

芥酸苯甲酯的微型有机合成* Microscale Synthesis of Benzyl Erucate

林 华, 秦 箐**, 刘雪梅, 李海冬

LIN Hua, QIN Qing**, LIU Xue-mei, LI Hai-dong

(广西医科大学化学教研室, 广西南宁 530021)

(Chemistry Department of Guangxi Medical University, Nanning, Guangxi, 530021, China)

摘要:运用微型有机合成技术,以芥酸和苯甲醇为原料、浓硫酸为催化剂合成芥酸苯甲酯,采用柱层析分离纯化,红外光谱 IR、氢核磁共振谱¹H-NMR、碳核磁共振谱¹³C-NMR、质谱 MS 等确证结构。结果表明,采用微型合成法能够在 60~70min 合成芥酸苯甲酯。该方法设备简单,试剂用量少,成本低,环境污染少,操作简便,节省时间,适合在有机合成中摸索反应条件时采用。

关键词:芥酸苯甲酯 芥酸 微型有机合成

中图分类号:O623.624 文献标识码:A 文章编号:1002-7378(2006)S0-0401-02

Abstract: Benzyl erucate was synthesized. Benzyl erucate was prepared by the reaction of erucic acid with benzyl alcohol in concentrated sulfuric acid in microscale organic synthesis. It was isolated and purified with column chromatography. Its structure was identified by IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR et al. The result showed that benzyl erucate was synthesized and identified on its structure. Unsaturated fatty acids can be synthesized quickly and conveniently by using microscale organic synthesis.

Key words: benzyl erucate, erucic acid, microscale organic synthesis

酯化反应是有机化学的基本反应之一。微型有机合成是目前世界上比较流行的合成方法。微型有机合成的操作简单,时间短,成本低,排污少,安全高效等,应用于摸索反应条件时具有极大的优势,对于控制实验室排污,执行教育部国家环境保护总局关于加强高等学校实验室排污管理的通知(教技[2005]3号)的文件规定具有极大的意义。

芥酸(13-二十二碳烯酸)主要存在于十字花科种子(如油菜籽、芥菜籽)中。在菜籽油中,芥酸含量高达 40% 以上。芥酸分子比普通脂肪酸分子多四个碳原子,难以被消化吸收,营养价值较低^[1],并且通过动物实验已发现高芥酸含量的菜籽油有一定的毒性,能引起心肌脂肪沉淀^[2],因此应尽量降低菜籽油

中芥酸的含量。为保障人体健康,许多国家已规定食用菜籽油的芥酸含量标准,并开发培育了低芥酸含量的油菜品种。

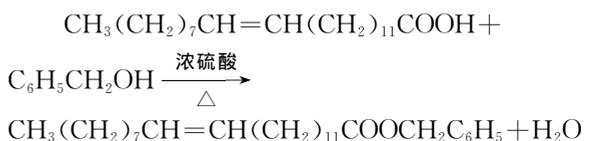
芥酸还是重要的工业原料,芥酸具有较好的增塑性和疏水性,它作为增塑剂、防阻剂、脱膜剂、防水剂、防电剂等而广泛用于塑料、食品、医药、化妆品、尼龙和印染油墨工业,被科学家称作 21 世纪的原

料。为了研究药物的构效关系,需要合成一系列的高级不饱和脂肪酸酯,我们以芥酸为原料,选择微型有机合成技术来合成芥酸苯甲酯。

1 实验部分

1.1 实验原理

醇和酸在少量酸性催化剂(浓硫酸)的存在下,发生酯化反应生成有机酸酯,反应方程式如下:



收稿日期:2006-06-30

作者简介:林华(1980-),女,研究生,主要从事药物化学工作。

* 国家自然科学基金项目(编号:30560186),教育部“春晖计划”项目(编号:教外司[2003]593),广西教育厅留学回国基金项目(编号:桂1999[383]-5),广西教育科学“十五”规划课题(编号:2004C 20)资助,广西科学基金项目(项目编号:桂科攻 0639040)。

** 通讯作者。

由于醇比较廉价且在作为反应物的同时还作为溶剂,所以在可逆的酯化反应过程中采用醇过量来提高酯化产率。

1.2 仪器

20ml 微型二口圆底烧瓶、回流冷凝管、分液漏斗、锥形瓶,温度计,小烧杯,5ml 量筒,吸管,AE240 双量程分析天平(METTLER-TOLEDO),FT-IR Spectrometer (Perkin Elmer),瑞士布鲁克 AVANCE AV 500MHz 超导核磁共振谱仪,GCMS-QPS5050A 气质联用仪(日本岛津出品),ML-902 定时、恒温磁力搅拌器(上海浦江分析仪器厂生产),MERCK 板。

1.3 药品

芥酸(由四川天宇油脂化学有限公司提供),苯甲醇(AR,汕头市光华化学厂生产),浓硫酸(AR,广西师范学院化学试剂厂生产),液体石蜡(CP,汕头市光华化学厂生产),无水硫酸钠(AR,北京化工厂生产),乙酸乙酯(AR,广东汕头市西陇化工生产),石油醚(AR,广东光华化学厂有限公司提供),薄层析用硅胶 H(CP,青岛海洋化工有限公司提供)。

1.4 合成

在二口烧瓶中装入 2.7697g 芥酸,再加入 8ml 苯甲醇,摇动,使芥酸完全溶解,再滴入 6 滴浓硫酸(约为芥酸质量的 5%),混合均匀后,放入搅拌磁子,装上回流冷凝管,以液体石蜡为浴液,加热搅拌反应,至 TLC 显示原料几乎完全转化时停止^[3](60~70min)。反应混合物分成两相后,水洗,无水硫酸钠干燥^[4],得固体化合物。

1.5 分离纯化

化合物用硅胶 H 柱层析,石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱,分段收集,薄层检查,相同部分合并、回收溶剂,分离得无色油状液体 1.4172g,在薄层色谱中(MERCK 板,展开剂为 1:20 乙酸乙酯-石油醚)呈单一斑点, *R_f* 值为 0.63。

2 产品分析

化合物用红外光谱 IR、氢核磁共振谱、碳核磁共振谱和质谱 MS 进行结构确证。

$\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3004(=C-H), 2924(C-H), 1739(C=O), 1163(C-O-C), 1606(C=C), 1586, 1496, 1454, 734, 696。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ : 7.37 (5H, m, C_6H_5 -), 5.40 (2H, m, -CH=CH-), 5.15 (2H, s, -COO-CH₂-C₆H₅), 2.40 (2H, t, $J=7.53\text{Hz}$, -CH₂-COO-), 2.05 (4H, m, -CH₂-C=C-CH₂-), 1.67 (2H, m, -CH₂-C-COO-), 1.31 (28H, m, -(CH₂)_n-), 0.91 (3H, m, CH₃-C-).

$^{13}\text{C-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ : 173.7 (C-1), 138.3 (C'-2), 130.4, 129.9 (C-13, C-14), 128.5, 128.4, 128.2, 127.8, 127.6 (C'-3, 4, 5, 6, 7), 66.1 (C'-1), 34.3~22.7 (C-2~C-12, C-15~C-21), 14.2 (C-22)。

EI-MS *m/z* (%): 428[M]⁺, 97, 91, 69, 55, 43。

综合以上各谱数据,鉴定化合物为芥酸苯甲酯。

3 结束语

与常量合成法相比较,本微型合成法具有以下优点。

(1)设备简单。本方法用定时、恒温磁力搅拌器代替常规搅拌器和电炉,简化了设备和操作,安全且节省实验空间。

(2)试剂用量少、成本低、环境污染小。本方法由于设备的简化和试剂用量的减少,使得成本大为降低,并且减少了对环境的污染和实验的危险性。

(3)操作简便、节省时间。设备的简化也使得本方法操作变得更为简便、缩短了实验时间。本方法可在 60~70min 完成合成实验。

综上所述,本方法是一种充分显示微型化学优势的、符合绿色化学思维 4R 原则的合成方法,比较适合在有机合成中摸索反应条件时采用。

参考文献:

- [1] 于朝云. 菜籽油中有害物——芥酸的提取[J]. 河北职工医学院学报, 1999, 16(4): 9-10.
- [2] 康显澄. 食品营养与健康[M]. 北京: 轻工业出版社, 1981: 23-24.
- [3] 秦箐, SOREN BROGGER CHRISTENSEN, HASSE BONDE RASMUSSEN. 3,5-二甲基苯甲酸 2-乙酰基苯酚酯的微型有机合成和结构测定[J]. 内蒙古民族大学学报: 自然科学版, 2003, 18(1): 23.
- [4] 周宁怀, 王德琳. 微型有机化学实验[M]. 北京: 科学出版社, 1999: 15-16, 70-78.