

硫酸氢钾催化合成肉桂酸正戊酯*

Catalytic Synthesis of Amyl Cinnamate by Potassium Bisulfate

陆海峰¹, 黄锁义¹, 李振中¹, 凌绍明²

LU Hai-feng¹, HUANG Suo-yi¹, LI Zhen-zhong¹, LING Shao-ming²

(1. 右江民族医学院化学教研室, 广西百色 533000; 2. 百色学院化学与生命科学系, 广西百色 533000)

(1. Department of Chemistry, Youjiang Medical College for Nationalities, Baise, Guangxi, 533000, China; 2. Department of Chemistry and Anima, Baise School, Baise, Guangxi, 533000, China)

摘要:应用硫酸氢钾催化肉桂酸与正戊醇的酯化反应合成肉桂酸正戊酯。反应的最佳条件为:肉桂酸、正戊醇、硫酸氢钾的物质的量比为1:9.4:0.46,反应时间4h,所得肉桂酸正戊酯的产率为90.1%。硫酸氢钾具有较高的催化活性,可以快速合成肉桂酸正戊酯,可以回收循环使用。

关键词:肉桂酸正戊酯 肉桂酸 正戊醇 硫酸氢钾 酯化

中图分类号:O625.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-7378(2008)03-0238-02

Abstract: Amyl cinnamate was synthesized by the esterification of amyl alcohol with cinnamic acid in the presence of potassium bisulfate monohydrate. The best reaction conditions were as follows: the amount of substance ratio of cinnamic acid/ amyl alcohol /potassium bisulfate is 1 : 9.4 : 0.46, the time of reaction were 4h and the ester yield reached 90.1%. The potassium bisulfate monohydrate is a catalyst with fairly high catalytic activity of the esterification reaction, which can accelerate amyl cinnamate synthesis. At the same time, the potassium bisulfate monohydrate can be recovered and reused.

Key words: amyl cinnamate, cinnamic acid, amyl alcohol, potassium bisulfate, esterification

肉桂酸正戊酯具有可可香味,主要用于日化和食品工业,是一种有待开发、应用前景广阔的香料。肉桂酸正戊酯的制备一般采用肉桂酸与正戊醇在浓硫酸催化下进行酯化反应,但是该方法存在副反应多,设备腐蚀严重,产品纯度不高,后处理中含有大量的酸性废水,而且耗能大等缺点^[1]。本文根据硫酸氢钾对脂肪酸的酯化等反应具有良好催化活性的特点^[2],使用硫酸氢钾做催化剂,以肉桂酸和正戊醇为原料合成肉桂酸正戊酯。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

肉桂酸等试剂均为分析纯。PerkinElmer Spectrum One FI-IR Spectrometer 红外光谱仪(美国珀金埃尔默公司生产),阿贝折光仪(上海光学仪器五厂生产)。

1.2 肉桂酸正戊酯的合成

在圆底烧瓶中加入3.0g(0.02mol)肉桂酸,再加入一定量的正戊醇和硫酸氢钾,加热回流一定时间,再蒸出未反应的正戊醇(可重复使用),然后加入一定量的水,并用乙醚萃取酯(2~3次),醚层用饱和碳酸钠溶液洗去未反应的肉桂酸,醚层经干燥后在水浴上蒸出乙醚(回收),得终产品,称量并计算肉桂酸正戊酯收率,必要时可减压蒸馏提纯。

碳酸钠洗涤液经酸化析出未反应的肉桂酸,经

收稿日期:2007-10-09

修回日期:2007-11-28

作者简介:陆海峰(1970-),男,讲师,主要从事医用化学的教学和科研工作。

* 广西壮族自治区教育厅课题(桂教科研[2004]20号)、广西百色市科学研究与技术开发第一批立项项目(百科计字[2005]6号)资助。

重结晶可以重复使用。

2 结果与分析

2.1 催化剂用量对产品收率的影响

当酯化反应中肉桂酸用量为 6.0g(0.04mol)、正戊醇用量为 32.4ml(0.3mol)时,反应时间为 4h 时,改变催化剂用量,产品的收率见表 1。

表 1 催化剂用量对产品收率的影响

KHSO ₄ (g)	肉桂酸正戊酯(g)	收率(%)
0	0	0
2.25	6.0	79.1
2.5	8.1	91.6
3.0	7.8	88.2
4.0	7.5	84.8

由表 1 结果可以看出,KHSO₄ 对反应有明显的催化作用,增加催化剂用量对提高产品收率有利,当催化剂用量为 2.5g 时,产品收率最大。其后,随着催化剂用量的增加,产品收率有下降趋势。

2.2 酸醇物质的量比对产品收率的影响

当酯化反应中肉桂酸用量为 6.0g(0.04mol),催化剂用量为 2.5g,反应时间为 4h 时,改变酸醇物质的量比,产品的收率见表 2。

表 2 酸醇摩尔比对产品收率的影响

正戊醇(ml)	酸/正戊醇	肉桂酸正戊酯(g)	收率(%)
8.1	0.04/0.075	7.0	79.2
16.2	0.04/0.15	7.4	83.7
21.6	0.04/0.20	7.7	87.1
32.4	0.04/0.30	7.8	88.2
40.6	0.04/0.375	8.0	90.1
48.6	0.04/0.45	7.6	85.9

由表 2 结果可以看出,当酸醇物质的量比较大(即正戊醇用量少)时,反应体系混合不充分,产品收率较低;若酸醇物质的量比较小(即正戊醇用量过多)时,对提高反应体系的温度不利,导致收率偏低。当酸醇物质的量比为 0.04 : 0.375 时收率最高,可见,最佳反应条件为酸 : 醇 : 催化剂 = 0.04 : 0.375 : 0.0184 = 1 : 9.4 : 0.46(物质的量比)。

2.3 反应时间对产品收率的影响

当酯化反应中肉桂酸用量为 6g(0.04mol)正戊醇用量为 32.4ml,催化剂用量为 2.5g 时,改变反应时间,产品的收率见表 3。

由表 3 结果可以看出,反应时间为 4h 时,产品收率达到最大值。其后,随着反应时间的延长,产品收率反而减少。这是由于反应时间过长,副反应增多所致。

表 3 反应时间对产品收率的影响

时间(h)	肉桂酸正戊酯(g)	收率(%)
1	7.1	80.3
2	7.7	87.1
3	7.8	88.2
4	8.1	91.6
5	7.6	86.0

2.4 催化剂的重复使用性能

由于 KHSO₄ 难溶于反应体系中(稍溶于正戊醇,难溶于醚),直接用它进行重复催化酯化试验(在最佳反应条件下进行)第一次产品收率为 82.6%,第二次明显下降至 73.5%,第三次仅为 46.4%。因此,硫酸氢钾具有一定的重复催化性能。因为硫酸氢钾在正戊醇中有一定的溶解度,所以,在使用过程中硫酸氢钾会逐步流失,以及催化剂表面酸性中心被有机物污染,造成重复使用过程中产品收率逐渐下降,重复使用时只要稍补加硫酸氢钾,就会使产品收率进一步提高。

2.5 产品的分析

本方法合成的肉桂酸正戊酯为无色透明油状液体,有果香味,折光率为 n_D^{20} 1.5376(文献值 1.5375^[1]);沸点为 330.2 C(文献值 330 C^[3])。产品的红外光谱吸收峰(cm^{-1})的归属为:2981.45—2835.10(S, —CH₃),1449.53(S, —ph),1682.30(S, C=O),1630.28(S, C=C),1312.15,1286.21,1222.97(S, C—O—C),980.27(S, =C—H),769.21,711.20,684.01(S, =C—H,—ph),2981.45(S,—CH₂—)。分析结果表明合成的产品是肉桂酸正戊酯。

3 结论

本实验以硫酸氢钾为催化剂,可以快速地合成肉桂酸正戊酯,其最佳反应条件为:肉桂酸 : 正戊醇 : 硫酸氢钾的物质的量比为 1 : 9.4 : 0.46,反应时间 4h,产品收率为 90.1%。与传统方法相比,硫酸氢钾可以较好地回收循环使用,无废酸排放,而且以硫酸氢钾合成肉桂酸正戊酯,工艺流程简单,具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] 杨水金,余协卿,梁永光. TiSiW₁₂O₄₀/TiO₂ 催化合成肉桂酸正戊酯[J]. 化工科技,2002,10(1):8.
- [2] 凌绍明,陆丹梅. 硫酸氢钾催化合成肉桂酸甲酯[J]. 广东化工,2003(2):12-14.
- [3] 赵玉莲,黎明. 肉桂酸正戊酯的合成[J]. 精细化工,1989(6):12-14.

(责任编辑:韦廷宗)