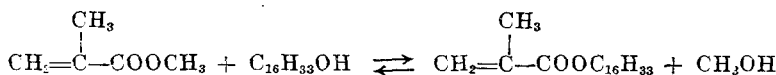


甲基丙烯酸十六酯的製備

葛 增 蓀

甲基丙烯酸酯類是很有用的單體，如甲酯的聚合體可以用來製造有機玻璃，丁酯的聚合體可作黏合劑，高級的酯類如十六酯的聚合體用作爲潤滑油黏度指數增進劑^[1]。甲基丙烯酸低級酯類如乙酯，丙酯的製備可用甲基丙烯酸和相應的醇直接酯化，但是這不適合於高級酯類如十六酯的製備。文獻上有關製備甲基丙烯酸十六酯的方法少而不詳，Crawford^[2]曾用丙酮氰醇法製得，專利中用 α -羥基異丁酸酯去水而製得^[3]，Kотон 用甲基丙烯酸甲酯經酯交換法來製得^[4]，但未記載其操作方法。本文較詳細地介紹用酯交換法來製備甲基丙烯酸十六酯的操作方法。

甲基丙烯酸甲酯與十六醇的酯交換反應是一個可逆的平衡反應：



如果將作用物濃度增加可以使平衡向生成物方向移動，這裏自以增加沸點較低的甲基丙烯酸甲酯爲宜。另外如果在反應過程中不斷將生成物甲醇與甲基丙烯酸甲酯成爲共沸物移去，亦可以使平衡向生成物方向移動。使用少量的濃硫酸或對甲苯磺酸作爲催化劑可加速反應，同時亦必需加入對苯二酚作阻聚劑以防止甲基丙烯酸甲酯和生成的甲基丙烯酸十六酯聚合，以免使產量降低。

製法： 在一個 1 升圓底燒瓶中加入 1.5—3 克分子重量的甲基丙烯酸甲酯和 1 克分子重量的十六醇，加 2 克濃硫酸（或對甲苯磺酸）作催化劑，2—3 克對苯二酚作阻聚劑。混合物先在油浴上維持 100—120°C 間加熱迴流約三小時左右，待生成較多的甲醇以後，逐漸將油浴溫度提高，並用分餾柱分餾出甲醇與甲基丙烯酸甲酯的共沸混合物。一般作用時間約需 7—10 小時。停止加熱後，冷卻反應混合物，通入氨氣以中和酸性催化劑。加熱並用水泵減壓蒸餾蒸去氨氣，甲醇及甲基丙烯酸甲酯後再用油泵減壓蒸餾出產物。收集 170—175°C/2 毫米部分，產率 85—90%（依十六醇計）。

經上法製得的甲基丙烯酸十六酯含有少量的對苯二酚，先用 5% 的氫氧化鈉水溶液洗滌數次，然後再用水洗滌數次，再用無水硫酸鈉乾燥並放置過夜。減壓蒸餾收集 157—159°C/1 毫米部分， $n_D^{20} = 1.4516$ ，溶於苯、甲苯、三氯甲烷、四氯化碳、乙酸乙酯等有機溶劑中，在常溫時爲無色液體。

參 考 文 獻

- [1] H. A. Bruson, U. S. 2,091,627 and U. S. 2,100,993.
W. L. Van Horne, Ind. Eng. Chem., **41**, 952 (1949).
- [2] J. W. C. Crawford, U. S. 2,042,458 (I.C.I.) and Brit. 405,699; C. A. **28**, 4745^a (1934).
- [3] Röhm & Hass A. G. French Patent 801,658; C. A. **31**, 417¹ (1937).
- [4] М. М. Котон и Ф. С. Флоринский, ЖОХ, **21**, 1841—1843 (1951).