

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07D 309/08 (2006.01)

C07D 309/18 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410055045.5

[45] 授权公告日 2008 年 7 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 100404522C

[22] 申请日 2004.7.2

[21] 申请号 200410055045.5

[30] 优先权

[32] 2003.7.4 [33] JP [31] 270904/03

[32] 2003.9.9 [33] JP [31] 316531/03

[32] 2003.12.10 [33] JP [31] 411432/03

[32] 2003.12.19 [33] JP [31] 422708/03

[32] 2003.12.19 [33] JP [31] 422709/03

[73] 专利权人 花王株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 马田昭 安宅由晴 田中成佳

内藤一树 峰浩二

[56] 参考文献

US3681263A 1972.8.1

CN1180701A 1998.5.6

审查员 张 锐

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭 煜 庞立志

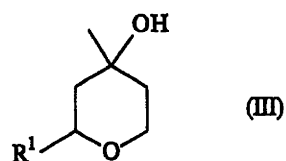
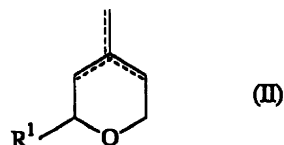
权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

吡喃化合物的制备方法

[57] 摘要

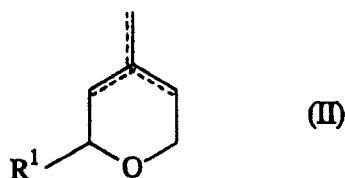
本发明是通过使醛(I)与异戊烯醇反应,从而制备通式(II)表示的吡喃和通式(III)表示的羟基吡喃的混合物的方法。R¹-CHO(I)(式中,R¹表示碳原子数为1-12的烷基或者烯基、可以被烷基或烷氧基取代的总碳原子数为6-12的芳基等。)进一步,通过在酸存在下使所得混合物中的羟基吡喃化合物进行脱水反应,可以得到通式(II)表示的吡喃化合物。



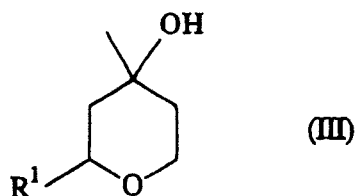
1. 吡喃和羟基吡喃混合物的制备方法，以下简称为第一工序，是使通式(I)表示的醛(I)与异戊烯醇反应，制备通式(II)表示的吡喃和通式(III)表示的羟基吡喃的混合物的方法，



式中， R^1 表示氢原子、碳原子数为1-12的烷基或者烯基、可以被烷基取代的总碳原子数为3-12的环烷基或者可以被烷基或烷氧基取代的总碳原子数为6-12的芳基，



式中， R^1 表示上述定义， --- 表示单键或者双键，



式中， R^1 表示如上定义，

其中，在醛(I)/异戊烯醇的摩尔比大于1的体系中开始反应。

2. 吡喃化合物的制备方法，以下简称为第二工序，是由权利要求1所述的第一工序中制得的吡喃与羟基吡喃的混合物，制得通式(II)表示的吡喃化合物的方法，其中 R^1 表示如上定义，其中在酸存在下，使羟基吡喃化合物进行脱水反应。

3. 如权利要求1所述的制备方法，其中作为上述第一工序中使用的催化剂，使用选自甲磺酸和对甲苯磺酸中的至少一种。

4. 如权利要求1所述的制备方法，其中在上述第一工序中，将全部的醛加入反应器中，再向其中滴加异戊烯醇进行反应。

5. 如权利要求1所述的制备方法，其中在上述第一工序中，醛(I)与异戊烯醇的最终加入摩尔比为醛/异戊烯醇=1-10。

6. 如权利要求1所述的制备方法，其中上述第一工序的反应温度为40-120℃。

7. 如权利要求1或2所述的制备方法, 其中R'为可以被烷基取代的总碳原子数为6 - 12的芳基。

8. 如权利要求1或2所述的制备方法, 其中R'为碳原子数为1 - 12的烷基。

9. 如权利要求2所述的制备方法, 其中作为在上述第二工序中使用的催化剂, 是磷酸或者磺酸类化合物。

10. 如权利要求2所述的制备方法, 其中在上述第二工序中, 在间断地或者连续地向反应体系中供给羟基吡喃化合物的同时进行脱水反应。

吡喃化合物的制备方法

技术领域

本发明涉及作为香料或者药品、农药等的合成中间体有用的吡喃化合物的制备方法。

本发明涉及吡喃和羟基吡喃混合物的制备方法。

背景技术

吡喃化合物是香料的重要工业原料。例如，2-苯基-4-甲基二氢吡喃可以通过吡喃环的还原开环转化成作为香料特别重要的3-甲基-5-苯基戊醇（瑞士专利第655932号）。另外，2-苯基-4-甲基-3,6-二氢-2H-吡喃、2-苯基-4,6-二甲基-3,6-二氢-2H-吡喃以及2-丁基-4,6-二甲基-3,6-二氢-2H-吡喃等二氢吡喃本身作为香料是有用的（美国专利第3681263号以及Arm.Khm.Zh.(1976),29(3),276-277页）。

如上述文献所述，这些二氢吡喃可以通过在催化剂量的酸的存在下，使苯甲醛等醛类与异戊烯醇等3-丁烯-1-醇类反应而制得。

另外，在特公平6-99419号中，公开了以路易斯酸为催化剂、硝基化合物作为助催化剂，通过醛与二烯间的异狄尔斯阿德耳（ヘテロダイ-ルス-アルダー）反应制备二氢吡喃的方法。

进一步，本发明人解决了上述方法的缺陷，发现了能够以高生产效率且高产率地、方便地制备二氢吡喃的方法，而且已经提出了专利申请（特开平10-109980号，特开平10-338687号、JP-A 11-29564）。

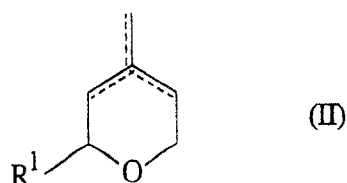
JP-A 8-127577公开了在硫酸盐存在下通过脱水制得吡喃化合物。

发明内容

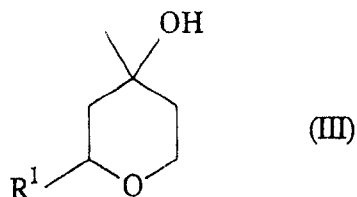
本发明涉及一种吡喃和羟基吡喃混合物的制备方法，是使通式（I）表示的醛（以下称为醛（I））与异戊烯醇反应，制备通式（II）表示的吡喃和通式（III）表示的羟基吡喃的混合物的方法，



（式中， R^1 表示氢原子、碳原子数为1-12的烷基或者烯基、可以被烷基取代的总碳原子数为3-12的环烷基或者可以被烷基或烷氧基取代的总碳原子数为6-12的芳基。）



(式中, R^1 表示上述定义, --- 表示单键或者双键。)



(式中, R^1 表示如上定义。)

其中, 在醛(I)/异戊烯醇的摩尔比大于1的体系中开始反应。

进一步, 本发明还提供通式(II)表示的吡喃化合物的制备方法, 其包含下述工序1和工序2。

工序1: 在无溶剂的条件下, 在 $R^1\text{CHO}$ /异戊烯醇的摩尔比大于1的体系内, 使通式(I)表示的醛(以下称为醛(I))与异戊烯醇开始反应, 从而制得通式(II)表示的吡喃化合物和通式(III)表示的羟基吡喃化合物的混合物的工序。

工序2: 在酸存在下, 使通过工序1得到的混合物中的羟基吡喃化合物进行脱水反应, 制得通式(II)表示的吡喃化合物。

具体实施方式

根据瑞士专利第655932号说明书中的方法, 吡喃和羟基吡喃混合物的反应产率有时会下降, 另外, 如果大量使用甲苯等溶剂, 存在生产率下降的问题。

在特开平10-109980号、特开平10-338687号、JP-A 11-29564中记载的方法中, 虽然可以高产率地制得吡喃化合物, 但由于使用氯化铝等卤化路易斯酸催化剂, 因而可能会在反应中产生卤化氢气体, 从而需要耐腐蚀性的生产设备。另外, 异戊二烯等二烯化合物的可燃性和聚合性强, 因而需要在低温下操作的设备。

本发明提供对反应装置没有限制、具有高生产率的吡喃化合物的高效制备方法。

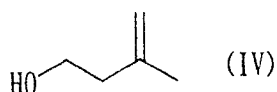
通过本发明的方法，可以对反应装置没有限制而且高生产率、高效地制备作为香料或者药品、农药等的合成中间体有用的吡喃化合物。

通过本发明的方法，可以降低生产设备的负担，而且高产率、低成本地制备作为香料的重要工业原料的吡喃和羟基吡喃混合物。

本发明使醛(I)与异戊烯醇反应，从而制备通式(II)表示的吡喃和通式(III)表示的羟基吡喃的混合物。进一步，通过在酸存在下使所得混合物中的羟基吡喃化合物进行脱水反应，可以得到通式(II)表示的吡喃化合物。以下，将前者作为第1工序，后者作为第2工序，进行详细地说明。

在用于本发明第1工序的醛(I)中，R表示氢原子、碳原子数1-12的烷基或者烯基、可以被烷基取代的总碳原子数3-12的环烷基或者可以被烷基或烷氧基取代的总碳原子数6-12的芳基，优选碳原子数3-12的烷基或者可以被烷基取代的总碳原子数6-12的芳基，特别优选可以被烷基取代的总碳原子数6-12的芳基，更优选苯基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基。作为具体实例，可以列举苯甲醛、邻甲苯甲醛、间甲苯甲醛、对甲苯甲醛、萘醛、丁醛、戊醛、己醛、庚醛、辛醛、癸醛、月桂醛等，优选苯甲醛、邻甲苯甲醛、间甲苯甲醛、对甲苯甲醛，特别优选苯甲醛。

用于工序1的异戊烯醇是通式(IV)



表示的化合物，可以通过异丁烯和甲醛简单地制备。

作为用于工序1的催化剂，可以列举甲磺酸、对甲苯磺酸、硫酸、盐酸等，优选甲磺酸、对甲苯磺酸。相对于醛(I)，催化剂的使用量通常使用0.05-5摩尔%，优选0.1-1摩尔%。

在工序1的反应中，从提高目标混合物的产率的观点出发，需要在醛(I)/异戊烯醇的摩尔比大于1的体系内开始反应。对于在醛(I)/异戊烯醇的摩尔比大于1的体系内开始反应，可以列举向反应器中加入全部醛(I)，再向其中滴入异戊烯醇而进行反应的方法、向反应器中加入1部分醛(I)，再滴入剩余的醛(I)与异戊烯醇的混合液而进行反应的方法、向反应器中滴入醛(I)/异戊烯醇的摩尔比大于1的醛(I)

I) / 异戊烯醇的混合液并进行反应的方法、以醛 (I) / 异戊烯醇的摩尔比大于1的混合比率预先向反应器中加入全部混合液, 然后开始反应的方法等, 优选向反应器中加入全部醛 (I), 再向其中滴入异戊烯醇而进行反应的方法。从能够抑制副产物生成的观点出发, 滴加时间优选为1个小时以上。另一方面, 从生产率的观点出发, 优选为12个小时以下。因此, 滴加时间优选为1-12个小时, 更优选1-8个小时。

在工序1的反应中, 醛 (I) 与异戊烯醇的最终摩尔比可以是醛 (I) 过量, 也可以是异戊烯醇过量, 从提高产率的观点出发, 优选醛 (I) 过量, 更优选醛 (I) / 异戊烯醇 (摩尔比) = 1-10, 特别优选1-3.5。

另外, 通过醛 (I) / 异戊烯醇的最终加入的摩尔比, 可以控制吡喃和羟基吡喃的生成比率。醛 (I) / 异戊烯醇 (摩尔比) 越大, 羟基吡喃的比率就越高, 醛 (I) / 异戊烯醇 (摩尔比) 越小, 吡喃的比率就越高。因此, 为了选择性、高产率地制得羟基吡喃, 醛 (I) / 异戊烯醇的最终加入的摩尔比优选为3以上, 更优选为3-6。

为了提高生产率, 工序1中的反应在没有溶剂的条件下进行。

为了提高反应速度, 工序1中的反应温度优选为40℃以上。如果反应温度过高, 容易发生异戊烯醇的分解和副反应, 因此, 反应温度更优选为40-120℃。另外, 虽然对反应压力没有特别地限制, 但通过将生成的水排出到体系之外, 可以提高吡喃的产率。因此, 具体地来说, 反应压力优选为1-101.3kPa, 更优选为1-40kPa。另外, 为了将生成的水排出到体系之外, 可以使用填料柱和脱水管等装置。另外, 滴加异戊烯醇或者异戊烯醇与醛 (I) 的混合液之后, 为了提高转化率, 根据需要可以进行老化。在原则上, 老化时的温度和压力可以保持与滴加时的温度、压力一致。虽然对老化时间没有特别地限制, 但如果时间过长, 会发生反应物分解、聚合等, 因此, 优选大约1-8个小时。

作为用于本发明第二工序的催化剂, 可以列举磷酸、硫酸、甲磺酸、对甲苯磺酸等酸性化合物、硫酸氢钾、硫酸氢钠、硫酸铜、硫酸钠、硫酸镍、硫酸镁、硫酸钙等硫酸盐、氧化铝等。其中, 优选酸性化合物, 更优选磷酸、甲磺酸、对甲苯磺酸。另外, 用于工序1的甲磺酸、对甲苯磺酸等催化剂直接也可以用于工序2。相对工序1中制得的混合物, 催化剂的用量优选为0.01-1重量%, 更优选为0.02-0.5重量%。

在工序2的脱水反应中,优选在间断地或者连续地向反应中提供羟基吡喃化合物(III)的同时进行反应。另外,从抑制吡喃化合物聚合、分解的观点出发,优选在减压下进行反应,在蒸馏出所生成的吡喃化合物(II)的同时进行反应。对反应条件没有特别地限制,优选在0.1-10kPa的减压下进行蒸馏。另外,反应温度优选为80-200℃,更优选为100-180℃。而且,在工序2结束后,可以回收残留的羟基吡喃化合物,再次用以制备吡喃化合物。

吡喃与羟基吡喃混合物的制造方法可以与包括工序1和2的吡喃化合物的制备方法中的工序1相同地进行。

作为用于制造吡喃与羟基吡喃混合物的方法中的催化剂,可以列举甲磺酸、对甲苯磺酸、硫酸、盐酸等,优选甲磺酸、对甲苯磺酸。相对醛(I),催化剂的用量优选为0.05-5摩尔%,更优选为0.1-1摩尔%。

吡喃与羟基吡喃混合物的制造方法既可以在没有溶剂,也可以在使用甲苯、环己烷、二氯甲烷等溶剂的条件下进行,从提高生产率的观点出发,优选在无溶剂的条件下进行。

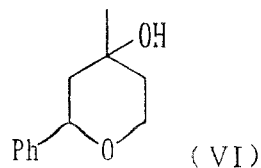
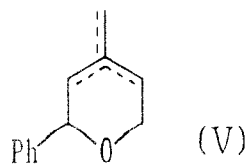
实施例

以下,通过实施例,对本发明进行更详细地说明,但是本发明并不限于这些实施例。

实施例1

将72.3g(0.681mol)苯甲醛、0.33g(0.0034mol)甲磺酸加入300mL的四颈烧瓶中,在室温下进行混合。将该混合物减压至瓶内压力为4.0kPa,然后将瓶内温度升至60℃。升温后,在搅拌的同时,经3小时滴加64.5g(0.749mol)异戊烯醇,滴加完毕后,进行4个小时的老化。

结果,在老化完毕时,得到含有44.4g下述式(V)表示的二氢苯基吡喃(0.255mol,相对于加入的苯甲醛产率为37.4%)、52.8g下述式(VI)表示的羟基苯基四氢吡喃(0.275mol,相对于加入的苯甲醛产率为40.4%)的混合液。二氢苯基吡喃的产率与羟基苯基四氢吡喃的产率的总和为77.8%。



实施例2

将260.1g (2.451mol) 苯甲醛、1.18g (0.012mol) 甲磺酸加入500mL的四颈烧瓶中，在室温下进行混合。将该混合物减压至瓶内压力13.3kPa，然后将瓶内温度升至60℃。升温后，在搅拌的同时，经4小时滴加116.1g (1.348mol) 异戊烯醇，滴加完毕后，进行3个小时的老化。

结果，在老化完毕时，得到含有59.6g二氢苯基吡喃 (0.342mol，相对于加入的异戊烯醇产率为25.4%)、167.7g羟基苯基四氢吡喃 (0.872mol，相对于加入的异戊烯醇产率为64.7%) 的混合液。二氢苯基吡喃的产率与羟基苯基四氢吡喃的产率的总和为90.1%。

实施例3

将110.0g (1.036mol) 苯甲醛、0.50g (0.0052mol) 甲磺酸加入300mL的四颈烧瓶中，在室温下进行混合。将该混合物减压至瓶内压力4.0kPa，然后将瓶内温度升至60℃。升温后，在搅拌的同时，经3小时滴加26.8g (0.311mol) 异戊烯醇，滴加完毕后，进行4个小时的老化。

结果，在老化完毕时，得到含有8.69g二氢苯基吡喃 (0.050mol，相对于加入的苯甲醛产率为16.1%)、46.7g羟基苯基四氢吡喃 (0.243mol，相对于加入的苯甲醛产率为78.1%) 的混合液。二氢苯基吡喃的产率与羟基苯基四氢吡喃的产率的总和为94.2%。

实施例4

将95.2g (0.897mol) 苯甲醛、0.87g (0.0046mol) 对甲苯磺酸加入300mL的四颈烧瓶中，在室温下进行混合。将该混合物减压至瓶内压力1.3kPa，然后将瓶内温度升至60℃。升温后，在搅拌的同时，经4小时滴加42.5g (0.493mol) 异戊烯醇，滴加完毕后，进行3个小时的老化。

结果，在老化完毕时，得到含有35.6g二氢苯基吡喃 (0.204mol，相对于加入的异戊烯醇产率为41.4%)、32.1g羟基苯基四氢吡喃 (0.167mol，相对于装入的异戊烯醇的产率为33.8%) 的混合液。二氢苯基吡喃的产率与羟基苯基四氢吡喃的产率的总和为75.2%。

实施例5

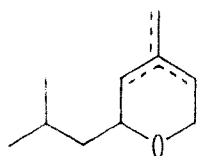
将190.2g (1.792mol) 苯甲醛、0.87g (0.0091mol) 甲磺酸加入300mL的四颈烧瓶中,在室温下进行混合。将该混合物减压至瓶内压力4.0kPa,然后将瓶内温度升至60℃。升温后,在搅拌的同时,经3.6小时滴加28.6g (0.332mol) 异戊烯醇,滴加完毕后,进行3.5个小时的老化。

结果,在老化完毕时,得到含有7.3g二氢苯基吡喃(0.042mol,相对于加入的异戊烯醇产率为12.7%)、47.9g羟基苯基四氢吡喃(0.249mol,相对于加入的异戊烯醇产率为75.0%)的混合液。二氢苯基吡喃的产率与羟基苯基四氢吡喃的产率的总和为87.7%。

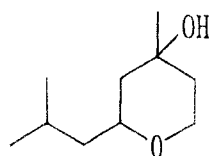
实施例6

将89.44g (1.038mol) 异戊醛、0.51g (0.0053mol) 甲磺酸加入200mL的四颈烧瓶中,在室温下进行混合。将该混合物在常压下升至瓶内温度为60℃。升温后,在搅拌的同时,经3小时滴加26.81g (0.311mol) 异戊烯醇,滴加完毕后,进行3个小时的老化。

结果,在老化完毕时,得到含有15.30g下述式(VII)表示的二氢异丁基吡喃(0.099mol,相对于加入的异戊烯醇产率为31.9%)、30.81g下述式(VIII)表示的羟基异丁基四氢吡喃(0.179mol,相对于加入的异戊烯醇产率为57.5%)的混合液。二氢异丁基吡喃的产率与羟基异丁基四氢吡喃的产率的总和为89.4%。



(VII)



(VIII)

实施例7

将458.5g (4.32mol) 苯甲醛、2.08g (21.6mmol) 甲磺酸加入1L的四颈烧瓶中,升温至80℃。升温后,经3小时滴加409.3g (4.75mol) 异戊烯醇,再进行5个小时的老化。对老化后的混合液进行气相色谱分析,结果制得233.2g下述式(V)表示的二氢苯基吡喃(1.34mol,相对于加入的苯甲醛产率为31.0%)、439.7g下述式(VI)表示的羟基苯基四氢吡喃(2.29mol,相对于加入的苯甲醛产率为53.1%)。二氢

苯基吡喃与羟基苯基四氢吡喃的产率的总和为84.0%。

实施例8

将与上述实施例7同样制备的、含有39.3g (0.23mol) 二氢苯基吡喃、73.1g (0.38mol) 羟基苯基四氢吡喃的146.2g混合液作为脱水反应的原料使用。

将40.2g上述原料和0.47g (4.1mmol) 85%的磷酸加入100mL的四颈烧瓶中, 在0.67kPa的减压下升温至135℃。伴随着蒸馏出产物, 加入剩余的106.0g上述原料。进行8.1个小时的反应, 从而制得89.0g (0.51mol, 产率84.3%) 以式(V)表示的二氢苯基吡喃。此时, 以每1L反应容器的二氢苯基吡喃(V)的生产量定义的反应的生产率为890g/L。这里, 生产率是以每1L反应容器的二氢苯基吡喃(V)的生产量定义的。

实施例9

将与上述实施例7同样制备的、含有61.2g (0.35mol) 二氢苯基吡喃、60.5g (0.31mol) 羟基苯基四氢吡喃的144.2g混合液作为脱水反应的原料使用。

将40.1g上述原料和0.24g (2.1mmol) 85%的磷酸加入100mL的四颈烧瓶中, 在1.33kPa的减压下升温至140℃。伴随着蒸馏出产物, 加入剩余的104.1g上述原料。进行6.2个小时的反应, 从而制得100.9g (0.58mol, 产率87.0%) 的以式(V)表示的二氢苯基吡喃。此时二氢苯基吡喃(V)的生产率为1009g/L。

实施例10

将138.0g (1.30mol) 苯甲醛、0.63g (6.5mmol) 甲磺酸加入300mL的四颈烧瓶中, 升温至60℃。升温后, 经4.1小时滴加123.2g (1.43mol) 异戊烯醇, 再进行9个小时的老化。对反应后的混合液进行气相色谱分析, 结果存在71.6g (0.41mol) 二氢苯基吡喃、129.5g (0.67mol) 羟基苯基四氢吡喃。

接着, 在0.67kPa的减压下蒸馏上述混合液, 从而制得95.7g (0.55mol, 产率42.3%) 的以式(V)表示的二氢苯基吡喃。此时二氢苯基吡喃(V)的生产率为319g/L。

实施例11

将72.2g (0.68mol) 苯甲醛、0.13g (6.6mmol) 对甲苯磺酸加入

200mL的四颈烧瓶中，升温至80℃。升温后，经3.2小时滴加123.2g (1.43mol) 异戊烯醇，再进行5个小时的老化。对反应后的混合液进行气相色谱分析，结果存在70.2g (0.40mol) 二氢苯基吡喃、132.4g (0.69mol) 羟基苯基四氢吡喃。

接着，在0.67kPa的减压下蒸馏上述混合液，制得57.4g (0.33mol，产率48.5%) 的二氢苯基吡喃(V)。此时的二氢苯基吡喃(V)的生产率为295g/L。

实施例12

将138.0g (1.30mol) 苯甲醛、0.63g (0.7mmol) 甲磺酸加入300mL的四颈烧瓶中，升温至120℃。升温后，经2.5小时滴加64.5g (0.75mol) 异戊烯醇，再进行4个小时的老化。对反应后的混合液进行气相色谱分析，结果存在44.2g (0.25mol) 二氢苯基吡喃、44.7g (0.23mol) 羟基苯基四氢吡喃。

接着，用NaOH中和上述混合液后，添加1.4g (12.1mmol) 85%的磷酸，并在0.67kPa的减压下进行蒸馏，从而制得119.7g (0.69mol，产率53.1%) 二氢苯基吡喃(V)。此时的二氢苯基吡喃(V)的生产率为399g/L。

实施例13

将138.1g (1.30mol) 苯甲醛、0.22g (1.3mmol) 对甲苯磺酸加入300mL的四颈烧瓶中，升温至60℃。升温后，经2.8小时滴加123.2g (1.43mol) 异戊烯醇，再进行10个小时的老化。对反应后的混合液进行气相色谱分析，结果存在62.3g (0.36mol) 二氢苯基吡喃(V)、121.3g (0.63mol) 羟基苯基四氢吡喃(VI)。

接着，在0.67kPa的减压下蒸馏上述混合液，进行羟基苯基四氢吡喃(VI)的脱水反应，制得122.8g (0.70mol，产率54.2%) 二氢苯基吡喃(V)。未反应的羟基苯基四氢吡喃(VI)为53.4g (0.28mol)。此时的二氢苯基吡喃(V)的生产率为409 g/L。

实施例14

将90.2g (0.85mol) 苯甲醛、0.41g (4.3mmol) 甲磺酸加入200mL的四颈烧瓶中，升温至60℃。升温后，经3.2小时滴加80.6g (0.94mol) 异戊烯醇，再进行5个小时的老化。对反应后的混合液进行气相色谱分析，结果存在45.9g (0.26mol) 二氢苯基吡喃(V)、86.5g (0.45mol)

羟基苯基四氢吡喃 (VI)。

接着, 用NaOH中和上述混合液后, 取40.1g放入100mL的四颈烧瓶中, 加入0.2g (1.7mmol) 85%的磷酸, 并在1.33 kPa的减压下升温至130℃。伴随着蒸馏出产物, 加入剩余的122.0g混合液。进行7.3小时的脱水反应, 得到108.1g (0.63mol, 产率73.0%) 二氢苯基吡喃 (V), 未反应的羟基苯基四氢吡喃 (VI) 为5.5g (0.03mol)。此时的二氢苯基吡喃 (V) 的生产率为541 g/L。

比较例1

将64.5g (0.749mol) 异戊烯醇加入300mL的四颈烧瓶中, 减压至瓶内压力9.3 kPa。将瓶内温度升至60℃, 进行混合。升温后, 在搅拌的同时, 经3小时滴加预先混合好的由72.3g (0.681mol) 苯甲醛与0.32g (0.0033mol) 甲磺酸配成的混合物, 滴加完毕后, 进行4个小时的老化。

结果, 在老化完毕时, 得到含有34.3g二氢苯基吡喃 (0.197mol, 相对于加入的苯甲醛产率为28.9%)、20.6g羟基苯基四氢吡喃 (0.107mol, 相对于加入的苯甲醛产率为15.7%) 的混合液。二氢苯基吡喃的产率与羟基苯基四氢吡喃的产率的总和为44.6%。

比较例2

将与上述实施例7同样制备的、含有25.5g (0.15mol) 二氢苯基吡喃、45.8g (0.24mol) 羟基苯基四氢吡喃的91.6g混合液作为脱水反应的原料使用。

将40.1g上述原料和0.81g (5.7mmol) 硫酸钠加入100mL的四颈烧瓶中, 在0.67kPa的减压下升温至135℃。伴随着蒸馏出产物, 加入剩余的51.1g上述原料。进行5.2个小时的反应, 从而制得24.6g (0.14mol, 产率34.3%) 以式 (V) 表示的二氢苯基吡喃。

比较例3

将128.2g (0.14mol) 甲苯、0.20g (2.1mmol) 甲磺酸装入300mL的四颈烧瓶中, 升温至110℃。回流下, 经2.6小时滴加42.5g (0.40mol) 苯甲醛与37.9g (0.44mol) 异戊烯醇的混合液, 再进行1个小时的老化。用48%的NaOH中和并进行水洗后, 在0.67kPa的减压下进行蒸馏, 从而制得55.5g (0.32mol, 产率79.6%) 以式 (V) 表示的二氢苯基吡喃。此时以式 (V) 表示的二氢苯基吡喃的生产率为185g/L。