

相转移催化合成 α -三氯代甲基苄原醇乙酸酯*

汪光武^① 何瀚鏞 阮福生^②

(^① 华侨大学应用化学系, 泉州 362011; ^② 厦门食品厂, 厦门 361005)

摘要 阐述在合成 α -三氯代甲基苄原醇乙酸酯及其主要原料 α -三氯代甲基苄原醇中, 采用相转移催化的基本原理和方法. 考察反应时间、原料配比和催化剂用量对 α -三氯代甲基苄原醇乙酸酯的影响. 在反应时间为 5 h, 原料 α -三氯代甲基苄原醇和乙酸酐的摩尔配比为 1 : 1.2, 无水醋酸钠催化剂和相转移催化剂(PTC 4[#])为 α -三氯代甲基苄原醇摩尔数 10 % 时, 其 α -三氯代甲基苄原醇乙酸酯产率为 76 % ~ 80 %.

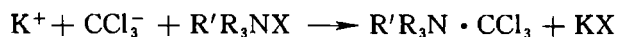
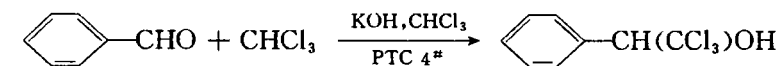
关键词 相转移催化, 合成, α -三氯代甲基苄原醇, α -三氯代甲基苄原醇乙酸酯

分类号 O 643. 322

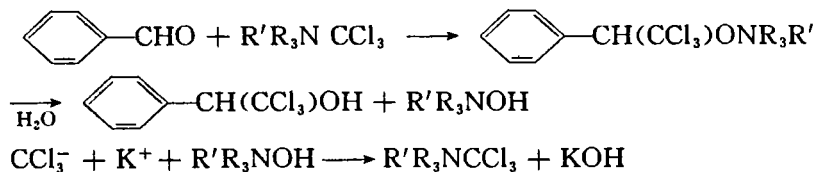
α -三氯代甲基苄原醇乙酸酯俗称结晶玫瑰(Rosalin or Rosacetal), 是一种白色结晶(文献记载其熔点 86~88 °C, 沸点 280~282 °C), 具有强烈的玫瑰香味, 微溶于乙醇, 呈香液状绿色, 不溶于水. 在日用化工上是多种香精的主香剂和保香剂, 常用于化妆品和洗涤剂中. 目前国际上已有生产, 国内仍未见到合成研究和生产的报道. 最早合成结晶玫瑰是用 α -三氯代甲基苄原醇与乙酰氯回流加热制得. 此方法要求绝对无水, 设备条件苛刻, 且乙酰氯对呼吸道, 皮肤等刺激性大. 另一种合成方法, 是将 α -三氯代甲基苄原醇与乙酸酐直接回流加热制得. 但该方法反应时间长, 收率较低, 且产品中混有较大量 α -三氯代甲基苄原醇, 必须用减压蒸馏的方法将未起反应的原料蒸出, 然后再进行重结晶, 后处理相当繁琐. 我们曾作过对比实验, 经一次重结晶后粗产品收率仅为 64 %, 熔点 77~84 °C, 显然产品仍很不纯. 为此, 本文参考有关文献报道^[2], 采用相转移催化法, 先合成 α -三氯代甲基苄原醇(主原料)再合成结晶玫瑰, 可缩短反应时间并提高产率.

1 反应机理

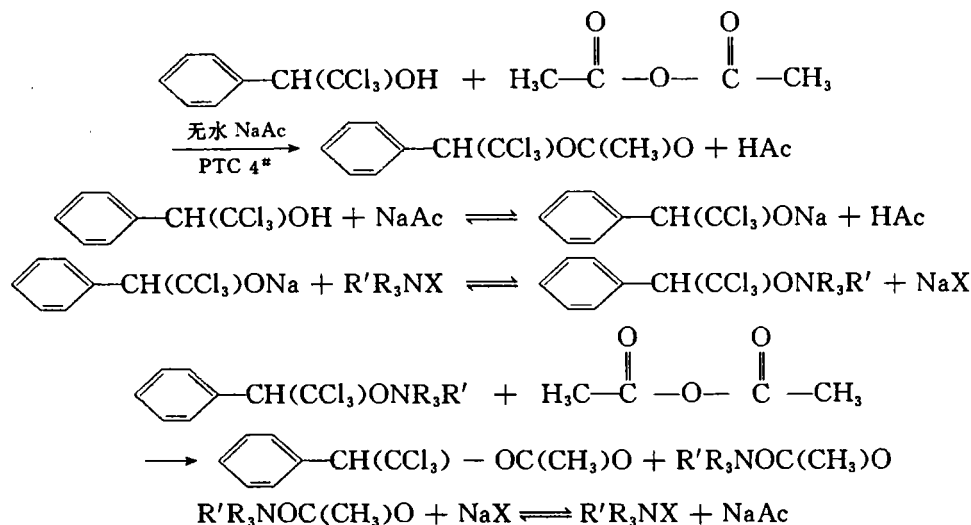
1.1 合成 α -三氯代甲基苄原醇的反应及可能机理



* 本文 1993-08-16 收到; 福建省自然科学基金资助项目



1.2 合成结晶玫瑰的反应及可能机理



2 实验部份

2.1 试剂及仪器

2.1.1 试剂 苯甲醛(CP); 氯仿(AR); 氢氧化钾(AR); 无水乙醇(CP); 乙酸酐(AR); 无水乙酸钠(AR); 无水硫酸钠(AR); 碳酸氢钠(AR); 相转移催化剂 PTC 4[#](自制).

2.1.2 仪器 PE-983 型红外光谱仪(美国); PE 240C Elemental Analysis(美国); Varian FT-80(A) 核磁共振仪(美国); X₄ 型显微熔点测定仪(北京光学仪器厂).

2.2 实验方法与鉴定

2.2.1 α -三氯代甲基苄原醇的合成 在 1 个 250 mL 三颈烧瓶中, 加入 33.6 g KOH, 40 mL H₂O, 60 mL CHCl₃ 和约 0.02 mol PTC 4[#]. 装上温度计、冷凝管和电动搅拌器, 置于冰浴中, 并搅拌混合. 当内温降至 -3℃ 时, 逐滴加入 42.2 g 苯甲醛和 38.8 g CHCl₃ 混合液, 滴加完毕后维持 0℃, 继续反应并搅拌 8 h. 反应完毕后, 加入 80 mL 冰水, 用浓盐酸逐滴滴入中和, 同时控制温度在 10℃ 以下搅拌调至 pH=7.0 为止. 分层后的水层, 用适量乙醚提取, 合并于有机层, 并用无水 Na₂SO₄ 干燥过夜. 蒸去溶剂, 用分馏柱减压蒸馏, 于 400 Pa, 沸点 128~130℃ 下收集, 固化后熔点 37~38℃, 得产品收率 57%~60%.

2.2.2 α -三氯代甲基苄原醇的鉴定 产物经红外光谱鉴定如下: OH⁻基 3 439 cm⁻¹(s); 苯环上 C-H 基 3 032 cm⁻¹; 芳环骨架 C=C 为 1 601 cm⁻¹, 1 492 cm⁻¹, 1 451 cm⁻¹; C-O 基为 1 062 cm⁻¹(s); 苯环单取代为 746 cm⁻¹(s), 699 cm⁻¹(s); -CCl₃ 基 C-Cl 强峰为 646

$\text{cm}^{-1}(\text{s})$, $604 \text{ cm}^{-1}(\text{s})$, 同文献[2]记载基本一致由此可见,我们得到的产品为 α -三氯代甲基苄原醇.

2.2.3 α -三氯代甲基苄原醇乙酸酯的合成 在 1 个 100 mL 三颈平底烧瓶中,加入 20 g α -三氯代甲基苄原醇及 10 mL 酸酐,无水乙酸钠与 PTC 4[#] 各为 0.00888 mol,在电磁搅拌下加热回流 5 h,温度为 140°C 左右.反应完成后,冷至室温,将反应物倾入水中搅拌,因结晶玫瑰不溶于水,即有大量结晶析出.经抽滤后,将晶体捣碎再用水洗 1~2 遍,粗产品经干燥后,产率 90 % 以上.粗产品用 70 % 乙醇液回流加热重结晶,得到白色晶体,真空干燥,测熔点为 $87.5\sim 88^\circ\text{C}$,产率 76 %~80 %.

2.2.4 α -三氯代甲基苄原醇乙酸酯的鉴定 产品经如下的碳氯分析,以及红外光谱和核磁共振鉴定.

(1) 碳氢分析(仪器本身误差 0.3 %):实验值 C 为 44.39 %,H 为 3.09 %;理论值 C 为 44.85 %,H 为 3.39 %.

(2) 红外光谱鉴定(KBr 压片法):甲基上 C—H 为 2950 cm^{-1} ;基 C=O 和 C—O—C 分别为 $1751 \text{ cm}^{-1}(\text{s})$, $1224 \text{ cm}^{-1}(\text{s})$;芳环骨架 C=C 为 1584 cm^{-1} , 1488 cm^{-1} , 1452 cm^{-1} ;甲基 C—H 弯曲振动为 $1369 \text{ cm}^{-1}(\text{s})$;C—O—C(s) 和 C—C 为 1084 cm^{-1} , 1057 cm^{-1} , 1044 cm^{-1} , 1026 cm^{-1} ;苯环单取代 C—H 面外弯曲振动为 750 cm^{-1} , 703 cm^{-1} ;—CCl₃基 C—Cl 为 644 cm^{-1} , 606 cm^{-1} .

(3) 核磁共振谱鉴定:PE-FT-80(A),TMS 为参比,CDCl₃为溶剂,SW—100Hz,WP—1000Hz.当 $\delta=7.68\sim 7.24$ (5H 多重峰)为苯环上氢核共振峰; $\delta=6.37$ (1H 单峰)为与苯邻接—CH₃键上氢核共振峰; $\delta=2.3\sim 2.17$ (3H 单峰)为—CH₃基上氢核共振峰.

以上分析与鉴定均同组成及结构相一致,合成的产品为高纯度的 α -三氯代甲基苄原醇乙酸酯.

3 结果讨论

(1) 合成主原料 α -三氯代甲基苄原醇可按文献[2]介绍,以无水乙腈为溶剂,反应完成后再加入水,分出有机层.但因乙腈有毒性且价格较昂贵,后处理也麻烦.因此我们改进此方法,得到原料便宜,无须严格的无水条件,溶剂也更易回收的新方法.本法因时间关系,未能对合成条件进行优选,故产率稍低.若进一步进行条件优选估计可使产率进一步提高,此有待再行研究.

(2) α -三氯代甲基苄原醇乙酸酯的粗产品收率甚高(90 % 以上).我们曾选用 CHCl₃为溶剂溶解粗产品后,加入活性炭回流脱色去杂.过滤后,当溶剂挥发至溶液中晶体析出时,再加入适量无水乙醇,即有大量白色晶体析出,过滤出晶体,经真空干燥,所得产品也较纯.但其物理损失较大,产率也低.

(3) 原料及结晶玫瑰合成中所用的催化剂 PTC 4[#]可回收再利用.

本实验中红外光谱测定工作由黄进所、蓝心仁同志完成,特此致谢.

参 考 文 献

- 1 化学工业部科学技术情报研究所. 世界精细化工手册: 第 2 版. 北京: 化学工业部科学技术情报研究所, 1985. 391~399
- 2 施耀曾, 潘 友, 吕 龙等. 不对称诱导 I 相转移催化下苯甲醛与氯仿、手性胺的反应. 有机化学, 1987, (5): 350~352
- 3 Hazen G G, Wyvrat J M. α -(Trichloromethyl) benzyl alcohols from benzaldehydes prep'd, US 4, 603, 227 C. A. 1986, 105: 172041 s
- 4 Merz A, Tomahogh R. Reaction of aldehydes and ketones with the Makosza dichlorocarbene reagent. C. A. 1977, 86: 188716 r
- 5 Szeja W. The phase-transfer catalysed synthesis of esters of carboxylic acids. Synthesis. 1980, (5): 402~403

Synthesis of α -(Trichloro Methyl) Benzyl Acetate by Phase Transfer Catalysis

Wang Guangwu^① He Yingyong Ruan Fusheng^②

(^① Dept. of Appl. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou;

^② Xiamen Food Products Factory, 3620005, Xiamen)

Abstract In synthesizing α -(Trichloro methyl) benzyl acetate and the main material- α -(Trichloro methyl) benzyl alcohol, the basic principle and method of phase transfer catalysis were described. The influences of reaction time, mix ratio of raw materials, and the amount of catalyst on the yield of α -(Trichloro methyl) benzyl acetate were studied. The better reaction conditions were as follows: mix ratio (mol) of raw materials α -(Trichloro methyl) benzyl alcohol and acetic oxide, 1 : 1.2; reaction time, 5 h. A 76%~80% weight yield of α -(Trichloro methyl) benzyl acetate was obtained when each of the phase transfer catalyst anhydrous sodium acetate and PTC 4[#] was in a dose of 10% α -(Trichloro methyl) benzyl alcohol mole number. The reaction mechanism was discussed as well.

Keywords phase transfer catalysis, synthesis, α -(Trichloro methyl) benzyl alcohol, α -(Trichloro methyl) benzyl acetate