

文章编号: 1000-5862(2012)01-0012-04

氢化诺卜醇及其羧酸酯的合成与结构分析

赵玲华¹, 刘显亮², 肖转泉³, 陈金珠⁴, 王宗德^{1*}, 范国荣¹, 陈尚钊¹

(1. 江西农业大学林学院, 江西 南昌 330045; 2. 江西师范大学学报杂志社, 江西 南昌 330027; 3. 江西师范大学化学化工学院, 江西 南昌 330027; 4. 江西农业大学理学院, 江西 南昌 330045)

摘要: 诺卜醇经 Ni(R)催化氢化合成氢化诺卜醇, 氢化诺卜醇与 7 种羧酸进行酯化反应合成 7 种羧酸酯, 产率均在 90%以上, GC 纯度达 98%。对合成的羧酸酯均进行了 IR、¹H NMR、¹³C NMR 与 MS 分析。

关键词: 诺卜醇; 氢化诺卜醇; 催化氢化; 酯化; 结构分析

中图分类号: O 621

文献标志码: A

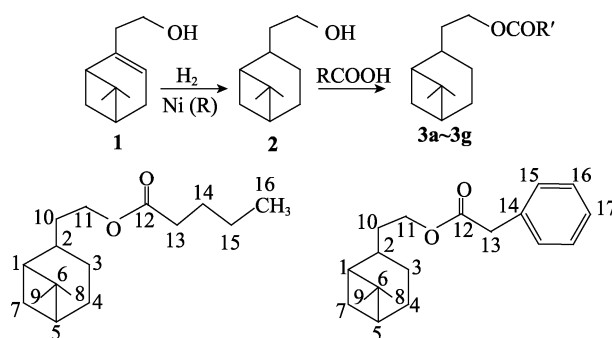
0 引言

松节油是目前世界上产量最大的一种林产化工资源, 其主要成分是 α -蒎烯, 其次是 β -蒎烯。在湿地松的松节油中, β -蒎烯的含量可达到 25%~30%, 甚至超过 30%^[1]。由于 β -蒎烯的产量大、价格便宜和可再生性, 对 β -蒎烯的深加工化学利用研究就更具现实与深远的意义。由 β -蒎烯与多聚甲醛进行 Prins 反应可制得诺卜醇(1)^[2], 并以其为原料合成一些醚类和酯类化合物以及其他一些衍生物^[3-5], 其中有几个化合物还具有驱蚊活性或昆虫拒食性^[6-8]。为了从更多萜类化合物中筛选具有驱蚊活性或昆虫拒食性或抑菌性的品种, 本文以化合物 1 为原料, 经 Ni(R)催化氢化合成了氢化诺卜醇(2), 化合物 2 分别与 7 种羧酸进行酯化反应合成了 7 种羧酸酯(3a~3g), 产率均在 90%以上, GC 纯度达 98%。对合成的羧酸酯均进行了 IR、¹H NMR、¹³C NMR 与 MS 分析, 亦为这些蒎烷类衍生物的结构分析取得了一些具体的数据。化合物的合成路线见 Scheme 1。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

诺卜醇: 按文献[2]由 β -蒎烯与多聚甲醛反应合成, GC 纯度 98%。甲酸、乙酸、丙酸、正丁酸、正戊酸、苯甲酸、苯乙酸及其他溶剂均为分析纯。



Scheme 1 合成路线

W-4 型 Ni(R)催化剂: 按文献[9]的方法合成。

1.2 仪器

CJF-2 型反应釜(大连通达反应釜厂 2001 年 12 月制); WZS-I 型阿贝折光仪; 福立 GC 9790 型气象色谱仪(浙江温岭福立分析仪器有限公司), HW-2000 色谱工作站(千谱软件有限公司); Nicolet IR6700 红外光谱仪(液膜法); Bruker AVANCE 400 型核磁共振仪, TMS 为内标, CDCl₃ 为溶剂, ¹H NMR 观察频率为 400 MHz, ¹³C NMR 观察频率为 100 MHz; Agilent 6890N/5973 质谱仪, EI 源, 70 eV。

1.3 氢化诺卜醇(2)的合成

在 CJF-2 型高压反应釜内加入 1 060 g 诺卜醇、500 mL 无水乙醇和 20 g W-4 型 Ni(R)催化剂, 通入氢气, 调整压力为 2.0 MPa, 反应温度为 105~110 °C, 搅拌速度为 400 r/min, 约经 18 h 以后, 待釜内氢气压力不再下降时, 停止加热, 降温至室温。出料后过滤出催化剂, 滤液蒸馏回收乙醇, 减压蒸馏蒸出产品。产品为无色液

收稿日期: 2011-08-20

基金项目: 国家自然科学基金(30860223, 31060101), 教育部留学回国人员科研启动基金([2010]1561)和江西省青年科学家(井冈之星)培养对象计划资助项目。

作者简介: 王宗德(1971-), 男, 江西安福人, 教授, 博士, 主要从事林产化工的教学和科学研究工作。

体, 熔点为 114~115 °C/1 066 Pa, 质量为 1 020 g, 产率为 95%, GC 纯度为 96.5%, n_D^{22} 1.476 2. $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3 307(OH), 2 981, 2 935, 2 905(C—H), 1 468, 1 450 (CH₂), 1 383, 1 366 (CMe₂), 1 058, 1 024(C—O); δ_{H} : 3.65(1H, br, OH), 3.57(2H, m, 11-CH₂), 2.32(1H, m, 3-CH), 2.10(1H, m, 3-CH), 1.98~1.83(5H, m, 4-CH₂, 7-CH₂, 2-CH), 1.65(2H, q, 10-CH₂), 1.47(1H, m, 1-CH), 1.18(3H, s, 9-CH₃), 1.01(3H, s, 8-CH₃), 0.89 (1H, d, 5-CH). δ_{C} 数据列于表 1, MS 数据列于表 2.

1.4 氢化诺卜醇羧酸酯(3)的合成通法

在 250 mL 磨口锥形瓶上安装水分离器, 其上插 1 支回流冷凝管, 锥形瓶置于磁力搅拌器上, 在瓶内依次加入 0.1 mol 氢化诺卜醇、40 mL 环己烷、0.11 mol 羧酸、0.5~1.0 g 氨基磺酸, 搅拌, 加热. 不久即有蒸汽上升, 并有冷凝成的水珠滴入水分离器的盛液管中并下沉. 当连续一段时间看不见有水汽冷凝或冷凝后的液体变得澄清时, 可停止加热. 冷却后往瓶内液体中加少许碳酸氢钠溶液中和内含的酸催化剂及过量未反应的羧酸. 用无水硫酸钠干燥后, 蒸馏回收环己烷, 减压蒸出产品羧酸酯, 分析其纯度, 测定其折光率, 进行 IR、NMR 与 MS 分析.

甲酸氢化诺卜基酯(3a)由氢化诺卜醇与甲酸反应合成. 无色液体, 熔点为 104~105 °C/1 066 Pa, 产品质量为 18.3 g, 产率为 93.6%, GC 纯度为 97.9%, n_D^{22} 为 1.462 9. $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2 983, 2 938, 2 907, 2 866(C—H),

1 727(C=O), 1 468(CH₂), 1 383, 1 366(CMe₂), 1 172 (C—O—C); δ_{H} : 8.05(1H, s, HCO), 4.16(2H, t, 11-CH₂), 2.34(1H, m, 3-CH), 2.11(1H, m, 3-CH), 1.98~1.85(5H, m, 4-CH₂, 7-CH₂, 2-CH), 1.76(2H, q, 10-CH₂), 1.48 (1H, m, 1-CH), 1.19(3H, s, 9-CH₃), 1.01(3H, s, 8-CH₃), 0.89(1H, d, 5-CH). δ_{C} 数据列于表 1, MS 数据列于表 2.

乙酸氢化诺卜基酯(3b, R'=CH₃) 由氢化诺卜醇与乙酸反应合成. 无色液体, 熔点为 108~110 °C/800 Pa, 产品质量为 19.6 g, 产率为 93.2%, GC 纯度为 98.3%, n_D^{22} 为 1.457 9. $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2 982, 2 936, 2 905, 2 864(C—H), 1 740(C=O), 1 469(CH₂), 1 384, 1 366 (CMe₂), 1 232(C—O—C); δ_{H} : 4.00(2H, m, 11-CH₂), 2.27(1H, m, 3-CH), 2.02 (1H, m, 3-CH), 1.98(3H, s, 13-CH₃), 1.98~1.85(5H, m, 4-CH₂, 7-CH₂, 2-CH), 1.67(2H, m, 10-CH₂), 1.43(1H, m, 1-CH), 1.13(3H, s, 9-CH₃), 0.96(3H, s, 8-CH₃), 0.84(1H, d, 5-CH). δ_{C} 数据列于表 1, MS 数据列于表 2.

丙酸氢化诺卜基酯(3c, R'=C₂H₅) 由氢化诺卜醇与丙酸反应合成. 无色液体, 熔点为 126~127 °C/1 200 Pa, 产品质量为 21.4 g, 产率为 95.5%, GC 纯度为 98.4%, n_D^{22} 为 1.457 3. $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2 980, 2 940, 2 905 (C—H), 1 738 (C=O), 1 464(CH₂), 1 383, 1 365 (CMe₂), 1 182(C—O—C); δ_{H} : 4.05(2H, m, 11-CH₂), 2.32(3H, q, 13-CH₂, 3-CH), 2.08(1H, m, 3-CH), 1.98~1.84(5H, m, 4-CH₂, 7-CH₂, 2-CH), 1.73(2H, q, 10-CH₂), 1.48 (1H, m, 1-CH), 1.18(3H, s, 9-CH₃), 1.13(3H, t, 14-CH₃),

表 1 化合物 2 与 3a~3g 的 ¹³C NMR 数据

化合物	δ_{C}										
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
2	40.54	46.38	28.13	37.41	41.35	38.63	33.61	23.22	22.28	26.41	61.01
3a	38.66	46.11	28.08	36.13	41.28	37.57	33.49	23.21	22.03	26.31	62.86
3b	38.57	46.11	28.03	36.25	41.25	37.75	33.42	23.13	22.06	26.28	63.32
3c	38.58	46.10	28.03	36.29	41.25	37.80	33.44	23.14	22.08	27.50	63.24
3d	38.63	46.12	28.07	36.33	41.30	37.82	33.48	23.19	22.11	26.33	63.19
3e	38.63	46.12	28.07	36.32	41.30	37.82	33.48	23.19	22.11	26.33	63.20
3f	38.72	46.28	28.16	36.47	41.40	38.09	33.57	23.29	22.25	26.41	64.10
3g	38.68	46.18	28.15	36.25	41.37	37.80	33.54	23.23	22.11	26.37	63.96

续表 1

化合物	δ_{C}					
	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇
2						
3a	161.18					
3b	170.86	20.87				
3c	174.34	26.29	9.06			
3d	173.68	36.22	18.43	13.65		
3e	173.84	34.07	27.04	22.25	13.70	
3f	166.67	132.28	129.56	128.32	130.56	
3g	171.70	41.54	134.21	129.27	128.54	127.04

表2 化合物2与3a~3g的MS数据

化合物	<i>m/z</i> (%RA)
2	53(32), 54(12), 55(51), 65(13), 67(85), 68(14), 69(49), 71(14), 77(28), 79(81), 80(20), 81(57), 82(70.), 83(12), 91(27), 93(47), 94(27), 95(29), 97(16), 107(100), 108(15), 109(107), 121(20), 122(28), 123 (13), 135(28), 150(16), 151(2), 153(1.1), 167(0.7), 168(0.1, M ⁺)
3a	53(32), 54(14), 55(59), 57(9), 59(45), 65(14), 67(87), 68(15), 69(60), 77(27), 78(10), 79(93), 80(23), 81(60), 82(71), 83(20), 91(28), 93(54), 94(25), 95(31), 96(11), 107(100), 108(16), 109(13), 111(22), 121(24), 122(27), 123(12), 135(31), 150(16.7), 151(2), 181(1), 196(0.1, M ⁺)
3b	53(19), 54(9), 55(46), 57(11), 67(64), 68(11), 69(51), 77(16), 79(69), 80(19), 81(50), 82(67), 83(24), 91(18), 93(54), 94(24), 95(32), 96(11), 107(100), 108(17), 109(14), 121(27), 122(25), 123(9), 125(21), 135(35), 150(20), 167(0.8), 181(4.4), 182(0.6), 195(0.1), 210(0.17, M ⁺)
3c	53(25), 54(13), 55(51), 56(11), 57(100), 65(10), 67(76), 68(12), 69(56), 77(21), 79(74), 80(22), 81(59), 82(66), 83(26), 91(21), 93(58), 94(23), 95(39), 96(12), 107(99), 108(17), 109(14), 121(28), 122(27), 123(11), 135(36), 139(14), 150(19), 167(1.4), 181(4.1), 224(0.2, M ⁺)
3d	53(19), 54(10), 55(44), 57(77), 67(62), 68(11), 69(50), 77(16), 79(67), 80(19), 81(50), 82(63), 83(25), 91(18), 93(53), 94(23), 95(32), 96(11), 107(100), 108(17), 109(14), 121(18), 122(26), 123(9), 135(36), 139(19), 150(19), 151(2.6), 167(2.4), 181(4.9), 195(0.4)
3e	53(17), 55(47), 57(11), 67(57), 68(11), 69(51), 71(33), 77(15), 79(62), 80(19), 81(47), 82(62), 83(25), 91(19), 93(52), 94(23), 95(33), 96(11), 107(100), 108(17), 109(15), 121(30), 122(28), 123(9), 135(39), 150(21.9), 151(3.2), 153(19), 181(7), 209(0.3)
3f	39(7), 41(28), 43(7), 50(3), 51(12), 53(8), 54(4), 55(19), 65(4), 66(4), 67(33), 68(8), 69(22), 77(67), 78(9), 79(51), 80(18), 81(23), 82(33), 83(5), 91(12), 92(3), 93(48), 94(23), 95(29), 96(8), 105(95), 106(11), 107(100), 108(21), 109(8), 121(36), 122(31), 123(9), 135(48), 136(5), 149(2), 150(44), 151(5)
3g	53(13), 55(39), 65(30), 67(50), 69(57), 77(52), 79(37), 81(42), 82(17), 83(11), 91(100), 92(22), 93(51), 95(23), 105(10), 107(43), 108(6), 109(8), 111(15), 121(16), 123(46), 135(6), 149(42), 150(9.7), 167(23), 243(0.3), 257(0.17), 258(0.13, M ⁺)

1.01(3H, s, 8-CH₃), 0.89(1H, d, 5-CH). δ_C 数据列于表1, MS数据列于表2.

正丁酸氢化诺卜基酯(3d, R'=n-C₃H₇)由氢化诺卜醇与正丁酸反应合成. 无色液体, 熔点为140~141 °C/1 200 Pa, 产品质量为22.8 g, 产率为95.9%, GC纯度为99.5%, n_D^{22} 为1.455 6. $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2 937, 2 908, 2 865(C—H), 1 736(C=O), 1 467(CH₂), 1 383, 1 366(CMe₂), 1 178(C—O—C); δ_H : 4.07(2H, m, 11-CH₂), 2.32(1H, m, 3-CH), 2.27(2H, t, 13-CH₂), 2.09(1H, m, 3-CH), 1.98~1.84 (5H, m, 4-CH₂, 7-CH₂, 2-CH), 1.73(2H, q, 10-CH₂), 1.65(2H, m, 14-CH₂), 1.49 (1H, m, 1-CH), 1.18(3H, s, 9-CH₃), 1.01(3H, s, 8-CH₃), 0.95(3H, t, 15-CH₃), 0.89(1H, d, 5-CH). δ_C 数据列于表1, MS数据列于表2.

正戊酸氢化诺卜基酯(3e, R'=n-C₄H₉)由氢化诺卜醇与正戊酸反应合成. 无色液体, 熔点为149~150 °C/1 066 Pa, 产品质量为24.3 g, 产率为96.5%, GC纯度为99.5%, n_D^{22} 为1.455 2. $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2 935, 2 906, 2 868(C—H), 1 736(C=O), 1 467(CH₂), 1 383, 1 366(CMe₂), 1 174(C—O—C); δ_H : 4.06(2H, m, 11-CH₂), 2.32(1H, m, 3-CH), 2.29(2H, t, 13-CH₂), 2.09(1H, m, 3-CH), 1.98~1.84(5H, m, 4-CH₂, 7-CH₂, 2-CH), 1.72(2H, q, 10-CH₂), 1.60(2H, m, 14-CH₂), 1.49 (1H, m, 1-CH), 1.35(2H, m, 15-CH₂), 1.18(3H, s, 9-CH₃), 1.01(3H, s, 8-CH₃), 0.92(3H, t, 16-CH₃), 0.89(1H, d, 5-CH). δ_C 数据列于表1, MS数据列于表2.

苯甲酸氢化诺卜基酯(3f, R'=C₆H₅)由氢化诺卜醇与苯甲酸反应合成. 微黄色液体, 熔点为166~

168 °C/800 Pa, 产品质量为25.4 g, 产率为93.4%, GC纯度为98.9%, n_D^{22} 为1.514 6. $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3 030(=C—H), 2 936, 2 907, 2 860(C—H), 1 719(C=O), 1 602(C₆H₅骨架), 1 468, 1 451(CH₂), 1 383, 1 366(CMe₂), 1 272, 1 111(C—O—C); δ_H : 8.04, 7.54, 7.42(5H, m, C₆H₅), 4.32(2H, m, 11-CH₂), 2.33(1H, m, 3-CH), 2.19 (1H, m, 3-CH), 2.03~1.84(7H, m, 4-CH₂, 7-CH₂, 2-CH, 10-CH₂), 1.53(1H, m, 1-CH), 1.19(3H, s, 9-CH₃), 1.03(3H, s, 8-CH₃), 0.91(1H, d, 5-CH). δ_C 数据列于表1, MS数据列于表2.

苯乙酸氢化诺卜基酯(3g, R'=C₆H₅CH₂)由氢化诺卜醇与苯乙酸反应合成. 微黄色液体, 熔点为162~164 °C/533 Pa, 产品质量为26.5 g, 产率为92.5%, GC纯度为98.6%, n_D^{22} 为1.5063. $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3031(=C—H), 2 980, 2 936, 2 907, 2 861(C—H), 1 735(C=O), 1 603(C₆H₅骨架), 1 496, 1 468(CH₂), 1 383, 1 366(CMe₂), 1 248, 1 149(C—O—C); δ_H : 7.29(5H, m, C₆H₅), 4.07 (2H, t, 11-CH₂), 3.60(2H, s, 13-CH₂), 2.31(1H, m, 3-CH), 2.02(1H, m, 3-CH), 1.94~1.82(5H, m, 4-CH₂, 7-CH₂, 2-CH), 1.70(2H, q, 10-CH₂), 1.43(1H, m, 1-CH), 1.17(3H, s, 9-CH₃), 0.98(3H, s, 9-CH₃), 0.85 (1H, d, 5-CH). δ_C 数据列于表1, MS数据列于表2.

2 结果与讨论

2.1 氢化诺卜醇的合成

化合物1分子中含有一个烯键, 将此烯键加氢就能转变成化合物2. 文献[10]报道了有2种方法能

完成这一转变: 催化加氢与钠和正丁醇或异丙醇还原。后一种方法要消耗大量的金属钠, 反应也难以控制, 故本文采用催化加氢法。由于化合物1属双环化合物, 烯键又在环内, 故催化氢化反应进行较慢, 但反应能完全。增加氢气的压力有利于加速氢化反应的进行。

2.2 酯的合成

由氢化诺卜醇合成其羧酸酯采用的是经典的酸催化直接酯化反应。羧酸的用量稍有过量(过量10%), 作为催化剂的酸通常可以是硫酸、磷酸、对甲苯磺酸等, 本文采用的是氨基磺酸。酯化反应中有水生成, 为了从反应体系中除去反应所产生的水使醇完全转化, 可以用携水剂(苯、甲苯、环己烷等)通过共沸蒸馏的方法来实现。实验表明各种酯(3a~3g)的产率都比较高(均在90%以上)。

3 参考文献

- [1] 宋湛谦. 松属树脂特征与化学分类 [M]. 合肥: 中国科技大学出版社, 2009.
- [2] 肖转泉, 刘群芳, 傅艳艳, 等. 由 β -蒎烯合成诺卜醇的反应研究 [J]. 精细化工, 1999, 16(增刊): 354-356.
- [3] 肖转泉, 傅艳艳, 汪美荣, 等. 由 β -蒎烯合成诺卜醇的醚类化合物 [J]. 精细化工, 1999, 16(增刊): 357-360.
- [4] 王宗德, 肖转泉. 诺卜醇衍生物的合成及其 ^{13}C 化学位移分析 [J]. 应用化学, 2002, 19(5): 497-498.
- [5] 陈金珠, 肖转泉, 王宗德. GC-MS 分析确认乙酸诺卜酯氧化反应产物的结构 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2006, 30(5): 443-446.
- [6] 王宗德, 宋杰, 姜志宽, 等. 松节油基萜类蚂蚁驱避剂的驱避活性与定量构效关系研究 [J]. 林产化学与工业, 2009, 29(增刊): 47-53.
- [7] 韩招久, 王宗德, 姜志宽, 等. 萜类化合物对小菜蛾幼虫的拒食活性 [J]. 昆虫知识, 2007, 44(6): 863-867.
- [8] Wang Zongde, Song Jie, Han Zhaojiu, et al. Quantitative structure-activity relationship of terpenoid aphid antifeedants [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56 (23): 11361-11366.
- [9] 王葆仁. 有机合成反应: 上册 [M]. 北京: 科学出版社, 1981.
- [10] Jean Allard, Robert Berge. Preparation of derivatives of nopol. II. Syntheses from hydronopol [J]. Bulletin de la Societe Chimique de France, 1956, 23: 1782-1792.

The Synthesis and Structural Analysis for Hydronopol and Its Carboxylic Ethers

ZHAO Ling-hua¹, LIU Xian-liang², XIAO Zhuan-quan³, CHEN Jin-zhu⁴, WANG Zong-de^{1*},
FAN Guo-rong¹, CHEN Shang-xing¹

(1. College of Forestry, Jiangxi Agricultural University, Nanchang Jiangxi 330045, China; 2. Periodical Office of Journal, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330027, China; 3. College of Chemistry, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330027, China; 4. College of Science, Jiangxi Agricultural University, Nanchang Jiangxi 330045, China)

Abstract: Hydronopol was prepared from the hydrogenation of nopol in the presence of Raney Ni. And hydronopol reacts with 7 different kinds of carboxylic acids to produce new compounds of hydronopyl carboxylic ether series. The yield of the products (GC content were over 98%) were not less than 90%. Identification and structural analysis were done using IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR and MS methods.

Key words: nopol; hydronopol; catalytic hydrogenation; esterification; structural analysis

(责任编辑: 范 英)