苯氧基丙烯酸薄荷醇酯的合成*

宋晓虹[1]，刘晓红[1]，陈荣礼[2]，林永成[1]
（1. 中山大学化学与化学工程学院，广东 广州 510275；
2. 香港理工大学 ABCT 系，香港）

摘　要：以苯酚和丙烯酸乙酯为原料合成了苯氧基丙烯酸乙酯，通过 DCC 脱水反应在分子中引入大位阻基团薄荷醇，得到不对称迈克尔加成反应的前体苯氧基丙烯酸薄荷醇酯。

关键词：DCC；苯氧基丙烯酸薄荷醇酯；合成

中图分类号：O614.241　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：0529-6579（2003）02-0131-02

格氏试剂与 α，β-不饱和双键的迈克尔加成反应是有机合成中一大反应类型，一般在分子中引入一个大体积的有立体活性的基团形成位阻来诱导不对称合成。作者在研究格氏试剂在光学活性大基团的诱导下，对 3-取代丙烯酸酯进行不对称 1，2-加成反应的过程中，以丙炔酸乙酯和苯酚为原料制备苯氧基丙烯酸[1]，继续与薄荷醇反应得到薄荷醇酯[2]（如图 1）。苯氧基丙烯酸薄荷醇酯的合成未见文献报道。

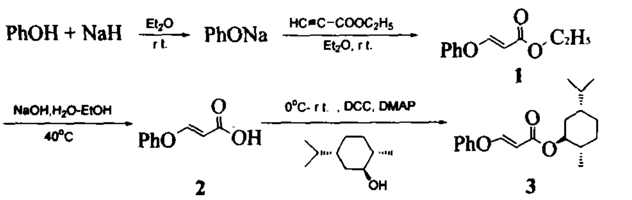

图 1　化合物（3）的合成路线
Fig.1　The synthesis of compound (3)

苯氧基丙炔酸乙酯（1）的合成：将丙炔酸乙酯（4.9 g，0.05 mol）的乙醚溶液滴加到刚制好的苯酚钠乙醚溶液中，室温搅拌 16 h。加入水，乙醚萃取，萃取液浓缩后硅胶柱层析，得无色液体（1）6.8 g，产率 71%，FABMS *m/s*：193［M + 1］；^{1}H NMR（500 MHz，CDCl$_3$，TMS）δ：7.35～7.02(m，5H)，5.69(d，*J* = 2 Hz，1H)，4.90(d，*J* = 2 Hz，1H)，4.28(d，*J* = 7 Hz，2H)，1.30(d，*J* = 7 Hz，3H)。

苯氧基丙炔酸(2)的合成：(1) 2 g 滴加到体积比为 1∶10∶10 氢氧化钠/乙醇/水溶液中，40 ℃搅拌 1 h。冷至室温，酸化至 pH = 5～6，过滤，滤饼水洗 2 次，得到白色针状固体(2) 1.08 g，产率 60.2%，FABMS *m/s*：165［M + 1］；^{1}H NMR（500 MHz，Acetone，TMS）δ：10.55(s，1H)，7.83(d，*J* = 12 Hz，1H)，7.48～7.19(m，5H)，5.50(d，*J* = 12 Hz，1H)。

苯氧基丙炔酸薄荷醇酯(3)的合成：将二环己基碳二酰亚胺(DCC，1.2 g)和二甲胺基吡啶(DMAP，0.1 g)的二氯甲烷溶液滴加到(2)(0.82 g，5 mmol)和薄荷醇(0.9 g，5.8 mmol)的二氯甲烷溶液，冰浴搅拌 30 min，室温反应 4 h。反应液柱层析，得无色液体(3) 1.03 g，产率 68%，$[\alpha]_D^{20}$ = −58.4，FABMS *m/s*：303[M + 1]；^{1}HNMR（500 MHz，Acetone，TMS）δ：7.83(d，*J* = 12 Hz，1H)，7.48～7.16(m，5H)，5.51(d，*J* = 12 Hz，1H)，4.75(dt，*J* = 11，4.5 Hz，1H)，1.97(m，1H)，1.90(m，1H)，1.70(m，2H)，1.51(m，1H)，1.41(m，1H)，1.10(m，1H)，1.02(m，1H)，0.91(m，1H)，0.91(d，*J* = 9 Hz，1H)，0.89(d，*J* = 8.5 Hz，1H)，0.78(d，*J* = 7 Hz，1H)。

以苯酚和丙炔酸乙酯为原料经三步反应合成了苯氧基丙烯酸薄荷醇酯，且每一步反应产率较高。化合物(3)与格氏试剂的迈克尔加成反应的研究正在进行中。

参考文献：

[1] EINGEGANGEN A E. Gottesmann: uber ein neues kondensatiionsmittel zur darstellung von benzo-γ-pyronen und ihren derivaten, sowie uber die Wirkungsweise der sulfo-essigsaure bei acetylierungen[J]. Ber, 1933, 66: 1168－1177.

[2] TOSHIO I, TSUTOMU I. 2-Chloro-1, 3-dimethylimidazolinium chloride. 1. a powerful dehydrating equivalent to

* **收稿日期**：2003－02－03
基金项目：香港理工大学 ASD 基金资助
作者简介：宋晓虹（1975 年生），女，博士生；**通讯联系人**：林永成；E-mail：ceslyc@zsulink.zsu.edu.cn

DCC[J]. J Org Chem, 1999, 64: 6984 - 6988.

The Synthesis of (–) -Menthyl 3-Phenoxylacrylate

SONG Xiao-hong[1], *LIU Xiao-hong*[1], *CHAN Win-lai*[2], *LIN Yong-cheng*[1]
(1. School of Chemitry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China
2. Department of Applied Biology and Chemical Technology,
The HongKong Polytechnic University, HongKong)

Abstract: (–) -Menthyl β-phenoxylacrylate was synthesized by addition of phenol to ethyl propiolate and then hydrolyzed to respond acid. The acid condensed with (–) -menthol by DCC to reach the title compound. This compound hasn't been prepared before.

Key words: DCC; (–) -menthyl β-phenoxylacylate; synthesis

（上接第130页）

参考文献：

[1] JAEGER H M. Physics of granular media[M]. Kluwer: Academic Publishers, 1998.
[2] ALONSO J J, HERRMANN H J. Shape of the tail of a two-pomensional sandpile[J] Phys Rev Lett, 1996, 76: 4911.
[3] HONG D C, QUINN Q S, LUDING S. Reverse brazil Nzot problem: competition between percolation and condensation [J]. Phys Rev Lett, 2001, 86: 3423 - 3426.
[4] GOLDFARB D J, GLASSER B J, SHINBROT T. Shear instabilities in grannlar flows[J]. Nature, 2002, 415: 302.
[5] Da SILVA M, RAJCHENBACH J. Stress transmission througy a model system of cohesionless elastic grains[J]. Nature, 2000, 406: 708.
[6] BURTALLY N, KING P J, SWIFT M R. Spontaneous air-driven separation in vertically vibrated fine granular mixtures[J] Science, 2002, 295: 1877.
[7] CAGLIOTI E. Coopevative length approach for granulav media[J]. Physica(A), 1999, 265: 311 - 318.

Study on the Entropy and Entropy Force of Granular Materials by Resonant Absorption Mechanical Spectrometer

XIONG Xiao-min, *WANG Hai-yan*, *ZHANG Jin-xiu*
(School of Physics & Engineering//
The State Key Laboratory of Opto-electronic Materials and Technologies,
Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Using our home made Resonant absorption mechanical spectrometer, the resonant absorption mechanical spectrums of granular material (seeds, stainless steel beads) are obtained. It is found that the resonant frequency of the apparatus system displays the strong dependence of shear displacement amplitude. At the same time, granular material has its own inherent resonant absorption peaks in the mechanical spectrum. From the above results, the entropy force and the difference of the entropy levels belonging to the granular material is calculated and discussed.

Key words: granular material; resonant absorption mechanical spectrum; entropy; entropy force