

糠醛和丙酮的连续缩合反应和 呋喃丙烯酸制备

化学系有机化学教研室**

摘 要

糠醛和丙酮的連續縮合反应是在一附有冷却夾套，攪拌器，溫度計和液面調整漏斗的 $\phi 45 \times 700\text{mm}$ 玻璃管內进行。当催化混合液中氢氧化鈉浓度为 2.0—1.0%，催化混合液中丙酮浓度維持在为其起始浓度的 43—56%，溫度在 25—30°C，將 1 : 1 克分子比例的糠醛——丙酮混合液以 9—11ml./分 的速度連續輸入反应管內进行反应則糠醛丙酮产率可維持在 66—72.9%。在其中維持丙酮在催化混合液中的一定浓度是重要的。

糠醛丙酮通过与次氯酸鈉（有效氯含量約 10%）以 1 : 3.2 克分子比例进行反应，溫度在 65°—75°C，則呋喃內烯酸产率为 80—82%，氯仿回收率为理論产率的 54%。

一个羰基化合物通过化学反应使其碳鏈增长并构成一个 α, β —不饱和的醛类、酮类，羧酸或酯类的化合物的方法已久为人们所熟知了。例如柏京反应，克萊森——舒密特反应和羧醛縮合反应等一些反应。因此，由糠醛出发以制备呋喃丙烯酸同样也可以通过上述那些反应去进行。然而从生产的角度出发，上述所提及的方法各有优缺点，即如柏京反应在设备的腐蝕问题上十分严重且难以解决，克萊森——舒密特反应则条件苛刻，要低温，无水状态和反应周期长等，因此，羧醛縮合反应便引起人们的兴趣。1952年A. Scipioni⁽¹⁾提出了糠醛——乙醛的连续縮合以生产呋喃丙烯醛，后者经过以氧化银作催化剂用氧气去氧化从而获得呋喃丙烯酸的方法，其总的产率为 81—90%。这个研究结果提供了糠醛制备呋喃丙烯的工业生产的可能性。然而，实际上糠醛和乙醛在碱催化作用下极易生成树脂状物，故在生产工艺上的

• 1973.11.10接稿

•• 气液色譜分析工作由本系高分子教研室廖凱荣同志协助測定。

要求是比较严格的。此外将呋喃丙烯酸氧化为相应的酸又要求以氧化银作催化剂。因此,本试验的目的是探索糠醛和丙酮的连续缩合反应以制备呋喃丙烯酸,因为它除了设备投资较少,不存在腐蚀问题和生产条件比较温和外,还可以获得像氯仿和糠酮树脂这一类有用的副产品。

糠醛和丙酮的缩合反应已经为不少的化学工作者所研究过。自40年代以来从文献的报导中一般在0—15℃左右进行反应4—24小时,产率一般在68%以下^[2-8]。其基本特点是分批反应,用过量的丙酮(克分子比一般为糠醛的4倍),碱催化混合液中的氢氧化钠浓度在5%以下和比较低的温度以防止双缩合化合物和树脂化物的大量生成。1963年罗马尼亚的石油和化学工业部发表了关于糠醛和丙酮的连续缩合反应的专利报告^[9],然而到1965年罗马尼亚D. A. Isacescu及其同工作者^[10-12]对丙酮和糠醛的缩合反应和生成物的分析等继续进行研究。

为了工业生产上的方便,本试验的基本要求是将糠醛和丙酮的连续缩合反应确定在温度为20—30℃,催化混合液中的氢氧化钠浓度为2.0%以下,送入反应区中的糠醛—丙酮克分子比例为1:1的条件下探索其送料速度和催化混合液中丙酮含量对糠醛—丙酮和产率的影响。考虑到氢氧化钠对设备的腐蚀问题,因此,由糠醛—丙酮经过氯仿反应使生成呋喃丙烯酸所用的次氯酸钠的有效氯含量只控制在10%左右进行。

从实验结果可以看到,在确定一定的温度和糠醛—丙酮的克分子比例条件下,要使糠醛—丙酮缩合反应的产率稳定在66—70%,则必需保持反应区中丙酮的浓度不能低于原来催化混合液中丙酮含量的43%以下。表一的缩[59—62]一组中可以看到糠醛—丙酮的产率是随着丙酮的相对浓度的降低而下降的,而从缩[63—95]的各组数据中,又说明了只要丙酮的相对浓度维持在43—56%范围内,则27个数据中产率为66—72.9%的仍占85.2%;产率在62.5—66.0%仅占14.8%。这样便无需让糠醛和丙酮在较高的克分子比例中进行反应,而只需用1:1.3的比例便可以了。丙酮的损耗主要是跟随着所生成的糠醛—丙酮离开反应系统所致,因为缩合生成物一般为280—310ml.,经水洗后体积大致减少10—20ml.,而从另一角度去观察,第一次洗滌用水其体积则会增加15—30ml.。当催化混合液第一次使用时,糠醛—丙酮的产率一般是比较低的,其主要原因为有一部分生成物溶于催化混合液中所致。

表二所载催化混合液中的氢氧化钠的浓度由2.2%到1.0%这一范围内只要接触时间不长,温度不是太高的情况下对产率未有显著的影响。当糠醛—丙酮的混合物送入催化混合液中并由透明转为浑浊,同时生成物开始下沉的时间约为2—3分钟,因此,在目前的试验条件下送料速度可以在9—11ml./分以上的速度进行。接触时间长,特别是在反应温度比较高时,只能引起二缩化合物及低聚物的形成。然而在此试验条件下,奇怪的是不论总送料速度(糠醛和丙酮均为2克分子)为3小时抑或30分钟,而残留物(即树脂化物)的生成量均占总生成物的25%左右。因此,这个问题是复杂的还需在反应机理上深入的加以研究。

表一 催化混合液中丙酮浓度对糠叉丙酮的产率的影响

实验编号	投料总时间(小时)	未反应前催化液中丙酮的浓度(%)	第一次反应后		第二次反应后		第三次反应后		第四次反应后		第五次反应后		第六次反应后		第七次反应后	
			产率(%)	丙酮含量(%)	产率(%)	丙酮含量(%)	产率(%)	丙酮含量(%)	产率(%)	丙酮含量(%)	产率(%)	丙酮含量(%)	产率(%)	丙酮含量(%)	产率(%)	丙酮含量(%)
縮30-35	3		63.0		69.2		65.0		67.5		68.3		67.7			
縮36-44	3		65.2		67.7		64.8		68.3		64.4		65.7		63.1	
縮59-62	1½	100	58.2	67.4	69.4	45.4	62.3	36.1	61.7	33.1						
縮63-68	1½	100	65.2	69.8	68.9	42.7	68.3	45.6	69.6	56.1	67.4	53.1	62.5	46.9		
縮69-75	1½	100	62.4	60.8	66.7	42.5	63.7	41.4	65.5	—	70.8	—	66.6	50.5	70.0	51.2
縮77-82	1	100	62.6	73.3	69.5	48.6	66.6	46.1	71.4	43.3	72.9	44.9	67.9	43.9		
縮83-89	½	100	68.1	73.1	68.5	50.8	68.7	48.3	69.8	48.3	66.5	—	68.7	—	70.3	—
縮90-95	½	100	63.5	71.8	68.9	44.6	66.5	45.9	65.3	48.5	67.0	48.0	69.4	50.5		

[注]: 1. 縮[30-35]实验中补加丙酮30 ml.; 縮[36-44]补加丙酮25 ml.; 縮[63-95]均补加丙酮40 ml.; 縮[59-62]没有补加丙酮。
 2. 縮[30-44]中的丙酮含量变化没有进行测定; 縮[59-95]中丙酮含量均用气液色谱进行测定, 其工作条件为: 仪器为大連 Sp-02型, 氢火焰探测器, 輸出衰减×100; 色谱柱为玻璃螺旋管φ 4.5 mm×1.5 M, 注射口到色谱柱前填塞玻璃毛 10 cm.; 担体为上試101白色担体40-60目, 12%精制甘油; 汽化器加热电压一档(約100°C), 柱温为46.5°C.; 紙速 720 mm/小时; 載气为N₂, 入口压为0.2表压; H₂为71 ml/分, 空气为280 ml/分; 丙酮表现保留时期 t_R 2'12". 用峰面积法計算。

表二. 催化混合液中氫氧化鈉濃度對糠叉丙酮的產率的影響

實驗編號	投料總時間 (小時)	催化液中 NaOH起始 液度 克NaOH/100 ml	第一次反應後		第二次反應後		第三次反應後		第四次反應後		第五次反應後		第六次反應後		第七次反應後	
			產率 (%)	NaOH (%)	產率 (%)	NaOH (%)	產率 (%)	NaOH (%)	產率 (%)	NaOH (%)	產率 (%)	NaOH (%)	產率 (%)	NaOH (%)	產率 (%)	NaOH (%)
縮59-62	1½	1.702	58.2	1.848	69.4	1.889	62.3	1.584	61.7	1.788						
縮63-68	1½	1.695	65.2	1.817	68.9	1.867	68.3	2.013	69.6	1.934	67.4	1.835	62.5	1.741		
縮69-75	1½	1.983	62.4	2.134	66.7	2.176	63.7	2.090	65.5	2.013	70.8	1.929	66.6	1.843	70.0	1.757
縮77-82	1	1.946	62.6	2.077	69.5	2.135	66.6	2.052	71.4	1.974	72.9	1.895	67.9	1.814		
縮83-89	¾	2.028	68.1	2.168	68.5	2.224	68.7	2.170	69.8	2.070	66.5	1.973	68.7	1.914	70.3	1.839
縮90-95	¾	1.109	63.5	1.179	68.9	1.209	66.5	1.149	65.3	1.109	67.0	1.055	69.4	1.032		

[註] 催化混合液中的氫氧化鈉濃度的分析見實驗部分。

表三 糠叉丙酮的氣仿反应

試驗编号	Naocl 的有 效氮含量 克/100 ml.	糠叉丙酮 加入量 (克)	Naocl 和糠 叉丙酮的 克分子比例	反应所 用时间 (分)	反应最 高温度 (°C)	氣 仿 回 收			呋喃丙烯酸产率	
						体 积 (ml.)	折 合 重 量 (克)	回 收 率 (以理 德 計) (%)	重 量 (克)	产 率 (%)
14	9.90	61.2	1 : 3.24	—	88	20	29.5	54.8	46.5	74.9
15	10.98	70.7	1 : 3.27	15	98	28	41.3	66.5	53.6	74.7
16	10.55	68.0	1 : 3.26	16	102	21	31.3	51.3	50.5	73.2
17	4.39	40.8	1 : 3.2	42	54	15	22.1	65.2	33.0	79.7
18	11.64	80.0	1 : 3.2	24	102	26	38.3	54.4	68.0	83.9
19	11.64	80.0	1 : 3.2	28	102	26.5	39.0	55.6	79.5	98.0
20	11.64	65.5	1 : 3.2	24	98	22.5	33.2	57.6	55.5	83.6
21	11.64	65.5	1 : 3.2	26	98	20.0	29.5	51.2	54.5	82.1
22	11.64	65.5	1 : 3.2	23	100	21.0	33.0	53.8	52.0	78.3
23	10.49	65.5	1 : 3.2	13	94	—	—	—	55.2	83.1
25	10.49	65.5	1 : 3.2	9	94	22.0	32.4	53.8	54.4	81.9
26	10.49	65.5	1 : 3.2	—	80	21.5	31.7	53.8	54.3	81.8
28	10.49	65.5	1 : 3.2	—	87	23.0	33.9	59.0	49.8	75.0
29	10.49	36.7	1 : 3.2	17	64	11.0	16.2	50.1	35.6	95.4

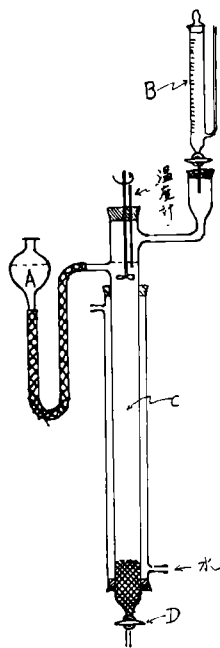
[注]氣仿的比重以1.474計算。

C.D.Hurd和C.L.Thomas^[13]研究过糠叉丙酮通过氯仿反应使前者转变为呋喃丙烯酸。他们指出在漂白粉的有效氯含量为24%时,呋喃丙烯酸的产率为89.5%而氯仿的回收率为55.5%,同时糠醛和丙酮的二缩化合物不能进行氯仿反应。在进行氯仿反应时次氯酸盐中的有效氯浓度的高低能影响产率亦已有文献报导过^[14]。考虑到腐蚀问题,因此我们将次氯酸钠的有效氯浓度控制在10—11%中进行反应,呋喃丙烯酸的产率可达80—82%,而氯仿的回收率则只有理论产率的54%,其结果列于表三。无论如何,要使氯仿反应平稳的进行,必须将反应温度控制在65—75°C中进行其后才逐渐升温到氯仿蒸完为止,否则,如果反应开始温度便骤然升高,则往往招致树脂化物的生成量增加。

实 驗 部 分

(一) 糠叉丙酮的制备。

反应装置见图一。先在反应管C内加入800ml.由492ml.水,200ml.丙酮和35ml.33.8%氢氧化钠水溶液所组成的催化混合液。将糠醛和丙酮各为2克分子所组成的混合液(即糠醛192.5克,丙酮116.5克,克分子比例为1:1)加进恒速加料器B中。通过一恒温水浴将20—25°C水泵进反应管C的冷却夹套内。启动搅拌器,将速度调至只能扰动管内催化混合液的 $\frac{2}{3}$ 的高度,使反应生成物能有 $\frac{1}{3}$ 的静止区以使其沉降。当催化混合液的温度达到20—25°C时才将糠醛—丙酮混合液以9—11ml./分的速度输入反应管内。投料开始后,最初反应物和催化混合液是完全互溶的,但在2—3分钟后便瞬间立即浑浊并可以见到生成物以小油珠状不断下沉和聚集在反应管的底部。在进料的过程中一方面要经常调整瓶A的位置使管内液面不超过反应管上的进料口,另一方面,不断从反应管底部通过开关D将反应生成物排出并立即让它通过5cm.高的水层以洗涤带下来的氢氧化钠使缩合反应停止进行。由于缩合反应过程是一放热反应,故反应混合物的温度是会逐步上升的。在本实验条件下,恒温水浴内的温度会升高1—1.5°C而反应管内混合液体的温度大致升高5—6°C。总投料时间为30分钟。加料完毕后续继搅拌5分钟,然后关闭冷却水并静置1小时让生成物尽量的沉降完全。排净生成物后,取样进行催化混合液中氢氧化钠浓度和丙酮浓度的



图一 糠醛—丙酮連續縮合反应器

测定, 其后才加入或不加入40ml丙酮于催化混合液中, 混和后才进行第二次投料反应。

在正常情况下, 用2克分子糠醛和2克分子丙酮进行反应可获得280—310ml生成物, 而第一次100ml, 洗涤用的水的体积则一般会增加15—30ml。不论是经洗涤后的生成物的体积的减少抑或是洗涤水层的体积的增加, 其主要原因是由于生成物中带有部分丙酮之故。分离出来的生成物的pH为7—9, 但经过等体积水洗涤一次后即降至pH 6—7。由于生成物能将部分丙酮带走, 因此, 反应管内催化混合液中的丙酮浓度便会逐步下降, 其结果便招致糠又丙酮的产率亦随着下降(参见表一, 縮[59—62])。通过气液色譜的分析结果证明, 要保持糠又丙酮的产率能够稳定, 则必需在第二批投料后(即已投了4克分子糠醛), 而在其后每次投2克分子的糠醛之前都要补加丙酮40ml, 以维持催化混合液中丙酮的浓度为催化混合液的起始浓度的43—56%。

生成物经水洗至pH 6—7后, 在30m. m. Hg. 压力下, 温度为50—70°C中脱水然后再进行减压蒸餾(由于蒸餾出来的糠又丙酮的熔点为36°C, 故要用空气冷凝管或用通温水的水套冷却管截取), 收集102—112°C/7m. m. Hg. 的餾分, 糠又丙酮的产量为180—190克, 产率为66—72.9%(以理論产量計), 熔点为35°C, 经水重结晶后的糠又丙酮为针状结晶熔点为39—39.5°C(文献值为m. p. 39—40°C)^[15]。前餾分极少甚至没有, 但残留物(主要是二縮化合物和低聚物)为55—65克。

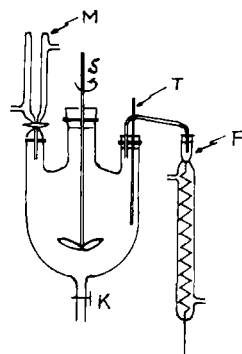
催化混合液中氫氧化鈉濃度的測定是用移液管吸取3ml. 催化混合液于250ml. 三角烧瓶中, 加入100ml. 蒸餾水将它稀释, 然后用0.1N HGI 标准溶液滴定, 以甲基橙作指示剂。

用气液色譜分析催化混合液中的丙酮濃度的样品制备如下: 用移液管吸取5.0ml. 催化混合液于50ml. 容量瓶中, 加入按催化混合液中碱濃度的測定结果所换算为中和5ml. 样品所需的0.1N HCl 标准溶液的毫升数, 然后再加入蒸餾水稀释至刻度, 搖匀后才作为气液色譜分析之用的样品。气液色譜的工作条件见于表一的附注,

(二) 由糠又丙酮制备呋喃丙烯酸。

反应装置见图二。图中M为具保温外套的分液漏斗, K为一排料用开关, S为攪拌器, F为冷凝管, T为温度计。

按糠又丙酮和次氯酸鈉(次氯酸鈉是按有效氯含量計算^[16])反应所需的1:3.2克分子比例时的糠又丙酮放入预先通有50°C温水的保温分液漏斗M中, 又将所需的次氯酸鈉溶液放入反应器中。启动攪拌器。如次氯酸鈉溶液的温度在20°C以下, 则必需先将它加热至



图二 糠又丙酮的卤仿反应装置

30°C然后迅速由保温漏斗将已熔融的糠叉丙酮加进反应器内。由于反应是放热的，故反应开始后反应物的温度便逐渐上升，当温度达到35—40°C时便可以见到一些微黄色的固体出现在反应器的壁上，与此同时温度便迅速上升至60°C，如果此时不用冷水加以控制则温度可在2分钟内升至95—120°C而反应物亦会由浅黄色转为棕黑色。为此，必须立即通入冷却水以控制反应维持在65—75°C中进行，待氯仿大部份蒸出后便可将温度逐渐升高至85°C以将最后的氯仿完全蒸出。反应早期的温度如果升高过快往往会引起树脂状物质的生成而使随后的过滤增加困难。

反应完毕后，将旋塞K打开放料。反应生成物在冷却后其中部分呋喃丙烯酸钠会析出，有时需放置过夜才析出。用12N盐酸或硫酸先将部分碱中和以免在滤去树脂化物和和其它一些机械杂质时因碱的浓度过大所引起的困难。滤液加入冰块后再用12N盐酸或硫酸中和至pH 3—4则呋喃丙烯酸便析出，要注意中和后的温度维持在15°C以下^[17]。用布氏漏斗过滤，粗产品用冰水洗滌二次后便将它抽气压干并在80°C中烘干。呋喃丙烯酸的产率以理论值计为80—82%。这样所得的呋喃丙烯酸其熔点为141—2°C（文献值为141°C^[18]）颜色微带黄色，用水重结晶后为针状结晶熔点未有升高，这说明了未重结晶前的粗产品已足够纯了。

氯仿的回收率达理论收率的54%。

結 束 語

根据初步试验结果，当催化混合液中氢氧化钠浓度为2.0—1.0%，丙酮浓度维持在为其起始浓度的43—56%，温度在25—30°C，将1:1克分子比例的糠醛——丙酮混合液以9—11ml./分的速度连续输入反应管内进行反应则糠叉丙酮产率可维持在66~72.9%。在其中维持丙酮在催化混合液中的一定浓度是重要的。另外从整个工艺过程去观察，作为由糠整合成呋喃丙烯酸的方法还是可行的。因为它所需的原料只是一般的，而且价格也比较便宜，并不需要特殊的原料，生产设备简单，设备的腐蚀问题较少，所获得的呋喃丙烯酸也比较纯而且还有氯仿这样一些副产物。然而其最大缺点是氢氧化钠和氯气消耗太大（主要消耗在次氯酸钠的制备上），特别是氢氧化钠的实际使用只有六分之一，这个问题必须在今后加以解决。

参 考 文 献

- [1] A. Scipioni, *Chimica e industria (Milan)*, 34, 78—81 (1952); *C. A.*, 46, 7813 (1952).
- [2] G. J. Leuck and L. Cejka, *Org. Synthesis, Coll. Vol. I, 2nd Ed.*, p. 283.
- [3] P. P. Surmin, *J. Gen. Chem. (USSR)*, 5, 1642, (1935); *C. A.*, 30, 3430⁷ (1936).
- [4] A. Hinz, G. Meyer, G. Schücking, *Ber.*, 76 B, 676(1943); *C. A.*, 38, 2334g (1944).
- [5] Y. Terai and T. Tanaka, *Bull. Chem. Soc., Japan*, 29, 822(1956); *C. A.*, 51, 8004C(1957).
- [6] I. I. Grandberg, A. N. Kost and D. V. Sibiryakova, *Zhur. obshchei Khim.*, 30, 2920 (1960); *C. A.*, 55, 16517 f(1961).
- [7] M. F. Stadnickuk, *Nauk. Zap. Chernivetsk Derzh. Univ., Ser. Prisochn. Nauk.*, 51, 36(1961) (Ukrain); *C. A.*, 62, 9087g (1965).
- [8] N. I. Shuikin, I. F. Bel'skii, V. M. Shostakovskii and R. A. Karakhanov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, 151(6), 1350 (1963); *C. A.*, 59, 13909^b (1963).
- [9] Romania Ministry of Petroleum and Chemical Industry, *Neth. appl.* 6, 413, 767(Cl. Co7d), May, 18(1965); *C. A.*, 63, 18032^b (1965).
- [10] D. A. Isacescu, I. Gavut, C. Stoicescu, C. Vass, I. Petrus, *Rev. Roumaine Chim.*, 10(3), 219(1965); *C. A.*, 63, 16284¹ (1965).
- [11] D. A. Isacescu, I. Gavut, I. V. Ionescu and C. Stoicescu, *Rev. Roumaine Chim.*, 10(3), 233(1965); *C. A.*, 63, 16285^b (1965).
- [12] D. A. Isacescu and I. Rebedea, *Rev. Roumaine Chim.*, 10(3), 245 (1965); *C. A.*, 63, 16285^g (1965).
- [13] C. D. Hurd and C. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 1646 (1933).
- [14] 汪忠沂, *化学世界*, 13, 217(1958).
- [15] I. Heilbron, *Dictionary of Organic Compounds*, 4th Revised Ed. (1965), p. 1481.
- [16] 次氯酸钠的分析方法参見 B. Ю. 卡尔雅金, N. N. 安捷洛夫, *无机化学试剂手册*, 化学工业出版社出版, 1958, 第454頁。
- [17] 呋喃丙烯酸的溶解度在15°C时, 每500ml. 水可溶一克呋喃丙烯酸。参見 *The Merck Index*, 8th Ed. P. 475
- [18] I. Heilbron *Dictionary of Organic Compounds*, 4th Revised Ed. (1965), P. 1480.

Continuous process for the Condensation of Furfural with Acetone—Production of Furylacrylic acid.

Organic Laboratory of the Department of Chemistry.

Abstract

The continuous condensation of furfural with acetone is carried on in a glass tube ($\phi 45 \times 700$ mm.) provided with a cooling jacket, a stirrer, a thermometer, and a funnel for adjusting the liquid level. keep the concentration of sodium hydroxide in the catalytic mixed solution at 2.0-1.0% and that of acetone in it at 43-56% of the initial concentration, and at the temperature range of 25° - 30° ., and feed a mixed solution of furfural and acetone (mole-ratio 1:1) into the reaction tube with a speed of 9 ml./min. Furfurylidene acetone is thus obtained as the main reaction product with a yield of 66-72.9%. It is important to maintain an appropriate concentration of acetone in the catalytic mixed solution.

Then let 1 mole of furfurylidene acetone react with 3.2 moles of sodium hypochlorite (available Cl content about 10%) at 65° - 75° C. Furylacrylic acid is obtained with a yield of 80-82%. Hereby the chloroform recovered is 54% of the theoretical amount.