



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112552172 A

(43) 申请公布日 2021.03.26

(21) 申请号 202110095750.1

(22) 申请日 2021.01.25

(71) 申请人 华东理工大学

地址 200237 上海市徐汇区凌云街道梅陇路130号

(72) 发明人 曾作祥 唐林茂 郭媛 赵凝瑞
薛为岚 孙莉

(51) Int.Cl.

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 69/618 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种基于低共熔溶剂催化剂合成肉桂酸甲酯的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种采用苄基三甲基氯化铵类低共熔溶剂催化合成肉桂酸甲酯的方法,即以酸性低共熔溶剂苄基三甲基氯化铵-对甲苯磺酸(BTAC-PTSA)为催化剂,肉桂酸与甲醇为原料进行酯化反应,并经相分离、中和以及结晶纯化等工艺获得肉桂酸甲酯。本发明运用的低共熔溶剂不仅在制备过程中原子利用率为100%,而且与传统硫酸等催化剂相比具有反应条件温和、对设备腐蚀性小、易回收且能重复利用等优点。

1. 一种基于低共熔溶剂催化剂合成肉桂酸甲酯的方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 以1:1的摩尔比分别称取适量的苜基三甲基氯化铵和对甲苯磺酸,将两者分别在75℃下真空干燥30 min,再将两者混合并在65~80℃温度下搅拌至澄清透明溶液,反应所得产物即为低共熔溶剂催化剂苜基三甲基氯化铵-对甲苯磺酸BTAC-PTSA,将BTAC-PTSA密封并放置在硅胶干燥箱中,备用;

(2) 分别称取适量反应物肉桂酸和无水甲醇,将两者均加入三口烧瓶中,搅拌加热至指定温度后,再向三口烧瓶中加入适量步骤(1)所得的催化剂后反应一定的时间;

(3) 反应结束后,将反应液趁热经分液漏斗分为水油两相,水相在50℃下进行真空干燥以回收催化剂;油相趁热倒入烧杯中并将烧杯置于40~50℃水浴锅中,在不断搅拌下加入适量的4%碳酸钠溶液至弱碱性pH=7~8,静置分层,除去水相;油相在不断搅拌下加入约三倍体积的5℃去离子水以析出结晶,接着抽滤并用去离子水洗涤至滤液为中性后得到白色或淡黄色固体,干燥后得目标产物肉桂酸甲酯。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述的肉桂酸与无水甲醇的摩尔比为1: 2~4,所述的催化剂质量为反应物总质量的10%~30%。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于所述步骤(2)的酯化反应温度为64~76℃,反应时间为2 ~ 4 h。

一种基于低共熔溶剂催化剂合成肉桂酸甲酯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种合成香料肉桂酸甲酯的制备方法,属于有机化工合成领域,具体涉及一种采用苄基三甲基氯化铵类低共熔溶剂催化合成肉桂酸甲酯的方法。

[0002]

背景技术

[0003] 肉桂酸甲酯又名 β -苯基丙烯酸甲酯,具有樱桃似香气,草莓在成熟过程中可以产生并释放它。我国GB-2760-2014规定其为允许使用的食用香料。肉桂酸甲酯可用作定香剂,在调配东方型花香香精、肥皂、洗涤剂等方面得到了广泛的应用。在医药工业能够作为医药有机合成中间体。除此以外在防晒产品中也能起到一定作用。随着人们生活水平的提高,相信其需求量也将不断增大。

[0004] 肉桂酸甲酯传统合成方式是以肉桂酸和甲醇为原料,在无机酸如浓硫酸的催化作用下进行酯化反应,然而副反应多,产率低,并且浓硫酸因其具有强烈的腐蚀性将会腐蚀设备,因此需要寻求更加绿色环保的工艺过程。如今关于合成肉桂酸酯的催化剂研究中,文瑞明等(合成化学, 2001, 9 (03): 269)以硫酸铁铵为催化剂合成肉桂酸系列酯,操作方便,反应温和,不腐蚀设备,但醇的用量大,反应时间长;Wang等(Bioresource Technology, 2015, 198: 256)采用脂肪酶TLIM催化肉桂酸与乙醇酯化合成肉桂酸乙酯,通过使用异辛烷作为反应介质能获得较高产率,然而,酶的工业应用通常因其储存耐久性差、难以回收和缺乏可重复使用性而受到阻碍;中国专利CN102701973A提出将一种离子液体与水混合后制备成微乳液,再向通过滴加氯化钡溶液制备成纳米级的钡催化剂,然后碘苯、丙烯酸甲酯和三乙胺发生HECK反应,从而制备得到肉桂酸甲酯,此方法催化剂制备过程复杂,且离子液体价格昂贵,不利于其工业化应用。

[0005] 低共熔溶剂由一定化学计量比的胆碱盐和配位剂等组合而成的低共熔混合物,其配位剂包括金属盐,金属盐水合物和其他氢键供体。近年来低共熔溶剂作为一种优秀的反应体系不断出现在人们视野中,它不仅拥有媲美于离子液体良好的反应性能,而且价格低廉,绿色环保。其在有机合成化学中受到了广泛的关注(Journal of Chemical & Engineering Data, 2017, 62 (4): 1173)。

[0006] 本发明提出将低共熔溶剂苄基三甲基氯化铵-对甲苯磺酸作为肉桂酸酯化反应的催化剂与溶剂,其制备方法简单,对设备腐蚀性小,反应条件温和。与此同时该低共熔溶剂易回收、能够进行循环使用也展现出了其工业化应用潜能。总而言之本发明符合绿色环保和人类可持续发展的要求,具有工业化应用前景。

[0007]

发明内容

[0008] 本发明的目的是针对传统工艺的不足,提供一种采用苄基三甲基氯化铵类低共熔溶剂催化合成肉桂酸甲酯的方法。本方法在反应过程中无需加入其他有机溶剂,操作简单,

在一定反应工艺条件下能获得不错的反应效果。

[0009] 本发明的方法包括如下步骤：

(1)以1:1的摩尔比分别称取适量的苜基三甲基氯化铵和对甲苯磺酸,将两者分别在75℃下真空干燥30 min,再将两者混合并在65~80℃温度下搅拌至澄清透明溶液,反应所得产物即为低共熔溶剂催化剂苜基三甲基氯化铵-对甲苯磺酸BTAC-PTSA,将BTAC-PTSA密封并放置在硅胶干燥箱中,备用;

(2)分别称取适量反应物肉桂酸和无水甲醇,将两者均加入三口烧瓶中,搅拌加热至指定温度后,再向三口烧瓶中加入适量步骤(1)所得的催化剂后反应一定的时间;

(3)反应结束后,将反应液趁热经分液漏斗分为水油两相,水相在50℃下进行真空干燥以回收催化剂。油相趁热倒入烧杯中并将烧杯置于40~50℃水浴锅中,在不断搅拌下加入适量的4%碳酸钠溶液至弱碱性(pH=7~8),静置分层,除去水相;油相在不断搅拌下加入约三倍体积的5℃去离子水以析出结晶,接着抽滤并用去离子水洗涤至滤液为中性后得到白色或淡黄色固体,干燥后得目标产物肉桂酸甲酯。

[0010] 所述的肉桂酸与无水甲醇的摩尔比为1: 2~4,所述的催化剂质量为反应物总质量的10%~30%。

[0011] 所述步骤(2)的酯化反应温度为64~76℃,反应时间为2 ~ 4 h。

[0012] 本发明的创新点在于采用低共熔溶剂BTAC-PTSA作为酯化反应的催化剂,其制备方法简单,对设备腐蚀性小,反应条件温和,易回收且能循环使用,符合绿色环保和人类可持续发展的要求,具有应用前景。

具体实施方式

[0013] 低共熔溶剂催化剂BTAC-PTSA的制备

称取9.28 g(0.05 mol)苜基三甲基氯化铵和8.61g(0.05 mol)对甲苯磺酸,将两者分别在75℃下真空干燥30 min,再将两者混合并加热搅拌至澄清透明溶液,温度为65℃~80℃,反应所得产物即为低共熔溶剂催化剂苜基三甲基氯化铵-对甲苯磺酸BTAC-PTSA,将BTAC-PTSA密封并放置在硅胶干燥箱中,备用。

[0014] 实施例1

分别称量7.41g(0.05mol)肉桂酸和6.40g(0.2mol)甲醇,将两者加入三口烧瓶中,搅拌加热至64℃后,再向三口烧瓶中加入2.76g(20%)催化剂BTAC-PTSA并在该温度下进行反应,反应时间为4 h;反应结束后,将反应液趁热经分液漏斗分为水油两相,水相在50℃下进行真空干燥以回收催化剂;油相趁热倒入烧杯中并将烧杯置于40℃水浴锅中,在不断搅拌下加入适量的4%碳酸钠溶液至弱碱性(pH=7~8),静置分层,除去水相;油相在不断搅拌下加入三倍体积的5℃去离子水以析出结晶,接着抽滤并用去离子水洗涤至滤液为中性得到白色或淡黄色固体,干燥后得目标产物肉桂酸甲酯,其收率为89.81%。

[0015] 实施例2

分别称量7.41g(0.05mol)肉桂酸和4.81g(0.15mol)甲醇,将两者加入三口烧瓶中,搅拌加热至76℃后,再向三口烧瓶中加入1.23g(10%)催化剂BTAC-PTSA并在该温度下进行加热回流反应,反应时间为2 h;反应结束后,将反应液趁热经分液漏斗分为水油两相,水相在50℃下进行真空干燥以回收催化剂;油相趁热倒入烧杯中并将烧杯置于50℃水浴锅

中,在不断搅拌下加入适量的4%碳酸钠溶液至弱碱性(pH=7~8),静置分层,除去水相;油相在不断搅拌下加入三倍体积的5℃去离子水以析出结晶,接着抽滤并用去离子水洗涤至滤液为中性得到白色或淡黄色固体,干燥后得目标产物肉桂酸甲酯,其收率为79.07%。

[0016] 实施例3

分别称量7.41g(0.05mol)肉桂酸和4.81g(0.15mol)甲醇,将两者加入三口烧瓶中,搅拌加热至76℃后,再向三口烧瓶中加入3.66g(30%)催化剂BTAC-PTSA并在该温度下进行加热回流反应,反应时间为3h;反应结束后,将反应液趁热经分液漏斗分为水油两相,水相在50℃下进行真空干燥以回收催化剂;油相趁热倒入烧杯中并将烧杯置于45℃水浴锅中,在不断搅拌下加入适量的4%碳酸钠溶液至弱碱性(pH=7~8),静置分层,除去水相;油相在不断搅拌下加入三倍体积的5℃去离子水以析出结晶,接着抽滤并用去离子水洗涤至滤液为中性得到白色或淡黄色固体,干燥后得目标产物肉桂酸甲酯,其收率为93.07%。

[0017] 实施例4

分别称量7.41g(0.05mol)肉桂酸和3.21g(0.1mol)甲醇,将两者加入三口烧瓶中,搅拌加热至70℃后,再向三口烧瓶中加入2.12g(20%)催化剂BTAC-PTSA并在该温度下进行加热回流反应,反应时间为4h;反应结束后,将反应液趁热经分液漏斗分为水油两相,水相在50℃下进行真空干燥以回收催化剂;油相趁热倒入烧杯中并将烧杯置于50℃水浴锅中,在不断搅拌下加入适量的4%碳酸钠溶液至弱碱性(pH=7~8),静置分层,除去水相;油相在不断搅拌下加入三倍体积的5℃去离子水以析出结晶,接着抽滤并用去离子水洗涤至滤液为中性得到白色或淡黄色固体,干燥后得目标产物肉桂酸甲酯,其收率为80.84%。

[0018] 实施例5

分别称量7.41g(0.05mol)肉桂酸和4.81g(0.15mol)甲醇,将两者加入三口烧瓶中,搅拌加热至70℃后,再向三口烧瓶中加入实施例3中回收的催化剂BTAC-PTSA并在该温度下进行加热回流反应,反应时间为4h;反应结束后,将反应液趁热经分液漏斗分为水油两相,水相在50℃下进行真空干燥以回收催化剂;油相趁热倒入烧杯中并将烧杯置于40℃水浴锅中,在不断搅拌下加入适量的4%碳酸钠溶液至弱碱性(pH=7~8),静置分层,除去水相;油相在不断搅拌下加入三倍体积的5℃去离子水以析出结晶,接着抽滤并用去离子水洗涤至滤液为中性得到白色或淡黄色固体,干燥后得目标产物肉桂酸甲酯,其收率为91.92%。