

## 超声法合成3,4-二甲氧基-4'-羟基查尔酮

杨洁<sup>a</sup> 李立忠<sup>a</sup> 申凤善<sup>b</sup> 李香丹<sup>a\*</sup>(<sup>a</sup>中南民族大学化学与材料科学学院 武汉 430074; <sup>b</sup>延边大学理学院 延吉 133002)

**摘要** 以3,4-二甲氧基-苯甲醛和对羟基苯乙酮为原料,无水乙醇为溶剂,HCl气体为催化剂,在超声作用下,经Claisen-Schmidt缩合反应合成了3,4-二甲氧基-4'-羟基查尔酮。产物结构经IR和<sup>1</sup>H NMR进行了表征,在2种原料摩尔比1:1投料比条件下,优化的合成条件为超声输出功率240 W,反应温度30℃,反应时间20 min,产率达到92.1%,比传统方法反应时间短、操作简便、产率高。

**关键词** 二甲氧基羟基查尔酮,超声波,合成

中图分类号:O625

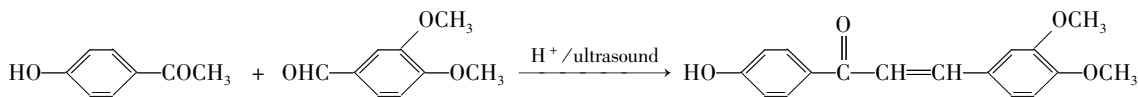
文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)06-0724-03

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00385

查尔酮及其衍生物是芳香醛酮发生交叉羟醛缩合的产物,是一种重要的有机合成中间体。它们是两端连有芳环的 $\alpha,\beta$ 不饱和羰基化合物,两端芳基的多变性赋予了它们功能的多样性,既可以作为药物成分<sup>[1]</sup>、也可以作为有机非线性光学<sup>[2]</sup>、液晶<sup>[3]</sup>、光敏<sup>[4-5]</sup>和光波导等功能材料<sup>[6]</sup>。

查尔酮通常是通过相应的苯乙酮和苯甲醛在强碱催化下缩合得到,但强碱催化过程副反应较多,影响产率<sup>[7]</sup>。Balaji等<sup>[8]</sup>虽于2001年以NaOH为催化剂成功地合成了3,4-二甲氧基-4'-羟基查尔酮,并将其作为单体合成了侧链上带有查尔酮结构的光敏性聚合物,但此方法反应时间长,产率较低(为75%)<sup>[8]</sup>。近年来发现超声波能有效地促进有机反应<sup>[9]</sup>,因而超声波技术在有机合成中的应用引起了人们的兴趣和重视。为了缩短反应时间,减少副反应,提高产率,本文以3,4-二甲氧基-苯甲醛和对羟基苯乙酮为原料,以HCl气体为催化剂,在超声波作用下经Claisen-Schmidt缩合反应合成了此查尔酮。考察了反应温度、超声功率、超声作用时间以及反应溶剂等对产物产率的影响。合成路线见Scheme 1。



Scheme 1 Synthesis of 3,4-dimethoxy-4'-hydroxychalcone

产物的IR光谱中,1640和1601  $\text{cm}^{-1}$ 为查尔酮上 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 基团的伸缩振动谱带。在2834  $\text{cm}^{-1}$ 处出现甲氧基上甲基的伸缩振动谱带,在1269  $\text{cm}^{-1}$ 处出现 $\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_3$ 中醚键的伸缩振动谱带。在3240  $\text{cm}^{-1}$ 处出现羟基的伸缩振动谱带,在1149  $\text{cm}^{-1}$ 处出现酚上 $\text{Ar}-\text{O}$ 伸缩振动谱带。证明合成产物具有目标化合物结构。<sup>1</sup>H NMR谱中双键上质子位移信号分别出现在 $\delta$  7.34和7.05处,且二者偶合常数 $J=12.4$  Hz,说明产物为反式结构, $\delta$  3.78和3.87处出现 $-\text{OCH}_3$ 的质子峰,酚羟基上质子峰出现在 $\delta$  10.37处,查尔酮苯环上质子峰出现在 $\delta$  6.91~8.09处。

按合成操作的投料量和反应条件及后处理方法,分别改变反应时间、反应温度、超声输出功率及溶剂,考察反应时间、反应温度、超声输出功率及溶剂对产率的影响,分别如图1、图2、图3和表1所示。由图1可见,随着反应时间增加产率逐渐升高,当反应时间达到20 min时产率最高,为92.1%,继续延长反应时间产率略有下降。这是因为反应时间过长会引发副反应,所以最佳反应时间应为20 min。由图2可看出,产率随着反应温度升高先增大后减小,30℃时达到最大值。这是由于温度过高苯乙酮自身

缩合或者苯甲醛的歧化等副反应增加引起的。因此最佳反应温度应为 30 ℃。图 2 表明,超声输出功率由 150 W 升至 240 W,产率增大,再提高超声输出功率,产率又渐下降。这是由于超声波在液体介质中的巨大能量能使介质质点获得很大的加速度,并引起空化效应,消除反应体系中局部浓度不均匀,提高了反应速度,使 240 W 输出功率下产率达到最大,因此最佳超声输出功率为 240 W。从表 1 可以看出,用同样体积的无水甲醇、乙醇、异丙醇和正丁醇代替无水乙醇,反应的产率均比无水乙醇低很多,故选用无水乙醇为溶剂。

以上结果表明,用 HCl 气体代替强碱为催化剂,在超声辐射作用下,通过 Claisen-Schmidt 缩合反应合成 3,4-二甲氧基-4'-羟基查尔酮的反应时间仅为 20 min,产率高达 92.1%。超声作用合成具有缩短反应时间、提高产率的优点。

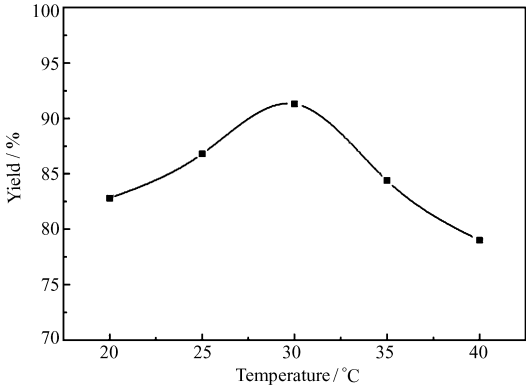


图 2 超声反应温度对合成反应的影响

Fig. 2 Influence of the ultrasound irradiation temperature on the product yield

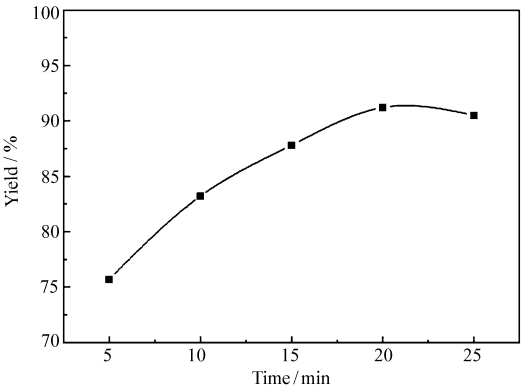


图 1 超声反应时间对合成反应的影响

Fig. 1 Influence of the ultrasound irradiation time on the product yield

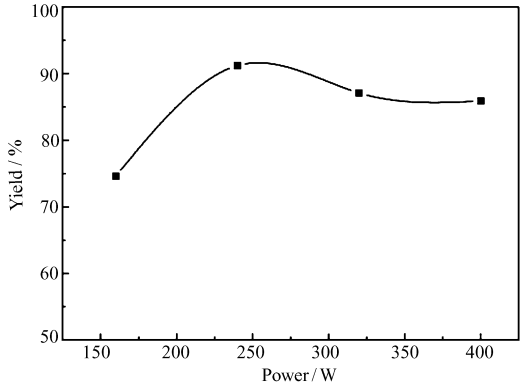


图 3 超声反应功率对合成反应的影响

Fig. 3 Influence of the ultrasound irradiation power on the product yield

表 1 溶剂对合成反应的影响

Table 1 Influence of the solvent on the product yield

Solvent( anhydrous)	methanol	ethanol	isopropanol	1-butanol
Yield/%	75.5	92.1	78.7	85.5

实验部分

所有原料和溶剂分别为分析纯或化学纯,HCl 气体由浓硫酸滴加到 NaCl 固体中反应制备(经浓硫酸干燥后通入反应瓶)。

X-4 型数字显示显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司);UV-2450 型紫外/可见分光光度计(日本岛津公司);NEXUS47 型智能 FT-IR 光谱仪(美国 Nicolet 公司),KBr 压片;Bruker-400 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司),d-DMSO 为溶剂,TMS 为内标;超声仪为 KQ-400KDB 型高功率数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

3,4-二甲氧基-4'-羟基查尔酮的合成:在 25 mL 两颈烧瓶中依次加入 0.2040 g(1.5 mmol)对羟基苯甲醛、0.2493 g(1.5 mmol)3,4-二甲氧基苯甲醛和 3 mL 无水乙醇。待反应物完全溶解后持续通入干燥的 HCl 气体,在超声水浴 30 ℃下超声输出功率 240 W 反应 20 min。反应结束在去离子水中沉淀出土黄色固体,抽滤,蒸馏水洗至中性后在甲醇和乙醇混合溶剂中(体积比为 1:1)重结晶 2 次,得到黄色针状晶体 0.3927 g,产率 92.1%,mp 207~208 ℃(文献值 197~198 ℃)。<sup>1</sup>H NMR(DMSO-d)<sub>2</sub>:10.37(s,1H,OH),8.09(d,1H,ArH),7.78(d,1H,ArH),7.67(d,1H,ArH),7.55(s,1H,ArH),7.34(d,1H,=CHAr),7.05(d,1H,=CHCO),6.91(d,1H,ArH),3.87(s,3H,OCH<sub>3</sub>),3.78(s,3H,OCH<sub>3</sub>);IR(KBr),σ/cm<sup>-1</sup>:3240(—OH),2834(—CH<sub>3</sub>O),1640(—C=O),1601(C=C),1269(C—O—C);UV-Vis 谱的 λ<sub>max</sub> = 350 nm(以丙酮为溶

剂),上述表征数据与文献结果接近或一致<sup>[8]</sup>。

## 参 考 文 献

- [1] JIN Lei, YAN Congyan, GAN Linling, *et al.* New Progress in Study on Biological Activities of Chalcones[J]. *Chinese J Biochem Pharm*, 2010, **31**(5):358-359 (in Chinese).  
金磊, 闫聪彦, 甘淋玲, 等. 查尔酮类化合物生物活性研究新进展[J]. 中国生化药物杂志, 2010, **31**(5):358-359.
- [2] DONG Qiuqing, LUO Chunhua. Synthesis of *p*-Substituted Chalcone Derivatives[J]. *Fine Chem Intermed*, 2007, **37**(5):31-33 (in Chinese).  
董秋静, 罗春华. 对位取代查尔酮衍生物的合成[J]. 精细化工中间体, 2007, **37**(5):31-33.
- [3] Li X D, Zhong Z X, Lee Seughee, *et al.* Liquid Crystal Photoalignment by a Soluble Photosensitive Polyimide Bering Thechalcone Moiety in the Main Chain[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2006, **45**(2A):906-908.
- [4] Wen P S, Tie W W, Wang L, *et al.* Ultrasonic Synthesis of 4,4'-Dihydroxychalcone and Its Photochemical Properties[J]. *Mater Chem Phys*, 2009, **117**(1):1-3.
- [5] Wen P S, Wang L, Zhang A Q, *et al.* Synthesis and Properties of Novel Photosensitive Poly(arylene ether sulfone) Containing Chalcone Moiety in the Main Chain[J]. *Mater Chem Phys*, 2011, **126**(3):832-835.
- [6] Tie W W, Zhong Z X, Wen P S, *et al.* Synthesis and Characterization of a Novel Photocrosslinkable Fluorinated Poly(arylene ether) for Optical Waveguides[J]. *Mater Lett*, 2009, **63**(16):1381-1383.
- [7] DUAN Hongchang, JIANG Heng, GONG Hong. Green Synthesis Chalcone Derivatives[J]. *China Pharm*, 2006, **15**(15):30-31 (in Chinese).  
段宏昌, 姜恒, 宫红. 查尔酮衍生物的绿色合成[J]. 中国药业, 2006, **15**(15):30-31.
- [8] Balaji R, Nanjundan S. Studies on Photosensitive Homopolymer and Copolymers Having a Pendant Photocrosslinkable Functional Group[J]. *Appl Polym Sci*, 2002, **86**(4):1023-1037.
- [9] BIAN Yanjiang, LI Jitai, LI Tongshuang. Applications of Ultrasound in Organic Synthesis Using Metal Reagent[J]. *Org Chem*, 2002, **22**(4):227 (in Chinese).  
边延江, 李记太, 李同双. 超声波在金属参与的有机合成方面的应用[J]. 有机化学, 2002, **22**(4):227.

# Ultrasound-assisted Synthesis of 3,4-Dimethoxy-4'-hydroxychalcone

YANG Jie<sup>a</sup>, LI Lizhong<sup>a</sup>, SHEN Fengshan<sup>b</sup>, LI Xiangdan<sup>a\*</sup>

(<sup>a</sup>College of Chemistry and Materials Science,

South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China;

<sup>b</sup>College of Science, Yanbian University, Yanji 133400, China)

**Abstract** 3,4-Dimethoxy-4'-hydroxychalcone was synthesized by the Claisen-Schmidt condensation using 3,4-dimethoxybenzaldehyde and 4'-hydroxyacetophenone as reagents with ultrasonic radiation and dry HCl(g) as catalyst. The structure of the product was confirmed by IR and <sup>1</sup>H NMR. The optimized synthesis conditions were to use anhydrous ethanol as the solvent, reaction temperature of 30 °C, ultrasonic radiation of 240 W, and radiation time of 20 min. A yield of 92.1% was obtained for the reaction with 1:1 stoichiometric ratio for the starting materials. Compared with previous method in the literature, the present procedure requires a shorter reaction time, and has easier work-up and higher yield.

**Keywords** dimethoxyhydroxy chalcone, ultrasound, synthesis