

# 单萜类化合物的环氧化反应 及其产物的化学转变

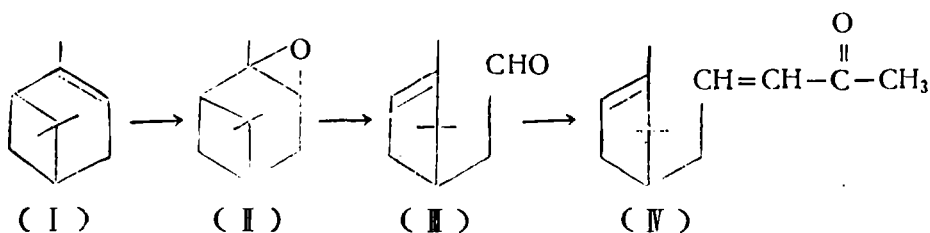
## I. $\alpha$ -蒎烯环氧化物和别罗勒烯二环氧化物的 形成及其反应\*

龍康侯 黃文洪 謝頌凱

(化 学 系)

早在1909年 Н. А. Прилежаев [1] 就用过苯甲酸对一系列单萜类化合物进行了环氧化反应; 以后 Б. А. Арбузов 等 [2] 又用过乙酸进行了类似的反应。近年来利用单过邻苯二甲酸与单萜化合物发生环氧化反应, 结果颇令人满意 [3]。研究单萜环氧化物的一系列性质, 不仅具有理论上的意义, 并且已用于香料合成工业中。

$\alpha$ -蒎烯 (I) 经环氧化反应后, 得  $\alpha$ -蒎烯环氧化物 (II), 后者在酸性催化剂作用下, 发生重排, 生成龙脑烯醛 (Campholenaldehyde, III) 及其他异构体 [3-7]。龙脑烯醛与丙酮或丁酮在硷性介质中发生缩合, 产物具有与紫罗兰酮相似的香味 [8]。

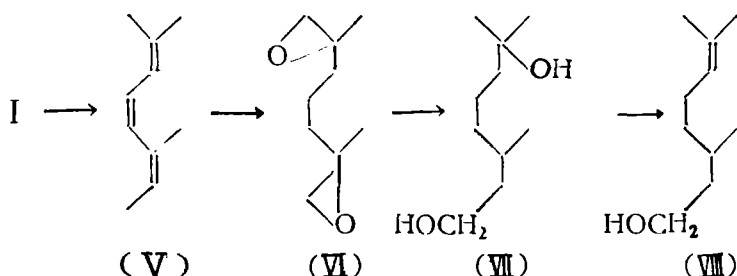


本文作者将单过邻苯二甲酸与  $\alpha$ -蒎烯反应, 获得  $\alpha$ -蒎烯环氧化物, 产率37%,  $b_{10.61-5^\circ\text{C}}$ ,  $n_D^{20}$  1.4624 (Б. А. Арбузов 与 З. Г. Исаева [5] 以过乙酸反应所得之产物, 其物理性质为  $b_{12.67-67.5^\circ}$ ,  $n_D^{20}$  1.4693)。同时还获得少量的龙脑烯醛, 如在反应过程中适当提高温度, 虽则 III 的含量较高, 但也产生较多的其他付产品。以无水氯化锌为催化剂, 使 II 异构化为龙脑烯醛, 产率25%, 比用溴化锌做催化剂的产率低 [4]。所得产物为无色透明液体,  $b_{10.574-9^\circ\text{C}}$ ,  $n_D^{20}$  1.4642, 缩氨脲 m.p. 136-138.5 $^\circ\text{C}$  (文献值 [4]:  $b_{12.583^\circ}$ ,  $n_D^{17.5}$  1.4668; 缩氨脲 m.p. 138-9 $^\circ$ ), 龙脑烯

\* 本文摘要在1963年8月全国天然有机化学会议(上海)所编的《论文报告摘要》中刊出。

醛与丙酮在硷性条件下进行缩合,生成龙脑烯基丙酮(Камфоленацетон, IV), 产率28%, 后者为无色液体,  $b_{10}$  133-8°,  $n_D^{20}$  1.4848, 缩氮脲 m.p. 158-162°, (文献值<sup>[8]</sup>:  $b_{10}$  132-4°,  $n_D^{20}$  1.4893, 缩氮脲 m.p. 136-7°, 160-1°)。

$\alpha$ -蒎烯的热介产物—别罗勒烯(Alloöcimene, V), 经自氧化可得别罗勒烯二环氧化物, 其结构可能为VI, 但尚有不同的看法<sup>[9,10]</sup>。VI经催化氢化生成2-羟基二氢香茅醇(2-Hydroxy-dihydrocitronellol VII), 再脱水便得香茅醇(VIII)。



我们将 $\alpha$ -蒎烯在350°进行空管热介, 得黄色透明液体( $n_D^{20}$  1.4990)。分馏后得别罗勒烯, 产率29%;  $b_2$  53-7°,  $b_8$  74°,  $b_{20}$  88-90°,  $n_D^{21}$  1.5440。(文献值<sup>[11]</sup>,  $b_{20}$  87-90°,  $n_D^{20}$  1.5435-1.5451)。别罗勒烯在空气中自氧化成白色聚合物, 将此聚合物在80°以上进行介聚, 产物分馏后得VI, 产率45%, 有愉快的水果香味,  $b_3$  78-82°,  $b_4$  82-4°,  $n_D^{20}$  1.4645,  $n_D^{25}$  1.4620,  $d_{25}^{25}$  0.9432, 用氧化铝板层析证明为纯品。(文献报告<sup>[9]</sup>: 产率40%,  $b_8$  107-108.5°,  $n_D^{20}$  1.4635-1.4644,  $d_{20}^{20}$  0.9500-0.9511)。

别罗勒烯与稀的过乙酸在室温下反应亦得上述聚合物。但若与单过邻苯二甲酸或过苯甲酸在0°左右反应, 则得粘稠的液体。

将别罗勒烯二环氧化物用雷奈镍-W<sub>5</sub>为催化剂在常温常压下催化氢化, 可得2-羟基二氢香茅醇, 粘状液体,  $b_{10}$  130-132°,  $n_D^{30}$  1.4518(文献值:  $b_{10}$  130-1°,  $n_D^{20}$  1.4560<sup>[12]</sup>,  $b_{10}$  138-9°,  $n_D^{21}$  1.4611<sup>[9]</sup>)。但所得产物尚待进一步分析鉴定。

## 实验部分\*\*

### 一、原料

1.  $\alpha$ -蒎烯: 由粗松节油在金属钠存在下进行分馏, 取得馏分: b. p. 155-6°,  $n_D^{22}$  1.4652。

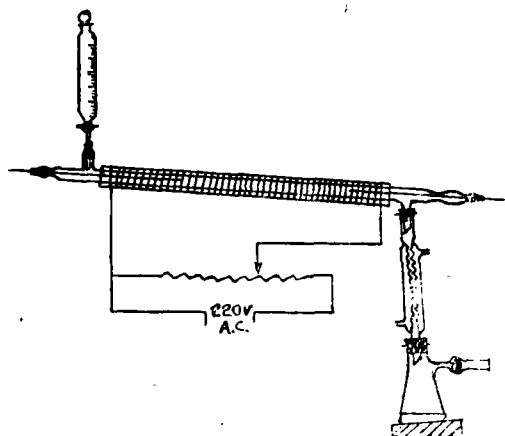
\*\* (1) 庄伯涛、江启士、彭子隆、柯维灿四位同学参加部分实验工作。

(2) 沸点及熔点都未经校正。

2. 別羅勒烯的制备<sup>[11]</sup>: 將  $\alpha$ -蒎烯以50—60毫升/小時的速度滴入到硬質玻管內, 維持管內溫度在350°C左右。儀器裝置如圖一所示。熱介產物經冷凝後為黃色液體,  $n_D^{20}$  1.4990。

經減壓分餾後得純的別羅勒烯, 產率29%, 為無色有香味之液體,  $b_2$  53—7°,  $b_8$  74°,  $b_{20}$  88—90°,  $n_D^{21}$  1.5440,

$n_D^{27}$  1.5413。在空氣中放置易聚合變粘, 故保存時需盡量充滿容器, 並在冰箱中放置。



圖一  $\alpha$ -蒎烯熱介制別羅勒烯的裝置

3. 單過鄰苯二甲酸的制备<sup>[13]</sup>: 將21%的過氧化氫溶液39克(0.24mol,) 加入到冷至5°的碳酸鈉溶液(21.2克, ~0.20mol, 溶于100毫升水中)。在冰鹽浴中攪拌, 達0°時慢慢加入粉末狀的鄰苯二甲酸酐30克(0.20mol), 保持溫度在0°至-5°間, 攪拌30分鐘。用預冷的硫酸(6N, 72毫升)酸化。用250—300毫升乙醚分四次萃取, 合併醚液, 用硫酸鈉溶液(40%、80毫升)洗滌。以20克無水硫酸鎂干燥, 在冰箱中放置過夜。碘量法分析測定得29.5克單過鄰苯二甲酸, 產率81%, 比文獻所載較高<sup>[13]</sup>。所得單過鄰苯二甲酸的乙醚溶液可直接用于環氧化反應。

4. 雷奈鎳—W<sub>5</sub>的制备: 按 H. R. Billica 與 H. Adkins<sup>[14]</sup>的方法自鎳—鋁合金制备雷奈鎳—W<sub>5</sub>。徹底洗滌後, 用乙醇復蓋, 置于冰箱備用。

二.  $\alpha$ -蒎烯環氧化物的制备: 將39.5克 $\alpha$ -蒎烯(0.29mol.) 與200毫升無水乙醚混合, 冷至0°, 在攪拌下慢慢滴入0.6M的單過鄰苯二甲酸的乙醚溶液510毫升(含0.32mol.)。在0至-5°攪拌三小時, 在冰箱中放置兩天。用10%的碳酸氫鈉溶液550毫升洗滌, 再用250毫升水分兩次洗滌。以40克無水硫酸鈉干燥之。蒸去乙醚後減壓蒸餾, 所得餾分如下:

| 餾分 | $b_{10}$ (°C) | 重量(克) | $n_D^{30}$ |
|----|---------------|-------|------------|
| 1  | 31—35         | 2.3   | —          |
| 2  | 61—65         | 15.0  | 1.4624     |
| 3  | 66—73.5       | 1.8   | 1.4638     |
| 4  | 74—75         | 1.3   | 1.4702     |
| 5  | 殘渣            | —     | —          |

餾分2為 $\alpha$ -蒎烯環氧化物, 是具有樟腦味的無色液體, 餾分4是龍腦烯醛。

三. 別羅勒烯二環氧化物的制备<sup>[9,12]</sup>: 將2毫升(1.6克)新制的別羅勒烯放在培養皿中, 使液層厚度為1至2毫米。在空氣中放置24至30小時, 即成

為白色有彈性之聚合物。此聚合物若繼續放置, 則會自動介聚成低聚體, 難以處理。

將上述所得的聚合物, 分批加入到預熱到80°左右的燒瓶中, 便發生猛烈的介

聚作用, 温度可自动上升到 $160^{\circ}\text{C}$ , 聚合物变成黄色易流动的液体, 同时有气体生成。介聚产物经减压蒸馏, 得 0.9 克无色、有愉快的水果香味的液体, 产率 45%,  $b_{378} - 82^{\circ}$ ,  $b_{482} - 84^{\circ}$ ,  $n_D^{25} 1.4620$ ,  $d_{25}^{25} 0.9432$ 。氧化铝板层析证明为纯品。产物对吡啶—乙醇溶液有正性反应, 表明为 1,2-环氧化合物<sup>[12]</sup>。

**四. 龙脑烯醛的制备:** 将  $\alpha$ -萜烯环氧化物 4.5 克, 溶于 12 毫升无水苯中, 冷至  $0^{\circ}$ , 加入新熔融过的无水氯化锌粉末 0.7 克, 可观察到反应液温度略有升高。在  $0^{\circ}$  左右搅拌半小时, 在冰箱中放置 5 小时。用水洗去氯化锌, 苯层以无水硫酸钠干燥过夜。除去溶剂后, 减压蒸馏, 得 1.1 克龙脑烯醛, 产率 25%,  $b_{10.5} 74-9^{\circ}$ ,  $n_D^{30} 1.4642$ ; 缩氨脲 m.p.  $136-138.5^{\circ}$ 。

缩氨脲的制备: 取 0.5 克氨基脲盐酸盐和 0.5 克醋酸钠, 溶于 2 毫升水中, 然后滴入数滴样品, 振荡后析出结晶。有时可加入适量乙醇以利于结晶之析出。过滤, 用石油醚洗涤, 用 50% 石油醚—乙酸乙酯溶液重结晶。

**五. 龙脑烯醛与丙酮的缩合反应<sup>[8]</sup>:** 将 16 克龙脑烯醛、30 克丙酮和 225 毫升水混合, 冷却至  $-4^{\circ}$ 。在搅拌下慢慢地滴入 2 N 氢氧化钠溶液 40 毫升。在  $0$  至  $-7^{\circ}$  下搅拌一小时, 继续搅拌并使液温逐渐升到室温, 共搅拌 20 小时, 放置约 30 小时。反应混合物用 1 N 的酒石酸溶液中和, 用 200 毫升乙醚分四次萃取, 醚液合并后用水洗涤两次, 以无水硫酸钠干燥过夜。除去乙醚后减压蒸馏, 得 7.2 克缩合产物—龙脑烯基丙酮, 产率 28%, 为淡黄色油状液体,  $b_{10} 133-8^{\circ}$ ,  $n_D^{28} 1.4848$ ; 缩氨脲 m.p.  $158-62^{\circ}$ 。

**六. 2-羟基-二氢香茅醇的制备<sup>[12]</sup>:** 在厚壁锥形瓶中放入以 8.2 克镍—铝合金制得的雷奈镍—W<sub>5</sub>, 加入乙醇 12 毫升和别罗勒烯二环氧化物 6 毫升, 加入时有明显的放热现象。在常温常压下, 边振荡边通入氢气。十四小时后, 吸收氢气 2.4 升, 反应物有浓厚的香味, 溶液呈暗绿色。滤去催化剂, 蒸去乙醇后进行减压蒸馏, 得 1 毫升香味较弱的液体,  $b_{10} 130-2^{\circ}$ ,  $n_D^{30} 1.4618$ 。

## 参 考 文 献

- [1] Н.А.Прилежаев, Бер., 42, 4811.(1909);
- [2] Б.А.Арбузов et al., J.Prakt.Chem., 127,1(1930); С.А., 24, 4285(1930);
- [3] E.E.Royals & L.L.Harrell, jr., J.Am.Chem. Soc., 77, 3403(1955);
- [4] Б.А.Арбузов, Бер., 68, 1430(1935);
- [5] Б.А.Арбузов и З.Г.Исаева, Ж.Общ.Хим., 24,1250(1954);
- [6] Б.А.Арбузов и З.Г.Исаева, Докл.АН СССР, 122,73(1958);
- [7] L.C.King & H.Farber, J.Org.Chem., 26,326(1961);

- 
- [8] Б.А.Арбузов и Л.А.Мухамедова, Изв.АН СССР, 448(1954);  
[9] L.Désalbres et al., Eull.Soc.chim.France, 761(1956);  
[10] Y.R.Naves et al., Bull.Soc.chim.France, 1768(1956);  
[11] K.Alder, Ann., **609**, 1(1957);  
[12] Г.Л.Дранишников, Изв.АН СССР, 470(1953);  
[13] G.B.Payne, J.Org. Chem., **24**, 1354(1959);  
[14] H.R.Billica & H.Adkins, Org. Synth., **29**, 24(1949).