

第一作者:男,1967年生,工程师

2.2 原料及试剂

柠檬醛 ($w = 97\%$), 上海化学试剂站分装厂; 丙酮 (分析纯)、乙醇 ($w = 95\%$, 分析纯), 北京化工厂; 氢氧化钡 (分析纯), 天津化学试剂六厂; 乙酸 (分析纯), 北京市旭东化工厂; 101 酸洗白色担体 (0.33 ~ 0.254 mm, 即 80 ~ 100 目), 上海试剂一厂; 1,2,3,4-四(氰乙氧基甲基)甲烷 (色谱固定液), 进口分装。

2.3 假紫罗酮的合成

在装有电动搅拌器、冷凝器、回流冷凝管、温度控制器及滴液漏斗的 500 mL 四口玻璃烧瓶中加入一定量的丙酮及乙醇, 开动搅拌, 加入一定量的催化剂, 以 2 ~ 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率缓慢升温到 (55 \pm 1) $^{\circ}\text{C}$, 滴加一定量的柠檬醛, 分别在 30 ~ 40 min 加完, 之后于此温度范围继续反应, 加完柠檬醛后每隔 15 min 取样进行气相色谱分析, 当转化率不再变化时停止反应, 冷却反应液, 滤出其中的固体催化剂, 反应液用乙酸调节, 使 pH = 6, 常压蒸馏出低沸点的未反应物, 即得假紫罗酮粗产品。

2.4 粗产品的精制

将粗产品假紫罗酮加入装有分馏柱的蒸馏瓶中进行真空分馏, 收集 145 ~ 150 $^{\circ}\text{C}$, 1 333.22 Pa 的馏分, 即得浅黄色产物假紫罗酮, 在反应条件下最高产率为理论值的 85%, 折光率 (20 $^{\circ}\text{C}$) 1.525 8, 经气相色谱测定 $w = 99\%$ 的纯度。

3 结果与讨论

3.1 催化剂的评价

本缩合反应通常使用碱性催化剂, 文献报道如固体 NaOH^[1]、阴离子交换树脂^[2]、碱性 Al₂O₃^[3,5] 等。经过对多种催化剂进行评价, 发现固体粉状 (0.254 ~ 0.021 mm, 即 100 ~ 120 目) Ba(OH)₂ 具有较强的催化活性及较高的反应选择性, 产率 (约 75%) 高于其他催化剂, 此外还发现, 在该反应体系中加入微量的添加剂, 能有效地抑制副反应的发生, 使产率提高约 10%。

3.2 添加剂用量对反应的影响

在合成过程中, 催化剂的通常用量为 (2.4 \pm 0.1) g, 为柠檬醛量的 6.5%, 以添加剂用量 m 为变量, 探讨了其用量与反应的关系, 数据见表 1 (反应时间 6 h)。

从表 1 数据可见, 未加添加剂时, 虽然转化率很高, 但产率只有 75%, 随着其加入量的增加, 产率上升, 转化率基本不变; 继续加大它的用量到一定程度

表 1 添加剂用量对反应选择性及产率的影响

Table 1 Effect of the additive amounts on reaction selectivity and yield of pseudoionone

V (柠檬醛) / mL	V (丙酮) / mL	温度 t / $^{\circ}\text{C}$	m / g	转化率 / %	产率 / %	选择性 / %
40	120	55	0.0	98	75	76
40	120	55	0.1	99	76	77
40	120	55	0.2	98	81	83
40	120	55	0.3	98	84	86
40	120	55	0.4	98	85	87
40	120	55	0.5	97	82	85
40	120	55	0.6	88	72	83
40	120	55	0.8	53	50	80

时转化率开始下降, 即反应速度减慢, 产率也随之降低。所以, 最佳用量应控制在 0.3 ~ 0.4 g 之间, 占柠檬醛质量的 0.84% ~ 1.12%。分析原因, 本添加剂在用量较低时有效地抑制了副反应的发生, 提高了反应的选择性, 因而提高了产率, 而用量较高时则可能降低了催化剂的活性使反应速度减慢。

3.3 乙醇加入量的影响

为了提高缩合反应的速度, 曾试用几种对此反应表现惰性的溶剂, 如烷烃及醇类, 发现乙醇对改善反应结果效果较好 (即以同体积的少量乙醇代替丙酮)。在提高反应速度的同时, 虽然使产率稍有降低, 但综合考虑, 仍不失为一种较好的方法。数据详见表 2 (反应温度 55 $^{\circ}\text{C}$)。

表 2 乙醇加入量对反应速度及产率的影响

Table 2 Effect of the quantity of ethanol on reaction rate and yield of pseudoionone

V (丙酮) / mL	V (乙醇) / mL	转化率 / %	产率 / %	反应时间 / h
120	0	98	85	6.0
110	10	99	85	4.75
100	20	99	84	3.25
95	25	98	84	2.75
90	30	98	83	2.5
80	40	98	78	2.25

实验数据表明, 适量乙醇的加入, 加快了反应速度。从动力学角度讲, 由于反应物的极性和易形成氢键的特性, 通常分子间引力使反应物分子呈较强的分子聚集态, 欲使其以分子态分散需要消耗一定的能量, 这就提高了反应的活化能。乙醇的加入促进了反应物分子的分散, 降低了反应的活化能。但当它的加入量超过丙酮体积的 1/3 时, 产率开始逐

渐下降,这可能是因为乙醇量的加大导致丙酮浓度的降低,而柠檬醛的浓度未变,丙酮浓度的降低对反应速度的影响超过了分子分散对反应速度的影响,致使主反应速度减慢,产率下降。综合考虑,认为当40 mL 柠檬醛与95~100 mL 丙酮缩合时,乙醇用量在20~25 mL 之间,即柠檬醛 丙酮 乙醇 = 1 (5.6~5.9) (1.4~1.8)。

3.4 原料配比

文献中采用的反应物配比范围较大,柠檬醛 丙酮 = 1 5~1 80^[1~4],研究中发现,此比值增大时,副反应增多,收率下降;反之,副反应减少,收率增加,但此比例不能太低,即丙酮的用量不能太大。其一,必须加大催化剂的量,否则反应太慢;其二,反应容积过大,溶剂回收量大,能耗大,降低了设备的生产能力,于工业生产不利。因此,柠檬醛(丙酮+乙醇) = 1 7~1 8。

3.5 产品的定性分析

3.5.1 折光率的测定 利用阿贝折光仪对产物进行折光率 n_D 的测定,结果为 $n_D = 1.5258(20^\circ)$,与文献值一致^[2]。

3.5.2 红外光谱分析 对产物进行了红外光谱定性分析,谱图见图2。

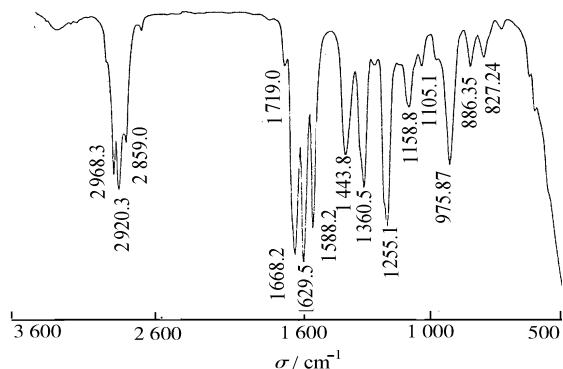


图2 产物的红外光谱图

Fig. 2 IR spectrum of the product

特征峰 1668.2 cm^{-1} (C=O), 1629.5 cm^{-1}

(C=C), 与羰基共轭), 1588.2 cm^{-1} (C=C), 975.9 cm^{-1} (C—H) 与文献[2]一致。

3.5.3 质谱分析 对产物进行色质联用分析,谱图见图3。

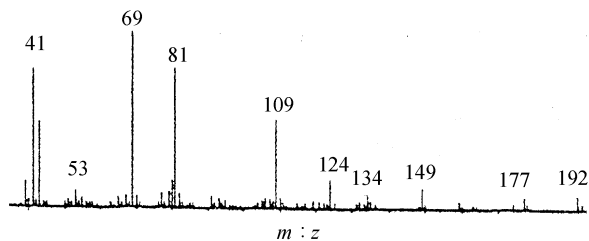


图3 产物的质谱图

Fig. 3 MS spectrum of the product

特征峰 192 (分子离子峰), 177 (M—CH₃), 149 (M—CO—CH₃), 134 (M—CO—CH₃, —CH₃) 与标准谱图(13927-47-4)一致。

4 结束语

以固体粉状氢氧化钡为催化剂使柠檬醛与丙酮发生醛醇缩合反应制备假紫罗酮,反应体系有少量乙醇存在,并加入微量添加剂,能有效地抑制副反应,提高产率。催化剂及添加剂均为固态,容易分离回收;全过程操作简单,反应条件温和。

参 考 文 献

- [1] 刘公和,王碧玉. 假性紫罗兰酮合成新工艺. 福州大学学报, 1991, 19(4): 130~133
- [2] 汪秋安,郭振楚,姜贵吉. 从柠檬醛合成假性紫罗兰酮的研究. 化学世界, 1992(10): 449~451
- [3] 张能芳,梁桂芸. 强碱性阴离子交换树脂催化合成假性紫罗兰酮. 离子交换与吸附, 1991, 7(2): 142~146
- [4] 林原斌,龚纯英,韩安斌. 固相催化合成伪紫罗兰酮. 湘潭大学自然科学学报, 1992, 14(1): 82~85
- [5] Paul A V, Kaliyarmatton N P. A novel synthesis of pseudoionones from citral and acetone. Chemistry and Industry, 1987(5): 163~164

An investigation on the synthesis of pseudoionone

ZHAO Chang-ming XUE Chuan-xin

(Department of Applied Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Using solid barium hydroxide as catalyst, a preparation method of pseudoionone from citral and acetone has been studied. Adding a small quantity of ethanol leads to accelerated reaction rate, and a trace amount of a specific additive can obviously inhibit the side-reaction and increase the reaction selectivity.

Key words: citral; acetone; aldol condensation; pseudoionone; additive