

文章编号:1000-582x(2001)03-0146-04

## 胡椒基丙酮的绿色合成方法<sup>\*</sup>

蓝文祥<sup>1</sup>, 谭群<sup>2</sup>, 巫建国<sup>3</sup>

(1. 渝州大学化学系, 重庆 400033; 2. 四川省日用化学工业研究所, 重庆 400065)

**摘要:**报道了一种绿色合成胡椒基丙酮[55418-52-5]的方法。这种不污染环境的合成方法是用香桂叶油制备的胡椒烯丙酮[3160-37-0]用5%的Pd/C催化剂催化加氢。香桂叶油是植物香桂(*Cinnamomum Petrophilum* Nees Chao.)的树叶含有的香精油。胡椒基丙酮是一种名贵的单体香料和一些药物的合成中间体。该工艺无生产废水和废渣排放,由洋茉莉醛能合成85.8%的胡椒基丙酮。

**关键词:**胡椒基丙酮;胡椒烯丙酮;洋茉莉醛;香桂叶油;氢化;合成

**中图分类号:** O 69; TQ 655

**文献标识码:** A

胡椒基丙酮(Piperonyl acetone [55418-52-5]), 化学名: 4-(1, 3-苯并二氧杂茂-5-基)-2-丁酮[4-(1, 3-Benzodioxol-5-yl)-2-butanone], 是一种名贵的单体香料。其香气与覆盆子和木香类似, 具有浓郁的甜花香和淡淡的水粉香。在香精中, 胡椒基丙酮可作花香型香精的增香剂, 其香气柔和, 性质稳定, 是制造高档皂用香精、化妆品香精及香水香精的原料。在医药工业中, 用胡椒基丙酮可合成中枢神经抑制剂、抗高血压药物、血管解痉剂、止痛药、强心药等多种药物。

胡椒基丙酮是以洋茉莉醛为原料生产的高附加值的出口产品。国际市场胡椒基丙酮的售价每吨4.2万美元左右, 约为洋茉莉醛的2.3倍。洋茉莉醛的生产原料是黄樟油。我国是黄樟油的出口大国, 利用我们的资源优势, 研究开发生产胡椒基丙酮, 不仅可增加出口产品的技术含量、增加外汇收入, 而且可改变香料业以原料和半成品出口的落后面貌, 促进我国香料工业的发展。以黄樟树根为原料生产黄樟油严重破坏植被和资源, 造成自然生态环境的恶化。以黄樟树根为原料生产的黄樟油已经面临全球性的资源枯竭。重庆嘉顿公司发现用香桂(*Cinnamomum Petrophilum* Nees Chao)枝叶提取的香桂叶油(essential oil of *Cinnamomum Petrophilum* Leaves, 简称CPL Oil), 含有丰富的黄樟油素。研究用CPL Oil制备的洋茉莉醛, 合成胡

椒基丙酮, 对于促进人们种植香桂绿化祖国、减少樟树砍伐和保护自然生态环境是必要的。

胡椒基丙酮合成方法的报道首见于1909年。此后, 人们对胡椒基丙酮的合成方法进行了大量的研究工作<sup>[1-7]</sup>。20世纪80年代国外开始工业化生产。1993年美国国际香料香精公司(IFF)在我国新安江建厂生产胡椒基丙酮。近年来由于该产品市场需求量增长, 美国Penta公司及瑞士Firmenich公司也建立了胡椒基丙酮的生产线。我们于2000年1月开始本项研究工作, 7月通过中试鉴定, 由CPL Oil制备的洋茉莉醛合成胡椒烯丙酮产量99.7%, 纯度99.6%。胡椒烯丙酮催化加氢合成胡椒基丙酮的收率在86.1%以上。整个工艺的总收率在85.8%以上, 超过了文献已报道的水平, 无生产废水和废渣排放, 是一条绿色化学的新工艺。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与材料

GC-9A气相色谱仪(日本Shimadzu制作所); 360 FT-IR型红外光谱仪(美国U S Nicolet公司)。洋茉莉醛(重庆嘉顿公司用CPL Oil生产, 含量≥99.0%); 乙醇(市售工业品); 丙酮(市售工业品); 氢气(市售钢瓶装产品)。

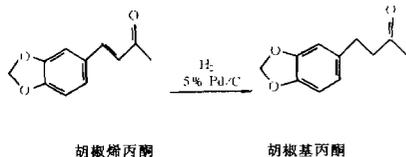
• 收稿日期: 2000-12-21

基金项目: 重庆市科学基金资助的攻关项目(99-5856)

作者简介: 蓝文祥(1942-), 男, 侗族, 重庆江津人, 渝州大学副教授。重庆嘉顿公司客座研究员, 从事有机化学和应用化学的教学和研究。

## 1.2 原理

胡椒烯丙酮用5%的钯炭催化加氢生成胡椒基丙酮。其原理用反应方程式表示如下:



胡椒烯丙酮

胡椒基丙酮

## 1.3 实验步骤

### 1.3.1 5%的Pd/C催化剂的制备

优质粉状活性炭在10%的硝酸溶液中煮沸2~3 h,水洗净硝酸后,在100~110℃下烘干。

93 g上述处理过的活性炭悬浮于1.2 L水中,80℃下加8.2 g PdCl<sub>2</sub>在20 mL浓盐酸和50 mL水的溶液中,快速搅拌下加8 mL 37%甲醛水溶液,再加30% NaOH至石蕊试纸呈碱性,再搅拌5 min,过滤,用250×10 mL水洗,抽干,空气中干燥,氢氧化钾上干燥(烘干时会着火)得到93~98 g 5%的Pd/C催化剂。

### 1.3.2 胡椒烯丙酮的氢化反应

在高压釜中,加入胡椒烯丙酮、5%的钯炭催化剂和乙醇。盖好釜盖,用氢气排除釜中空气三次,加氢、加热、搅拌。加氢结束后停止搅拌,冷却到室温后,放出氢气。打开盖子,滤出的催化剂回用于下次加氢,滤液放置于冰箱中,冷却,析出结晶。过滤,收集晶体,用乙醇洗涤。滤液蒸出部分乙醇后,冷却,又析出一些晶体,过滤、洗涤。合并两次的晶体,在40℃下减压干燥,得胡椒基丙酮。

## 1.4 胡椒基丙酮的测定

### 1.4.1 熔点测定

胡椒基丙酮产品是无色晶体。熔点按GB/T 14457.3-93单离及合成香料熔点测定法测定。熔点48~53℃,(有的文献值为55℃,IFF标准不低于47℃)。产品与商品的熔点低于文献值是因为含有微量杂质引起熔点下降的缘故。

### 1.4.2 胡椒基丙酮的红外光谱定性测定

用360 FT-IR型红外光谱仪,KBr压片,进行定性测定。测定结果见表1<sup>[8]</sup>。

图谱与IFF公司样品的红外光谱相同,说明产物是胡椒基丙酮。

### 1.4.3 胡椒基丙酮的气相色谱定量分析

用SC-2000气相色谱仪测定胡椒基丙酮的含量:φ3 mm×3 m不锈钢柱。固定相:洛姆沙泊/SE-30/聚乙二醇(100:7.5:0.5)。检测器:FID,氢气30 mL/min,空气100 mL/min。汽化室温度:200℃,进样量:2μL,柱温:190℃。载气:氮气20 mL/min。面积归一化法定量。产物的气相色谱结果见表2。

表1 产物的红外吸收光谱

$\nu/\text{cm}^{-1}$	基团	$\nu/\text{cm}^{-1}$	基团
3 067.92(m)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C=Cv	1 434.18(s)	OCH <sub>2</sub> O δ <sub>C-H</sub>
3 034.16(m)		1 363.31(s)	
2 950.88(s)	CH <sub>3</sub> C-H <sub>as</sub>	1 232.60(vs)	ArOR C-O-C <sub>v</sub>
2 921.40(s)	CH <sub>2</sub> C-H <sub>as</sub>	1 036.66(s)	ArOR C-O-C <sub>v</sub>
2 790.42(m)	OCH <sub>2</sub> O C-H	933.74(s)	OCH <sub>2</sub> O C-O-C <sub>v</sub>
1 711.92(vs)	COC C=O <sub>v</sub>	917.79(s)	OCH <sub>2</sub> O C-O-C <sub>v</sub>
1608.20(m)			
1580.20(w)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C=C <sub>v</sub>	861.61(s)	1,2,4-trisubst benzeneδ <sub>C-H</sub>
1500.10(s)		804.94(s)	
1492.06(s)			

表2 产物的气相色谱

保留时间/min	含量	成分	
1	0.173	0.008 1	水
2	2.140	35.234 4	乙醇
3	6.432	0.042 3	胡椒醛
4	7.448	0.089 5	
5	11.532	0.036 7	
6	13.865	0.574 8	胡椒醇
7	15.593	64.014 2	胡椒基丙酮
合计		100	

经过计算含量是98.9%(IFF标准不低于97.0%)。产品达到了IFF公司的含量标准。

## 2 结果与讨论

### 2.1 胡椒基丙酮产品的分析测定

产品红外光谱与美国国际香料香精有限公司(IFF)-杭州公司产品的红外光谱相同。产品质量因为国内无标准,按美国国际香料香精有限公司(IFF)-杭州公司产品说明检测。熔点48~53℃(IFF标准不低于47℃),酮含量98.9%(IFF标准不低于97.0%),为合格品。

用研究出的工艺连续生产了十二批产品。试剂产品经过国家轻工局香料化妆品洗涤用品质量监督检测重庆站检验,均达到了IFF公司的标准,为合格品。说明此工艺生产的产品质量是可靠的。

产品经过台东香精香料厂使用,效果很好,可以取代IFF公司的胡椒基丙酮。

## 2.2 胡椒烯丙酮加氢制备胡椒基丙酮

在经过摸索实验后,每次用10 mol 胡椒烯丙酮加15 g 5%的Pd/C催化剂,用氢气压力,反应温度,乙醇用量和反应时间四个因素做正交实验。发现显著性由大到小的顺序依次为氢气压力,反应温度,乙醇用量和反应时间。结果图解分析如下。

### 2.2.1 氢气压力对产量的影响

氢气压力对产量的影响见图1。氢气压力以1.5 MPa为好。因为压力低反应速度慢,反应不完全;压力过高反应选择性降低,副产物增加。

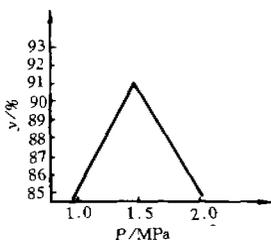


图1 压力对产量的影响

### 2.2.2 反应温度对产量的影响

反应温度对产量的影响见图2。反应温度以120℃为好。因为温度低反应速度慢,反应不完全;温度过高反应选择性降低,副产物增加。

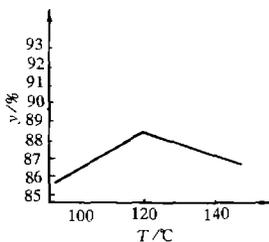


图2 温度对产量的影响

### 2.2.3 乙醇用量对产量的影响

乙醇用量对产量的影响见图3。乙醇用量以600 mL为佳。可能是因为乙醇有助催化作用,用量少反应速度慢;用量太多减少了反应物间碰撞机会的缘故。

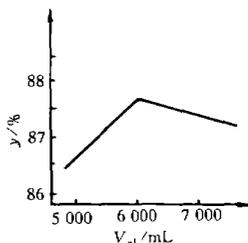


图3 乙醇用量对产量的影响

### 2.2.4 反应时间对产量的影响

反应时间对产量的影响见图4。反应时间以3 h为佳。因为时间短,反应未到终点;时间太长热分解加重的缘故。

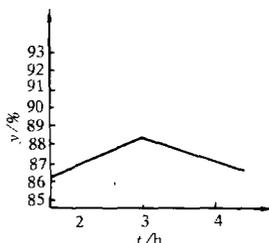


图4 反应时间对产量的影响

### 2.2.5 由洋茉莉醛制备胡椒基丙酮的总产率

洋茉莉醛与丙酮缩合制备胡椒基丙酮的收率在99.6%,加氢反应产率在86.1%以上,整个工艺的总产率在85.8%以上。

## 3 原材料消耗及成本核算

### 3.1 每吨胡椒基丙酮的原料消耗

每吨胡椒基丙酮的原料消耗量见表3。

表3 每吨胡椒基丙酮的原料消耗量

原料	消耗量/t	单价/万元·t <sup>-1</sup>	价格/万元
洋茉莉醛	0.92	15	13.8
丙酮	0.89	0.7	0.6
溶剂	0.76	0.36	0.3
氢氧化钠	0.07	0.26	0.02
乙醇	2.18	0.48	1.05
氢气			0.5
催化剂			0.13
合计			16.4

每生产一吨胡椒基丙酮的原料费为16.4万元。

## 2.2 成本核算

按月产20t预计,每吨胡椒基丙酮的经济核算见表4。

表4 每吨胡椒基丙酮的经济核算

核算	原料费	设备折旧	人工	水电	车间费用
价值/万元	16.4	1.1	1.1	1.4	0.2
比例/%	0.2	0.6	21.0	35.0	14.0
核算	包装费	销售费	成本	售价	毛利
价值/万元	0.2	0.6	21.0	35.0	14.0
比例/%	0.5	1.7	60.0	100.0	40.0

可见每生产一吨胡椒基丙酮有毛利14.0万元,占售价的40%。

## 4 结论

1) 研究出的用香桂叶油制备的洋茉莉醛合成胡椒基丙酮的工艺是一条无废水和废渣排放的绿色化学工艺;

2) 此工艺用香桂叶油代替樟油有利于促进种植香桂绿化荒山,减少樟树的砍伐,是一种保护自然环境的好方法;

3) 加氢反应产率86.1%,由洋茉莉醛转化为产品

的总产率85.8%。超过了已见到的文献所报道的水平;

4) 每生产一吨胡椒基丙酮有毛利14.0万元,占售价的40.0%,具有较大的经济效益和良好的市场前景。

## 参考文献:

- [1] KAUFMANN I A, RADOSEVIC R. Synthesis of isoquinoline derivatives[J]. Ber, 1916, 49:675-83.
- [2] 陈煜强, 刘幼君. 香料产品开发与应用[M]. 上海: 上海科技出版社, 1994:255.
- [3] 丁德生, 龚秀芳. 实用合成香料[M]. 上海: 上海科技出版社, 1991:128-30.
- [4] 奥田治. 香料化学总览[M]. 日本: 广川书店, 1980:1 051.
- [5] DONALDSON R E, HOOPS. J F U S P 4, 701, 541[P]. 1987.
- [6] 化学工业出版社组织编写. 化工产品手册(日用化学品)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999:245.
- [7] 化工部科技司, 化工部科技情报所, 中国城市化工联合会编. 全国化工新产品应用手册[M]. 北京: 化工部科技情报所出版, 1992:473.
- [8] 余仲建, 李松兰, 张殿坤. 现代有机分析[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1994:77-352.

# A Green Route to the Synthesis of Piperonyl Acetone

LAN Wen-Xiang<sup>1</sup>, TAN Qun<sup>2</sup>, WU Jian-Guo<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry of Yuzhou University, Chongqing 400033, China;

2. Research Institute of Household Chemicals of Sichuan Province, Chongqing 400065, China)

**Abstract:** A green route to the synthesis of piperonyl acetone [55418-52-5] is reported. This environmental-pollutionfree synthesis of piperonyl acetone involves the hydrogenation of piperonylene-acetone {4-(1,3-benzodioxole)-3-buten-2-one [3160-37-0]} from *Cinnamomum Petrophilum* Leaves Oil catalyzed by 5% Pd/C. The *Cinnamomum Petrophilum* Leaves Oil is an essential oil from leaves of a plant of *Cinnamomum Petrophilum* Nees Chao. The piperonyl acetone is a perfume and an intermediate of some medicines. Thus, a mixt. of 1 908.0 grams (purity 99.6%) of piperonyleneacetone, 15 grams of 5% Pd/C, and 6 000 mL of ethanal was stirred for 3.0 hours at 120°C under hydrogen pressure of 1.5 MPa to give 1 671.5 grams of piperonyl acetone (purity 98.9%, yield 86.1%). This process can be given 85.8% yield of piperonyl acetone from piperonal[120-57-0] without any waste and waste water.

**Key words:** piperonyl acetone; piperonyleneacetone; piperonal; *Cinnamomum Petrophilum* Leaves Oil (CPL Oil); hydrogenation; synthesis