



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115417841 A

(43) 申请公布日 2022.12.02

(21) 申请号 202211056130.8

(22) 申请日 2022.08.30

(71) 申请人 安徽华业香料股份有限公司

地址 246300 安徽省安庆市潜山市舒州大道42号

(72) 发明人 张建军 王天义 汪洋 秦成

张政 仝丹丹

(74) 专利代理机构 合肥中博知信知识产权代理

有限公司 34142

专利代理师 管秋香

(51) Int. Cl.

C07D 307/33 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种高收率椰子醛的合成方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高收率椰子醛的合成方法,涉及有机合成技术领域,先由1-溴戊烷与镁反应生成格氏试剂,格氏试剂再与丁二酸酐反应生成5-羟基-5-戊二氢呋喃-2(3H)-酮,5-羟基-5-戊二氢呋喃-2(3H)-酮与还原剂反应得到椰子醛;本发明提供了一条全新的椰子醛合成路线,以1-溴戊烷作为原料先与镁反应生成格氏试剂,或直接购买市售的1-溴戊烷格氏试剂作为原料,与丁二酸酐发生加成反应后再经还原反应即可得到椰子醛;该方法不仅原料易得,操作简便,还能使椰子醛产品的收率达到90%以上、纯度不低于99.5%。

1. 一种椰子醛的合成方法,其特征在于:先由1-溴戊烷与镁反应生成格氏试剂,格氏试剂再与丁二酸酐反应生成5-羟基-5-戊二氢呋喃-2(3H)-酮,5-羟基-5-戊二氢呋喃-2(3H)-酮与还原剂反应得到椰子醛。

2. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于:所述1-溴戊烷与镁的摩尔比为1:(1-1.5)。

3. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于:所述1-溴戊烷与镁反应时采用干燥的四氢呋喃或二氯甲烷作为溶剂。

4. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于:所述格氏试剂与丁二酸酐反应后要加入淬灭剂进行淬灭。

5. 根据权利要求4所述的合成方法,其特征在于:所述淬灭剂为水、饱和氯化铵溶液、稀盐酸或冰醋酸。

6. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于:所述格氏试剂与丁二酸酐的摩尔比为(1.5-2.5):1。

7. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于:所述5-羟基-5-戊二氢呋喃-2(3H)-酮与还原剂在催化剂和碱的作用下发生反应,5-羟基-5-戊二氢呋喃-2(3H)-酮与还原剂、催化剂、碱的摩尔比为1:(1-2):(0.5-1):(1-2)。

8. 根据权利要求7所述的合成方法,其特征在于:所述还原剂为三苯基膦。

9. 根据权利要求7所述的合成方法,其特征在于:所述催化剂为碘单质或溴单质。

10. 根据权利要求7所述的合成方法,其特征在于:所述碱为三乙胺、吡啶、咪唑中的至少一种。

一种高收率椰子醛的合成方法

技术领域：

[0001] 本发明涉及有机合成技术领域，具体涉及一种高收率椰子醛的合成方法。

背景技术：

[0002] 椰子醛，又名 γ -壬内酯，丙位壬内酯，化学式为 $C_9H_{16}O_2$ ，是一种淡黄色或无色油状液体。浓时有椰子香味，稀释时有杏仁味或桃花香，可用于需有油脂气息的香精及调味香精。椰子醛是我国《食品添加剂使用卫生标准》规定暂时允许使用的食品香料，主要用于配制桃、樱桃、椰子、杏仁、牛奶、乳脂等香型食用香精，还可用作高级化妆品调香用香料，也是一种有机合成的原料。

[0003] 目前已公开的合成路线大多采用正己醇与丙烯酸或丙烯酸衍生物为原料通过自由基加成反应制备椰子醛，如专利CN112341408A将正己醇、丙烯酸、二叔丁基过氧化物和 β 分子筛升温至140-180℃反应，反应过程中不停分出副产物水、叔丁醇以及甲醇，反应结束后真空回收低沸物和正己醇，精馏得到椰子醛，该方法虽然能获得GC含量99.6%的椰子醛，但平均收率在83%左右。

发明内容：

[0004] 本发明所要解决的技术问题在于提供一种高收率椰子醛的合成方法，以价廉易得的1-溴戊烷和丁二酸酐作为原料经三步反应得到椰子醛，也可直接购买市售的1-溴戊烷格氏试剂与丁二酸酐经两步反应得到椰子醛，并且椰子醛产品的收率达到90%以上、纯度 $\geq 99.5\%$ 。

[0005] 本发明的目的是提供一种椰子醛的合成方法，先由1-溴戊烷与镁反应生成格氏试剂，格氏试剂再与丁二酸酐反应生成5-羟基-5-戊二氢呋喃-2(3H)-酮，5-羟基-5-戊二氢呋喃-2(3H)-酮与还原剂反应得到椰子醛。

[0006] 优选地，所述1-溴戊烷与镁的摩尔比为1:(1-1.5)，进一步优选为1:(1-1.1)。

[0007] 所述1-溴戊烷与镁反应时采用干燥的四氢呋喃或二氯甲烷作为溶剂。

[0008] 所述格氏试剂与丁二酸酐反应完全后加入淬灭剂进行淬灭，再将所得产物进行还原反应。

[0009] 优选地，所述淬灭剂为水、饱和氯化铵溶液、稀盐酸或冰醋酸。淬灭要在低温下进行，且采用缓慢滴加的方式。

[0010] 优选地，所述格氏试剂与丁二酸酐的摩尔比为(1.5-2.5):1，进一步优选为(1.5-2):1。

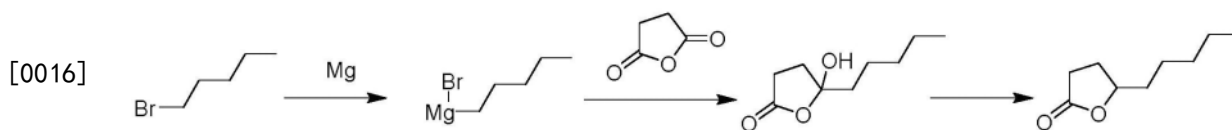
[0011] 优选地，所述5-羟基-5-戊二氢呋喃-2(3H)-酮与还原剂在催化剂和碱的作用下发生反应，5-羟基-5-戊二氢呋喃-2(3H)-酮与还原剂、催化剂、碱的摩尔比为1:(1-2):(0.5-1):(1-2)。

[0012] 进一步优选地，所述还原剂为三苯基膦。

[0013] 进一步优选地，所述催化剂为卤素单质。

[0014] 进一步优选地,所述碱为三乙胺、吡啶、咪唑中的至少一种。

[0015] 反应方程式如下:



[0017] 本发明的有益效果是:本发明提供了一条全新的椰子醛合成路线,以1-溴戊烷作为原料先与镁反应生成格氏试剂,或直接购买市售的1-溴戊烷格氏试剂作为原料,与丁二酸酐发生加成反应后再经还原反应即可得到椰子醛;该方法不仅原料易得,操作简便,还能使椰子醛产品的收率达到90%以上、纯度不低于99.5%。

具体实施方式:

[0018] 为了使本发明实现的技术手段、创作特征、达成目的与功效易于明白了解,下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。

[0019] 实施例1

[0020] (1) 氮气保护下,向干燥的四氢呋喃中加入0.18mol镁屑和少许碘粒,再滴加0.15mol 1-溴戊烷,滴加完毕后室温反应,HPLC监测反应,直至1-溴戊烷反应完全,得到1-溴戊烷的格氏试剂。

[0021] (2) 氮气保护下,将0.1mol丁二酸酐溶于四氢呋喃,然后在0-5℃下缓慢滴加上述制备的格氏试剂,滴加完毕后室温反应,HPLC监测反应,直至丁二酸酐反应完全,在0-5℃下加水淬灭反应,静置分液,取有机相,得到5-羟基-5-戊二氢呋喃-2(3H)-酮溶液。

[0022] (3) 氮气保护下,向上述制备的5-羟基-5-戊二氢呋喃-2(3H)-酮溶液中加入0.15mol吡啶、0.15mol三苯基膦和0.05mol碘单质,升温至回流状态反应,HPLC监测反应,直至5-羟基-5-戊二氢呋喃-2(3H)-酮反应完全,冷却至室温后加入饱和硫代硫酸钠水溶液进行搅拌,静置分液,取有机相,减压蒸馏回收有机溶剂,蒸馏剩余物进行精馏,得到椰子醛,总收率90.5%,纯度99.55%,20℃折光指数1.4463,25℃相对密度0.9623。

[0023] 实施例2

[0024] (1) 氮气保护下,向干燥的二氯甲烷中加入0.22mol镁屑和少许碘粒,再滴加0.2mol 1-溴戊烷,滴加完毕后室温反应,HPLC监测反应,直至1-溴戊烷反应完全,得到1-溴戊烷的格氏试剂。

[0025] (2) 氮气保护下,将0.1mol丁二酸酐溶于二氯甲烷,然后在0-5℃下缓慢滴加上述制备的格氏试剂,滴加完毕后室温反应,HPLC监测反应,直至丁二酸酐反应完全,在0-5℃下加饱和氯化铵溶液淬灭反应,静置分液,取有机相,得到5-羟基-5-戊二氢呋喃-2(3H)-酮溶液。

[0026] (3) 氮气保护下,向上述制备的5-羟基-5-戊二氢呋喃-2(3H)-酮溶液中加入0.2mol吡啶、0.2mol三苯基膦和0.1mol碘单质,升温至回流状态反应,HPLC监测反应,直至5-羟基-5-戊二氢呋喃-2(3H)-酮反应完全,冷却至室温后加入饱和硫代硫酸钠水溶液进行搅拌,静置分液,取有机相,减压蒸馏回收有机溶剂,蒸馏剩余物进行精馏,得到椰子醛,总收率90.8%,纯度99.62%。

[0027] 实施例3

[0028] (1) 氮气保护下,向干燥的二氯甲烷中加入0.18mol 镁屑和少许碘粒,再滴加0.15mol 1-溴戊烷,滴加完毕后室温反应,HPLC监测反应,直至1-溴戊烷反应完全,得到1-溴戊烷的格氏试剂。

[0029] (2) 氮气保护下,将0.1mol 丁二酸酐溶于二氯甲烷,然后在0-5℃下缓慢滴加上述制备的格氏试剂,滴加完毕后室温反应,HPLC监测反应,直至丁二酸酐反应完全,在0-5℃下加稀盐酸淬灭反应,静置分液,取有机相,得到5-羟基-5-戊二氢呋喃-2(3H)-酮溶液。

[0030] (3) 氮气保护下,向上述制备的5-羟基-5-戊二氢呋喃-2(3H)-酮溶液中加入0.15mol 三乙胺、0.15mol 三苯基膦和0.05mol 溴单质,升温至回流状态反应,HPLC监测反应,直至5-羟基-5-戊二氢呋喃-2(3H)-酮反应完全,冷却至室温后加入饱和硫代硫酸钠水溶液进行搅拌,静置分液,取有机相,减压蒸馏回收有机溶剂,蒸馏剩余物进行精馏,得到椰子醛,总收率91.2%,纯度99.58%。

[0031] 实施例4

[0032] (1) 氮气保护下,向干燥的四氢呋喃中加入0.22mol 镁屑和少许碘粒,再滴加0.2mol 1-溴戊烷,滴加完毕后室温反应,HPLC监测反应,直至1-溴戊烷反应完全,得到1-溴戊烷的格氏试剂。

[0033] (2) 氮气保护下,将0.1mol 丁二酸酐溶于四氢呋喃,然后在0-5℃下缓慢滴加上述制备的格氏试剂,滴加完毕后室温反应,HPLC监测反应,直至丁二酸酐反应完全,在0-5℃下加饱和氯化铵溶液淬灭反应,静置分液,取有机相,得到5-羟基-5-戊二氢呋喃-2(3H)-酮溶液。

[0034] (3) 氮气保护下,向上述制备的5-羟基-5-戊二氢呋喃-2(3H)-酮溶液中加入0.2mol 吡啶、0.2mol 三苯基膦和0.1mol 溴单质,升温至回流状态反应,HPLC监测反应,直至5-羟基-5-戊二氢呋喃-2(3H)-酮反应完全,冷却至室温后加入饱和硫代硫酸钠水溶液进行搅拌,静置分液,取有机相,减压蒸馏回收有机溶剂,蒸馏剩余物进行精馏,得到椰子醛,总收率91.6%,纯度99.60%。

[0035] 实施例5

[0036] (1) 氮气保护下,向干燥的四氢呋喃中加入0.22mol 镁屑和少许碘粒,再滴加0.2mol 1-溴戊烷,滴加完毕后室温反应,HPLC监测反应,直至1-溴戊烷反应完全,得到1-溴戊烷的格氏试剂。

[0037] (2) 氮气保护下,将0.1mol 丁二酸酐溶于四氢呋喃,然后在0-5℃下缓慢滴加上述制备的格氏试剂,滴加完毕后室温反应,HPLC监测反应,直至丁二酸酐反应完全,在0-5℃下加饱和氯化铵溶液淬灭反应,静置分液,取有机相,得到5-羟基-5-戊二氢呋喃-2(3H)-酮溶液。

[0038] (3) 氮气保护下,向上述制备的5-羟基-5-戊二氢呋喃-2(3H)-酮溶液中加入0.2mol 吡啶、0.2mol 三苯基膦、0.01mol 二茂铁和0.1mol 溴单质,升温至回流状态反应,HPLC监测反应,直至5-羟基-5-戊二氢呋喃-2(3H)-酮反应完全,冷却至室温后加入饱和硫代硫酸钠水溶液进行搅拌,静置分液,取有机相,减压蒸馏回收有机溶剂,蒸馏剩余物进行精馏,得到椰子醛,总收率93.2%,纯度99.63%。

[0039] 实施例6

[0040] (1) 氮气保护下,向干燥的四氢呋喃中加入0.22mol 镁屑和少许碘粒,再滴加

0.2mol 1-溴戊烷,滴加完毕后室温反应,HPLC监测反应,直至1-溴戊烷反应完全,得到1-溴戊烷的格氏试剂。

[0041] (2) 氮气保护下,将0.1mol丁二酸酐溶于四氢呋喃,然后在0-5℃下缓慢滴加上述制备的格氏试剂,滴加完毕后室温反应,HPLC监测反应,直至丁二酸酐反应完全,在0-5℃下加饱和氯化铵溶液淬灭反应,静置分液,取有机相,得到5-羟基-5-戊二氢呋喃-2(3H)-酮溶液。

[0042] (3) 氮气保护下,向上述制备的5-羟基-5-戊二氢呋喃-2(3H)-酮溶液中加入0.2mol吡啶、0.2mol三苯基膦、0.02mol二茂铁和和0.1mol溴单质,升温至回流状态反应,HPLC监测反应,直至5-羟基-5-戊二氢呋喃-2(3H)-酮反应完全,冷却至室温后加入饱和硫代硫酸钠水溶液进行搅拌,静置分液,取有机相,减压蒸馏回收有机溶剂,蒸馏剩余物进行精馏,得到椰子醛,总收率93.8%,纯度99.61%。

[0043] 实施例1-4中采用三苯基膦作为还原剂,实施例5-6中加入了二茂铁作为助还原剂,二茂铁的用量为三苯基膦摩尔量的0.05-0.1倍,二茂铁的配合使用能进一步提高椰子醛收率。

[0044] 以上显示和描述了本发明的基本原理和主要特征和本发明的优点。本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等效物界定。