

研究快报

丙酸诺卜酯的合成及其¹³C 化学位移特点研究*



王宗德¹, 肖转泉², 安鑫南³

(1. 江西农业大学 林学院, 江西 南昌 330045; 2. 江西师范大学 化学与生物科学学院, 江西 南昌 330027; 3. 南京林业大学 化学工程学院, 江苏 南京 210037)

WANG Z D

摘 要: 由诺卜醇和丙酸酐合成了丙酸诺卜酯, 用 MS, IR, ¹H NMR 及 ¹³C NMR 分析进行了结构表征。利用 ¹³C 化学位移分析出其构象是: G₁-G₂-G₃-G₄-G₅ 部分处于同一平面, 整个 6, 6-二甲基双环[3. 1. 1]庚-2-烯部分呈“Y”形。丙酸诺卜酯可以看成是阿朴蒎烯在 G₂ 发生取代的衍生物, 取代基对 ¹³C 化学位移的影响主要集中在 G₂, G₁ 和 G₃, 对其它碳原子的影响比较小。

关键词: 丙酸诺卜酯; ¹³C 化学位移; 构象

中图分类号: TQ351. 472

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2002)02-0086-03

诺卜醇(2) 首见于 Bain J P 申请的一项美国专利中, 由 β-蒎烯(1) 与多聚甲醛经 Prins 反应合成^[1]。它可作为化妆品及肥皂香料使用, 产生木香香韵^[2]。

诺卜醇的酯类化合物, 有不少具有较好的香气性质^[3]。丙酸诺卜酯(3) 的合成尚未见报道, 本研究首先由 β-蒎烯制备了诺卜醇, 再用诺卜醇与丙酸酐合成了丙酸诺卜酯。对合成的产品进行了 MS, IR, ¹H NMR 及 ¹³C NMR 分析, 对其 ¹³C 化学位移特点作了分析, 并利用 ¹³C 化学位移对其构象进行了分析。

1 实验部分

1.1 主要原料及试剂

β-蒎烯, 江西省吉水县兴华香料厂生产, GC 纯度为 98%。多聚甲醛、丙酸酐、丙酸钠均为市售化学纯试剂。

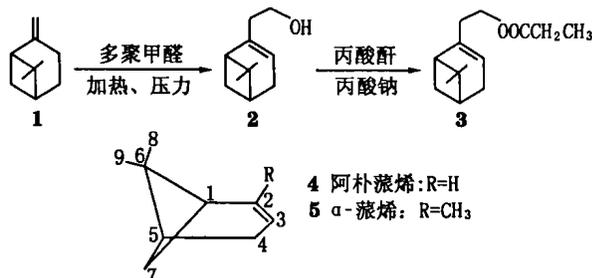
1.2 分析测试

日本岛津 GC-9A 气相色谱仪, OV-101 玻璃毛细管柱, 30 m × 0.25 mm, 分析条件: 气化室温度 250 °C, 柱温 120 °C(2 min) $\xrightarrow{5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 240 °C(20 min); HP5989A 质谱仪, EI 源, 70 eV; FTS-185 型红外光谱仪; Bruker AVANCE DPX-300 型核磁共振仪, 内标为 TMS, 溶剂为 CDCl₃, 5 mm 样品管, ¹H NMR 观察频率为 300.13 MHz, ¹³C NMR 观察频率为 75.47 MHz。

1.3 诺卜醇的制备

参照文献[4]的方法合成, 所制得诺卜醇的 GC 纯度为 98%。

1.4 丙酸诺卜酯的合成



* 收稿日期: 2001-08-07

基金项目: 江西省自然科学基金项目(980219)

作者简介: 王宗德(1971-), 男, 江西安福人, 讲师, 中国林科院林化所博士后, 从事林产化工的教学和科研工作。

将丙酸钠炒成无水状态。在 250 mL 磨口锥形瓶中放入磁力搅拌子, 加入诺卜醇 0.2 mol, 丙酸酐 0.4 mol, 无水丙酸钠 0.1 mol, 磁力搅拌加热, 温度维持在约 90 °C。反应数小时后开始取样, 停止搅拌, 用长吸管从冷凝管上口插入, 取出样品 3~5 滴, 取样后继续加热搅拌。所取样品加苯 1~2 mL 稀释, 摇匀后加 NaHCO₃ 溶液, 振摇以尽量洗去酸, 注意放出 CO₂ 气体, 上层取出转移至另一试管中, 加饱和食盐水洗涤, 上层进行气相色谱分析。

当取样分析诺卜醇含量不再减少时, 停止反应, 冷却, 将析出的部分结晶过滤去除后, 加苯与水, 混摇, 静置后分出苯层。水层用苯萃取, 合并苯层, 加饱和 NaHCO₃ 溶液, 至无 CO₂ 产生时, 分出有机层, 饱和食盐水洗 2 次, 无水 Na₂SO₄ 干燥, 蒸馏回收苯。减压蒸馏, 除去酸酐等, 收集酯产品 134~136 °C/1 600 Pa 馏分, GC 分析测定纯度 96.7%, 产率 84%。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

对合成的产品作了 MS, IR, ¹H NMR 及 ¹³C NMR 分析, 它们的谱图分析结果分述如下。

2.1.1 E+MS *m/z* (%): 222(M⁺, 0.20), 221(0.13), 179(1.51), 165(1.56), 135(4.98), 133(36.24), 121(9.84), 120(7.97), 119(10.81), 107(15.95), 105(100.00), 93(25.10), 92(13.65), 91(21.69), 81(5.49), 79(13.88), 69(5.48), 67(4.71), 57(19.52), 55(5.77), 43(12.70), 41(12.75)。

2.1.2 IR(液膜, cm⁻¹): 3027(w, =CH₂), 2985, 2918, 2882, 2835(s, C—H), 1741(s, C=O), 1465(m, CMe₂), 1184(s, C—O)。

2.1.3 ¹H NMR(CDCl₃) δ: 5.15(s, 1H, =CH), 3.93(t, 2H, OG₁₁H₂, *J* = 4.47Hz), 2.24~2.10(m, 7H, G₁H, G₁₀H₂, G₄H₂, OG₁₃H₂), 1.932(t, 2H, G₇H₂), 1.13(s, 3H, G₉H₃), 1.00(m, 4H, G₅H, G₁₄H₃) 0.69(s, 3H, G₈H₃)。

2.1.4 ¹³C NMR(CDCl₃) δ: G₁45.4, G₂144.0, G₃118.4, G₄31.1, G₅40.4, G₆37.7, G₇31.3, G₈20.8, G₉26.0, G₁₀35.7, G₁₁62.1, G₁₂173.7, G₁₃27.2, G₁₄8.8。

合成实验的产率为 84%, 且整个合成实验路线和操作都比较简单。这说明用诺卜醇与丙酸酐合成丙酸诺卜酯是一种比较好的方法。

实验过程中还发现合成的丙酸诺卜酯具有较好的香气, 具体香型及香气性质还有待于进一步研究。

2.2 构象分析

¹³C NMR 图谱数据能提供分子的构象信息, 从而可以据此对分子的构象做出恰当的推导和分析。从空间相互作用来分析, G₆, G₇, G₈ 的化学位移对于构象是比较敏感的, 但 Dalling D K 研究表明, 类似结构化合物的 G₈ 对空间相互作用并不敏感^[5]。因此选定 G₆ 和 G₇ 作为研究对象。具体分析时, α-蒎烯是一个很好的参照化合物, 它的环系是刚性的而使分子采取“Y”形的构象, G₁—G₂—G₃—G₄—G₅ 部分是平面的^[6]。因此, 只要比较 G₆ 和 G₇ 的化学位移, 就可对构象作出推论。各化合物的 ¹³C 化学位移列于表 1。

分析表 1 中的数据, 丙酸诺卜酯 G₆ 和 G₇ 的 ¹³C 化学位移与 α-蒎烯的差值分别为 -0.2 和 -0.1, 可见其 ¹³C 化学位移是很接近的, 因此其构象也与 α-蒎烯类似, 即 G₁—G₂—G₃—G₄—G₅ 部分处于同一个平面上, 整个 6,6-二甲基双环[3.1.1]庚-2-烯部分呈“Y”形。

表 1 具有 6,6-二甲基双环[3.1.1]庚-2-烯基本结构化合物的 ¹³C NMR 数据

Table 1 ¹³C NMR data of compounds with the basic structure of 6,6-dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-ene

化合物 compounds	G ₁	G ₂	G ₃	G ₄	G ₅	G ₆	G ₇	G ₈	G ₉	G ₁₀	G ₁₁	G ₁₂	G ₁₃	G ₁₄
阿朴蒎烯 apopinene(4)	42.0	136.2	123.7	32.0	41.3	38.0	32.6	21.3	26.4					
α-蒎烯 α-pinene(5)	47.0	143.9	115.1	31.2	40.7	37.9	31.4	22.9	26.3	20.7				
丙酸诺卜酯 nopyl propanoate(3)	45.4	144.0	118.4	31.1	40.4	37.7	31.3	20.8	26.0	35.7	62.1	173.7	27.2	8.8

2.3 ¹³C 化学位移特点分析

丙酸诺卜酯可以看成是阿朴蒎烯在 G₂ 发生取代的衍生物。其 ¹³C 化学位移, 实质上是取代基对阿朴蒎烯结构不同碳原子产生的影响和阿朴蒎烯结构对取代基产生影响的结果。表 2 是取代基对基本结

构各碳原子 ^{13}C 化学位移的影响。

表2数据显示,取代基对阿朴蒎烯结构 ^{13}C 化学位移的影响主要集中在与其相连和相隔一个碳原子的 G_2 , G_1 和 G_3 ,而对其它碳原子的影响则比较小。

这样的特点能从它的结构特点得到较好的解释,因为 G_2 为 SP^2 碳原子, $G_1-G_2-G_3-G_4-G_5$ 又处于同一平面,故 G_2-G_{10} 键也应与 $G_1-G_2-G_3-G_4-G_5$ 部分共平面,因此,取代基对阿朴蒎烯结构 ^{13}C 化学位移的影响主要集中在 G_2 , G_1 和 G_3 ,而由于空间效应对其它碳原子产生的影响则比较小。

表2 取代基对6,6-二甲基双环[3.1.1]庚-2-烯各碳原子 ^{13}C 化学位移的影响

Table 2 Effect of substituent on ^{13}C chemical shift of 6,6-dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-ene

取代基 substituents	G_1	G_2	G_3	G_4	G_5	G_6	G_7	G_8	G_9
2-Me(5)	5.0	7.7	-8.0	-0.8	-0.6	-0.1	-1.2	1.6	-0.1
2- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_3$ (3)	3.4	7.8	-5.3	-0.9	-0.9	-0.3	-1.3	-0.5	-0.4

3 结论

3.1 合成了具有较好香气的丙酸诺卜酯,并用MS, IR, ^1H NMR 及 ^{13}C NMR 分析进行了结构表征。合成实验的产率为84%,且整个合成实验路线和操作都比较简单,说明用诺卜醇与丙酸酐合成丙酸诺卜酯是一种比较好的合成方法。

3.2 以 α -蒎烯为参照,用 ^{13}C 化学位移进行构象分析,结果表明丙酸诺卜酯的 $G_1-G_2-G_3-G_4-G_5$ 部分处在同一个平面上,整个6,6-二甲基双环[3.1.1]庚-2-烯部分呈“Y”形。

3.3 可以将丙酸诺卜酯看成是6,6-二甲基双环[3.1.1]庚-2-烯在 G_2 上发生取代的衍生物,取代基对 ^{13}C 化学位移的影响主要集中在 G_2 , G_1 和 G_3 ,而由于空间效应对其它碳原子产生的影响则比较小。

参考文献:

- [1] BAIN J P. Alcohol and esters derived from norpinene and formaldehyde polymer[P]. US Patent: 2 340 294, 1944.
- [2] 许戈文,李布青.合成香料产品技术手册[M].北京:中国商业出版社,1996.
- [3] ZINKEL D F, RUSSELL J. Naval Stores Production Chemistry Utilization[M]. New York: Pulp Chemical Association Inc, 1989.
- [4] 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.
- [5] DALLING D K, GRANT D M. Carbon-13 magnetic resonance IX. The methylcyclohexanes[J]. J Am Chem Soc, 1967, 89(25):6 612-6 622.
- [6] HOLDEN C M, WHITTAKER D. Conformational studies of monoterpenes II. Conformational studies of bicyclo[3.1.1]heptane derivatives by ^{13}C NMR[J]. Org Magn Resonance, 1975, 7(3): 125-127.

STUDIES ON SYNTHESIS OF NOPYL PROPANOATE AND ITS ^{13}C CHEMICAL SHIFT CHARACTERISTICS

WANG Zong-de¹, XIAO Zhuang-quan², AN Xi-nan³

(1. College of Forestry, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China; 2. College of Chemistry and Biological Science, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027, China; 3. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: Nopyl propanoate was synthesized by the reaction of nopol with propionic anhydride, and its structure was identified by MS, IR, ^1H NMR and ^{13}C NMR. Conformational analysis was performed by comparing ^{13}C chemical shift of G_6 , G_7 with those of α -pinene. Result suggests that $G_1-G_2-G_3-G_4-G_5$ fragment is planar, and the 6,6-dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-ene fragment is Y-shaped. Nopyl propanoate can be assigned as derivative of apopinene with a substituent at G_2 , and the substituent has effect on chemical shift mainly at G_2 , G_1 and G_3 , while interaction between the substituent and other carbons is insignificant.

Key words: nopyl propanoate; ^{13}C chemical shift; conformation