

性而提高产率，但是其空间位阻效应仍存在着影响。如果邻位引入的基团较大，或在别的邻位再引入取代基团，虽然能增大反应中间体的稳定性，但因其位阻效应很大，使得其产率降低。

总之，应用 Ni(acac)₂(II)催化的卡拉希型格氏交叉偶合反应合成对-三联苯衍生物，尤其是有位阻取代基团的衍生物，是一种较理想的合成方法，其原料易得，操作简便，产率较高。

参 考 文 献

[1] G. A. Abakumov, et al., JETP Lett. (Engl. Transl. 9, 9(1969); Opto-electronical (London) 1, 205(1969).
 [2] Suzuki, A., Synth. Commun., 11, 513 (1981).
 [3] H. Hart, et al., J. Org. Chem., 50, 3104 (1985).

[4] R. J. P. Corriu and J. P. Masse, J. Chem. Soc. Commun., 144(1973).
 [5] Eüchi Ibuki and Shigeru Ozasa, Chem. Pharm. Bull., 30(3), 802(1982).
 [6] L. A. Bigelow, Org. Synth., Coll. Vol. I, P. 136.
 [7] S. Natelson and S. P. Gottfried, J. Am. Chem. Soc., 61, 1001(1939).
 [8] L. I. Smith, Org Synth., Coll. Vol. II, P. 95.
 [9] D. Chatterjec, J. Am Chem. Soc., 41, 293(1919).
 [10] Kohei Tamao, et al., J. Am. Chem. Soc-94(2), 4374(1972).
 [11] J. Chatt and B. L. Shaw, J. Chem. Soc., 1719(1960); G. E. Cotes, et al., "Organometallic Compounds", Vol. 2, Methuen and Co., London, 3rd Ed., (1968) p. 217~233
 [12] I. I. Lapkin, et al., Zh. Obshch. Khim., 49(1), 167(1979), (Russ); C. A., 90, 168173r.
 [13] J. Colonge, et al., Bull. Soc. Chim. Fr., 11, 43070(1967).

⑧ 乙氧基苯乙烯，苯乙酸 合成，苯乙烯水解
 从苯乙烯氯化、水解合成苯乙酸及β-乙氧基苯乙烯 氯化

642-644 潘惠平 (兰州大学应用有机国家实验室 730000)
 李端杰 (甘肃省医药公司 730000)
 黄文魁 (兰州大学化学系 730000) 0625.12

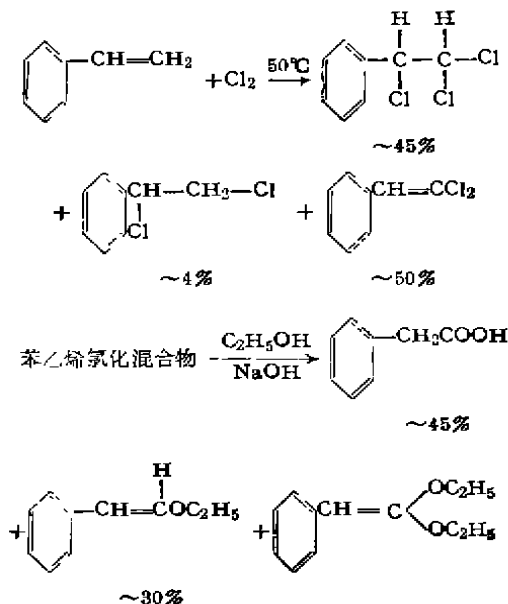
摘要 苯乙烯通过直接氯化、水解，生成苯乙酸及β-乙氧基苯乙烯的方法，产率为59.5%，其中β-乙氧基苯乙烯可通过再处理，得到苯乙酸或者转化成苯乙醛，它亦是一个重要的化工原料。

苯乙酸是一种重要的化工原料，它用于医药，香料及农药生产等方面。其制备方法见于文献的有数十种，但在工业生产上通常用氯苕——腈苕法或维尔格罗德法(Willgerodt)。其中，氯苕-腈苕法所用原料及中间体均有较大毒性，给劳动保护带来麻烦，但为常压操作，生产设备较易解决。使用维氏法时，操作简便，但要求高压设备，尤其是它的

副产物，α-苯乙硫醇等恶臭物质^[2]，污染环境。我们曾报导苯乙烯氯化产物的水解，-苯乙酸与α-乙氧基苯乙酸的合成方法^[1]，使用了少量的过氧化苯甲酰作为催化剂，由于是自由基反应，氯化产物较复杂，有13种之多。为此，本合成法对此作了改进，即将苯乙烯直接通氯成苯乙烯的氯化物，氯化物不经分离，经醇碱水解得苯乙酸和“中性油状物。”中性

油状物再经氯化水解又可再得一部分苯乙酸。

当加入少量过氧化苯甲酰催化剂的苯乙烯氯化时,氯化后的产物经气相色谱分析,主要组分多达 13 个。不加催化剂的氯化后产物主要组分只有 5 个,且其中有效组分 $\beta, \beta, \text{-}$ 二氯苯乙烯的含量达 50%, 这为氯化产物水解成苯乙酸提供了有利条件。



1. 氯化:

以 CCl_4 为溶剂(进行第二次氯化时,可使用上批氯化产物为溶剂)滴加苯乙烯,同时通氯滴加时小心控制温度在 $25\sim 50^\circ\text{C}$ 内,当苯乙烯的氯化物比重在 $1.356\sim 1.390(14^\circ\text{C})$ 间,为氯化完成。

2. 氯化物的水解:

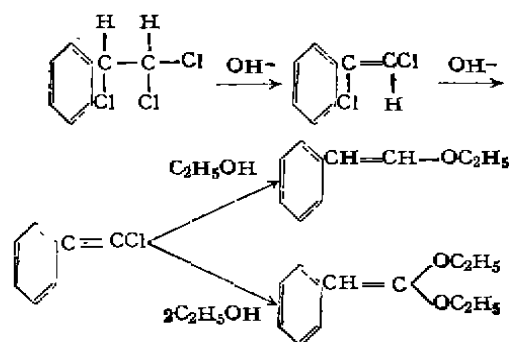
经氯化后的苯乙烯不经任何处理,转入高压釜内水解。条件为:1克分子苯乙烯氯化物加入 800 ml 95% 的乙醇和 210 g NaOH。加热温度为 $170\sim 180^\circ\text{C}$, 压力为 2 MPa, 反应时间为 $1.5\sim 2$ 小时。出料后产物以盐酸酸化,水解得苯乙酸,按苯乙烯消耗量计,一次收率为 44.5%, 经酸碱滴定法分析表明含量为 92%。

水解物以盐酸酸化得苯乙酸,并得到一种淡黄色的中性油状物,此物经分离,减压蒸馏为无色油状物。

3. 中性油状物:

此中性油状物经氯化,水解又可得到一部分苯乙酸,按苯乙烯消耗量计算,占总收率的 14%。

苯乙烯氯化时,得到的 45% 的 $\alpha, \beta, \beta, \text{-}$ 三氯乙苯,此物高压水解时,在碱性条件下,先形成 $\beta, \beta, \text{-}$ 二氯苯乙烯、 β -氯代苯乙炔,再与乙醇反应生成 β -乙氧基苯乙烯及少量的 β, β -二乙氧基苯乙烯,它是中性油状物的主要成份。过程如下:



实 验 部 分

1. 苯乙烯的氯化:

在 250 ml 三口瓶中放置 30 g 左右上批苯乙烯氯化物粗品,通氯,并缓慢滴入苯乙烯 104 g (1 mol), 瓶外以水浴冷却,保持反应温度在 $25^\circ\sim 50^\circ\text{C}$ 之间,共滴加约 1.5 小时,通氯终点以称重控制,一克分子苯乙烯吸收 80 g 氯气,此氯化物可直接作为下述水解反应的原料。

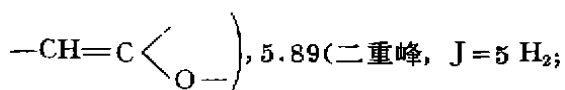
2. 苯乙烯氯化物的水解:

在 500 ml 高压釜中投入 63 g (1/3 克分子) 苯乙烯氯化物,并加入有 280 ml 95% 乙醇,70 g 氢氧化钠的溶液,紧闭高压釜阀门,加热并搅拌,控制温度在 170°C , 压力为 2 MPa, 反应二小时,停止加热,待温度稍下

降, 外接冷凝装置, 闪蒸回收乙醇, 待温度下降至 50°C 以下, 打开高压釜出料, 反应物以 40 ml 水溶解, 并以分液漏斗分去上层油状物, 水层以盐酸酸化, 析出苯乙酸, 并以二氯甲烷萃取 (500 ml × 5), 萃取液蒸去二氯甲烷, 冷却后得白色结晶苯乙酸 20.3 g, 含量为 92%, m. p. 70~72°C。自来水中重结晶一次, 含量为 98%, m. p. 76~78°C。

3. 中性油状物的处理:

水解后分得油状物合并后经减压蒸馏 (1.46 KPa, 120~130°C) 得无色液体, 加入 2, 4-二硝基苯胂, 生成棕色沉淀, 生成的胂 m. p. 121°C (80% 乙醇重结晶) C₁₄H₁₂N₄O₄ 碳氢分析, 计算值: C: 56%, H: 4%, 实测: C: 56%, H: 4.06%。HNMR 谱确认 (100 MH, CCl₄) δ 值: 1.24 (三重峰, J=7 H₂; 3 H, -CH₃), 3.71 (四重峰, J=7 H₂; 2 H, -OCH₂-), 4.99 (二重峰, J=5 H₂; 1 H,



1 H, X=CHO-), 3.1 (多重峰, 5 H, 苯环氢)。

证实中性油状物为 β-乙氧基苯乙烯及少量 β, β, -二乙氧基苯乙烯。

由水层分得油状物 148 g (一克分子) 经减压蒸馏得 112.5 g, 它经氯化, 得氯化物 182.5 g, 氯化物水解, 得 42.5 g 苯乙酸。

4. 中性油状物氯化及水解:

于 250 ml 瓶中放入 35 g 经减压蒸馏提供的中性油状物, 直接通氯, 控制温度在 30~50°C, (水冷却) 至于吸收氯为反应结束, 称重为 52 g, 共吸收氯 17 g。中性油状氯化物以苯乙烯氯化物的条件水解, 得苯乙酸 12.3 g。

苯乙烯经氯化水解合成苯乙酸总收率为 59.5%。其中中性油状物转化率占 14%。

中性油状物大部分是 β-乙氧基苯乙烯 (占 90% 以上) 及少量的 β, β, -二乙氧基苯乙烯 (4%), 其中 β-乙氧基苯乙烯可以方便的转化为苯乙醛, 它是一个重要的化工原料。

参 考 文 献

[1] 兰州大学化学系, 兰州合成药厂, 兰州大学学报, (1), 1~11, (1977) 黄文魁整理: 苯乙烯的氯化产物的水解——苯乙酸与 α-乙氧基苯乙酸的新合成法。
 [2] 兰州大学化学系, 兰州合成药厂, 1972 年第二期, 科技专刊, 1~2 (兰州大学训练部科技情报室编)
 [3] D. M. Bailey. V. S. 3.607,941(1971)

⑨ 干酪素, 萃取法, 制备

萃取法制备干酪素

644-646

牛犊 (甘肃省商业科技研究所 730020)

70936.2

摘要 干酪素是一种用途极为广泛的精细化工产品。用萃取法生产工业干酪素, 其产品质量优于机械分离法, 对生产特级品工业干酪素有一定推动作用。

干酪素是白色或微黄色, 无臭味的颗粒状物质, 难溶于水, 但易溶于碱溶液, 强酸溶液、碳酸盐溶液。工业用干酪素在 10% 四硼酸钠溶液中完全溶解。

干酪素的主要成份是乳中酪蛋白, 分子量约 75,000—375,000。酪蛋白主要有四种类型: α₁-酪蛋白、β-酪蛋白、κ-酪蛋白、γ-酪蛋白^[1], 在乳中含量平均为 2.7% 左右, 占乳