

文章编号 1000-5013(2002)03-0257-03

糠醇为原料合成乙酰丙酸酯类缩酮

吴翠玲 蔡振元

(华侨大学材料科学与工程学院, 泉州 362011)

摘要 通过正交试验法, 在酸催化条件下, 糠醇分别与乙醇、异丁醇和正丁醇反应 4 h, 制备出乙酰丙酸乙酯、乙酰丙酸异丁酯和乙酰丙酸正丁酯, 产率分别为 68%, 85% 和 89%。由乙酰丙酸酯类化合物与乙二醇进行缩合反应, 得到相应的环状缩酮化合物, 产率分别为 74%, 75% 和 75, 其结构为红外光谱所证实。

关键词 环状缩酮, 糠醇, 乙酰丙酸酯, 缩合反应

中图分类号 O 623.54 O 624.3 O 631.5

文献标识码 A

缩醛和缩酮统称为缩羰基化合物, 它作为新型香料在日用香精和食品香精中, 得到广泛应用^[1]。文献[2]以糠醇为原料, 合成了 4-氧代戊酸酯类缩酮。本文采用正交试验法, 考察合成条件, 得到最佳反应条件, 提高了中间体和最终产物的得率。

1 实验部分

1.1 试剂

呋喃甲醇(俗名糠醇), 乙醇, 苯均为分析纯。盐酸, 正丁醇, 异丁醇, 乙二醇, 邻苯二甲酸二甲酯, 对甲苯磺酸均为化学纯。

1.2 乙酰丙酸酯类和环状缩酮的合成^[2~4]

将 100 mL 醇和浓盐酸加入装有搅拌器、滴液漏斗和回流装置的三口瓶中, 其中滴液漏斗装有醇与糖醇(固定为 10 g)的混合液。水浴加热至回流, 滴加混合液, 反应一定时间。反应完毕蒸出过量的醇, 减压蒸馏, 收集馏分, 测定折光率(n)。将 0.1 mol 乙酰丙酸酯、0.12 mol 纯乙二醇、50 mg 对甲苯磺酸和 50 mL 苯加入装有分水器的三口烧瓶中, 加热回流, 共沸脱水, 直至没有水生成为止(大约 2.5 h)。反应物的温度升至 120 后, 冷却, 用 0.05 的 NaOH 溶液洗涤, 再用水洗涤。用无水碳酸钠干燥有机层, 水浴蒸出苯, 用克氏蒸馏法进行减压蒸馏, 收集产物, 即得乙酰丙酸酯类环状缩酮。

2 结果与讨论

2.1 正交试验方案

以醇用量(A)、盐酸用量(B)、反应时间(C)和抗凝剂用量(D)为实验因素, 选择 $Z_9(3^4)$, 即

4 个因素3种水平的正交试验, 如表1所示. 表中, m 为产率. 由表1可知, 级差 R 的大小顺序

表 1 $Z_9(3^4)$ 正交试验条件和结果

实验号	A/mL	B/mL	C/h	D/mL	$m/(\%)$	n
1	150.0	1.0	2.0	5.0	51.8	1.422 5
2	150.0	1.5	3.0	10.0	58.8	1.422 3
3	150.0	2.0	4.0	15.0	64.0	1.424 0
4	170.0	1.0	3.0	15.0	61.0	1.422 6
5	170.0	1.5	4.0	5.0	66.2	1.422 5
6	170.0	2.0	2.0	10.0	55.5	1.422 0
7	130.0	1.0	4.0	10.0	56.8	1.422 3
8	130.0	1.5	2.0	15.0	53.8	1.421 7
9	130.0	2.0	3.0	5.0	57.5	1.431 0
K_1	174.6	169.6	161.1	175.5		
K_2	182.7	178.8	177.3	171.1		
K_3	168.1	177.0	187.0	178.8		

为 $C(25.0) > A(14.6) > B(9.2) > D(7.7)$. 所以, 糠醇开环的最佳反应条件为醇用量 170 mL、盐酸用量 1.5 mL、反应时间 4 h 和抗凝剂 15 mL). 在此条件下, 乙酰丙酸酯、乙酰丙酸丁酯和乙酰丙酸异丁酯的得率分别为 68%, 85% 和 89% (表2). 表中, θ 为沸点, P 为压力. 文献 [2]

表 2 最佳条件下制备乙酰丙酸乙酯的结果

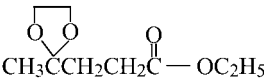
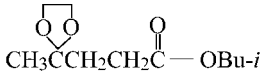
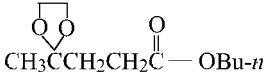
序号	分 子 式	$\theta/(^{\circ})$	P/Pa	n	$m/(\%)$
1	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	175	1 200	1.422 5	68
2	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOBu-}i$	164	1 160	1.430 0	85
3	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOBu-}n$	185	1 200	1.425 4	89

由糠醇水解制备乙酰丙酸乙酯中间体, 产率仅为 59%. 从上面的正交试验中可以发现, 4 个影响因素中的反应时间影响最大. 于是通过控制反应混合液的滴加速度, 避免糠醇开环聚合形成树脂. 该反应是一个可逆反应, 因此醇的用量对反应完全与否影响很大. 酸性过强也会使糠醇聚合形成树脂, 酸性太低, 反应不完全, 盐酸用量也是个重要因素. 在蒸出溶剂后, 釜底产品的浓度很高, 粘高较大, 乙酰丙酸酯沸点很高, 减压蒸馏下仍易于聚合, 会造成产品收率的降低. 加入稳定性高、沸点很高的抗凝剂, 可以降低釜底产品的浓度和体系的粘度, 从而有效地减少产品的损失. 但过多的抗凝剂, 必然会加大产品提纯的难度和能耗. 所以加入的抗凝剂量必须适当.

2.2 乙酰丙酸酯类环状缩酮的合成

比较缩合反应(没有用氮气保护)前后的折光率、沸点可知, 糠醇已经不存在, 它转化为一种新的物质(表3). 酮的特征吸收峰(cm^{-1})为 $1\,705 \sim 1\,720$ [6], 两样品的谱图中在此范围内没有吸收. 这表明中间体的羰基已被缩合. 缩酮的特征吸收峰(cm^{-1})为 $1\,250 \sim 1\,000$ 和 $900 \sim 800$, 而产品的谱图中的这两个范围内, 都有吸收峰存在, 说明存在缩酮基. 此外, 酯的特征吸收峰(cm^{-1})为 $1\,750 \sim 1\,735$ 和 $1\,300 \sim 1\,000$ (两个峰), 而样品的谱图上在 $1\,728\text{ cm}^{-1}$ 处出现一个吸收峰(由于基团间的相互作用或空间结构的影响, 吸收峰有所位移). 在 $1\,300 \sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 上也有两个峰, 说明产品中存在酯基. 上述红外光谱分析, 可以说明这种新物质是乙酰丙酸酯类环状缩酮.

表 3 缩合反应结果

序号	分 子 式	状态	<i>m</i> /(%)	θ/()	<i>P</i> /Pa	<i>n</i>
1	 $\text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$	无色液体且久置会变淡黄色	74.4	165	1 200	1.434 0
2	 $\text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OBu-}i$		75.4	180	1 200	1.439 0
3	 $\text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OBu-}n$		75.3	184	1 200	1.441 4

3 结束语

在盐酸催化下,以糠醇为原料合成乙酰丙酸酯类中间体,再与乙二醇缩合生成乙酰丙酸酯类环状缩酮,收率可达 70% 以上. 根据这样的合成路线,还可选择缩合其它的环状缩酮和非环状缩酮. 这一路线为进一步合成缩酮香料和筛选出优质的香料,提供了一条良好的途径.

参 考 文 献

- 张维成,孙宝国,徐理阮. 糠酸和糠醇酯类香料的研究[J]. 精细化工, 1994, (11): 19~ 23
- 张玉兰,丁 彦,李平任. 4-氧化戊酸酯类缩酮的合成研究[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 1994, 30(2): 66~ 70
- 杜小英,祖桂荣. 乙酰丙酸的制备[J]. 天津化工, 1996, (3): 32~ 35
- 慎 炼,梅 雷. 糠醇法合成乙酰丙酸的研究[J]. 浙江化工, 1999, (3): 23~ 24
- 谢晶曦. 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987. 186~ 189, 231~ 234, 329~ 334

Synthesis of Levulinic Ketals with Furfuryl Alcohol as Raw Material

Wu Cuiling Cai Zhengyuan

(College of Mater. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract By adopting orthogonal test, furfuryl alcohol reacts respectively with ethyl aleohol, *i*-butyl alco-
hol, *n*-butyl alcohol under acid calalysis for 4 hrs. The respective product is ethyl levulinate, *i*-butyl levuli-
nate and *n*-butyl levulinate, with a productivity of 68%, 85% and 89%. The condensation reaction of levuli-
nates with ethylene glycol brings about corresponding ketal, with respective productivity of 74%, 75% and
75%, and respective structure being verified by IRS.

Keywords levulinate, furfuryl alcohol, ketal, condensation reaction