

苯乙醛和对甲氧基苯甲醛的新合成方法

岳可芬^{a*} 周春生^b 姜严梅^a

(西北大学合成与天然功能分子化学教育部重点实验室 西北大学化学系 西安 710069)

^b商洛师范学院化学系 商州)

摘 要 分别以苯乙酸和对甲氧基苯甲酸为原料, 与邻苯二胺、碘甲烷经环化、季铵化反应简便合成 1,3-二甲基-2-取代苯并咪唑盐, 相应苯并咪唑盐与碲氢化钠经还原、水解反应分别制得苯乙醛和对甲氧基苯甲醛。并对苯并咪唑盐与碲氢化钠的还原、水解反应机理进行了讨论。

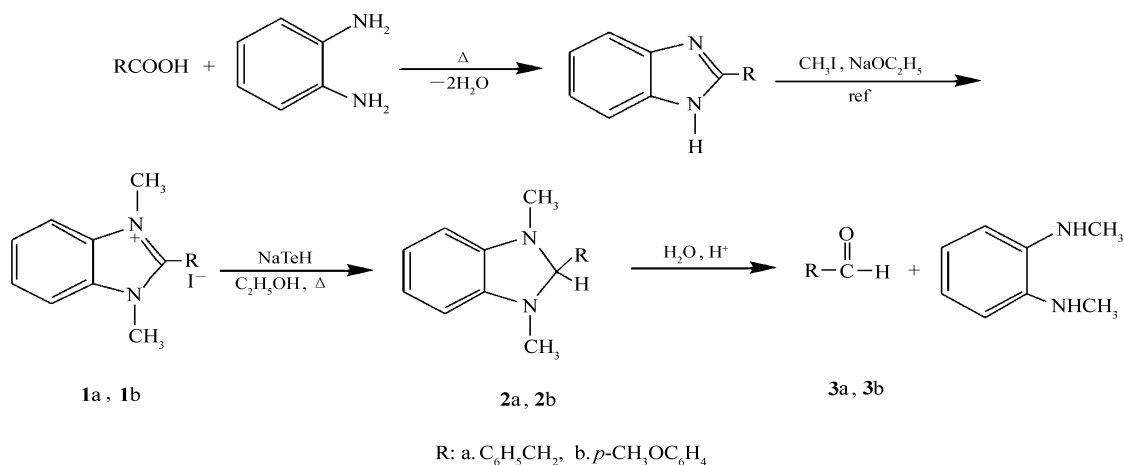
关键词 苯乙醛, 对甲氧基苯甲醛, 二甲基取代苯并咪唑盐, 碲氢化钠

中图分类号: O625

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2008)09-1113-03

苯乙醛是一种具有洋水仙的幽雅香气的香料, 是调和多种花香香精的重要香料之一, 也是合成药物、食品添加剂和农业化学品等精细化学品的重要原料。苯乙醛的工业生产方法有 Darzen法和苯乙醇氧化法。前者以苯甲醛与氯乙酸乙酯为原料, 在碱作用下生成环氧酸酯, 再碱性水解、脱羧得到苯乙醛; 后者在催化和加热条件下, 用空气将 2-苯乙醇氧化为苯乙醛^[1]。对甲氧基苯甲醛(俗名茴香醛)是重要的合成香料, 也是合成医药和卟啉类光敏剂的中间体。已报道^[2]了多种对甲氧基苯甲醛的合成方法, 其中较有工业前途的生产方法有用硫酸二甲酯对苯酚甲基化, 再通过氯甲基化反应引入氯甲基, 并同乌洛托品成盐, 再经水解将氯甲基转变成醛基, 制得对甲氧基苯甲醛以及将对甲基苯酚甲基化生成对甲基苯甲醚, 再用 $K_2Cr_2O_7$ 、 $KMnO_4$ 或 MnO_2 将其氧化为对甲氧基苯甲醛^[3]。这 2 种香料醛的合成方法或原料成本高、或生产工艺复杂、或产率低。本课题组曾报道^[4-5]通过苯并咪唑盐与格利雅试剂加成、水解制备香料醛和苯并咪唑被钠和乙醇还原、水解制备香料醛的合成方法。本文报道由苯并咪唑盐通过 $NaTeH$ 还原后水解制备香料醛的新合成方法。合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic route of the aldehydes by reduction/hydrolysis of benzimidazolium salts

X-4型显微熔点仪, 温度计未校正; Bruker Equinox-55型红外光谱仪(德国)。所用试剂均为化学纯。

1,3-二甲基-2-取代苯并咪唑盐(1a, 1b)参考文献[6]方法, 分别用苯乙酸和对甲氧基苯甲酸及邻苯

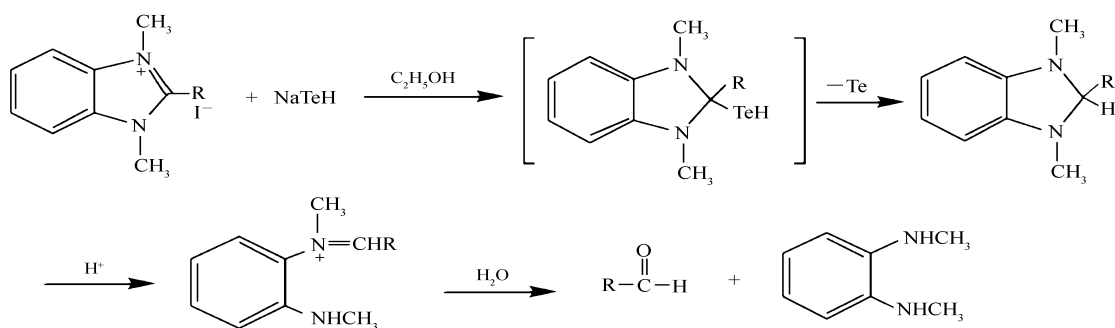
二胺和碘甲烷为原料合成。

向 250 mL 三口瓶中加入 30 mmol 碲粉和 72 mmol 硼氢化钠, 抽真空、充 N_2 气反复数次后, 加入 100 mL 无水乙醇。加热回流 1 h 得棕红色碲氢化钠的乙醇溶液。缓慢加入 0.01 mol 1,3-二甲基-2-取代苯并咪唑盐, 反应液变黑, 搅拌反应 1.0~1.5 h 薄层层析法跟踪监测, 直到原料点基本消失。 N_2 气保护下, 缓慢加入 40 mL 水, 继续搅拌 30 min。通空气并搅拌使碲粉完全沉淀, 过滤, 回收碲粉。滤液用己烷或石油醚萃取, 硫酸镁干燥, 蒸除溶剂后用无水乙醇或石油醚重结晶得 2-取代苯并咪唑烷 (2a, 2b); 2a 白色晶体, 产率 80.7%, mp 92~94 °C (文献^[7]值 92~94 °C); 2b 白色晶体, 产率 74.9%, mp 103~104 °C (文献^[8]值 104 °C)。

将 0.01 mol 苯并咪唑烷溶于 5.04 g (0.04 mol) 水合草酸的 45 mL 水溶液中, 加热回流 2 h 用乙醚或苯萃取 (20 mL×5)。萃取液用质量分数为 5% 的碳酸氢钠洗涤, 硫酸镁干燥, 蒸去萃取剂, 减压蒸馏得目标化合物 3a, 3b, 3c 无色透明液体, 产率 88.3%, bp 75~80 °C / 1.33 kPa。IR σ / cm^{-1} : $\nu_{\text{C=O}}$ 1705 ν_{CH} 2720 3000 $\nu_{\text{C=C}}$ 1500。产品与 2,4-二硝基苯肼作用生成 2,4-二硝基苯腙, mp 109~110 °C (文献值^[9] 109~110 °C); 3b 无色油状液体, 产率 79.0%, bp 109~110 °C / 0.66 kPa。IR σ / cm^{-1} : ν_{CH} 833 $\nu_{\text{C=O}}$ 1026 1151 和 1262 $\nu_{\text{C=O}}$ 1686 ν_{CH} 2738 2854。产品与 2,4-二硝基苯肼作用生成 2,4-二硝基苯腙, mp 253~254 °C (文献值^[9] 253 °C)。

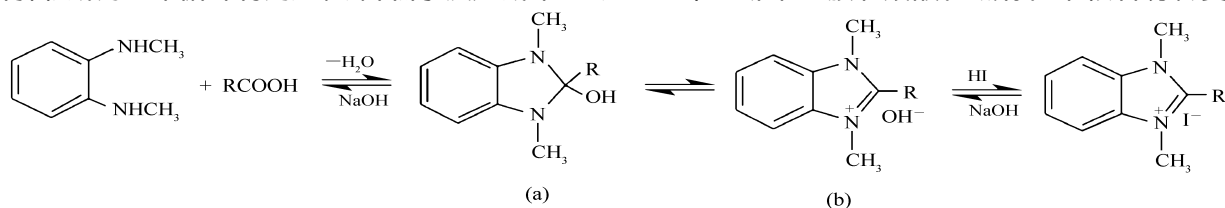
结果与讨论

碲氢化钠是一种强选择脱卤试剂, 可用于多种有机官能团的还原。本文用碲氢化钠还原苯并咪唑盐为苯并咪唑烷, 后者酸性水解得醛, 反应机理见 Scheme 2。



Scheme 2 Mechanism of the reduction-hydrolysis reaction of benzimidazolium salts

目前, 香料醛的工业制法主要是通过氧化相应的醇来制备。由醇制备醛, 需要在高温和特殊催化剂如铜网、银网存在下完成反应, 然后减压蒸馏精制, 如十醛、十二醛、十六醛的制备。苯乙醛的工业合成, 也是采用相应的苯乙醇催化脱氢或环氧苯乙烷转位的方法, 并存在反应不易控制的缺点。本文提出的醛类化合物的新合成法, 与醇氧化法比较, 原料羧酸易得, 反应条件温和、易于控制。与羧酸衍生物的还原法比较, 由于还原产物苯并咪唑烷不会被碲氢化钠进一步还原, 水解后方得醛, 可以避免羧酸衍生物还原法中醛容易被继续还原为醇的缺点, 产品纯度高。另外, 该反应过程中碲粉可以回收再次用于碲氢化钠的制备, 反应生成的副产物 N,N' -二甲基邻苯二胺可回收用于反应物 1,3-二甲基苯并咪唑盐的制备, 成为一个循环利用过程, 降低了反应成本。 N,N' -二甲基邻苯二胺和羧酸在碱存在下很容易转变



Scheme 3 Recovery route of N,N' -dimethyl-o-phenylenediamine

为苯并咪唑的醇式结构 (a), 它与碱式结构 (b) 可相互转化, (b) 可以和氢碘酸作用生成苯并咪唑碘盐。回收制备路线^[11, 12] 如 Scheme 3 所示。

参 考 文 献

- 1 WANG Lu-Yao(王陆瑶), GUO Yuan(郭媛), GAO Yong(高勇), LI Jian-Li(李剑利), BAI Yin-Juan(白银娟), SHI Zhen(史真). J Northwest Univ(Nat Sci Edn)(西北大学学报(自然科学版)) [J], 2005 35(5): 562
- 2 Kitajima N, Sunaga S, Morooka Y. Bull Chem Soc Jpn [J], 1988 61(3): 967
- 3 ZHANG Si-Gui(章思规). Handbook of Practical Fine Chemicals(实用精细化学品手册) [M]. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1991
- 4 SHI Zhen(史真), LU Lin-Gang(卢林刚), WANG Yun-Xia(王云侠). Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报) [J], 2001 22(8): 1352
- 5 SHI Zhen(史真), GU Huan(顾焕). Chemistry(化学通报) [J], 1997 10: 55
- 6 YUE Ke-Fen(岳可芬), ZHOU Chun-Sheng(周春生), GU Huan(顾焕), SHI Zhen(史真). Chinese J Appl Chem(应用化学) [J], 2002 19(8): 810
- 7 Craig J C, Ekwuribe N N, Fu C C. Synthesis [J], 1981 4: 303
- 8 Reddy A P R, Veeranaiah V, Vratam. Indian J Chem [J], 1985 24B: 367
- 9 Heibon J. Dictionary of Organic Compounds(Fifth Edition) [M]. New York: Chapman and Hall 1983: 1058
- 10 Fales H M. J Am Chem Soc [J], 1955 77(19): 5118
- 11 John B W. Chem Rev [J], 1951 48: 466-468
- 12 WANG Lan-Ying(王兰英), HU Zhi-Biao(胡志彪), SHI Zhen(史真). Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报) [J], 2003 24(2): 265

A Novel Synthetic Method for Phenylacetaldehyde and p-Methoxybenzaldehyde

YUE Ke-Fen^{a*}, ZHOU Chun-Sheng^b, JIANG Yan-Mei^a

^(a) MOE Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule Chemistry

Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069

^(b) Department of Chemistry, Shangluo Normal College, Shangluo

Abstract 1, 3-Dimethyl-substituted benzimidazolium salts can be easily prepared from phenylacetate or p-methoxybenzoic acid, o-phenylenediamine and methyl iodide via cyclization and quaternization. Phenylacetaldehyde and p-methoxybenzaldehyde were respectively prepared through the reduction-hydrolysis reaction of the corresponding 1, 3-dimethyl-substituted benzimidazolium iodide with sodium hydrogen telluride. A novel synthetic method for phenylacetaldehyde or p-methoxybenzaldehyde from phenylacetate or p-methoxybenzoic acid via reduction-hydrolysis of benzimidazolium salt is presented. This synthetic route has mild reaction conditions and high product purities. The reaction mechanism is discussed.

Keywords phenylacetaldehyde, p-methoxybenzaldehyde, sodium hydrogen telluride, dimethylsubstituted benzimidazolium iodide