

茉莉醛的合成工艺研究

李海花

(唐山学院 环境与化学工程系, 河北 唐山 063000)

摘要:茉莉醛是一种十分重要的合成香料,具有非常重要的应用价值。以苯甲醛和正庚醛为原料,PEG-400 为相转移催化剂,氢氧化钾作碱性催化剂,乙醇为溶剂,采用相转移催化的方法制取茉莉醛。通过正交实验确定了最佳反应条件,在 PEG-400 的用量为 4.5 g,水醇体积比为 2.5 : 1,正庚醛的滴加速率为 30 滴/min,苯甲醛与正庚醛的摩尔比为 1.25 : 1 的条件下,茉莉醛的产率达到 86%。

关键词:茉莉醛;相转移催化;工艺研究

中图分类号:TQ655 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-349X(2015)03-0065-03

DOI:10.16160/j.cnki.tsxyxb.2015.03.022

On Synthesis of Jasminaldehydes

LI Hai-hua

(Department of Environmental and Chemical Engineering, Tangshan College, Tangshan 063000, China)

Abstract: Jasminaldehyde is a very important synthesis spice, and has a very important value. This paper is meant to discuss the preparation of jasminaldehyde through phase transfer catalysis, with benzaldehyde and heptylaldehyde as raw material, PEG/400 as aphase transfer catalyst, potassium hydroxide as an alkaline catalyst, and ethanol as solvent. The optimal reaction conditions determined by orthogonal experimenting are as follows: the amount of PEG-400 is 4.5 g, the volume ratio of water to alcohol is 2.5 : 1, the adding rate of heptylaldehyde is 30 drops/min, the reactant molar ratio of Benzaldehyde to heptylaldehyde is 1.25 to 1, and the yield of jasminaldehyde is as high as 86%.

Key Words: Jasminaldehyde; phase transfer catalysis; synthesis

茉莉醛学名 α -戊基肉桂醛,具有清新迷人的茉莉花香,目前在化妆品、洗发香波、洗涤剂、空气清新剂、各类日化香精等方面均有广泛的应用^[1-2],是茉莉香型香精的重要成分,在国内外属于产量较大的合成香料品种之一。

最早报道的茉莉醛的合成方法是用苯甲醛与亚硫酸盐状态下的庚醛在碱性条件下发生羟醛缩合反应制得,此后对茉莉醛的合成报道多是采用苯甲醛与庚醛在碱性条件下的羟醛缩合反应^[3],但该反应产率较低,只有 50%,原因是庚醛易自身缩合成 2-戊基-壬烯醛,该物质沸点与茉莉醛的沸点接近^[4],严重影响茉莉醛产品的纯化,造成茉莉醛香气不纯,质量变差。在此反应中,官仕龙^[5]加入了三甲基苄基氯化铵(BTEAC)作为相转移催化剂,可将反应率提高到 85%,但 BTEAC 试剂价格昂贵,只适合实验室小量生产。因此,本实验以便宜易得的工业用聚乙二醇(PEG-400)作为相转移催

化剂,用氢氧化钾作为碱性介质催化合成茉莉醛,通过单因素实验和正交实验,考察茉莉醛合成的最优条件。

1 实验部分

1.1 实验试剂

正庚醛(97%,上海阿拉丁有限公司);苯甲醛(分析纯,天津市光复精细化工研究所);PEG-400(分析纯,天津永大化学试剂有限公司);无水乙醇(分析纯,天津恒兴化学试剂有限公司);氢氧化钾(分析纯,天津市北方天医化学试剂厂);石油醚(分析纯,天津永大化学试剂有限公司)。

1.2 合成方法

在装有搅拌器、温度计、回流冷凝装置和恒压滴液漏斗的四口烧瓶中,依次加入水、乙醇和氢氧化钾,搅拌使固体溶解,然后向体系中加入 PEG-400 和苯甲醛,加热到 55℃左

收稿日期:2014-10-28

作者简介:李海花(1983—),女,河北邯郸人,讲师,博士,主要从事有机化工研究。

右,保持恒定温度,在搅拌下由滴液漏斗缓慢滴加正庚醛,保持恒定的滴加速度和恒定的温度持续反应 4 h。反应结束后冷却,待反应液静置分层后,用分液漏斗分离有机相和水相。向有机相中加入 200 mL 水,在搅拌的条件下慢慢滴加 20% 的硫酸溶液,调解 pH 值至 3~4,之后加热回流 0.5 h,冷却后用 10% 的 NaOH 将溶液 pH 值调节至中性。待溶液分层后将水相分离出去,将有机相加入到减压蒸馏烧瓶中进行减压蒸馏,在苯甲醛回收完后,收集 150~155 °C/1 335 Pa 的馏分,记录茉莉醛的回收量。得到的粗品茉莉醛以石油醚为洗脱剂,用柱状色谱提纯,计算产率。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对反应产率的影响

2.1.1 相转移催化剂的使用量对反应产率的影响

原料的使用量分别为 150 mL 水、60 mL 乙醇、15 g 氢氧化钾、48 g 苯甲醛(0.45 mol)和 40 g 正庚醛(0.36 mol),保持正庚醛的滴加速度为 30 滴/min,改变 PEG-400 的用量分别为 0,2.5 g,4.5 g,7.5 g,10 g,12.5 g,按照上述合成方法进行实验制取茉莉醛,记录茉莉醛的产量,结果如表 1 所示。

表 1 PEG-400 的用量与产率的关系

PEG-400 用量/g	0	2.5	4.5	7.5	10	12.5
反应产率(%)	49	69	85	86	86	87

由表 1 可以看出,当不加相转移催化剂时,反应的产率很低,加入少量的 PEG-400,反应的产率有明显提高,而且随着相转移催化剂的不断加入,反应的产率一直在提高,只是提高的速率变慢。分析其原因是该反应为两相反应,有机相反应体系需要无机相中的碱性钾离子,PEG-400 能结合钾离子,然后将碱性离子转移到有机相当中,起到了相转移的作用来催化反应,有效地促进了反应的进行,因此对反应的影响很大。考虑到产品的生产成本,选择在生产过程中使用较为少量的 PEG-400(正庚醛的使用量为 40 g 时,PEG-400 的使用量为 4.5 g)。

2.1.2 水醇体积比对反应产率的影响

原料的使用量分别为 60 mL 乙醇、15 g 氢氧化钾、48 g 苯甲醛(0.45 mol)、40 g 正庚醛(0.36 mol)和 4.5 g PEG-400,保持正庚醛的滴加速度为 30 滴/min,水的用量按照水醇体积比 0:1,2:1,2.5:1,3:1,1:0 进行添加,用相同的方法进行实验来制取茉莉醛,称量粗品质量,测定纯度,计算反应产率,结果如表 2 所示。

表 2 不同水醇体积比与产率的关系

水醇体积比	0:1	2:1	2.5:1	3:1	1:0
反应产率(%)	70	77	85	76	48

该反应需要在一定的溶剂条件下进行反应,由表 2 可以看出,使用水乙醇混合溶液作反应环境时,当达到合适的体积比(2.5:1)时,反应产率可达到最高。分析其原因,可能有:①在这样的环境下氢氧化钾可以很好的溶解,而且在离子状态下,碱性钾离子可以起到很好的催化作用;②乙醇的存在可以有效提高 PEG-400 的相转移效率。

2.1.3 正庚醛的滴加速度对反应产率的影响

原料的使用量为 150 mL 水、60 mL 乙醇(水醇体积比 2.5:1)、15 g 氢氧化钾、4.5 g PEG-400、48 g 苯甲醛(0.45 mol)和 40 g 正庚醛(0.36 mol),正庚醛的滴加速度分别为每分钟滴加 10 滴、20 滴、30 滴、40 滴、50 滴、直接加入,用上述合成方法进行的操作,计算茉莉醛的产率,结果如表 3 所示。

表 3 正庚醛的滴加速度与产率的关系

正庚醛的滴加速度 (滴·min ⁻¹)	10	20	30	40	50	直接加入
反应产率(%)	86	85	85	80	74	52

由表 3 可以看出,当正庚醛的滴加速度缓慢时,茉莉醛的产率很高,滴加速度加快后反应产率迅速降低。该反应是正庚醛 α-C 与苯甲醛羰基的缩合反应,由于正庚醛本身也有羰基,所以正庚醛本身可以发生同种分子间的缩合反应。若一次性地将其加入到反应体系中,正庚醛的浓度将会很大,会有很多正庚醛分子发生自身缩合反应,使产品质量下降,产率降低。因此本实验采用 30 滴/min 的速率缓慢滴加正庚醛来控制其在反应体系中的浓度,以有效降低反应产物中的自缩合物的浓度,提高产品质量,提高茉莉醛的产量。

2.1.4 反应物摩尔比对反应产率的影响

原料的使用量为 150 mL 水、60 mL 乙醇、15 g 氢氧化钾、4.5 g PEG-400 和 40 g 正庚醛(0.36 mol),正庚醛的滴加速度控制在 30 滴/min,调整苯甲醛的使用量分别为 30 g,40 g,50 g,60 g,70 g,用上述合成方法进行的操作,测定每次茉莉醛的产量,计算产率,结果如表 4 所示。

表 4 苯甲醛和正庚醛摩尔比与产率的关系

两醛摩尔比	0.75:1	1:1	1.25:1	1.5:1	1.75:1
反应产率(%)	66	75	86	87	87

由表 4 可以看出,当正庚醛过量时,正庚醛自身会发生缩合反应,导致产率降低。苯甲醛过量时,随着苯甲醛与正庚醛摩尔比的提高,茉莉醛的产率逐渐提高,到一定比例时,变化不再明显。分析其原因可能是当苯甲醛与正庚醛的摩尔比低时,随着反应的进行,苯甲醛的浓度不断下降,滴加到反应体系中的正庚醛不能迅速与苯甲醛反应而发生了自身的缩合反应,导致生成的茉莉醛的量减少,产品质量降低。因此在实验中采用苯甲醛与正庚醛的摩尔比为 1.25:1。

2.2 正交实验结果

通过设计正交实验确定各影响因素对茉莉醛产率的影响大小,确定最佳反应条件。正交因素水平表见表 5,正交实验结果见表 6。

表 5 正交因素水平表

	因素 A	因素 B	因素 C	因素 D
水平 1	4	2:1	20	1:1
水平 2	4.5	2.5:1	30	1.25:1
水平 3	5	3:1	40	1.5:1

由表6的实验数据可以看出 $R_A > R_B = R_C > R_D$, 在允许的变化范围内, 可以得到因素A(相转移催化剂的用量)对反应的结果造成的影响最大, 因素B(水醇体积比)与因素C(正庚醛的滴加速率)对反应的影响是一致的, 因素D(两醛摩尔比)对反应结果的影响最小。

表6 正交实验结果

编号	因素 A PEG-400 用量/g	因素 B 水醇 体积比	因素 C 滴加速度 (滴·min ⁻¹)	因素 D 苯甲醛与正 庚醛摩尔比	产率 (%)
1	4	2:1	20	1:1	75
2	4	2.5:1	30	1.25:1	83
3	4	3:1	40	1.5:1	74
4	4.5	2:1	30	1.5:1	84
5	4.5	2.5:1	40	1:1	82
6	4.5	3:1	20	1.25:1	83
7	5	2:1	40	1.25:1	80
8	5	2.5:1	20	1.5:1	85
9	5	3:1	30	1:1	81
K_1	232	239	243	238	
K_2	249	250	248	246	
K_3	246	238	236	243	
k_1	77.3	79.7	81	79.3	
k_2	83	83.3	82.7	82	
k_3	82	79.3	78.7	81	
R	5.7	4	4	2.7	

由上面的数据还可以确定对应的最佳因素水平组合为 $A_2B_2C_2D_2$, 即 PEG-400 的用量为 4.5 g, 水醇体积比为 2.5:1,

正庚醛的滴加速率为 30 滴/min, 苯甲醛与正庚醛的摩尔比为 1.25:1。在这样的配比下茉莉醛的产率可以达到最佳, 实验后茉莉醛的产率为 86%。

3 结论

(1)通过单因素实验与正交实验对茉莉醛的合成工艺进行了研究, 在 PEG-400 作相转移催化剂、KOH 作碱性催化剂的条件下, PEG-400 的用量为 4.5 g, 水醇体积比为 2.5:1, 正庚醛的滴加速率为 30 滴/min, 苯甲醛与正庚醛的摩尔比为 1.25:1 时, 茉莉醛的产率可以达到 86%。

(2)实验以相转移的方法进行茉莉醛的合成, 操作简单, 反应条件温和, 产品的产率高。柱状色谱法提纯的茉莉醛分离效果好, 能耗低, 回收率高。

参考文献:

- [1] 丁德生, 龚隽芳. 实用合成香料[M]. 上海: 上海科技出版社, 1991: 143.
- [2] 黄文榜, 官仕龙. 肉桂腈及 α -戊基肉桂腈的合成[J]. 化学世界, 1991(1): 14-16.
- [3] 凌关庭, 唐述潮, 陶民强. 食品添加剂手册[K]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 252-253.
- [4] 官仕龙, 方继德, 杨毅. 气相色谱法定量测定茉莉醛[J]. 武汉化工学院学报, 2005, 27(1): 4-5.
- [5] 官仕龙, 周国辉. 茉莉醛的合成及分离提纯工艺研究[J]. 江西化工, 2005(2): 58-61.

(责任编辑: 李秀荣)

(上接第 35 页)

```

Void pwmint()
{
    CCON=0;    //PCA 初始化
    CL=0;      //PCA 的 16 位计数器低八位
    CH=0;      //PCA 的 16 位计数器高八位
    CMOD=0x00;
    f=sysclk/256/12; //12 为计数脉冲, PWM 的频率
    CCAP0H=0x00; //占空比控制
    CCAP0L=0x00;
    CCAP1H=0x00; //占空比控制
    CCAP1L=0x00;
    PCA_PWM0=0x00; //控制占空比的第九位为 0
    PCA_PWM1=0x00;
    ADC_Power_On(); //开 AD 电源
    P1M0|=0x01;    //设 P1_0 为开漏模式 如: P1_0=
#00000000B
    P1M1|=0x01;
    ADC_CONTR=0xe0; //设置 P1.0 为输入 AD 转换口
    delay(50);

```

```

pwmint();
CCAPM0=0x42;
num=0;
swfl=0;

```

4 结论

系统简单易行, 实用性较强。采用 LED 能提供安全优质的光环境, 提升照明系统的光效, 并且没有红外和紫外的成分, 可改善眩光, 减少和消除光污染, 同时保护用户眼睛。当房间亮度不够且有人在附近时, LED 智能多功能台灯便会自动开启, 省去了黑暗中找开关的麻烦。

参考文献:

- [1] 金衡, 邓松坤, 宛铮, 等. LED 智能多功能台灯[J]. 科技视界, 2012, 4(11): 36-37.
- [2] 周景雷. 新型多功能控制 LED 台灯[J]. 电子技术, 2011(5): 43-44.
- [3] 位永辉, 杨威. 基于 BISS0001 的智能台灯设计[J]. 电子元器件应用, 2010(7): 32-34.

(责任编辑: 白丽娟)