

文章编号: 1000-5862(2016)06-0566-03

氢化诺卜基腈及其衍生物的合成与结构表征

刘显亮

(江西师范大学学报杂志社 江西 南昌 330022)

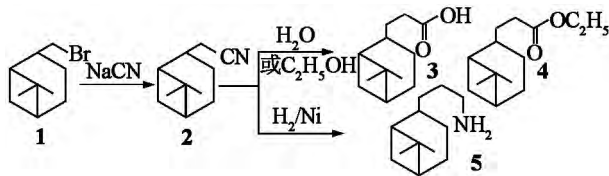
摘要: 由氢化诺卜基溴在乙醇中与氰化钠回流反应, 合成了氢化诺卜基腈, 得率达90%以上。后者经水解制得氢化诺卜基甲酸, 乙醇解得氢化诺卜基甲酸乙酯, 经催化氢化制得了氢化诺卜基甲基胺。各产物经纯化后进行了红外光谱、核磁共振和质谱分析, 表征了它们的结构。

关键词: 氢化诺卜基溴; 氢化诺卜基腈; 衍生物; 合成; 结构分析

中图分类号: O 621 文献标志码: A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2016.06.04

0 引言

以 β -蒎烯为初始原料合成了氢化诺卜醇及其卤代物^[1-3], 它们是重要的中间体, 由它们出发合成了许多类型的含氢化诺卜基的化合物, 已见报道的有醚类^[4]、羧酸酯类^[5]、氢化诺卜醛环状缩醛类^[6]、氢化诺卜酸的酯类、酰胺类^[7]、季铵盐类^[8-11]等。在以上报道的化合物中, 有些对昆虫具有一定的驱避性, 有些表现出一定的抑菌活性。本文由氢化诺卜基溴(1)与氰化钠反应合成了氢化诺卜基腈(2), 化合物2也可以作为中间体, 由它可以水解得羧酸, 醇解得羧酸酯, 还原或氢化可得伯胺, 与格氏试剂反应可得酮类化合物, 氢化诺卜基酮又可以还原得仲醇类化合物等。本文将合成得到的氢化诺卜基腈进行完全水解得到氢化诺卜基甲酸(3), 化合物3经乙醇醇解得到氢化诺卜基甲酸乙酯(4), 经催化氢化制得氢化诺卜基甲基胺(5), 合成路径见 Scheme 1。各产物经纯化后均进行了IR、¹H NMR、¹³C NMR与MS分析, 表征了它们的结构, 为合成产物的开发应用提供实验数据。



Scheme 1 氢化诺卜基腈及其衍生物的合成路径

1 实验部分

1.1 实验仪器和试剂

气相色谱用福立 GC 9790 型气相色谱仪测定

(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); CJF-2 型反应釜(大连通达反应釜厂 2001 年 12 月制); Agilent 6890/5953 质谱仪, EI 源, 70 eV; Bruker AVANCE 400 型核磁共振仪(TMS 为内标, CDCl₃ 为溶剂); Nicolet FT-IR 6700 红外光谱仪(液膜法及 KBr 压片法)。

氢化诺卜基溴(1)由氢化诺卜醇与溴化钠在硫酸作用下反应制得, 合成方法参见文献[2], GC 纯度为 95%。氰化钠由江西师范大学化学化工学院药品库经公安部门批准提供; 其他试剂与溶剂均为市售分析纯试剂。

1.2 氢化诺卜基腈(2)的合成

在 500 mL 磨口锥形瓶中放入碾细的氰化钠 9.8 g, 无水乙醇 300 mL, 氢化诺卜基溴 36.4 g, 置于磁力加热搅拌器上, 装置回流冷凝管, 加热搅拌至出现回流, 控制加热, 回流反应 24 h 后用长滴管取出约 1 mL 反应液, 加 3 mL 石油醚与 1 mL 水, 混摇后取上层用无水硫酸钠干燥, 再进行气相色谱分析看是否还有氢化诺卜基溴(1)。当反应液中化合物 1 的含量很少甚至没有时即停止加热, 并继续搅拌冷却至室温, 再以冰水冷却 30 min 后过滤去盐, 并以石油醚洗涤滤饼(盐), 洗出液与滤液合并, 先蒸馏回收石油醚和乙醇, 然后减压蒸馏, 蒸出产物氢化诺卜基腈(2), 测得其熔点为 119 ~ 121 °C/800 Pa。

1.3 氢化诺卜基甲酸(3)的合成

参照文献[12]的方法, 在装有三通接头的 250 mL 磨口锥形瓶中, 加入 0.1 mol 化合物 2, 20 mL 水, 10 mL 乙酸, 其上安装回流冷凝管与滴液漏斗, 搅拌下滴加质量分数为 98% 的浓硫酸 20 mL, 加热回流 5 h, 停止加热, 在继续搅拌下加入 50 mL 冷水, 并冷却至室温, 将析出的固体吸滤, 并用冷水洗涤 3 次, 抽滤至干, 固体

收稿日期: 2016-10-20

作者简介: 刘显亮(1966-), 男, 江西赣州人, 副编审, 主要从事化学与编辑学方面的研究。

$_{3-CH} \quad _5-CH \quad _{11}-CH \quad _{14}-CH_2$), 1.528 ~ 1.326 (7H, m, $_{5-CH} \quad _{10}-CH_2 \quad _{11}-CH_2$, NH_2), 1.173 (3H, s, $_{9-CH_3}$), 0.994 (3H, s, $_{8-CH_3}$), 0.861 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, $_{11}-CH$).

3 结论

由氢化诺卜基溴在乙醇中回流合成了氢化诺卜基腈,后者经水解、醇解和催化氢化分别合成了氢化诺卜基甲酸、氢化诺卜基甲酸乙酯、氢化诺卜基甲基胺。各化合物都用 IR、MS、 1H NMR 和 ^{13}C NMR 表征了结构,为进一步开发新的产品提供了重要的中间体。

4 参考文献

- [1] 赵玲华,肖转泉,陈金珠,等. 氢化诺卜醇的合成研究[J]. 化学世界, 2012, 53(3): 163-164, 168.
- [2] 赵玲华,肖转泉,陈金珠,等. 氢化诺卜醇及其卤代物的合成与结构分析[J]. 林产化学与工业, 2012, 32(1): 39-42.
- [3] 王宗德,肖转泉,陈金珠. β -蒎烯合成诺卜醇及其衍生物的现状[J]. 江苏化工, 2005, 33(1): 9-12.
- [4] 赵玲华,肖转泉,陈金珠,等. 氢化诺卜醇及其烷基醚的合成与表征[J]. 化学研究与应用, 2012, 24(1): 123-126.
- [5] 赵玲华,刘显亮,肖转泉,等. 氢化诺卜醇及其羧酸酯的

- 合成与结构分析[J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2012, 36(1): 12-15.
- [6] 徐丽锋,肖转泉,王鹏,等. 氢化诺卜醛环状缩醛类化合物的合成及其抑菌活性[J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2014, 38(5): 472-475.
- [7] 赵玲华,肖转泉,陈金珠,等. 氢化诺卜酸及其酰胺的合成[J]. 化学研究与应用, 2013, 25(2): 245-248.
- [8] 金霖霖,肖转泉,陈金珠,等. 氢化诺卜基 3 酮烷基卤化铵的合成与结构分析[J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2015, 39(5): 484-487.
- [9] 刘艳,肖转泉,卢平英,等. 氢化诺卜基甲酸及其酯的合成与结构分析[J]. 林产化学与工业, 2013, 33(4): 57-61.
- [10] 刘艳,肖转泉,卢平英,等. 氢化诺卜基甲酰胺类化合物的合成与结构表征[J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2013, 37(5): 515-518.
- [11] 陈金珠,肖转泉,徐丽锋,等. 含氢化诺卜基的叔胺类化合物的合成与结构分析[J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2016, 40(2): 179-182.
- [12] 韩广甸,赵树伟. 有机制备化学手册: 中卷[M]. 北京: 石油化学工业出版社, 1977.
- [13] 肖转泉,赖春球,李希成. 内型异莰烷基乙腈的合成[J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 1995, 19(4): 352-354.
- [14] 赵地顺. 相转移催化原理及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [15] 李在国. 有机中间体制备[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2001.

The Synthesis and Structural Characterization of Hydronopyl Nitrile and Its Derivatives

LIU Xianliang

(Periodical Office of Journal, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

Abstract: Hydronopyl nitrile was synthesized from hydronopyl bromide after refluxing in ethanol with sodium cyanide, resulting in a productivity of over 90%. It was further processed into hydronopyl formic acid by hydrolyzation, hydronopyl formate by ethanolysis and hydronopyl methylamine by catalytic hydrogenation. All the products, after purified, were analyzed by IR, NMR and mass spectrum for structural confirmation.

Key words: hydronopyl bromide; hydronopyl nitrile; derivatives; synthesis; structural analysis

(责任编辑: 曾剑锋)