

GC/MS 分析羰基化产物萘普生甲酯

陈 静 周宏英* 李红兵 杨效和 杨 军 傅宏祥

(中国科学院兰州化学物理研究所 兰州 730000)

杨 焱

(甘肃省农业生产资料总公司商检科 兰州 730000)

提 要 α -(6-甲氧基-2-萘基)-乙醇在催化剂的作用下,与甲醇和 CO 发生羰基化反应,一步生成 α -(6-甲氧基-2-萘基)丙酸甲酯(萘普生甲酯)。应用气相色谱-质谱联用技术,对这个反应过程中生成的各种化合物进行了分析,获得两个中间产物 6-甲氧基萘乙烯和 1-甲氧基-1-(6'-甲氧基-2'-萘基)乙烷的 GC/MS 数据资料,为推测该催化反应机理提供了可靠的依据。

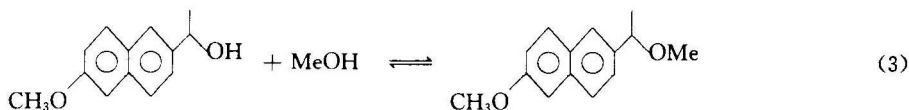
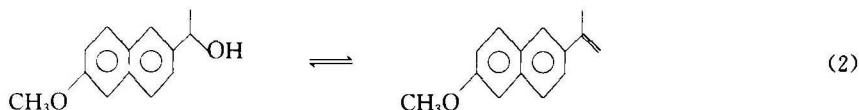
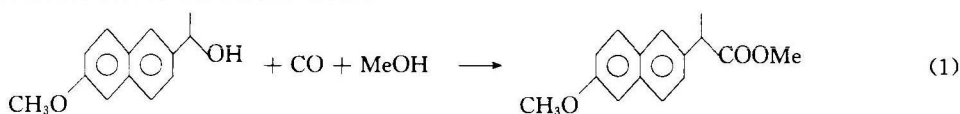
关键词 气相色谱-质谱法,萘普生甲酯,羰基化反应

分类号 O658

1 前言

萘普生与布洛芬一样,都属于 α -芳基丙酸类化合物,是很有价值的消炎镇痛药物。人们在萘普生与布洛芬合成方面进行了广泛的研究^[1-3],其中利用羰基化反应来制备这两种化合物,大大缩短了合成路

线,加快了工业化进程^[4]。 α -(6-甲氧基-2-萘基)乙醇在适当的催化剂的作用下,与甲醇和 CO 发生氢酯基化反应,生成萘普生甲酯,然后水解生成萘普生,反应方程式如下:



我们^[5,6]在烯烃和醇的氢酯基化反应分析方面作了大量工作,积累了一些分析资料和经验,但对于 α -(6-甲氧基-2-萘基)乙醇以及经过羰基化反应后的产物没有作过 GC 分析,也未见到 GC 分析方面的文献报道。 α -(6-甲氧基-2-萘基)乙醇上的 CH_3O -甲氧基在高温下有可能脱落,使分析数据失去真实性。经过多次试验,在不太高的温度下,对反应中的混合液直接进行了 GC 分析,并利用 GC-MS 联用技术确定了产物、中间产物和副产物的结构。根据这些信息,可选择更佳的反应条件,抑制副反应的发生,提高产物的收率,同时也可推测该催化反应的原理。

2 实验部分

2.1 分析条件

HP-5790A, FID, OV-101 25 m \times 0.2 mm i. d., 石英毛细管柱,汽化温度 265 $^{\circ}\text{C}$,检测温度 250 $^{\circ}\text{C}$,柱温 250 $^{\circ}\text{C}$,载气为氮气,尾吹 50 mL/min,分流比 1:150,倍增电压 2 300 V,电子源 EI,电子轰击能量 70 eV。

2.2 定性方法

原料 α -(6-甲氧基-2-萘基)乙醇用增量法定性,其余色谱峰根据质谱分子离子峰和主要的离子碎片结合羰基化反应过程,综合分析加以定性。

3 分析结果与讨论

3.1 羰基化反应产物的 GC 分析图和定性结果

将 α -(6-甲氧基-2-萘基)乙醇与甲醇和 CO 催化羰基化反应的混合液,直接进行气相色谱分析,得到了

* 通讯联系人
本文收稿日期:1997-09-22,修回日期:1997-11-27

反应液的气相色谱图(图1)。

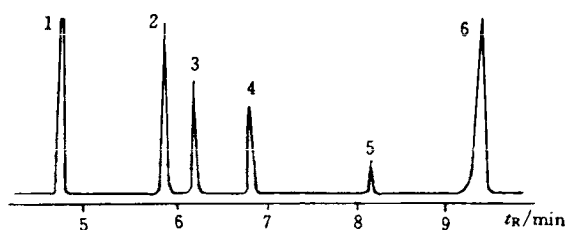


图1 羧基化反应产物的GC图

Fig. 1 GC of products of carbonylation

1. 甲醇(methanol), 2. 6-甲氧基萘乙烷(6-methoxy naphthyl ethane), 3. 6-甲氧基萘乙烯(6-methoxynaphthalene), 4. 1-甲氧基-1-(6'-甲氧基-2'-萘基)乙烷(1-methoxy-1-(6'-methoxy-2'-naphthyl)ethane), 5. α -(6-甲氧基-2-萘基)乙醇(α -(6-methoxy-2-naphthyl)ethanol), 6. α -(6-甲氧基-2-萘基)丙酸甲酯(萘普生甲酯)(methyl-(α -(6-methoxy-2-naphthyl)propionate))。

3.2 讨论

从分析结果看,在这个催化羧化反应中,除了生成目标产物萘普生甲酯外,还有其它化合物生成。

6-甲氧基萘乙烷(2号峰)经色谱定性,是原料 α -(6-甲氧基-2-萘基)乙醇带入反应中的,与反应过程无关。3号峰和4号峰是6-甲氧基萘乙烯和1-甲氧基-1-(6'-甲氧基-2'-萘基)乙烷,它们一个是芳基乙烯类,一个是叔碳原子上的甲醚。这两种化合物在

合适的催化条件下,经羧化反应也可以完全转化成相应的酯。这种结果无疑给萘普生的合成提供了新的信息和途径。

4 结语

(1)建立了 α -(6-甲氧基-2-萘基)乙醇氢酯基化反应的气相色谱分析方法,选择出了合适的色谱条件,得到了完整的色谱分析结果。

(2)应用GC-MS联用技术,对 α -(6-甲氧基-2-萘基)乙醇氢酯化反应产物进行了分析,确定了产物和中间产物的结构。根据分析结果,可进一步改善催化剂体系,选择更合适的反应条件。

参 考 文 献

- 1 武田真,岩根宽等. α -(6-甲氧基-2-萘基)丙酸的制造法. 日本公开特许公报 昭 59-59239,1984
- 2 瓦拉达拉·埃兰格,马克·阿兰·穆尔费等. 生产布洛芬的方法. 中国专利 CN88 102150A,1988
- 3 Elango V, Davenport K G, Murphy M A. Method For Producing Ibuprofen. European Patent Appl., EP 400, 892,1990
- 4 Armor J N. Appl Catal, 1991,78:141-173
- 5 Zhou H, Lu S, Chen J. Chem Lett, 1996,5:339
- 6 周宏英,傅宏祥,陈 静等. 催化学报,1996,7(4):311~314

Gas Chromatography/Mass Spectrometry Analysis for Determination of Methyl α -(6-Methoxyl-2-Naphthyl)Propionate from Carbonylation

Chen Jing, Zhou Hongying, Li Hongbing, Yang Xiaohe, Yang Jun and Fu Hongxiang

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, 730000)

Yang Yan

(Department of Products Analysis, Production Goods Company of Gansu Province, Lanzhou, 730000)

Abstract α -(6-Methoxyl-2-naphthyl) ethanol can be carbonylated to form methyl- α -(6-methoxyl-2-naphthyl)propionate catalyzed by a catalyst in the presence of methanol. High efficiency capillary gas chromatography and GC/MS technique were used for determining products which were obtained from the carbonylation. An OV-101 fused silica capillary column (25 m \times 0.2 mm i. d.) and a flame ionization detector (FID) were employed in the GC analysis. The column temperature was kept at 250°C. Mass spectra were obtained by electron impact at 70 eV. The structures of four compounds were identified. The major product is methyl- α -(6-methoxy-2-naphthyl) propionate, and the two by-products are 2-vinyl-6-methoxynaphthalene and 1-methoxy-(6'-methoxy-2'-naphthyl)ethanol.

Key words gas chromatography/mass spectrometry analysis, methyl- α -(6-methoxy-2-naphthyl) propionate, carbonylation