

诸昌武,孙茂龄. 一水合硫酸氢钠催化合成环己酮二乙缩酮的工艺研究[J]. 江苏农业科学,2014,42(12):369-370.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2014.12.124

一水合硫酸氢钠催化合成环己酮二乙缩酮的工艺研究

诸昌武¹, 孙茂龄²

(1. 扬州工业职业技术学院化学工程系, 江苏扬州 225127; 2. 吉林化工学院继续教育学院, 吉林吉林 132022)

摘要:以环己酮和无水乙醇为原料, 无水 K_2CO_3 为吸水剂, $NaHSO_4 \cdot H_2O$ 为催化剂, 催化合成环己酮二乙缩酮。研究了环己酮与无水乙醇物质质量比、回流反应时间、催化剂用量等因素对环己酮二乙缩酮收率的影响, 通过 IR 和 1H NMR 鉴定了其结构。结果表明, $NaHSO_4 \cdot H_2O$ 具有良好的催化活性, 较佳工艺条件为: 环己酮 13.95 g (0.15 mol), $n(\text{环己酮}) : n(\text{乙醇}) : n(NaHSO_4 \cdot H_2O) = 1 : 2.7 : 0.067$, 回流反应时间 2 h; 该工艺条件下环己酮二乙缩酮的收率在 92% 以上。

关键词:一水合硫酸氢钠; 环己酮; 环己酮二乙缩酮; 合成工艺; 催化剂

中图分类号: TQ224.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)12-0369-02

醛或酮和醇缩合生成缩醛或缩酮, 在工业上占有重要的位置, 在有机合成中常用来保护羰基和羟基或作为有机合成中间体^[1], 有些缩酮还是食用香料^[2]。环己酮二乙缩酮^[3] (化学名 1,1-二乙基环己烷), 是一种略有杏仁气味的无色透明液体, 广泛应用于医药中间体的合成中, 也是合成 1-乙氧基环己烯的必需原料, 而 1-乙氧基环己烯则广泛应用于平版印刷材料的合成中, 可以改善材料的性能^[4], 同时也可用于医药中间体的合成^[5]。

环己酮二乙缩酮主要是环己酮与乙醇在酸性催化剂作用下经亲核加成反应而制备。国外文献报道采用价廉易得的高岭石^[6]作催化剂, 收率较低, 只有 42%; 而采用钨化合物^[7]、2,4,4,6-四溴-2,5-环己二烯酮^[8]、 $Bi(OTf)_3 \cdot 4H_2O$ ^[9]等作催化剂, 收率虽然有较大提高, 分别达到 86%、92% 和 73%, 但存在催化剂比较昂贵、制备工艺复杂、不易回收利用等缺点。国内有文献报道采用氯化铵 (NH_4Cl)^[10]为催化剂, 收率提高到 91.8%。 $NaHSO_4 \cdot H_2O$ 是一种稳定的无机晶体, 属 Bronsted 强酸, 在相似的反应条件下, 其酸性与 H_2SO_4 相近, 且 $NaHSO_4 \cdot H_2O$ 难溶于有机反应体系, 反应结束后易于分离, 分离出的 $NaHSO_4 \cdot H_2O$ 仍具有一定的催化性能。故本实验采用 $NaHSO_4 \cdot H_2O$ 为催化剂, 以无水碳酸钾吸收生成的 H_2O , 合成环己酮二乙缩酮。与传统缩酮合成工艺相比, 该法具有对设备腐蚀性小, 无“三废”排放, 后处理简单, 产品收率高等优点。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

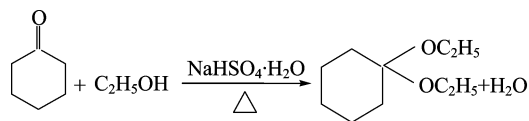
环己酮、无水乙醇、一水合硫酸氢钠、无水碳酸钠, 均为分析纯, 上海化学试剂总厂。

FTS-700 型红外光谱仪, 美国 Varian 公司; INOVA-400 MHz 超导核磁共振波谱仪, 美国 Varian 公司; 79-1 型磁力加

热搅拌器, 江苏金坛金南仪器制造有限公司; 减压蒸馏装置, 自制。

1.2 环己酮二乙缩酮的合成

在 100 mL 圆底烧瓶中加入一定比例的环己酮、无水乙醇和催化剂 $NaHSO_4 \cdot H_2O$, 安装球形冷凝管, 并于冷凝管口处悬挂 1 个装有 10 g K_2CO_3 的纱布袋子到烧瓶中, 用以吸收反应生成的 H_2O 。开动磁力加热搅拌器, 缓慢加热至回流, 并保持回流 2 h 左右。停止加热, 冷却至室温, 移出装有 K_2CO_3 的纱布袋, 反应液过滤出催化剂 $NaHSO_4 \cdot H_2O$ 后, 用 50 mL $\times 2$ 水洗涤、分液, 油层用 K_2CO_3 干燥至澄清。除去干燥剂, 常压蒸馏回收未反应的环己酮。再减压蒸馏, 收集 65~68 $^{\circ}C$ (2.68 kPa) 馏分, 得无色透明、略有苦杏仁味液体, 即为环己酮二乙缩酮。反应方程式为:



将产品称质量, 计算产率, 公式如下:

$$y = \frac{m_{\text{实}}}{m_{\text{理}}} \times 100\%$$

式中: y 为产率 (收率); $m_{\text{实}}$ 为实际产量; $m_{\text{理}}$ 为理论产量。

2 结果与讨论

2.1 环己酮与无水乙醇物质的量之比对产物收率的影响

固定环己酮用量 13.95 g (0.15 mol) 不变, 改变无水乙醇用量, 其他同“1.2”节, 考察环己酮与无水乙醇物质的量之比对产物环己酮二乙缩酮收率的影响, 结果见表 1。

表 1 环己酮与无水乙醇物质的量之比对环己酮二乙缩酮收率的影响

$n(\text{环己酮}) : n(\text{乙醇})$	收率 (%)
1 : 2.1	63.5
1 : 2.3	77.0
1 : 2.5	86.7
1 : 2.7	92.3
1 : 2.9	92.4

收稿日期: 2014-04-28

作者简介: 诸昌武 (1982—), 男, 江苏扬州人, 硕士研究生, 讲师, 研究方向为催化与有机合成。E-mail: 21013536@qq.com。

由表 1 可以看出,增加乙醇的用量,对提高环己酮二乙缩酮的收率有显著影响,当物质的量之比达到 1 : 2.7 以后,收率几乎不再增大,故选择最佳物质的量之比为 1 : 2.7。

2.2 催化剂用量对环己酮二乙缩酮收率的影响

固定环己酮 13.95 g (0.15 mol), $n(\text{环己酮}) : n(\text{乙醇}) = 1 : 2.7$ 等条件不变,改变催化剂 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的用量,其他同“2.1”节,以考察催化剂用量对产品收率的影响,结果见表 2。

表 2 催化剂用量对产品收率的影响

$m(\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) (\text{g})$	收率 (%)
0.552	53.1
0.828	80.4
1.104	87.9
1.380	92.3
1.656	92.5
1.932	92.1

由表 2 可知, $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 对本反应具有良好的催化活性,环己酮二乙缩酮收率随着催化剂用量的增加而提高,当催化剂用量为 1.380 g (0.01 mol) 时,收率达到 92.3%;再继续加大催化剂用量,产品收率提升不明显,甚至有下降的趋势,这可能是由于随着催化剂的增加,加大了副反应的原因。所以选择催化剂用量 1.380 g (0.01 mol),即 $n(\text{环己酮}) : n(\text{乙醇}) : n(\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1 : 2.7 : 0.067$ 较合适。

2.3 反应时间对产品收率的影响

固定环己酮用量 13.95 g (0.15 mol), $n(\text{环己酮}) : n(\text{乙醇}) : n(\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1 : 2.7 : 0.067$,改变回流反应时间,以考察反应时间对产品收率的影响,结果见表 3。

表 3 反应时间对产品收率的影响

反应时间 (h)	收率 (%)
0.5	60.1
1.0	74.5
1.5	85.6
2.0	92.3
2.5	91.8

从表 3 可以看出,随着反应时间的增加,产品收率明显提高,当反应时间为 2 h 时达到最大;再继续延长反应时间,收率不升反降。这可能是因为随着反应时间的增加,副反应也会增加的缘故,从而降低了产品的收率。故反应时间选择 2 h 为宜。

2.4 最佳实验条件的验证

由以上实验结果可知,最佳工艺条件为:环己酮用量 13.95 g (0.15 mol), $n(\text{环己酮}) : n(\text{乙醇}) : n(\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1 : 2.7 : 0.067$,回流反应时间 2 h。为验证该实验条件,进行了 5 次重复实验,结果见表 4。

表 4 优化实验条件的重复性实验 ($n=5$)

实验序号	收率 (%)
1	92.3
2	92.4
3	91.8
4	92.5
5	91.0
平均值	92.0

从表 4 可知,优化实验结果的重复性较好,进行 5 次重复性实验,平均收率达到 92.0%。

3 产品结构表征

产品经二次减压蒸馏后,IR 分析 (KBr 压片) (σ): $\delta_{\text{C-H}} = 2\,936.86, 2\,864.13 \text{ cm}^{-1}$, 为 C—H 的伸缩振动吸收峰; $\nu_{\text{C-H}} = 1\,445.16, 1\,364.59 \text{ cm}^{-1}$, 为 C—H 的弯曲振动吸收峰; $\delta_{\text{C-O}} = 1\,161.38, 1\,116.97 \text{ cm}^{-1}$, 为醚键 C—O 的伸缩振动吸收峰。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, 以 CDCl_3 为溶剂, DMSO 为内标, ppm) δ : 3.452 (s, 4H, 2OC—H); 1.638 (m, 4H, 2C—H); 1.495 (m, 4H, 2C—H); 1.387 (m, 2H, C—H); 1.163 (s, 6H, 2C—H)。分析结果证实该产物为环己酮二乙缩酮。

4 结论

$\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 催化合成环己酮二乙缩酮的最佳工艺条件为环己酮用量 13.95 g (0.15 mol), $n(\text{环己酮}) : n(\text{乙醇}) : n(\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1 : 2.7 : 0.067$,回流反应时间 2 h;该工艺条件下环己酮二乙缩酮的收率在 92% 以上。

$\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 对环己酮二乙缩酮的合成具有良好的催化活性,反应收率高,对设备腐蚀性小,无“三废”排放,后处理简单,具有良好的实际应用价值。

参考文献:

[1]邢其毅,裴伟伟,徐瑞秋,等. 基础有机化学[M]. 3 版. 北京:高等教育出版社,2005:519—521.
[2]王建平. 缩酮的催化合成研究[J]. 化学世界,2001(4):187—188.
[3]Quibell M, Taylor S, Magnus N, et al. Cysteine protease inhibitors, US:2003203900[P]. 2003—10—30.
[4]Bucchnano James J, Yorktown, Huang W S, et al. E—beam application to mask making using new improved krsresist, US:20006037097[P]. 2000—03—14.
[5]梁建华,邓志华,孙京国,等. 红霉素 A9—肪羟基的醚化保护[J]. 北京理工大学学报,2003,23(1):120—122,132.
[6]Melvyn R L, David G C, Huynh M H, et al. Synthesis and crystal structures of two potential gemdi (pyraz—olyl) cycloalkane ligands, $[\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)_2]$ and $[\text{C}_5\text{H}_8(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)_2]$ [J]. Journal of Chem Crys, 1999,129(6):659—661.
[7]Ott G M, Ramos T, Grand D, et al. A versatile rhodium catalyst for acetalization reaction under mild conditions[J]. Tetrahedron Letters, 1989,30(45):6151—6154.
[8]Habib F, Nasser I. 2,4,4,6—Tetrabromo—2,5—cyclohexadienone (TABCO) as a versatile, effient, and chemoselective for the acetalization and transacetalization of carbonyl compounds, the preparation of acetanides from epoxides and acetal (1,1—diacetates) from aldehydes[J]. Bull Chem Soc Jpn, 2002,75(10):2195—2205.
[9]Leonard N M, Oswald M C. A simple and versatile method for the synthesis of acetals from aldehydes and ketones using bismuth triflate[J]. J Org Chem, 2002,67(15):5202—5207.
[10]张世界,戴立言,王晓钟,等. 环己酮二乙缩酮的合成工艺研究[J]. 高校化学工程学报,2006,20(1):90—93.