

文章编号: 1000-5013(2009)02-0235-02

# L-脯氨酸/吡啶催化合成肉桂酸

曾庆友, 唐建红, 曾明荣

(华侨大学 化工学院, 福建 泉州 362021)

**摘要:** 以 L-脯氨酸/吡啶为催化剂, 正己烷做带水剂, 用苯甲醛和丙二酸为原料, 经 Knoevenagel 缩合生成肉桂酸. 探讨带水剂的种类、原料比(丙二酸与苯甲醛的量比)、催化剂用量和反应时间等对肉桂酸收率的影响. 实验结果表明, 合成肉桂酸的最合适条件: 原料比为 1.0: 0.9, L-脯氨酸用量为丙二酸质量的 4.0%, 反应时间 4 h, 在此最佳条件下, 肉桂酸的收率达到 99.0%.

**关键词:** 肉桂酸; L-脯氨酸; 吡啶; Knoevenagel 缩合反应

**中图分类号:** TQ 245; TQ 316.4

**文献标识码:** A

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

L-脯氨酸(BR级), 丙二酸(CP级), 苯甲醛、吡啶、正己烷、环己烷、苯等试剂均为 AR 级, 市售化学品. 熔点管(温度计未校正), Nexus-470 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司).

### 1.2 实验方法

采用 Knoevenagel 缩合法<sup>[1]</sup>. 在 250 mL 的圆底三口烧瓶中, 依次加入 50 mL 带水剂, 25 mL 吡啶, 0.05 mol 丙二酸和一定量的 L-脯氨酸和苯甲醛. 装上回流分水器和冷凝管, 开启机械搅拌(液封)和加热控温装置, 水浴加热(75~80 °C)至回流后开始计时.

反应完毕后回收带水剂, 反应液冷却至室温, 倾入烧杯中, 加入适量的碎冰, 滴加盐酸(浓度约 6 mol·L<sup>-1</sup>)至溶液 pH ≤ 2. 将烧杯放入冰箱中冷藏过夜, 过滤, 水洗至滤液 pH = 7. 产品在普通干燥箱中, 于 60 °C 下干燥 8 h, 然后在 40 °C 下真空干燥 8 h, 测产品质量.

产品用 200 mL, 体积分数为 30% 的乙醇水溶液重结晶, 得白色针状晶体, 收率 88.5%. 重结晶产品的熔点为 132~134 °C, 与文[2]值相符, 而红外光谱与标准红外光谱图一致(合成反应式略).

## 2 结果与讨论

### 2.1 带水剂的选择

为使反应完成比较彻底, 需用带水剂及时地把生成的水带出反应体系. 在原料比(丙二酸与苯甲醛的量比)为 1.0: 0.9, 0.20 g 的 L-脯氨酸, 25 mL 的吡啶时, 分别用 50 mL 苯、环己烷和正己烷作带水剂, 反应 4 h, 其肉桂酸的收率分别为 83.3%, 78.4%, 99.0%. 实验结果表明, 正己烷是合适的带水剂, 与苯和环己烷做带水剂相比, 其肉桂酸的收率高. 这可能是反应温度较低, 因而副反应较少.

### 2.2 原料比对肉桂酸收率的影响

在 50 mL 正己烷, 0.20 g 的 L-脯氨酸, 25 mL 吡啶和反应时间 4 h 条件下, 考察不同原料比对肉桂酸收率的影响. 结果表明, 当不同原料比分别为 1.0: 0.8, 1.0: 0.9, 1: 1, 1.0: 1.1 时, 肉桂酸的收率分别为 76.0%, 99.0%, 81.6%, 67.6%. 由实验结果可见, 随着原料比的增加, 肉桂酸收率先增加后又减少. 当原料比为 1.0: 0.9 时, 肉桂酸的收率最高, 达到 99.0%. 因此, 选择原料比为 1.0: 0.9.

收稿日期: 2007-11-10

通信作者: 曾庆友(1970-), 男, 讲师, 主要从事分子药理学研究. E-mail: tonyzeng@hqu.edu.cn.

### 2.3 *L*-脯氨酸用量对肉桂酸收率的影响

其他条件不变,考察*L*-脯氨酸用量对肉桂酸收率的影响.结果表明,当*L*-脯氨酸的用量为0.10, 0.15, 0.20, 0.25 g时,肉桂酸收率分别为81.0%, 85.5%, 99.0%, 81.0%.由实验结果可知,随着*L*-脯氨酸用量的增加,肉桂酸收率先增加后又减少.当*L*-脯氨酸的用量为0.20 g时,肉桂酸的粗收率最高.由此可见,*L*-脯氨酸用量约为丙二酸质量的4.0%是最佳的催化剂用量.

### 2.4 反应时间对肉桂酸收率的影响

其他条件不变,考察反应时间对肉桂酸收率的影响.结果表明,当反应时间为2, 3, 4, 5 h时,肉桂酸收率分别为78.0%, 84.8%, 99.0%, 80.3%.从实验结果可知,随着反应时间的延长,肉桂酸的收率先增加后又降低,在4 h达到最高.由此可见,反应时间为4 h是最合适的.

### 2.5 吡啶用量对肉桂酸收率的影响

其他条件不变,考察吡啶用量对肉桂酸收率的影响.结果表明,当吡啶用量为10, 20, 25, 30 mL,肉桂酸收率分别为78.0%, 88.6%, 99.0%, 98.3%.从实验结果可知,随着吡啶用量的增加,肉桂酸的收率先增加后又降低,在25 mL时达到最高.由此可见,吡啶用量并不是越多越好,有一个适宜的用量.

## 3 结束语

本文以*L*-脯氨酸/吡啶体系催化合成肉桂酸,在最佳条件下,肉桂酸的收率高达99.0%,取得了良好结果.相比较而言,以脯氨酸/吡啶为催化剂<sup>[3-4]</sup>比传统的哌啶/吡啶或苯胺/吡啶等为催化剂<sup>[5-6]</sup>的毒性低,而带水剂正己烷的毒性也比苯和甲苯等毒性低,反应条件更温和,后处理简单.

### 参考文献:

- [1] 黄宪,王彦广,陈寅初.新编有机合成化学[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [2] 章思规.实用精细化学品手册[M].北京:化学工业出版社,1996.
- [3] BENJAMIN L, RICHARD A L, CARLOS F B. Proline-catalyzed direct asymmetric aldol reactions[J]. J Am Chem Soc, 2000, 122: 2395-2396.
- [4] CHOWDANI N S, RAMACHARY D B, BARBAS C F. The first organocatalytic hetero-domino Knoevenagel-L-aldol-aldol-epimerization reactions: Diastereoselective synthesis of highly substituted spiro[cyclohexane-1,2'-indan]-1',3',4-triones[J]. Synlett, 2003, 44(12): 1910-1914.
- [5] 魏文琰,田艳青,李彦威.肉桂酸制备工艺研究[J].太原理工大学学报,2002,33(5): 544-546.
- [6] 杨辉琼,易翔,苏姣莲.肉桂酸的合成研究[J].化学世界,2005(1): 38.

## Synthesis of Cinnamic Acid with the Catalysis of *L*-Proline/Pyridine

ZENG Qing-you, TANG Jian-hong, ZENG Ming-rong

(College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

**Abstract:** Cinnamic acid was synthesized from benzaldehyde and malonic acid by Knoevenagel condensation with the catalysis of *L*-proline/pyridine in water-carrying agent hexane. The effect of water-carrying agents, mole ratio of malonic acid to benzaldehyde, dosage of catalyst and reaction time on the yield of cinnamic acid was discussed. The results show that the optimum conditions are: the mole ratio of malonic acid to benzaldehyde 1.0: 0.9, the dosage of proline 4.0% of the weight of malonic acid and the reaction time 4h, the yield of cinnamic acid is 99.0% under the optimum conditions.

**Keywords:** cinnamic acid; *L*-proline; pyridine; Knoevenagel condensation

(责任编辑: 陈志贤 英文审校: 陈国华)