

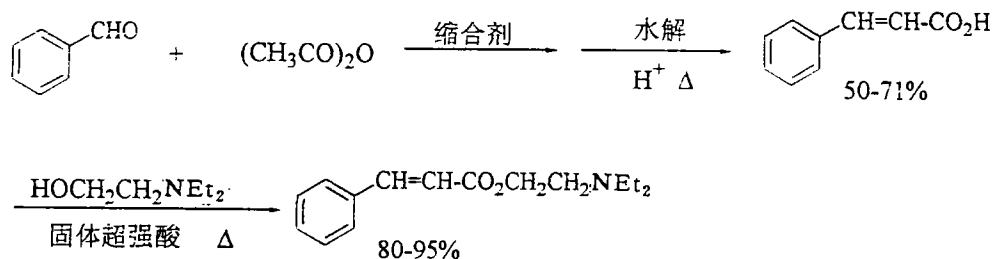
肉桂酸二乙氨基乙醇酯的合成

陈明德 廖联安 张洪奎

(厦门大学 化学系 361005)

通过 Perking 反应合成肉桂酸(β -苯基丙烯酸)时,作为缩合剂的碱常用乙酸钠(钾),碳酸钾或三乙胺。该反应在高温时,碱性又较强的条件下,产率有时不好。但由于肉桂酸酯在香料上应用广泛,原料易得,因此还是人们常采用的方法^[1]。本文在采用 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{ONa}$, K_2CO_3 , $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{PEG}-800$, $\text{KF}/\text{PEG}-800$, $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 等多种碱合成了肉桂酸后,又采用 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2-\text{SnO}_2$ 等五种固体超强酸作为酯化催化剂^[2],合成了目标物,获得较好的结果。

该合成方法可表示如下:



Perking 反应常采用 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{ONa}$, K_2CO_3 或三乙胺作碱,本文在无水 K_2CO_3 中加入适量 PEG-800 时,收率比单纯用 K_2CO_3 高 8-10%, 达 60% 左右。这可能是 PEG-800 把 K^+ 缠绕结合后,使 CO_3^{2-} 转移到有机相有利于夺取乙酰的 α -H, 形成碳负离子对苯甲醛发生亲核加成反应所致。采用 $\text{KF}/\text{PEG}-800$ 时,收率达不到文献值(84.1%), 但达到 71%, 说明碱性适当增强,可以提高 Perking 反应产率。但当我们采用负载型超强碱 $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 时,收率反而下降,这可能是碱性太强使苯甲醛发生了歧化反应,或 $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 活化不好,尚有待进一步考察。

此外,在 Perking 反应中,温度过高也可能使苯甲醛发生聚合反应,而使产率下降。本文第二步采用了多种固体超强酸催化肉桂酸和二乙氨基乙醇酯化反应,均获得比较满意的结果。

参考文献

[1] 有机化学实验,兰州大学复旦大学化学系有机化学教研室编, P311

[2] 张洪奎,陈明德等,合成化学,1995,3(13),250-252