

无溶剂条件下肉桂醛自身氧化还原反应的研究

田大年^{1*}, 丁润梅¹, 刘万毅²

(1. 宁夏医学院, 宁夏 银川 750004; 2. 宁夏大学化学化工学院, 宁夏 银川 750021)

摘要:研究了在无溶剂条件下,通过研磨法,在碱、氧化铝或碱、氧化硅作用下,肉桂醛发生自身氧化还原反应的规律。比较了氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钠、醋酸钠等不同强度碱的催化行为,其中以氢氧化钠为最佳。优化出了最佳实验条件:即醛碱(固体氢氧化钠)摩尔比为2:3,温度在30℃左右,反应时间5min时,肉桂醛的转化率可达95%,肉桂酸和肉桂醇的收率分别为93%,88.5%。本方法具有碱用量少,产物收率高,反应速度快,节约溶剂,降低成本,操作简洁等优点。

关键词:肉桂醛;无溶剂歧化反应;研磨法;肉桂酸;肉桂醇

中图分类号:TQ242.2

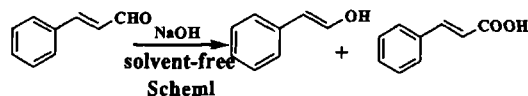
文献标识码:A

文章编号:1673-5285(2007)01-0020-03

肉桂酸和肉桂醇,是药物及其它精细化工产品生产的重要原料和中间体,在有机合成中也有广泛应用^[1-4]。合成肉桂酸的经典方法为Perkin法,也是世界上合成肉桂酸的主要方法。此外还有苯乙烯-CO法、苯乙烯-CCl₄法、苯甲醛-酮缩合法、苯叉二氯-无水NaAc法^[1];肉桂醇的生产通常采用热苛性碱溶液处理天然苏合香油、秘鲁香胶和肉桂油,或由异丙烯基铝还原制备;这些方法存在步骤多、周期长、工业废水污染大等缺点。近年来,催化氧化肉桂醛制备肉桂酸以及选择性加氢制备肉桂醇受到关注^[5-7],但是加氢产物往往为苯丙醛(CMB)、肉桂醇、苯丙醇的混合物。

无溶剂有机合成反应因其不使用有机溶剂,因而避免了反应过程中溶剂对环境的污染,同时又降低了成本。另外由于没有溶剂的介入,它有着与传统溶液反应不同的新的分子环境,有可能使反应的速度,选择性和转化率得到提高,同时还可使产物的分离提纯变得简单,这类反应通过室温研磨、微波辐射、超声波辐射、振荡和光照等简洁技术实现。基于以上优点,近年

来得到了合成化学家的关注^[8-9]。而有关肉桂醛的无溶剂康尼查罗歧化反应还未见报道见(schem1)。本研究就康尼查罗歧化反应的方法进行了改进,实验时间大大缩短,碱的用量也明显减少。因此更加符合现代化学化工对洁净生产和绿色化学的要求。



1 实验部分

1.1 试剂与仪器 肉桂醛(新蒸)、氢氧化钠、碳酸钠、氢氧化钾均为AR试剂。

美国Nocolet公司IMP410型傅里叶变换红外光谱仪(KBr压片);X-4数字显示显微熔点测定仪;阿贝折射仪。

1.2 实验方法 肉桂醛3.78ml(30mmol),一定量的碱加入研钵中,一定温度下研磨,TCL跟踪反应。待醛转化完全后,将反应物转入锥形瓶中,加水20ml,用乙醚(15ml×3)萃取,将乙醚萃取液,依次用10ml饱和亚

* 收稿日期:2006-12-08

作者简介:田大年,助教,硕士,研究方向:有机合成及分析,2003年9月~2006年6月在宁夏大学读研,2006年6月至今在宁夏医学院工作

硫酸氢钠,10%碳酸钠洗涤,最后用无水硫酸镁干燥。

干燥后的乙醚溶液,蒸出乙醚,然后减压蒸馏,收集118℃~120℃/2926Pa馏分,则得到肉桂醇。乙醚萃取后的水溶液,用2mol/L的盐酸酸化至pH大约为2,充分冷却,使肉桂酸析出完全,抽滤,粗产物用水重结晶,得白色片状晶体。

2 结果与讨论

2.1 不同强度的碱对反应的影响 取3.78ml(30mmol)肉桂醛,4.5mmol的碱于研钵中,室温研磨一定时间,结果见表1。

表1 不同的碱对反应体系的影响

反应时间 /(min)	KOH			NaOH			Na ₂ CO ₃			NaAc		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
3	89.2	32.5	25.5	86.4	82.6	78.2	20.7	14.3	12.8	10.5	微量	微量
5	95.1	46.1	38.6	90.3	87.1	81.3	25.4	17.9	15.1	12.7	微量	微量
7	94.8	46.8	38.8	89.9	86.6	81.9	24.8	18.2	15.7	12.3	微量	微量

注A:转化率(%) B:酸收率(%) C:醇收率(%)

由表1数据可知,氢氧化钠对该反应具有最好的作用,而氢氧化钾碱性太强,副反应多,产物收率较低;碳酸钠及醋酸钠碱性又太弱,反应难以进行。因此,我们选择氢氧化钠进行进一步的优化研究。

2.2 优化条件的选择 在氢氧化钠的作用下,通过正交试验,研究了醛碱摩尔比,反应时间,温度等与醛的转化率之间的关系;设计三因素三水平的正交试验表,结果见表2,3。

表2 因素水平表

	反应时间/(min)	反应温度/(℃)	醛碱/摩尔比
1	3	17~20	2:1
2	5	30~33	2:2
3	7	39~43	2:3

表3 正交试验方案及结果

No.	反应时间 /(min)	反应温度 /(℃)	醛碱 /摩尔比	肉桂酸 收率/(%)
1	3	17~20	2:1	70.1
2	3	30~33	2:2	85.6
3	3	39~43	2:3	80.3
4	5	17~20	2:2	83.7
5	5	30~33	2:3	93.2
6	5	39~43	2:1	73.9
7	7	17~20	2:3	90.4
8	7	30~33	2:1	86.6
9	7	39~43	2:2	82.7

从表3数据可以看出,影响试验的最主要因素是

反应物的摩尔比,其次是反应温度,时间。最佳反应条件是:醛碱摩尔比为2:3,温度控制在30~33℃,反应时间为5min,在此条件下,肉桂酸收率达93.2%。

2.3 最佳条件下的实验结果 在上述最佳反应条件下进行重复实验,实验结果见表4。

表4 最佳条件下的实验结果

实验次数	醛转化率 /(%)	醇收率 /(%)	酸收率 /(%)	备注
1	95.3	88.5	93.2	
2	94.8	87.4	92.5	
3	94.5	87.1	91.9	
4	93.4	86.3	89.1	室温25℃

传统的歧化反应^[1]中使用的醛量与碱量的摩尔比为2:4,而在无溶剂条件下碱的用量可以减少1/4;传统方法要使用大量的乙醇溶剂或使用相转移催化剂,而本法没有使用反应溶剂,降低了成本,减少了对环境的污染。传统反应时间大约为24h,而本实验反应仅5min,反应时间大大缩短。因此,无溶剂条件下,进行康尼查罗反应具有速度快,成本低,环境友好等优点。

2.4 合成产物鉴定 产物测定其折光率和熔点,醇的折光率为1.5907,酸的熔点为131℃,与文献值^[3,4]

基本吻合。红外光谱验证与标准图谱一致。

3 结论

在无溶剂条件下研究肉桂醛的岐化反应,通过单因素试验,选择氢氧化钠为最佳催化剂,然后通过正交试验,选出制备肉桂醇和肉桂酸的最佳实验条件:醛与碱(氢氧化钠)摩尔比为 2:3,温度在 30℃ 左右,研磨反应,时间 5min,在此条件下,肉桂醛的转化率达到 95.3%,肉桂酸和肉桂醇的收率分别为 93.2%,88.5%。本方法大幅度减少了碱的用量,提高了产率,反应速度快,节约溶剂,降低成本,操作简洁等。

参考文献:

- [1] 徐克勤. 精细有机化工原料及中间体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1986 3-151, 3-161。
- [2] 倪宏志, 邓润华. 肉桂酸的制备和应用. 化学世界[J], 1996, (8): 399-404。
- [3] 郭少春. 肉桂酸的应用开发及合理技术进展. 上海化工[J], 2002, 27(8): 32-34。
- [4] 杨辉琼, 易翔, 苏娇莲. 肉桂酸的合成研究. 化学世界[J], 2005, (1): 38-40。
- [5] Ramesh B, abu Balaubramaniam K Simple and facile oxidation of aldehydes to carboxylic acids [J]. Orgp. Proced. Int. 1994, 26(1): 123。
- [6] 罗晓燕, 殷斌烈, 邹光, 裴丽. 空气氧化法制备肉桂酸. 精细化工中间体[J]. 2001, 31(2): 23。
- [7] 陈兴凡, 庄莉, 李和兴. CoB/SiO₂ 非晶态催化剂用于肉桂醛选择性加氢制备肉桂醇的研究. 复旦学报(自然科学版)[J]. 2002, 41(3): 295。
- [8] 焦志峰, 郭应臣. 水杨醛缩异烟肼 Schiff 碱的室温固相合成及光谱性质. 南阳师范学院学报[J]. 2005, 5(3): 50-52。
- [9] 杨新斌. 微波辐射固相法合成富马酸锌. 应用化工[J]. 2005, 34(9): 560-562。

Cannizzaro Reaction of the Cinnamom Aldehyde under Solvent - Free Condition

TIAN Danian¹, DING Runmei¹, LIU Wanyi²

(1. Ningxia medical college, Yinchuan Ningxia 750004; 2. Department of Chemistry and Chemical Engineering of NingXia University, Yinchuan Ningxia, 750021, china)

Abstract: Cannizzaro reaction of the cinnamom aldehyde under solvent - free condition through grinding was studied. The catalytic ability of KOH, NaOH, Na₂CO₃ and NaAc were examined, and founded that the NaOH is the best catalyst. Then the factors of the effects reaction are investigated. The results show that optimum conditions with 2:3 molar ratio of NaOH and cinnamom aldehyde; the reaction time is within 5 min. under about 30℃; the conversion ratio of the cinnamom aldehyde is 95%, the yield of cinnamom acid is 93% and cinnamom alcohol is 88.5%. This facile new method is effectively, fast, and low cost.

Key words: cinnamom aldehyde; cannizzaro reaction; solvent - free; grinding

长庆油田采油三厂生产销售再创历史新高

2006 年中石油长庆油田第三采油厂实现原油生产 265.4 万吨, 销售收入 100 亿元的双记录, 企业发展历史再次刷新。长庆油田公司作为我国石油增储上产的主力军, 在保障国家能源安全和国内油气供应中不辱使命, 以连续六年增产百万吨的势头, 跨入中国石油第二大油气田。采油三厂作为宁夏最大的原油生产基地, 以其队伍素质高, 技术实力强, 勘探程度低等优势首当其冲。

2006 年, 中国石油天然气集团公司总经理蒋洁敏在长庆油田现场办公, 作出“发展大油田, 建设大气田”的部署, 长庆油田公司制定了打造中国重要的油气勘探开发生产基地, 打造爱国创新求实奉献的员工队伍, 打造国际一流的特低渗透油气田研发中心的发展战略。长庆油田公司总经理, 王道富, 党委书记冉新权为采油三厂勾画出了 350 万吨目标, 使采油三厂又处在一个新的起跑线上。