

α -溴代肉桂醛的合成工艺改进

林 笑,王 凯*,黄 婷,巨修练

(武汉工程大学湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:对 α -溴代肉桂醛的制备工艺进行了改进.该方法以肉桂醛为原料,经溴素加成、消去反应得产物,总收率 86.2%.避免了使用冰醋酸作为溶剂,从而减少了副产物,简化操作,降低成本,有利于工业化生产.

关键词: α -溴代肉桂醛;工艺改进;肉桂醛;一锅法;抗菌活性

中图分类号:TQ460.31

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.12.008

0 引 言

α -溴代肉桂醛(α -Bromocinnamaldehyde)简称(BCA)是一种普遍使用的广谱杀菌^[1]、防霉、防蛀、防臭剂,同时具有持效期长,挥发性小,毒性小等特点.因此,被广泛的应用于日用品,食品工业,纺织,装饰材料等方面^[2].

以肉桂醛为原料合成杀菌剂 α -溴代肉桂醛是最直接的反应路线,该路线包括溴加成和消去两步反应,溴加成产物通常无需分离,直接进行消去反应得到产物. Dockendorff 等^[3]报道的合成路线采用冰醋酸为溶剂,消去反应过程使用强碱碳酸钾,在放大生产时反应体系黏度大,反应难均匀,

后处理过程需使用大量的碱中和溶剂冰醋酸,生成大量副产物醋酸盐,且该方法得到的 α -溴代肉桂醛颜色较深,影响产品质量.而孙明昆^[4]等报道了使用四氯化碳为溶剂的方法,即利用溴加成反应使用四氯化碳为溶剂,消去反应过程使用 2,4-二甲基吡啶做碱,由于 2,4-二甲基吡啶价格昂贵,来源有限,不利于大生产过程成本控制.此外, Ley 等^[5]人报道了 α -溴代肉桂醛的另一种方法,该方法采用苯基溴化硒为溴化剂,该溴化剂价格贵,毒性大.本研究针对原有制备过程中存在的不利因素,选用廉价易得、安全低毒的原料,改进反应条件,降低了生产成本,简化操作过程,提高产品质量,更有利于工业化生产.合成路线如图 1 所示.

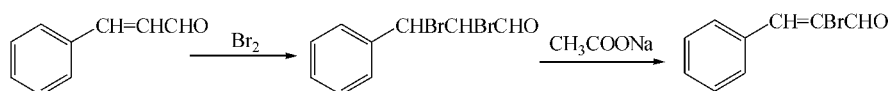


图 1 α -溴代肉桂醛的合成路线

Fig. 1 Synthesis of α -bromocinnamaldehyde

1 实验部分

1.1 实验仪器和试剂

天津 RY-1 型熔点仪,温度计未经校正. Finnigan TSQ7000 质谱仪;Perkin-Elmer 204B 元素分析仪;水为二次蒸馏水;肉桂醛为国药集团化学试剂有限公司购买,其他试剂均为分析纯.

1.2 合成部分

在 100 mL 三口瓶中加入 50 mL 乙酸乙酯将 13.2 g(0.1 mol)肉桂醛溶于其中,冰浴冷却至 0 °C,搅拌下,缓缓滴加 16.0 g(0.1 mol)溴素,约

1 h 加完,溴素加毕维持搅拌 15 min,加入 12.3 g(0.15 mol)无水乙酸钠,升温至 50 °C 搅拌 0.5 h,再升温至 80 °C 回流搅拌 3 h,降温至室温,过滤,滤液用 2×30 mL 水洗涤,分去水层,有机层真空浓缩蒸除溶剂,残余物加入 50 mL 石油醚搅拌冷却至室温,析出颗粒状结晶.过滤,滤饼用 25 mL 石油醚洗涤,45 °C 热风干燥,得淡黄色固体 18.2 g,即为产品.收率 86.2%,熔点 70~72 °C(文献值^[6]:72 °C),元素分析(C₉H₇BrO)计算值(%):C 51.22, H 3.34, 实测值(%):C 51.29, H 3.40. FAB-MS (m/z):210,211 [M]⁺.

收稿日期:2011-10-22

作者简介:林 笑(1986-),女,吉林东辽人,硕士研究生.研究方向:医药研发.

指导老师:王 凯,男,副教授,博士.研究方向:医药产品及中间体开发和技术革新.*通信联系人

2 结果与讨论

2,3-二溴-3-苯基丙醛的制备过程中,溴素加成的温度控制越低,则产品颜色越浅,室温 20 °C 下反应获得的产物为微黄色,−15 °C 下反应获得的产物几乎无色,为便于工业化生产的温度控制,优选−5~5 °C 反应.因此,α-溴代肉桂醛的制备过程中,消去反应先在较低的温度下进行,再升高温度至消去反应完全,避免了反应过剧导致颜色偏深,收率偏低的问题.

3 结 语

本研究的 α-溴代肉桂醛的合成工艺与现有技术方法比,选用了可回收套用的溶剂,消去反应过程选用价廉低毒的碱,采用一锅法,两步不经过分离,优化了工艺条件,减少操作步骤,降低了生产成本,产品质量好,收率高,有利于工业化生产,具有一定工业化应用前景.

参考文献:

- [1] Bang K H, Jo G H, Rhee Y H. Antifungal activities of trans-cinnamaldehyde derivatives [J]. Yakhak Hoechi, 2001, 45(5): 431-436.
- [2] 肖凯军, 宁正祥. α-溴代肉桂醛的合成, 抗菌性及应用 [J]. 食品与机械, 1995, 49(5): 26-28.
- [3] Dockendorff C, Sahli S, Olsen M, et al. Synthesis of dihydronaphthalenes via aryne diels-alder reactions: scope and diastereoselectivity [J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(43): 15028-15029.
- [4] 孙明昆, 钱佐国, 陈通前, 等. α-溴代肉桂醛的合成 [J]. 精细化学, 1990, 7(3): 5-6, 30.
- [5] Ley S V, Whittle A J. A convenient preparation of 2-haloenones from enones using phenylselenium halides [J]. Tetra Lett, 1981, 22(34): 3301-3304.
- [6] Liu J A, Li Q, Wang M M, et al. Synthesis, X-ray crystal structure, electrochemical and antibacterial activity of a silver (I) complex with α-bromocinnamaldehyde salicylhydrazone [J]. Transition Metal Chem, 2010, 35(5): 507-511.

Improved technology of α-Bromocinnamaldehyde

LIN Xiao, WANG Kai, HUANG Ting, JU Xiu-lian

(Hubei Key Lab of Novel Reactor & Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: This dissertation provided an improvement method for preparing α-Bromocinnamaldehyde. α-Bromocinnamaldehyde was prepared through an addition reaction and elimination reaction with cinnamaldehyde as the raw material, with the total yield 86.2%. In the method, glacial acetic acid was avoided to be used as the solvent and the amounts of by-products were reduced. As a result, the simple operation and low costs of this method can be better fitted for industrialization production.

Key words: α-Bromocinnamaldehyde; improved technology; cinnamaldehyde; one pot preparation; antibacterial activity

本文编辑:张 瑞