

用相转移催化剂合成扁桃酸

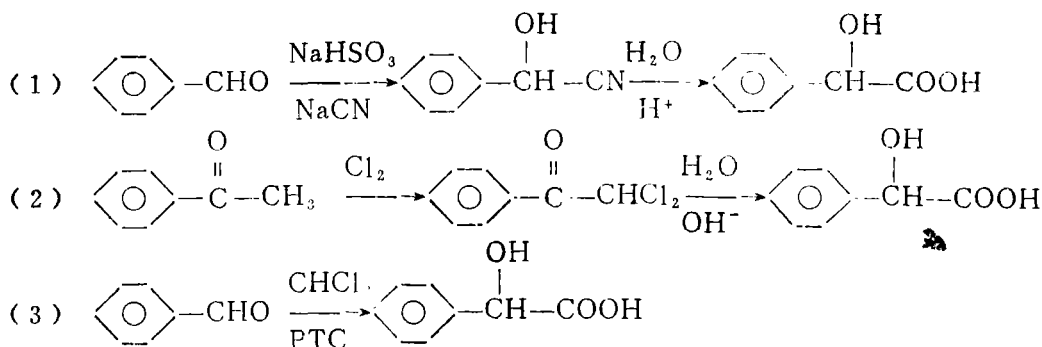
医用化学教研室 吴百乐

浙江大学化学系 路亦景

内容提要 作者等以聚氧乙烯链季铵盐作相转移催化剂, 用苯甲醛和氯仿为原料, 能得到较高产率的扁桃酸。并在此基础上用价廉易得的混合型催化剂代替聚氧乙烯链季铵盐, 同样取得令人满意的结果。

关键词 相转移催化剂; 杏仁酸类/化学合成; 催化作用

dl-扁桃酸 (Mandelic Acid) 化学名为 α -羟基苯乙酸, 它的合成路线主要有三条:

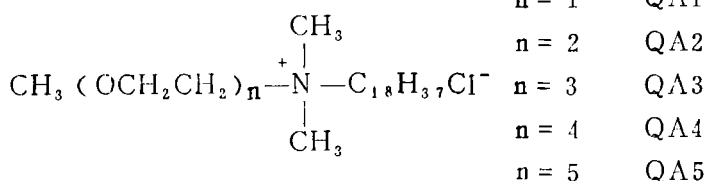


过去合成扁桃酸多由(1)法制得, 收率为50%左右^[1], 且要使用剧毒的NaCN, 操作不便又不安全。(2)法^[2]虽可避免使用NaCN, 但中间产物 α, α -二氯苯乙酮是一个催泪性和刺激性都很强的化合物, 容易引起操作者的过敏, 劳动保护要求很高, 也不适用于工业生产。把三乙基苄基氯化铵用于扁桃酸合成之中, 可避免上述缺点, 但收率仅55%左右^[3]。本文使用新型的聚氧乙烯链季

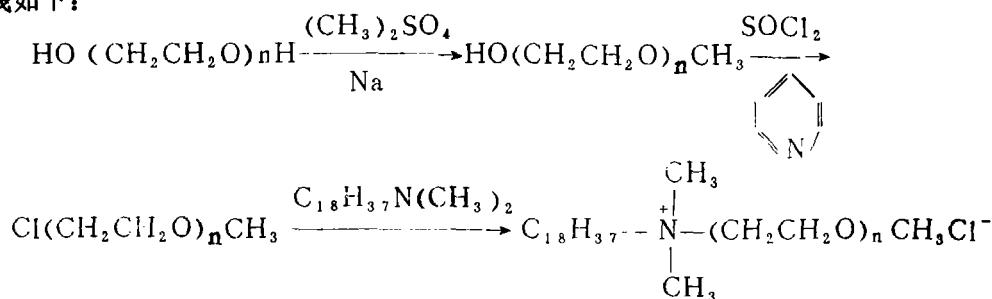
铵盐作为相转移催化剂来合成扁桃酸, 取得了较好的结果。并在此基础上采用混合型相转移催化剂合成扁桃酸, 同样取得了令人满意的效果。

1 实验部分

1.1 聚氧乙烯链季铵盐的合成 聚氧乙烯链季铵盐是一种新型相转移催化剂^[4,5], 其化学结构如下:



合成路线如下:



1.2 聚氧乙烯链季铵盐作相转移催化剂

苯甲醛0.1mol与聚氧乙烯链季铵盐0.005mol(或0.001mol)混合后,再加入氯仿16ml,水浴加热,于搅拌下慢慢滴加50%氢氧化钠水溶液25ml,加完后,在此温度下继续搅拌1h。反应液冷却后用水稀释。水溶液用乙醚提取两次,分出的水层用50%硫酸酸化后,再用乙醚提取。合并提取液用无水硫酸钠干燥,蒸除乙醚,剩余的油状物冷却固化,用甲苯重结晶,所得产物熔点118~119℃(文献值121℃^[6])。红外光谱: $\nu_{\text{O-H}}$ 3380 cm^{-1} , $\nu_{\text{Ar-H}}$ 3030 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ 1710 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-O}}$ 1290 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-H}}$ 915 cm^{-1} , 880 cm^{-1} 。

1.3 用混合型相转移催化剂合成扁桃酸

用三乙基苄基氯化铵0.002mol和PEG400(或PEG600)0.001mol,或者三乙基苄基氯化铵0.005mol和PEG400(或PEG600)0.0025mol代替聚氧乙烯链季铵盐进行同样反应。

2 结果与讨论

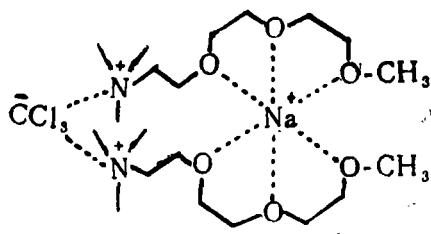
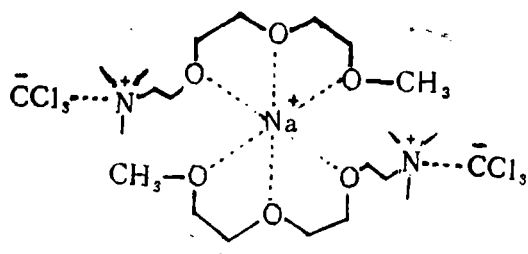
2.1 聚氧乙烯链季铵盐作相转移催化剂合成扁桃酸 聚氧乙烯链季铵盐作相转移催化剂时,合成扁桃酸的结果列于表1。从表1看出,聚氧乙烯链季铵盐具有较好的催化效果。催化剂用量相同时,其效果比单独用四

表1 扁桃酸在聚氧乙烯链季铵盐作相转移催化剂时的得率

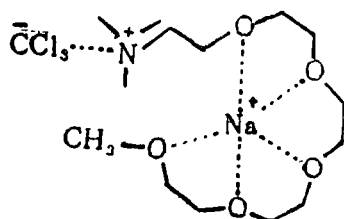
催 化 剂	用量 (mol%)	得率 (%)	用量 (mol%)	得率 (%)
无催化剂	0	30.3		
四丁基溴化铵	1	46.1	5	59.2
QA1	1	59.2	5	72.4
QA2	1	60.5	5	79.0
QA3	1	59.2	5	82.2
QA4	1	62.5	5	84.2
QA5	1	62.5	5	85.5

丁基溴化铵及三乙基苄基氯化铵^[3]要好。催化剂用量为苯甲醛的1%mol时,扁桃酸得率为60%左右,催化剂用量增到5%mol时,扁桃酸产率可达79~85%。聚氧乙烯链季铵盐的分子中不但具有氮正离子,而且也含有氧乙烯链节,因此在相转移催化反应中它既能象通常的季铵盐那样络合阴离子,也能通过氧乙烯链节上的氧原子络合金属离子,起聚醚类催化剂所具有的相转移能力,这种双重络合作用增加了聚氧乙烯链季铵盐的络合能力,从而使它具有较好的相转移催化能力。

实验还发现,季铵盐中氧乙烯链长短对催化效率也有一定影响。当季铵盐中氧乙烯为3个单位以下时,它的络合机理可能通过双分子络合,结构为:



而当季铵盐分子中氧乙烯链节为5个单位时,氧乙烯链可将金属离子缠绕起来形成“假环式”络合物,此时季铵盐的络合机理可认为通过单分子络合,结构为:



2.2 混合型催化剂催化扁桃酸的合成 从上面的实验我们发现聚氧乙烯链季铵盐的催化效果比四丁基溴化铵(TBAB)和三乙基苄基氯化铵(TEBA)都好,这主要是由于前者结构中多了一条聚氧乙烯链,这就使我们设想是否能把TEBA和PEG混合起来使用。从表2可知,使用混合型相转移催化剂的催化性能比单独用TEBA的55%左右^[8]要高得多。催化剂的用量对扁桃酸的合成也有较大的影响,用量增加时,得率也相应增

表2 扁桃酸在TEBA和PEG混合型催化剂时的得率

混 合 催 化 剂				产率 (%)
催化剂A	用量 (mol%)	催化剂B	用量 (mol%)	
TEBA	5	PEG400	2.5	80.3
TEBA	2	PEG400	1.0	75.7
TEBA	5	PEG600	2.5	81.6
TEBA	2	PEG600	1.0	75.7

加。

虽然混合型相转移催化剂的得率没有聚氧乙烯链季铵盐高,但它价廉易得。因此在此温和的反应条件下,采用混合型相转移催化剂是合成扁桃酸的有效途径之一。

参 考 文 献

1. Corson B B. *Org Syn* 1941; 21(1): 336
2. Aston JG. *Org Syn* 1955; 30(3): 538
3. 沈业鸿. *广东化工* 1981; 4: 13
4. 路亦景, 等. *日用化学工业* 1989; (6): 27
5. 吴百乐, 路亦景. *应用化学* 1990; 7(3): 64
6. Merz A. *Synthesis* 1974; (10): 724

(1990年1月收稿, 同年4月修回)

SYNTHESIS OF MANDELIC ACID WITH PHASE TRANSFER CATALYSTS

Wu Baile

Department of Medical Chemistry

Lu Yijing

Department of Chemistry, Zhejiang University

A new method for the synthesis of mandelic acid with polyoxyethylene chain quaternary ammonium or mixed catalysts as phase transfer catalysts is described in this paper. These catalysts seem to possess higher catalytic activity than the commonly used triethylbenzyl ammonium chloride and tetrabutyl ammonium bromide, and provide an effective way for the synthesis of mandelic acid.

KEY WORDS Phase transfer catalyst; Mandelic acid/chem syn; Catalysis