓶中加入 3 g (0.02 mol) 上述制备的苯氧乙酸和 10 mL 冰醋酸。将三颈瓶置于水浴中加热，同时开始搅拌。待水浴温度上升至 55 °C 时，加入少许（约 20 mg）三氯化铁和 10 mL 浓盐酸。当水浴温度升至 60-70 °C，在 10 min 内慢慢滴加 3 mL 过氧化氢（33%），滴加完毕后保持此温度再反应 20 min。升高温度使瓶内固体全部溶解，慢慢冷却，结晶析出。抽滤，粗产物用水洗涤 3 次。粗产品用 1:3 乙醇-水重结晶，干燥后产量约 3g。纯对氯苯氧乙酸的熔点为 158-159 °C。

3、2,4-二氯苯氧乙酸（2,4-D）的制备

在 100 mL 锥形瓶中，加入 1g (0.0066 mol) 干燥的对氯苯氧乙酸和 12 mL 冰醋酸，搅拌使固体溶解。将锥形瓶置于冰水浴中冷却，在摇荡下分批加入 19 mL 5% 的次氯酸钠溶液。然后将锥形瓶从冰浴中取出，待反应物温度升至室温后再保持 5 min。此时反应液颜色变深。向锥形瓶中加入 50 mL 水，并用 6 mol/L 的盐酸酸化至刚果红试纸变蓝。反应物每次用 25 mL 乙醚萃取 2 次。合并乙醚相，在分液漏斗中用 15 mL 水洗涤后，再用 15 mL 10% 的碳酸钠溶液萃取产物（小心！有二氧化碳气体溢出）。将碱性萃取液移至烧杯中，加入 25 mL 水，用浓盐酸酸化至刚果红试纸变蓝。抽滤析出的晶体，并用冷水洗涤 2-3 次，干燥后产量约 0.7 g，粗品用四氯化碳重结晶，熔点 134-136 °C。纯 2,4-二氯苯氧乙酸的熔点为 138 °C。

本实验约需 6-8h。

【注意事项】

- 1、氯乙酸具有强腐蚀性和刺激性，应避免呼吸摄入或者皮肤接触。
- 2、防止氯乙酸水解成羟乙酸，加入饱和碳酸钠使氯乙酸变成氯乙酸钠，加入速度要慢，若碱浓度过大，对反应不利，氯乙酸钠会发生碱性水解。

- 3、加浓盐酸析出苯氧乙酸时 pH 不能过高，否则产量降低。
- 4、2,4-D，纯品无色无臭，吸入摄入皮肤接触均有毒，空气中允许浓度为 10 mg/m³。
- 5、滴加 H₂O₂ 宜慢，严格控温，让生成的 Cl₂ 充分参与亲核取代反应。Cl₂ 有刺激性，特别是对眼睛、呼吸道和肺部器官。应注意操作勿使逸出，并注意开窗通风。
- 6、严格控制温度、pH 和试剂用量是 2,4-D 制备实验成功的关键。NaOCl 用量勿多，反应保持在室温以下。

【思考题】

- 1、从亲核取代反应、亲电取代反应和产品分离纯化的要求等方面说明本实验中各步反应调节 pH 值的目的是和作用。
- 2、在 Williamson 醚合成法过程中，如果碱的用量大大过量，对反应是否有利？
- 3、以苯氧乙酸为原料，如何制备对溴苯氧乙酸？能用本方法制备对碘苯氧乙酸吗？为什么？
- 4、为什么要使用 HCl+H₂O₂ 作为氧化剂，机理是什么？三氯化铁的作用是什么？
- 5、为什么要使用次氯酸钠作为氧化剂，其机理是什么？