

巴豆醛的性能与应用

化学工程系 林文奎

提 要

巴豆醛(又名丁烯醛),其化学式为 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ 。虽然它在工业上不一定是一种特别重要的有机化学产品,但它却是许多研究的对象,它的制造过程也给许多有机化学产品的生产提供了很大的可能性。例如,由它通过各种反应得到有用的化学产品丁醛、丁醇、顺酐等。在工业上,巴豆醛是以电石路线生产乙醛、维尼纶生产中的付产物。它是刺激性很强的液体,有催泪性,严重污染环境和损害身心健康,因此对于巴豆醛的性能和应用要有一定认识,以便充分利用工业生产中的付产物,是十分必要的。

本文将对巴豆醛的性质、结构、合成制造、反应以及用途综述如下。

一、巴豆醛的物理性质

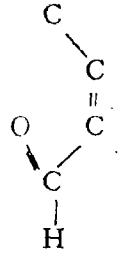
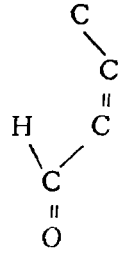
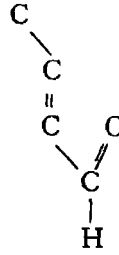
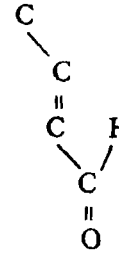
巴豆醛顺式——同分异构体的物理性质没有报导,工业上的巴豆醛是反式——同分异构体,它的性质列于下:

分子量	70.09	
d_{20}^{20}	0.853	
熔点	-69° (-76.5°) $^{\circ}\text{C}$	
沸点	102.2° (104.0°) $^{\circ}\text{C}$	
n_{D}^{17}	1.4384	
燃烧热	542.1	千卡/克分子
溶介度	20 $^{\circ}\text{C}$ 时	18.1克巴豆醛/100克水 9.5克水/100克巴豆醛
	5 $^{\circ}\text{C}$ 时	19.2克巴豆醛/100克水 8.0克水/100克巴豆醛
闪点(开杯)	55 $^{\circ}$	F
外观:	无色液体	
汽化热:	123卡/克	
比热:	0.7	
蒸汽密度比(空气=1)	2.41	
空气中的爆炸极限	2.95~15.5%(体积%)	

与水共沸物 84℃ 24.8% H₂O
 与水和乙醇的共沸物 78℃ 4.8% 水, 87.9% 乙醇
 偶极矩 3.67D

二、结 构

气态巴豆醛的键角和距离已被电子衍射测定, 对巴豆醛的四种几何异构体列于下, Mackle 和 Sutton^[1]指出, S-顺式和S-反式几何异构体之间的能量差在2.5~6 仟卡/克分子, S-反式具有较低的势能, 这样小的能量差异与这些形式的不可分离的事实是相一致的。

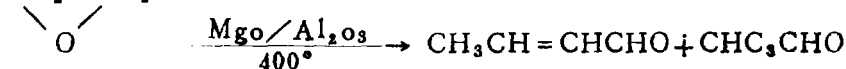
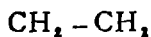
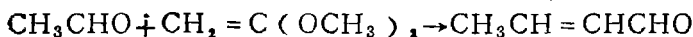
							
S-顺式		S-反式		S-顺式		S-反式	
d-顺式		d-顺式		d-反式		d-反式	
C ₁ -O	1.21A°	1.21A°	1.21A°	1.21A°	1.21A°	1.21A°	1.21A°
C ₁ -C ₂	1.46	1.46	1.46	1.46	1.46	1.46	1.46
C ₁ -C ₃	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36
C ₃ -O	2.90	3.59	2.90	3.59	2.90	3.59	3.59
C ₃ -C ₄	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52
H-C-H	109.5°	109.5°	109.5°	109.5°	109.5°	109.5°	109.5°
其他	120°	120°	120°	120°	120°	120°	120°
C=C(乙烯)	1.34±0.02A°						
C=O(甲醛)	1.21±0.01A°						
C-C(乙烷)	1.55±0.03A°						

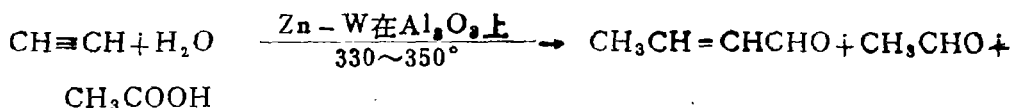
三、合成和制造

巴豆醛的合成通常是通过乙醛的醇醛缩合而后脱水而得, 这种反应的各种催化剂和反应条件已有报导。

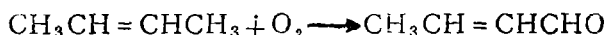
从乙醛生产的废液中可以生产浓巴豆醛溶液, 一种三塔的流程使最后浓度达到98%^[2], 福州大学与厦门冰醋酸厂协作从乙醛生产过程中回收巴豆醛, 其浓度亦可达90%以上^[3]。

其它有关巴豆醛的生成反应是: ^[4-7]

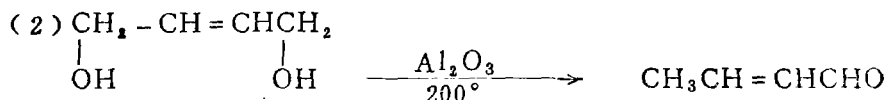
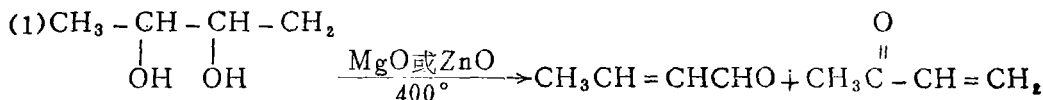




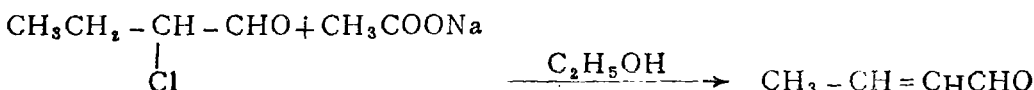
从烃类亦可直接氧化得到巴豆醛



各种羟基化合物的热介也可得到巴豆醛:



在其他反应中产生巴豆醛如:



除以上反应产生巴豆醛之外,它在许多天然产物中仅存在微量。

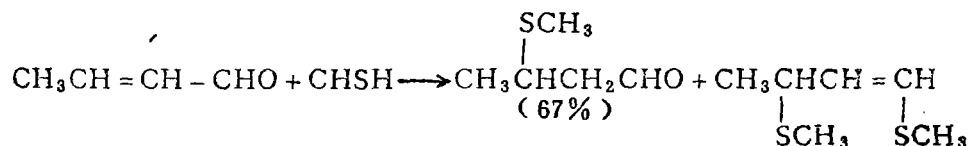
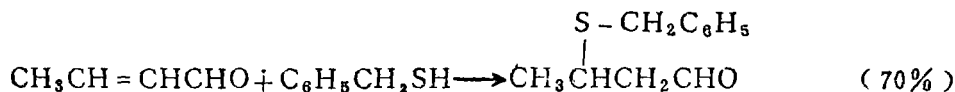
四、反 应^[8]

巴豆醛由于它的结构,因而可以发生涉及它的两种官能团中之一或两种官能团的各种反应以及1, 2和1, 4加成反应。

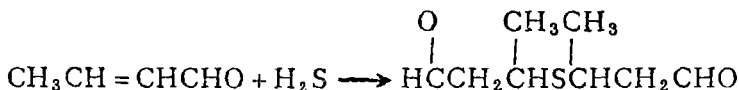
A、C=C双键加成:

1、硫化合物:

通常硫醇加成到巴豆醛是1, 4加成如:



与硫化氢反应主要得到硫醚:



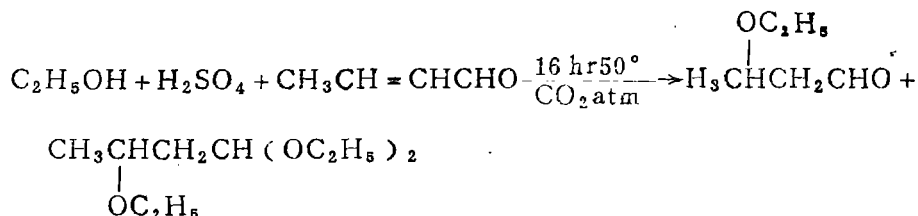
此产物用矿物酸处理不能回复到原来的巴豆醛

巴豆醛在二噁烷溶液中与 SO_3 反应,得到一种磺酸化合物 $\text{CH}_3\overset{\text{SO}_3\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CHCHO}$,这种磺

化合物甚至在溶液中也不稳定。

2、醇类:

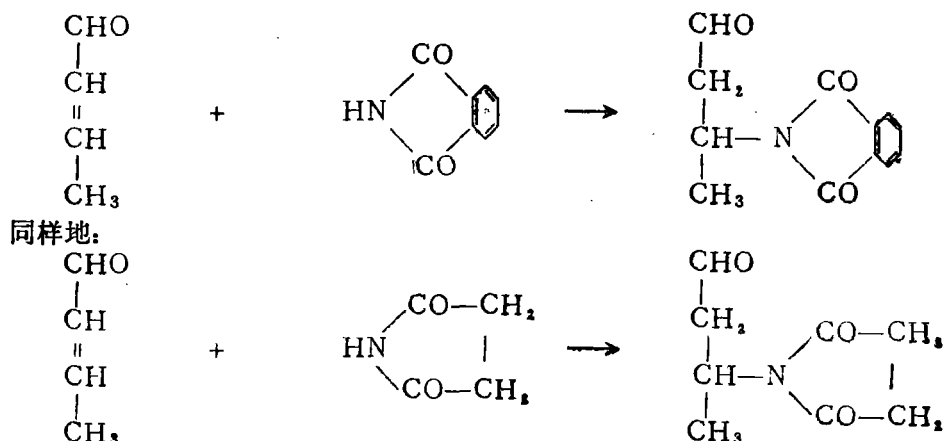
除了生成缩醛外乙醇还可加到巴豆醛 $C=C$ 双键上:



在 $NaOH$ 溶液存在下丙烯醇与巴豆醛反应生成 3-烯丙氧基丁醛, 这个化合物在钨存在下能够加氢生成 3-丙氧基丁醛。

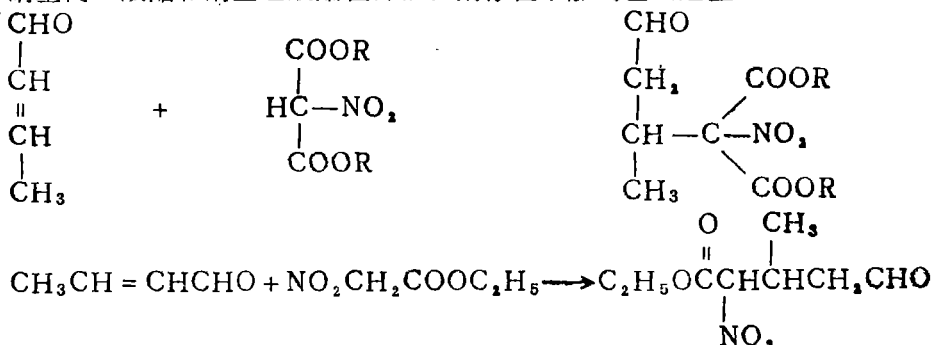
3、酰胺

在乙醇钠的影响下, 磷苯二酰亚胺与巴豆醛反应生成 N-取代亚胺

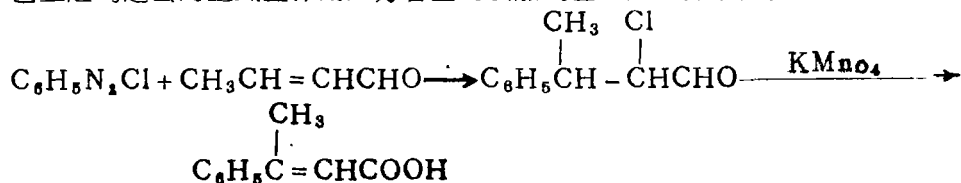


4、硝基化合物:

硝基丙二酸酯和硝基乙酸酯在钨催化剂存在下加到巴豆醛上

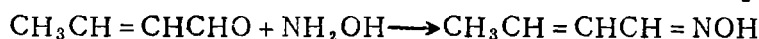
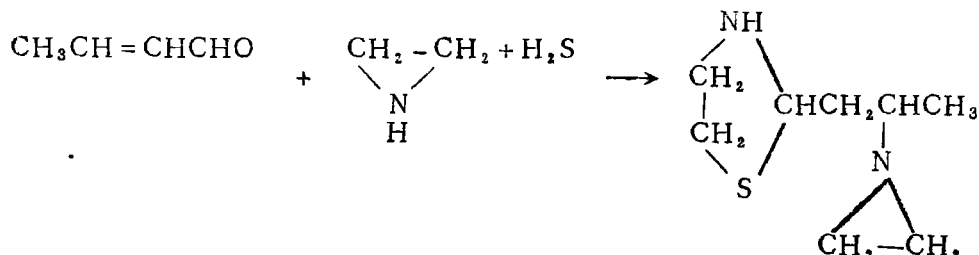
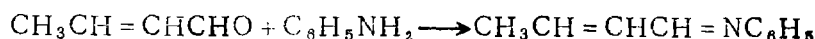


巴豆醛与适当的重氮盐作用, 芳香基可以加到巴豆醛的分子上。

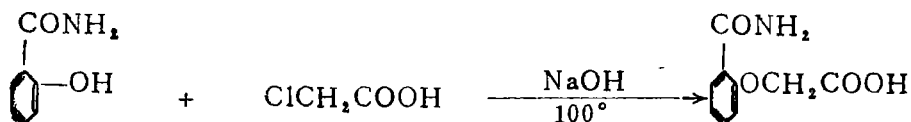


B、羰基加成:

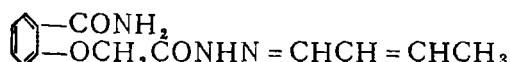
1、胺: 巴豆醛经受醛与胺的特性反应:



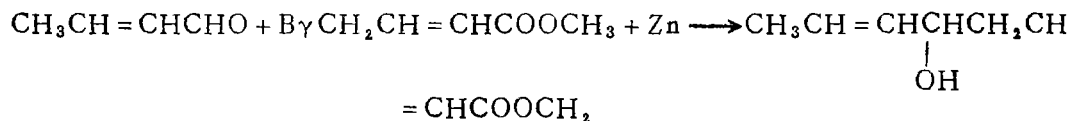
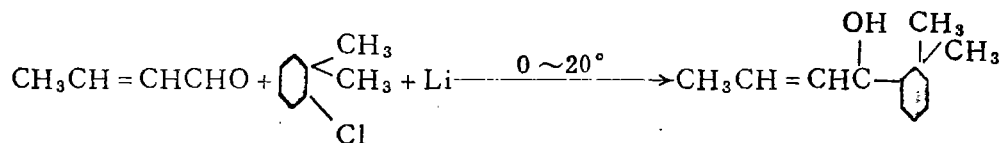
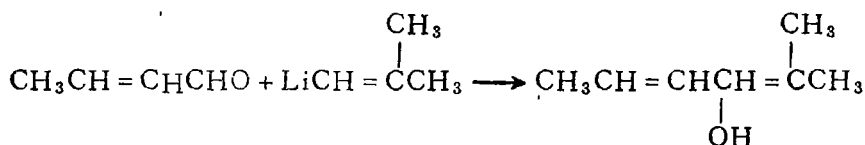
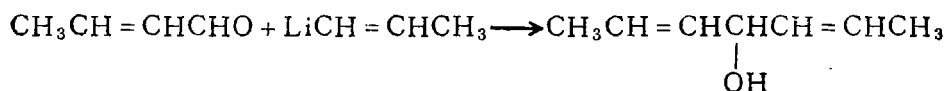
2、酰胺: 由水杨酸酰胺(邻羟基苯甲酰胺)与氯乙酸反应生成酸的酰肼



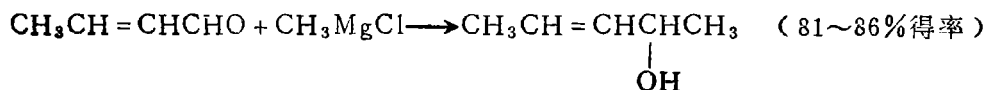
再与巴豆醛反应得到脎

**3、金属有机化合物**

金属烃类与巴豆醛的羰基反应经水介后产生40~60%得率的仲醇

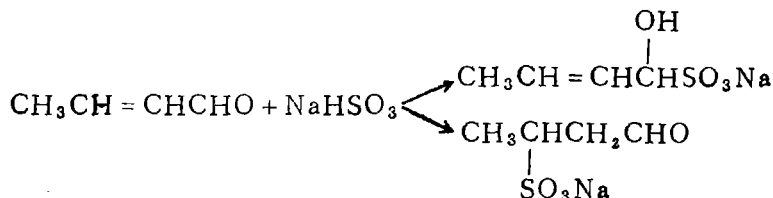
**4、格利纳反应**

这个反应得到预期的产物, 以甲基氯化镁的反应作为说明:

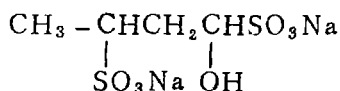


5、亚硫酸钠

巴豆醛与亚硫酸钠的反应能导致羰基上加成，双键上加成或两者上都加成

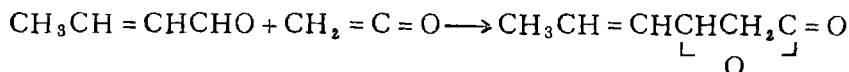


此两种化合物都可进一步反应生成

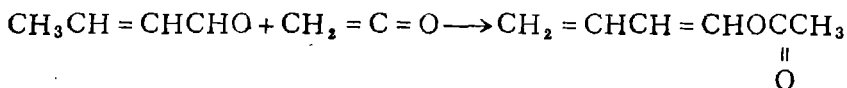


6、烯酮

巴豆醛与乙烯酮反应至少有两种途径，这取决于所采用的催化剂，在硼酸、三氯化硼或 Zn 盐的存在下形成 β -内酯



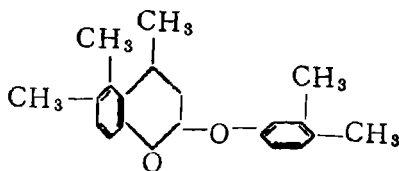
这种内酯能够热介成戊二烯或山梨酸（食品防腐剂），在强酸下生成醋酸盐化合物。



催化剂是 $\text{X}-\text{SO}_3\text{H}$ ，X 为 F，B γ ，Cl，OH，CH₃O。

7、苯酚

在醋酸溶液中两分子的 3、4-二甲基苯酚与巴豆醛反应生成 2-(3、4-二甲基苯氧基)-4、6、5(或7)-三甲基苯并二氢氧杂茚(三甲基氧杂萘满)



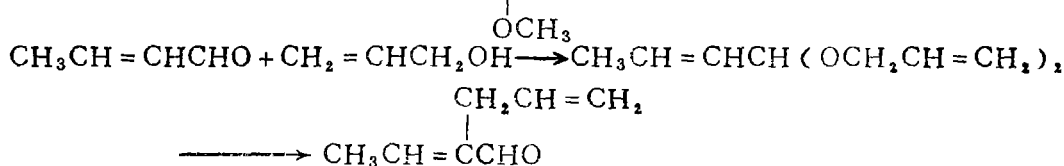
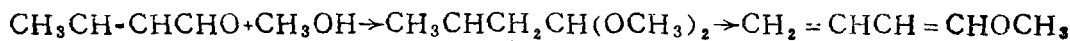
8、三氯化硼

巴豆醛与三氯化硼的反应中一种 1:1 加成化合物已被分离出来了，这种化合物的式子证明像是一种二氯亚硼酸盐，而不是一种配位化合物，这种化合物因此可以认为是 1, 4 或 1, 2 加成产物， $\text{CH}_3\text{CHCH}=\underset{\text{Cl}}{\text{CHOBCl}_2}$ 或 $\text{CH}_3\text{CH}=\underset{\text{Cl}}{\text{CHCHOBCl}_2}$ 这种化合物的热介得

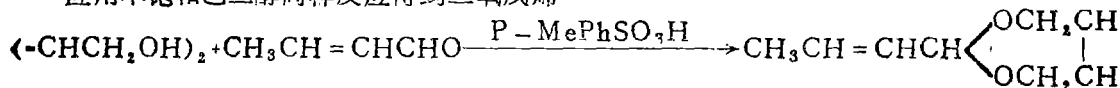
到 1, 3-二氯丁烯-1。

C、缩醛生成物

巴豆醛通常在相当温和的条件下和用酸催化剂时生成许多缩醛例如：



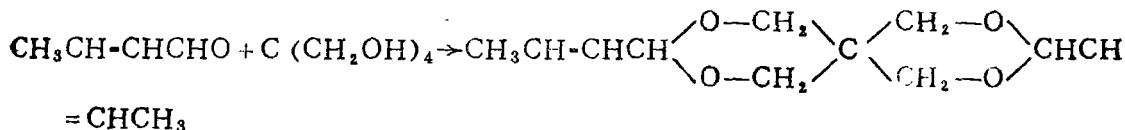
应用不饱和乙二醇同样反应得到二氧戊烯



其他不饱和醇同样反应生成 α -烯酰基-巴豆醛, 此种反应可藉把 5 : 1 克分子比的醇醛加热至 150~300℃ 和蒸馏出此产物而一步实现。

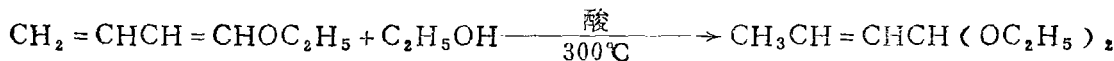
聚乙烯醇与巴豆醛形成不饱和缩醛。

与季戊四醇反应如:



缩醛的形成在 oxo 合成中, 用以防护巴豆醛, 在这种情况下是用乙二醇, 有些巴豆醛的缩醛物(丁基、异丙基、己基)能够在 260~300℃ 热介形成对应的烯氧基丁二烯。

丁二烯基醚类和醇类按照下列反应生成巴豆醛的缩醛物。



其他的许多缩醛物亦可由此方法制得, 此对于含不同醇基缩醛物的合成特别有用。

D、热介和光介反应

醛和 1-烯类的光化诱导反应通常产生烯酮、CO 和由醛的烃基衍生的烯烃, 而巴豆醛的相应反应主要产生聚合物。当在 2654 Å 和 120~350℃ 丙酮光介时生成丁烯, 丁烯也可由巴豆醛在 170℃ 由过氧化二特丁基与巴豆醛的混合物热介产生的。

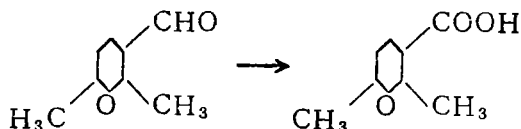
在乙醇乙与乙醛的反应中产生丁二烯时, 巴豆醛作为一种中间产物并能代替乙醛。此反应温度在 300~400℃, 用 Zr、Ta 和 Cb 的氧化物作催化剂。

E、氧化反应

1、自动氧化

巴豆醛空气氧化已经广泛地研究, 应用一种有机溶剂或 Mn, Co 和 Cu (可取 15% Co + 85% Cu 盐) 的醋酸盐或巴豆酸盐, 形成巴豆酸和巴豆酸酐得率 70% 左右, 在 5~10℃ 在 HAC 中和用 Mn 催化剂, 巴豆酸被游离氧化转化成巴豆酸得率 40~80%, 水的存在不妨碍反应, 有的作者提出这种氧化用细粉分散的银或银化合物得到改善, 尚有主张吡啶能改善巴豆醛的空气氧化。

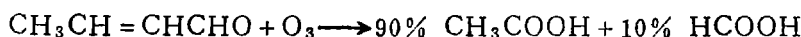
0.5~1 克当量的过氧化氢使巴豆醛转化成巴豆酸, 在这个反应中采用一种杂多酸为催化剂, 产生巴豆醛的付产物是二聚 2, 6-二甲基 5, 6-二氢 3-甲酰吡喃, 这种化合物用 $\text{Mn}(\text{OOCCH}_3)_2$ 进行空气氧化得到相应的羧酸



已经研究了几种化合物(包括巴豆醛)的预燃烧反应生成 β -二羰基。

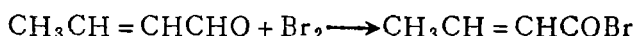
2、臭氧化

巴豆醛的臭氧化是在 $\text{C}=\text{O}$ 基和 $\text{C}=\text{C}$ 双键同时进行的,异常产物已从 $\text{RCH}=\text{CHCHRX}$ 和 $\text{RCHXCH}=\text{CHR}$ 这种类型的丙烯酸基异构体的臭氧化分离出来,异常产物情况有如使开始物质出现异构体的混合物, CO 可自发地或把臭氧化物微热则可释出。对于一系列的 $-\text{C}=\text{C}-\text{CX}$ 类型的化合物,异常反应的程度似乎与 X 基团上未共有的电子对的碱度有关。



3、溴氧化

巴豆醛籍溴的氧化在 $200\sim 600^\circ\text{C}$ 几乎只在 $\text{C}=\text{O}$ 基处进行



G、聚合反应

巴豆醛的聚合反应也广泛研究过,它不但可以缩聚和加聚而且还可与许多聚合物进行反应。

巴豆醛不但与乙胺和哌嗪而且也与硫代氰酸胺和磷甲氧基苯酚生成缩聚物,同样地它也与羟基化合物如间苯二酚、苯酚、磺酸多羟苯酚,烷基苯酚、多羟基醇和聚乙烯醇反应。

巴豆醛通过三乙胺聚合成一种具有成膜性能的树脂,其他胺也能催化这种聚合反应,当巴豆醛加压至 10^4 大气压聚合时则生成脆性的高熔点聚合物。

能与巴豆醛反应形成的聚合物的其他化合物是松香和松香油, 5-(2-呋喃)2,4-戊二醛和甲醛、噻吩、烯酮、2-烯基酯、丙酮和丙酮肟基醇,双(乙酰醋酸)硫代二乙烯乙二醇酯,能得到离子交换树脂的氨基磺酸、脲素、硫脲以及胍的衍生物,乙烯酯和芳香乙烯化合物。

五、应 用

巴豆醛可直接用作浮选剂,抗腐蚀剂^[9]。例如在冷冻盐水中($20\sim 25\%$ CaCl_2 溶液)中含有 $0.3\sim 0.5\%$ 巴豆醛可减少碳钢管腐蚀到 ≤ 0.0004 克/ m^2hr , 45 天不变,而用开始浓度为 4 克/升 NaCr_2O_7 时两个月平均为 0.009 克/ m^2hr 。且速率随时间增加,又如报导采用 1% 巴豆醛浓度对于 $< 80^\circ\text{C}$ HCl 溶液(1N 或 7N)能起有效的腐蚀阻滞作用。巴豆醛的反应产物则应用较广,此处仅就主要几种产品予以介绍。

1、加氢产品

巴豆醛加氢可制丁醛和丁醇有关报导很多^[10],加氢可在加压或常压下进行,催化剂有 Pd , Cu , Ni , Cr 等。

如文献^[10]介绍巴豆醛加氢在 $390\sim 430^\circ\text{K}$, 催化剂由 Cu , Ni 和 SiO_2 组成,反应分两步烯键加氢和丁醛加氢为丁醇,活化能分别为 12.3 和 18.2 千卡/克分子。选择催化剂 (Pd , Ni

等)及控制反应条件可得到丁醛。液相巴豆醛用5%Pd/Al₂O₃催化剂加氢制丁醛产率可达100%,根据波兰专利^[11]介绍Cu催化剂具有最高活性可制得丁醇。

2、氧化产品

巴豆醛氧化产品主要是顺酐(如经水吸收则为顺酸),催化剂主要是钒、钼、磷、钛等的氧化物,巴豆醛蒸汽和空气通过催化剂(固定床或流化床)进行催化氧化,我们曾做过这项研究^[12]。

3、制山梨酸

由巴豆醛与烯酮反应可制得山梨酸已有报导^[13]。

山梨酸CH₃CH:CHCH:CHCOOH(己二烯(2、4)酸),由烯酮CH₂:CO与过量的巴豆酸在Zn、Ti的烷基酸盐(或Cu、Zn粉)下反应制得。例如乙烯酮同过量的巴豆醛在不多于三个碳原子的有机酸锌盐存在下反应,并在70~80℃下用强无机酸加热处理提纯。

14Kg巴豆醛同140克Zn(OAc)₂, 4.2Kg的乙烯酮在40°F搅拌进行反应后,蒸出过剩的醛,用25.5KgHCl在80°下加热处理1小时,用水洗除去HCl,即得山梨酸产品产率为84%。

巴豆醛与丙二酸缩合也可得到山梨酸^[14], 60克纯丙二酸熔介在40克的巴豆醛和60克吡啶中。溶液煮沸三小时,反应完全后用22ml的浓H₂SO₄酸化则得山梨酸。

4、制吡啶(C₅H₅N)和皮考啉(C₈H₇N)^[15]

由巴豆醛和HCHO, NH₃在450℃下,通过含13~17%C的SiO—Al₂O₃催化剂制得。

5、聚合产品以及在聚合过程中应用

巴豆醛与羊毛反应能得到一种较不溶于碱的产物^[16],与棉纤维反应得到不溶性的改性纤维^[17]。它对聚氯乙烯是一种溶剂^[18]。它与酮类生成的聚合物加热到高温生成树脂,这种树脂可加到普通橡胶中以增加橡胶的强力。在氯乙烯聚合中作为一种终止剂。它与四氮杂苯生成阴离子交换树脂。加入到醋酸乙烯中聚合使聚合度下降但是改善聚合度的分布^[18]。它与萘烯树脂形成增塑剂,与间苯二酚以及其他烷基苯酚生成一种胶粘树脂,与苯酚磺酸盐生成鞣料^[8]。

6、其他方面

巴豆醛可以与脲或氨(胺)缩合,缩合产品可作为缓效肥料^[19]。巴豆醛与糠醛产物(在NaOH下)可作为镀Sn抛光剂^[20]。在废纸造纸中加入巴豆醛浓度200PPm可防止纸的不愉快气味^[21]。

巴豆醛比类似饱和醛毒性大,最显著的特征是它对鼻、咽、喉的刺激效应,对肺部有损害^[22]。污水中巴豆醛的浓度如大于0.1ml/升或0.1克/升,则能在八小时内使鱼死亡^[23]。但其毒性也用于研究对某些有病毒疾病的植物方面^[24]和防止微生物和霉菌的生长。

参 考 文 献

- [1] Mackle, H, and Sytton, L, E, Trans, Faraday Soc, 47, 691 (1951)
- [2] C. A. 52, 12267 (1958)

- [3] 福州大学学报第一期 (1978)
- [4] McELvain, S. M. Degginger, E. R, and Behvn, J. D, J. Am, Chem, Soc, 76, 5736 (1954)
- [5] C. A, 49, 824I (1955)
- [6] Chemische Werke Hyls, G. M. B. H, British Patent 701,550, Dec, 30 (1958), C. A, 49, 5515 (1955)
- [7] Brace, N. O, J. Am, Chem, Soc, 77, 4157 (1955)
- [8] J. E, Fermandey and T. W. G. Solomons, Chem. Rev, 62, 485~502 (1962)
- [9] Chem, Atstracts, 73, 37849 (1970), 72, 102968 (1969), 75, 14076 (1971)
- [10] Chem, Atstracts, 65, 2117, 65, 8202, (1966), 68, 49070, (1967), 75, 14076 (1971)
- [11] Chem, Atstracts, 68, 1083742 (1967)
- [12] 《石油化工》第6期P595 (1978)
- [13] Chem, Atstracts, 63, 13796 (1965)
- [14] Chem, Atstracts, 71, 2983 (1969)
- [15] Chem, Atstracts, 77, 19545 (1972)
- [16] Mcphee, J. R, and Lipson, M, Avstral, J, Chem, 7, 387 (1954)
- [17] Frich, J. W, Reeves, W. A, and Gvthyic, J. D, Textile, Resarch, J, 27, 92~99 (1957)
- [18] Matsvmoto, M. and Iwasaki, J, Chem, High, polymers (Japan) 7, 402 (1950), Chem, Abstracts, 46, 6426 (1952)
- [19] Chem, Abstracts, 72, 4286 (1969), 74, 124179 (1970)
- [20] Chem, Abstracts, 80, 294, 80, 413567 (1973)
- [21] Chem, Abstracts, 74, 1435557 (1970)
- [22] Chem, Abstracts, 45, 4824 (1951)
- [23] Chem, Abstracts, 55, 14769 (1961)
- [24] Chem, Abstracts, 51, 3902 (1957), 49, 2013 (1955)