



异佛尔酮合成巨豆三烯酮——重要中间体三甲基硅烯醇醚的制备

彭黔荣¹ 杨敏^{2, 3} 宋光福³ 谢如刚² 蔡元青¹

1、贵州黄果树烟草集团公司技术中心, 贵阳 550003;

2、四川大学化学学院, 成都 610064;

3、贵州大学化工学院, 贵阳 550003

摘要: 本文用异佛尔酮、Fe(o)和格氏试剂(EtMgBr)以及三甲基氯硅烷(Me₃SiCl)和三乙胺(Et₃N)等商业易得或容易制备的试剂, 高选择性地制备了巨豆三烯酮重要中间体三甲基硅烯醇醚, 产率和选择性分别达84.5%和96%。

关键词: 三甲基硅烯醇醚; 异佛尔酮; 巨豆三烯酮; 选择性的制备

中图分类号: 0621.3 TS41 文献标识码: A

Synthesis of Megastigma-4,6,8-trien-3-ones from Isophorone——Preparation of key intermediate sily dienol ether

Peng Qian-Rong¹, Yang Min^{2, 3}, Song Guang-Fu³, Xie Ru-Gang^{2*}, Cai Yuan-Qing¹

1. Technology Center, Guizhou HuangGuoShu Tobacco Group, Guizhou, Guiyang 550003

2. School of Chemistry, Sichuan University, Chengdu, 610064

3. School of Chemical Engineering, Guizhou University, 550003

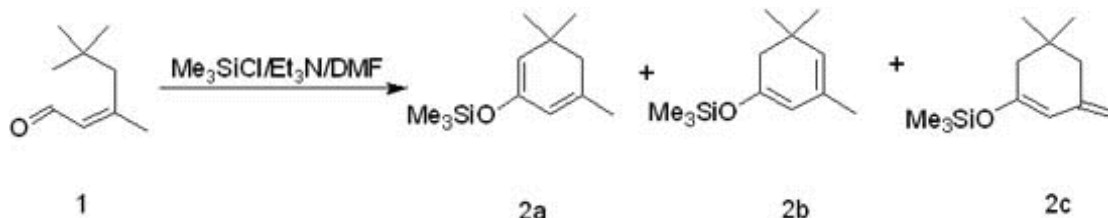
Abstract: Sily dienol ether was prepared high selectively, which is the key intermediate in synthesis Megastigmatrienones from isophorone. 84.5% yield and 96% selectivity are given by commercial available and easy preparation reagent.

Keywords: sily dienol ether, isophorone, Megastigmatrienones, selectivity

生缘学上认为具有13个碳原子的巨豆三烯类衍生物是类胡萝卜素的代谢产物, 二十世纪六十年代国外开始报道这些化合物在烟叶的挥发性香味物质中的存在。其中巨豆三烯酮是烟叶中重要的挥发成分, 具有烟草香和辛香底韵, 使烟香丰满吸味津甜, 可为卷烟产品带来令人愉快的香气和吸味^[1]。巨豆三烯酮类化合物的合成, 方法有多种^[2]。国内文献报道的多以紫罗兰酮为原料的合成路线, 而以异佛尔酮为原料的路线文献报道较少。其原因是以异佛尔酮为原料的路线中涉及的化学反应较多, 对反应的选择性有较高的要求。然而异佛尔酮本身就是烟草中的重要香味物质, 而且价格低廉, 以其为原料的合成路线产率较高。因此, 解决异佛尔酮合成路线中关键中间体的合成一直是合成巨豆三烯酮研究的焦点。

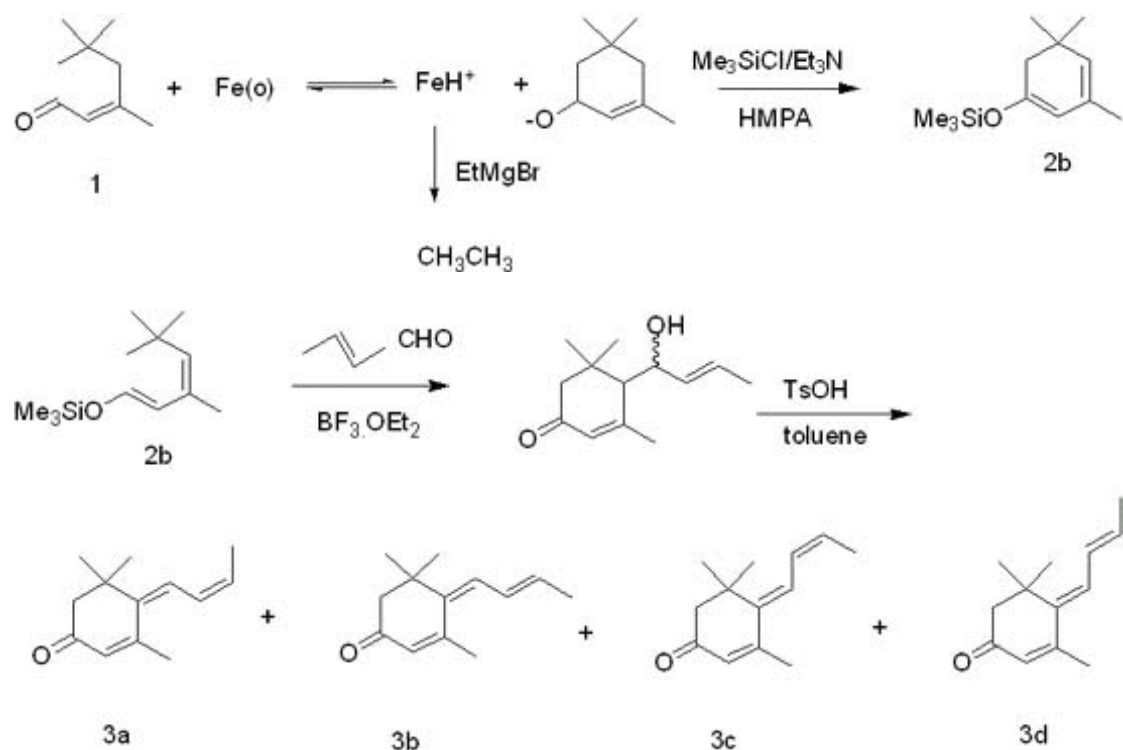
1982年, 日本化学家用异佛尔酮的三甲基硅烯醇醚b, 在三氟化硼-乙醚的催化下与巴豆醛缩合, 脱水得到巨豆三烯酮^{[3][4]}。

异佛尔酮的三甲基硅烯醇醚b的合成是这条路线成功的关键之一, 常用的方法和试剂会得到三种硅烯醇醚的异构体的混合物, 他们分别是热力学稳定的环内2a、环外异构体2和动力学稳定的异构体2b^[5]。



为了选择性的合成某种异佛尔酮的三甲基硅烯醇醚2a、2b、2c, 人们探索了多种方法。本文以异佛

尔酮1为原料经环烯酮的脱质子化，与三甲基氯硅烷烯醇醚化，以较高的产率和选择性合成了中间体异佛尔酮的三甲基硅烯醇醚2b，该中间体经过与巴豆醛缩合，脱水即可得到巨豆三烯酮的四个异构体3a, 3b, 3c, 3d。



实验

1. 实验试剂及仪器

乙醚、三氯化铁、溴乙烷、镁条、三甲基氯硅烷、三乙胺、六甲基磷三酰胺、异佛尔酮均为分析纯试剂；Agilent6890气相色谱和5973N质谱联用仪，HP-5毛细管柱，柱长30cm。

2. 实验程序

在干燥的配有冷凝管和滴液漏斗的三颈瓶中称入镁屑1.45g，碘粒3-4粒，加入用钠屑处理的无水乙醚20ml，搅拌下滴入4.6ml溴乙烷和10ml无水乙醚，反应3h后，镁条基本反应完毕。

在另一干燥的配有冷凝管和滴液漏斗的三颈瓶中加入3.6g无水三氯化铁和无水乙醚40ml，冰浴下慢慢滴加以上制备的乙基溴化镁的无水乙醚溶液，室温反应2h后，滴加异佛尔酮2.35g和10ml无水乙醚，室温反应1h，依次加入三甲基氯硅烷、三乙胺、六甲基磷三酰胺，反应8h。

反应用冷的饱和碳酸氢钠溶液30ml淬灭，乙醚40ml萃取三次，合并有机相，再用饱和碳酸氢钠溶液30ml洗一次，经无水硫酸钠干燥，硅胶垫过滤，用石油醚/乙酸乙酯(9/1)洗脱，浓缩洗液即得到中间体异佛尔酮的三甲基硅烯醇醚2b3.02g。经GC-MS鉴定产品中三个异构体的比例为2:96:2，产率和选择性分别达84.5%和96%。

结论

异佛尔酮广泛用作香料、精细化工和制药工业的原料，其不同的三甲基硅烯醇醚可以形成不同的碳碳偶联产品，区域选择性地合成其中的某一种，将提升合成路线的产品质量，经济和环境价值。在此，我们利用三氯化铁(FeCl₃)和格氏试剂(EtMgBr)制备的活性Fe(o)以及三甲基氯硅烷(Me₃SiCl)和三乙胺(Et₃N)等商业易得或容易制备的试剂，区域选择性地高产率地合成了巨豆三烯酮重要中间体三甲基硅烯醇醚。这种方法将有广阔的应用前景。

参考文献

[1] A. J. Aasen, B. Kimland, S. Almqvist, and C.R. Enzell, *Acta Chem. Scand*, 26, 2573 (1972); E. Demole and D. Berthet, *Helv. Chim. Acta*, 55, 1866 (1972); D.L. Roberts and W.A. Rohde, *Tobacco Science*, 16, 107 (1972); J.N. Schumacher and L. Vestal, *ibid.*, 18, 43 (1974); T. Fujimori, R. Kasuga, H. Matsushita, H. Kaneko, and M. Noguchi, *Agric. Biol. Chem.*, 40, 303 (1976).

[2] A. J. Aasen, B. Kimland, S. Almqvist, and C.R. Enzell, *Acta Chem. Scand.*,

26, 2573(1972); E. Demole and P. Enggist, *Helv. Chim. Acta*, 57, 2087(1974); B.M. Trots and J.L. Stanton, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 4018(1975); S. Torii, T. Inokuchi, and H. Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 52, 1233(1979); D. E. Loeber, S. W. Russell, T. P. Toubé, B.C.L. Weedon, and (in part) J. Diment, *J. Chem. Soc., C*, 1971, 404; A.J. Asen, B. Kimland, and C.R. Enzell, *Acta Chem. Scand.*, 27, 2107(1973). [3] O. Takazawa, H. Tamura, K. Kogami, and K. Hawasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55, 1907-1911(1982) [4] T. Mukaiyama, K. Banno, and K. Narasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 7503(1974); T. Mukaiyama and M. Hayashi, *Chem. Lett.*, 15, (1974); K. Narasaka, K. Soai, Y. Aikawa, and T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, 779, (1976); T. Mukaiyama and A. Ishida, *Chem. Lett.*, 319, (1975). [5] Rasmussen. *J. K. Synthesis.*, 91, (1977).

【打印】 【关闭】

Copyright 2004 <http://www.tobacco.org.cn/> Inc. All rights reserved.

版权所有：中国烟草学会