

2,5-二甲氧基四氢呋喃的合成

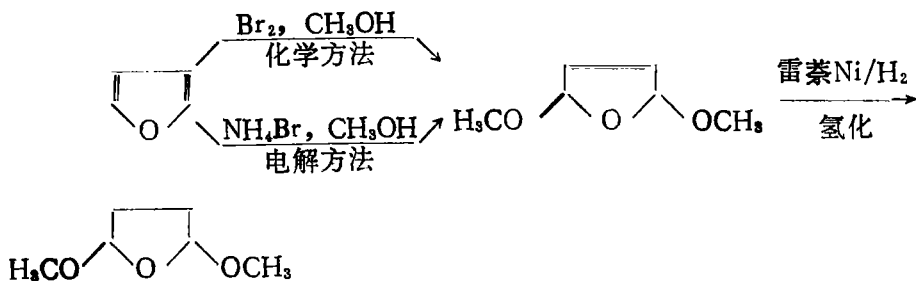
化学系有机化学专业 胥中元 李美英 张茂礼 刘立
指导教师 许遵乐 罗允康 潘庆洪

彩色电影、电视技术的日益普及,提出了生产更多更好拷贝的要求。目前部分彩色胶片的凝胶感光膜凝固点较低,要求在20℃进行冲洗,如温度过高,容易发生软化甚至脱落。

利用二醛类化合物作为彩色胶片的前坚膜剂,可增强胶片彩色感光层的机械强度,提高冲洗温度及速度。

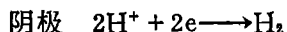
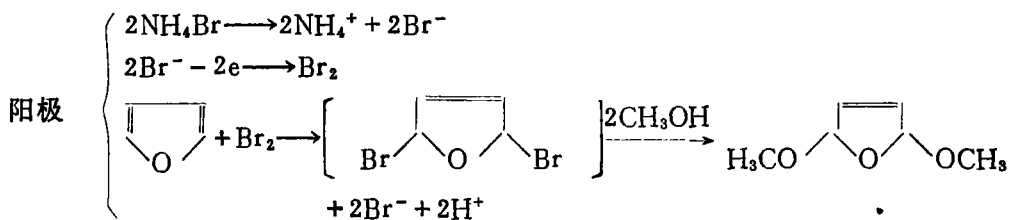
直接合成二醛类化合物较困难,且性质不稳定,不便保管和贮存。2,5-二甲氧基四氢呋喃是缩二醛结构,在酸性水溶液中很易水解为丁二醛,是制备二醛类化合物的一种途径。

由呋喃合成2,5-二甲氧基四氢呋喃有两种方法,一种是化学方法,另一种是电解法,其反应过程如下:

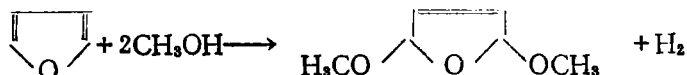


前者操作复杂,原料消耗量大,反应条件苛刻,劳动保护要求严格,因而生产成本高。而后者基本不存在这些问题,只要选择到合适的电极材料和电解条件,成本可大大降低。因此,我们的研究集中在电解合成工艺上。

由呋喃、溴化铵、甲醇通过电解生成2,5-二甲氧基二氢呋喃的反应过程如下^(2,4):



此反应的净方程式是：



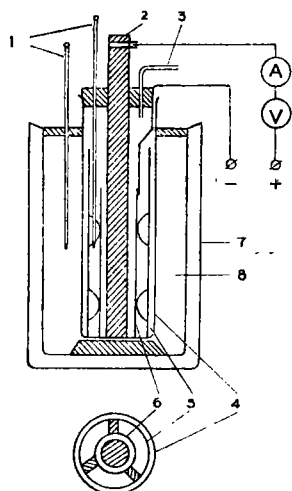
据文献^(2,5,4)报导, 国外多数采用铂、镍等金属作电极材料, 产率73%, 电流效率86%, 也有用石墨代铂作阳极, 可达同样产率⁽⁴⁾。

我们使用石墨棒作阳极, 阴极则先后采用黄铜片、紫铜片、镀锌铁纱网、除锌铁纱网、锌片作了多次试验, 发现锌片电极产率可达77~80%, 可将反应温度从-14℃以下⁽²⁾提高到-9~-4℃, 电流从3安培提高到4.5安培, 电解时间比国外报导⁽²⁾缩短四分之一以上; 生产成本比国内采用化学合成法降低70%以上, 产品质量与标准相符, 产物经初步坚膜试验, 可把冲洗温度从21℃提高到29℃, 冲洗速度提高一倍。

实 验 部 分

一、电解合成2,5-二甲氧基二氢呋喃

1、电解装置(见附图1)



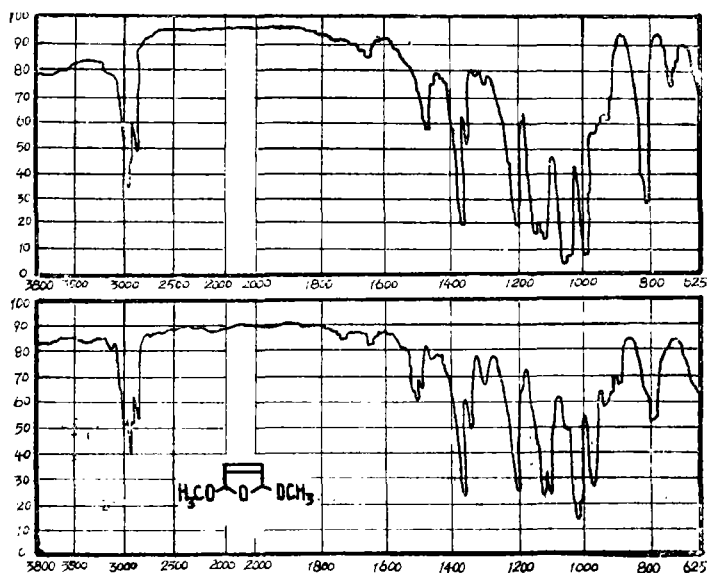
- | | |
|--------|------------------|
| 1、温度计 | 2、石墨阳极 |
| 3、导气管 | 4、电解槽(φ50mm玻璃管制) |
| 5、外阴极* | 6、内阴极* |
| 7、保温瓶 | 8、冰盐浴 |

* 锌片内外阴极厚度0.8mm, 每距8mm打φ2.5mm的小孔。黄铜片、紫铜片厚0.4mm, 镀锌及除锈铁纱网为20孔目, 除去镀锌层的方法是用10% HCl浸泡纱网, 用水冲净后即使用。

图 1

2、操作步骤

将5克溴化铵(0.051克分子)溶解于230毫升甲醇^(*)(5.7克分子)中,再将此溶液和72毫升(68克,1.0克分子)的新蒸呋喃^(**)迅速倒入置于-20℃冰盐浴中的电解槽,待槽温降至-12℃以下时接通电流。随着电解反应的进行,槽电压不断升高,电流不断降低,可不断将电流调节到规定的指标,并从电压的突跃变化去判断反应终点。当达到所需安培小时后,停止通电。槽中液体的体积减少40毫升左右^(***),电解液上层无色,底层由于未反应的溴而稍带黄色。把电解液倒入甲醇钠溶液中(1.2克钠溶于20毫升甲醇中),用韦氏分馏柱在水浴上进行蒸馏,约收集160毫升左右的蒸馏液(主要是甲醇、氨和未反应的呋喃),残留物是棕黄色液体及溴化钠沉淀。过滤除去沉淀,减压蒸馏,收集56—60℃(15mmHg柱)馏分,产率77~80%。产品经相当于9个理论板的分馏柱分馏,收集68—69℃(33mmHg柱)馏分, n_D^{20} 1.4424(文献 n_D^{20} 1.4328⁽²⁾),此产物经0.1NHCl水解后制得衍生物双苯胺 m.p. 173℃(在乙醇中)(未校正)(文献198—199℃⁽²⁾)。红外光谱(液膜) 1640, 1460, 1385, 1350, 1210, 1100, 1040, 815 cm^{-1} ,产物与标准红外光谱⁽³⁾对照见图2和图3。



上图2 2,5-二甲氧基二氢呋喃红外光谱图(电解合成)

下图3 标准图

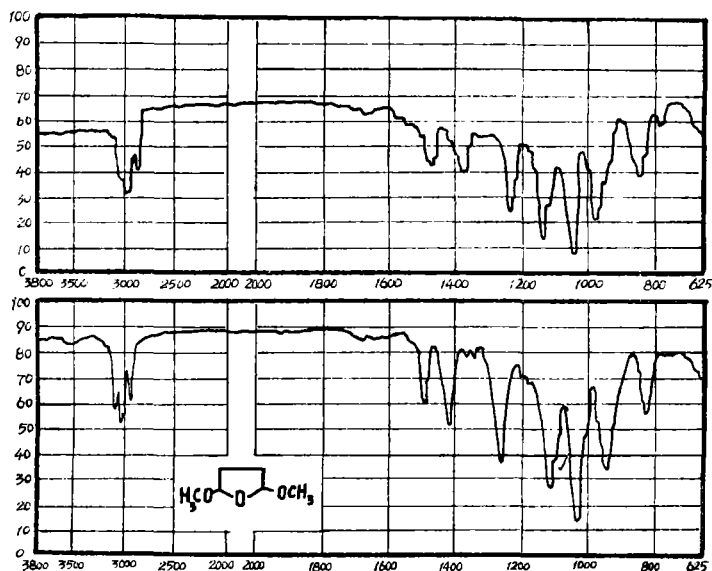
- [*] 经对比实验证明,所用甲醇不需绝对干燥。
- [**] 本实验用的呋喃由呋喃甲酸脱羧制备。
- [***] 由于反应,使混合物体积大约缩减33毫升,其余为反应产生的氢气带走的甲醇和呋喃而造成的损失。

使用各种不同阴极材料的试验结果见下表。

编号	电解时间(小时)	阳极面积(cm ²)	阴极材料	电极距离(mm)	槽温(°C)	电流(A)	电压(V)	安时/理论量(%)	产量(g)	产率(%)
1	18.4	133	黄铜片	4.0	-4至-9	2~3	3.1~8.0	97.5	85.0	65.4
2	18.4	133	紫铜片	7.5	-4至-9	2~3	3.6~8.8	97.5	94.5	72.8
3	15.6	133	镀锌铁纱网	7.5	-4至-9	3~3.5	4.2~6.2	92.4	100.0	77.1
4	15.6	133	镀锌铁纱网	7.5	-4至-9	3~3.5	5.3~7.1	92.4	95.0	73.1
5	15.6	133	镀锌铁纱网	7.5	-4至-9	3~3.5	4.1~6.6	92.4	92.0	70.7
6	14.0	133	除锌铁纱网	7.5	+4至-9	3	5.2~17	77.0	46.2	35.5
7	13.0	133	锌片	6	-4至-9	3~4.5	4.2~8.0	99.0	104.3	80.2
8	12.8	133	锌片	6	-4至-9	3~4.5	4.0~8.9	98.3	102.0	78.6
9	12.5	133	锌片	6	-4至-9	4~5	4.5~8.6	104	100.2	77.1

二、2,5-二甲氧基二氢呋喃的氢化

把30克W₄雷奈镍、100毫升无水甲醇混合液和300克(2.27克分子)2,5-二甲氧基二氢呋喃投进一升的压力釜中。先用氮气排走釜中空气三次,再用氢气排氮三



上图 4 2,5-二甲氧基四氢呋喃红外光谱图(合成样品)

下图 5 标准图

次。然后在室温下充氢至 $35\text{Kg}/\text{cm}^2$ ，当氢被吸收，压力降至 $5\text{Kg}/\text{cm}^2$ 时，再充氢至 $35\text{Kg}/\text{cm}^2$ ，如此反复操作，至氢气不再被吸收、压力不再下降时停止加氢操作。此时反应温度升至 40°C 左右，整个加氢过程可在1小时内完成。过滤除去催化剂，用韦氏分馏柱在水浴上蒸去甲醇，进行分馏，收集 $58-58.5^\circ\text{C}$ (32mmHg 柱) 馏分 $\eta_D^{20} 1.4252$ (文献 $\eta_D^{20} 1.4178^{(6)}$)。红外光谱 (液膜): $1470, 1380, 1230, 1120, 1040, 980, 845\text{cm}^{-1}$ 。产物与标准红外光谱⁽³⁾对照见图4和图5。这个产物用 0.1N HCl 在温水浴上进行水解，然后制备衍生物得到：二脲 $m.p. 168^\circ\text{C}$ ，(在水中。温度未校正，以下同) (文献 $169^\circ\text{C}^{(1)}$)；双缩氨脲 $m.p. 160^\circ\text{C}$ (在乙醇中)；双苯脲 $m.p. 113^\circ\text{C}$ (稀乙醇)，(文献 $117^\circ\text{C}^{(1)}$)。

讨 论

从理论上讲，在铂、镍电极上析出氢的极化作用较小，而锌则较大，会造成槽电压高而不利于反应的进行。但实验结果证明，使用锌片作阴极材料，槽电压低，槽温低，从而可增大电流，缩短反应时间，提高产率，降低成本。对此问题，尚待进一步探讨。

在分馏电解产物过程中，我们还发现两个副产物：一有臭味， $b.p. 84.5-90^\circ\text{C}$ (29mmHg 柱)，定性鉴定含有卤素；另一为白色棱柱状结晶， $b.p. 83-87^\circ\text{C}$ (18mmHg 柱)， $m.p. 101-102^\circ\text{C}$ ，未见文献报导，也未作进一步鉴定。

参 考 资 料

- [1] J. A. C. S., 72, 869—874 (1950).
- [2] N. Clausen, Kaas; F. Limborg; K. Glens, Acta Chem. Scand. 6, 531 (1952).
- [3] The Aldrich Library of Infrared Spectra. P 110D, 109G.
- [4] Журнал Общей Химии Том 30, 976, (1960).
- [5] Advances in Organic Chemistry Vol I, 67—112, (1960).
- [6] C. A., 53, 423ⁱ.