

文章编号:1000-582X(2002)03-0085-02

肉桂酸的 Perkin 反应合成及其工艺优化^{*}

陈志涛,肖尚友,田树高,李志良

(重庆大学 环境与化学化工学院,重庆 400044)

摘要:用 K_2CO_3 作催化剂,PEG-400 作相转移催化剂,对传统 perkin 反应合成肉桂酸工艺条件进行改进。通过正交实验设计对 K_2CO_3 的量,PEG 的分子量,反应时间和温度进行优化,提高了合成产率,使产率达到 65.3%,同时缩短了反应时间,收效明显。

关键词:肉桂酸;合成;催化剂;相转移催化剂;正交实验

中图分类号:TQ 216

文献标识码:A

肉桂酸(β -苯丙烯酸)是合成感光树脂、香料、药物的重要原料或中间体。特别是随着一种新型甜味剂 Aspartame(L-天冬酰胺-L-苯丙氨酸甲酯)的开发生产,该产品颇具市场前景。其合成方法有 perkin 法,甲醛-丙酮法,苯甲醛-乙烯酮法,苯乙烯-二氧化碳法等。Perkin 合成法是指苯甲醛和酸酐在较高温度和碱性催化剂作用下发生类似羟醛缩合反应生成 α, β -不饱和芳香酸的反应。此反应具有原料易得、工艺流程短、操作简单、能耗小等优点。本实验采用 K_2CO_3 作催化剂,PEG 为相转移催化剂考查反应时间、温度、 K_2CO_3 的用量及 PEG 的分子量对产率的影响,用正交实验对反应条件进行优化,取得较为理想的效果,合成产率可达 65.3%。同时反应时间缩短至 60 min。取得较为理想的效果。

1 实验

1.1 试剂

苯甲醛、乙酸酐的纯度为 A.R,浓盐酸、碳酸钠、碳酸钾、氯化钙、无水乙醇、乙酸乙酯、PEG-400、PEG-600、PEG-800、硅胶 GF254 上述药品均为 C.P。

1.2 仪器

微量及半微量有机合成仪 DSK-4 型、水蒸汽发生装置、干燥管、冷凝管、紫外灯、薄层层析板等。

1.3 实验方法

试剂预处理:碳酸钠按文献^[1]处理,即在蒸发皿中加强热,使固体熔化,不断搅拌使水分蒸发后,趁热倒入研钵中,冷却后研成粉末,放入干燥器中待用。苯甲

醛与醋酸酐使用前重新蒸馏。

合成步骤:在 50 ml 干燥的圆底烧瓶上装一带有温度计和干燥管的冷凝管,瓶内加入 5 ml 苯甲醛,14 ml 乙酸酐,滴加数滴 PEG 和一定量的碳酸钾,在 140~180 °C 的条件下反应。然后,加入浓 Na_2CO_3 溶液,调节 pH 值为 8 左右,将该溶液转入 250 ml 三颈瓶中进行水蒸汽蒸馏至馏出液澄清为止。残液中加入少量活性炭,煮沸 5 min,趁热过滤,在搅拌下缓慢加入浓盐酸至溶液的 pH 值为 4 左右,经冰水冷却,待结晶全部析出后,抽滤。用少量冷水洗涤滤瓶,得粗产品。将粗产品在热水中重结晶,干燥、称重、并测得熔点为 $mp = 132 \sim 132.5^\circ C$ (文献值 $1330^\circ C$ ^[1])

TLC 检验结果:乙醇作溶剂,乙酸乙酯为展开剂与肉桂酸标样对照,Rf 值相同。

2 结果与讨论

2.1 正交设计及实验结果

结果如下表 1 所示:

表 1 $L_9(3^4)$ 表^[2]

	A(温度/°C)	B(K_2CO_3 的质量)/g	C/min	D(PEG分子量)	Y/%
1	1:140	1:1.0	1:40	1:400	41.0
2	1:140	2:2.0	2:60	2:600	49.7
3	1:140	3:4.0	3:80	3:800	51.2
4	2:160	1:1.0	2:60	3:800	53.8
5	2:160	2:2.0	3:80	1:400	65.3
6	2:160	3:4.0	1:40	2:600	49.3
7	3:180	1:1.0	3:80	2:600	54.4

* 收稿日期:2001-12-28

基金项目:国家“春晖计划”教育部启动基金与霍英东基金资助课题。

作者简介:陈志涛(1967-),男,湖北人,重庆大学讲师,硕士。主要从事有机合成研究分析。

	A(温度/℃)	B(K ₂ CO ₃ 的质量)/g	C/min	D(PEG分子量)	Y/%
8	3:180	2:2.0	1:40	3:800	47.5
9	3:180	3:4.0	2:60	1:400	61.2
k ₁	47.3	49.7	45.9	55.8	
k ₂	56.1	54.2	54.9	51.1	
k ₃	54.4	53.9	57.0	50.8	
R	8.8	4.5	11.1	5.0	

2.2 因素效应及极差分析

在温度为 $A_2 = 160\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间为 $C_2 = 60\text{ min}$, 催化剂用量为 $B_2 = 2.0\text{ g}$, PEG 的分子量为 $D_1 = 400$ 时, 产率最高, 可达 65.3%。其中在所选定的水平范围内, 时间因素、温度因素的极差 R 较大, 说明其对产率影响较大。

2.3 催化剂及用量对产率的影响

用碳酸钾作催化剂优于传统的醋酸钠催化剂, 笔者认为有以下几点: (一) 碳酸根离子的碱性强于醋酸根离子, 有利于夺取乙酰的 α 氢原子; (二) 碳酸钾可以中和该反应生成的醋酸; (三) 生成的醋酸钾可以作催化剂; (四) 钾阳离子的作用: 研究表明^[3], 钾阳离子非常广泛地以络合物的形式参与反应。醋酸离子对的紧密程度按钠钾顺序递增, 使更多的碳酸根离子进入有机相。碳酸钾的量要适当, 量过少, 得不到好的催化效果, 量过大, 碱性过大, 易发生副反应。

2.4 PEG 的分子量对产率的影响

加入 PEG 可使 perkin 反应产率明显提高, 这是由于: 1) 碳酸钾在反应液中因存在 PEG, 使得钾离子与 PEG 形成一种包含络合物, 使碳酸根离子的浓度较原来有所增强^[4,5]; 2) 反应生成的醋酸钾在 PEG 的条件下, 钾离子 (K^+) 与 PEG 形成包含络合物, 从而使有机相中的醋酸根离子变成裸的 CH_3COO^- 离子, 更有利于

夺取乙酰的 α 质子, 形成碳负离子, 发生缩合反应; 3) PEG 与钾离子 (K^+) 络合后, 裸的 CH_3COO^- 离子更易进入有机相, 缩短反应时间, 提高产率。PEG 的分子量反映分子尺寸, PEG-400 更容易与 K^+ 离子匹配, 故其效果较好。同时, PEG-400 用量对产率也有影响 (见表 2), 当 PEG-400 体积为苯甲醛 2%, 效果最佳。

表 2 PEG-400 用量对产率影响

PEG-400 占苯甲醛体积百分比 (%)	1	1.5	2	2.5
产率/%	58.2	63.1	65.3	64.9

2.5 反应时间、温度对产率的影响

由于该反应机理较为复杂^[6], 温度太低, 时间短, 反应不能进行完全, 这一点从极差分析 (表 1) 可得到证明。Perkin 反应为固液两相反应, 在反应初期, PEG 有明显的催化作用, 随着反应的时间延长, 产率增加不大, 即时间因素中肯, k_2 、 k_3 与 k_1 有明显差别, 而 k_2 和 k_3 相差不大, 考虑实际情况, 选择反应时间位 60 min 较为合适。

参考文献:

- [1] HERBENT. O. HOUSE. 现代合成反应 [M]. 花文廷译. 北京大学出版社, 1982.
- [2] 邓勃. 分析测试数据的统计处理方法 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1995.
- [3] KEOPP E, ROEGTLE H. Perkin - synthese mit casiumacetat [J]. Synthesis, 1987, 2: 177 - 179.
- [4] 任碧野, 陈国斌, 荀筱辉. 肉桂酸的 perkin 合成工艺改进 [J]. 化学世界, 1996, 1: 21 - 23.
- [5] 戴姆洛夫 EV, 戴结洛夫 SS. 相转移催化作用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1988.
- [6] 乌锡康, 包兴泉, 吴达峻. 有机人名反应 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1982.

Synthesis and Optimization of Cinnamic Acid Through Perkin Reaction

CHEN Zhi-tao, XIAO Shang-you, TIAN Shu-gao, LI Zhi-liang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, chongqing400044, China)

Abstract: An improvement on synthetic procedure of cinnamic acid is made, using potassium carbonate as catalyst and PEG-400 as phase transfer catalyst. The synthetic yield is increased to 65.3% and the reaction time is shortened by optimization through comparing the quantity of potassium carbonate, molecular weight of PEG, reaction time and temperature by using the orthogonal design.

Key words: cinnamic acid; synthesis; catalyst; phase-transfer catalyst; orthogonal design

(责任编辑 张小强)