

五种-1-烷氧基-1-烷硫基甲烷类化合物的合成

侯乐山 郑福平* 孙宝国 丁富新# 刘玉平

(北京工商大学化工学院 北京 100037 *清华大学化工系 北京 100084)

摘 要 本文以两种 α -氯甲基醚(α -氯甲基丙基醚和 α -氯甲基戊基醚)与丙硫醇、戊硫醇及糠硫醇在二氯甲烷中 30~35°C 下分别反应 1h, 合成了五种 1-烷氧基-1-烷硫基甲烷类化合物, 产率为 49.9%~92.9%。该方法操作简单, 反应条件温和, 反应产物未见文献报道。产物经质谱、红外光谱及核磁共振验证。

关键词 α -氯甲基醚 1-烷氧基-1-烷硫基甲烷类化合物 合成

Study on the Synthesis of Five 1-Alkyl-1-Alkoxy-1-alkylthiomethane Type Compounds

HOU Leshan, ZHENG Fuping, SUN Baoguo,
DING Fuxin#, LIU Yuping

(School of Chemical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100037)

(*Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Five kinds of 1-Alkyl-1-alkoxy-1-alkylthiomethane compounds were synthesized by the reaction of α -chloromethyl propyl ether or α -chloromethyl amyl ether with *n*-propyl mercaptan, *n*-amyl mercaptan or furfuryl mercaptan respectively at 30~35°C in dichloromethane for 1h with the yield of 49.9%~92.9%. The procedure used was convenient and the reaction conditions were mild. The structures of the five compounds were identified by means of IR, GC-MS and ¹H NMR.

Key words α -Chloromethyl ether, 1-Alkoxy-1-alkylthiomethane, Synthesis

含硫类香料通常阈值较低, 带有一种特殊香气如菜香、葱蒜香及烤肉香, 在食品香料中起着重要的作用。1-烷基-1-烷氧基-1-烷硫基甲烷类化合物作为一类极具开发潜力的香料, 香气浓郁, 具有烤香气味, 日益引起了人们的注意。此类化合物的结构比较特殊, 可看作是缩醛中的一个烷氧基被烷硫基取代的产物, 也可看作是缩硫醛中的一个烷硫基被烷氧基取代的产物。近来对这一类化合物时有报道^[1~3], 其中 2-甲基-4-丙基-1,3-氧硫杂环己烷有着浓郁的水果香气, 略带焦味, 美国食用香料及萃取物制造者协会(FEMA)已批准此化合物可作食用香料使用。研究这类化合物在食品香料行业中的应用及合成有重要的意义。

1-烷基-1-烷氧基-1-烷硫基甲烷类化合物的合成^[2], 通常是用缩醛和烷硫基提供试剂反应得到目标产物, 但其使用的催化剂如: 二氰基乙烯酮、二乙基苯硫基铝、BF₃·OEt₂ 等较难得到; 也有的用烯醚与硫醇反应, 反应时间 24h; 还有通过醛直接合成, 反应温度较低(-78°C); 此外还有一些方法用缩醛与巯基乙醇在酸性催化剂的作用下, 生成环状的 1-烷基-1-烷氧基-1-烷硫基甲烷类化合物^[3]。

侯乐山 男, 25 岁, 硕士生, 现从事香精、香料的合成研究。 *联系人

国家自然科学基金资助项目(29872004)

2001-06-18 收稿, 2001-07-20 修回

本研究室曾采用缩醛和硫醇直接反应的方法合成 1-烷基-1-烷氧基-1-烷硫基甲烷类化合物^[4~7], 此方法较简单, 产率在 40%~64%之间, 但是容易有副产物缩硫醛生成。本文采用 α -氯代甲醚^[8]与硫醇在 30~35℃二氯甲烷中反应 1h 的方法合成了五种此类化合物(见表 1), 反应方程式如下:

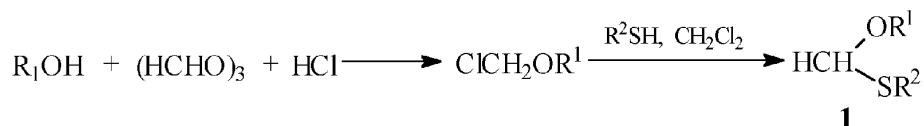
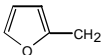


表 1 化合物 1 中的取代基

化合物	R ¹	R ²
1a	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃
1b	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
1c	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃
1d	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
1e	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	

产物结构经 IR、GC-MS 及 ¹H NMR 确认, 其物理常数见表 2。

表 2 目标产物的物理常数

化合物	分子式	沸点	产率/%
1a	C ₇ H ₁₆ OS	54~56℃/3300Pa	81.1
1b	C ₉ H ₂₀ OS	108~110℃/3100Pa	82.5
1c	C ₉ H ₂₀ OS	96~98℃/3600Pa	92.9
1d	C ₁₁ H ₂₄ OS	118~120℃/6700Pa	84.4
1e	C ₁₁ H ₁₈ O ₂ S	128~130℃/4700Pa	49.9

此方法为一步反应, 反应无须加催化剂, 操作简便, 合成的产物产率高, 在收集的产品中没有缩硫醛。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

试剂均为市售化学纯。Bruker Vector22 型傅立叶变换红外光谱仪(液膜法), 岛津 GC-17A/QP-5000 型色-质联机(离子源为 EI), Bruker DMX-300 核磁共振波谱仪(溶剂为 CDCl₃, TMS 为内标)。

1.2 α -氯代甲基醚的合成

在 1000mL 的四口烧瓶中加入 180g (3mol) 正丙醇和 90g (1mol) 三聚甲醛, 混合后通入干燥的氯化氢气体至反应液分层(约 4h)。分取上层液体, 用无水碳酸钠中和至体系 pH 值为 6~7, 再用无水氯化钙干燥, 减压蒸馏收集 26~28℃/4200Pa 的馏分 210g, 即为 α -氯代甲基丙基醚, 产率 64%; IR, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 647.1, 1048.2, 1117.8, 1317.3, 1381.0, 1465.4, 2874.5, 2960.4。

用正戊醇代替正丙醇, 按上述方法进行反应, 反应液分层后收取上层澄清液体用水泵抽真空至反应液 pH 值为 6~7, 用无水氯化钙干燥, 减压蒸馏收集 58~63℃/3000Pa 的无色油状液体, 则得 α -氯代甲基戊基醚, 产率 45.9%。IR, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 646.5, 1052.0, 1137.5, 1316.8, 1466.3,

2873.8, 2958.1。

1.3 1-烷氧基-1-烷硫基甲烷的合成

1.3.1 1-丙氧基-1-丙硫基甲烷的合成 量取 10mL 丙硫醇 (0.1mol)、16mL α -氯代甲基丙基醚 (0.12mol) 和 30mL 二氯甲烷加入 100mL 四口烧瓶中, 水浴控温 30~35℃, 搅拌 1h 后停止反应, 反应液经过水洗、干燥, 再减压蒸馏收集 54~56℃/3300Pa 的无色油状液体 1-丙氧基-1-丙硫基甲烷 12.7g, 产率 81.1%。IR, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2963.1, 2877.1, 1463.5, 1384.6, 1041.5, 645.2; MS, m/z : 148(M^+), 73($M^+-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$); $^1\text{H NMR}$, δ : 0.918~1.010 (m, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.556~1.689 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 2.593~2.641 (t, 2H, $-\text{SCH}_2-$), 3.500~3.544 (t, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 4.681 (s, 2H, $-\text{OCH}_2\text{S}-$)。

1.3.2 1-丙氧基-1-戊硫基甲烷的合成 与 1.3.1 方法相同, 用 α -氯代甲基丙基醚与 0.1 mol 戊硫醇反应 1h, 减压蒸馏收集 108~110℃/3100Pa 馏份, 即得无色油状液体 1-丙氧基-1-戊硫基甲烷 14.5g, 产率 82.5%。IR, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2963.0, 2877.6, 1504.4, 1458.1, 1310.9, 1244.5, 1151.4, 1083.7, 1042.8, 1010.9, 685.9, 598.9; MS m/z : 176(M^+), 113($M^+-\text{C}_5\text{H}_{11}$), 43(C_3H_7^+); $^1\text{H NMR}$, δ : 0.894~0.981 (m, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.310~1.411 (m, 6H, $-\text{SCH}_2-(\text{CH}_2)_3-$), 1.565~1.658 (m, 2H, $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-$), 2.594~2.644 (t, 2H, $-\text{SCH}_2-$), 3.499~3.521 (t, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 4.685 (s, 2H, $-\text{OCH}_2\text{S}-$)。

1.3.3 1-戊氧基-1-丙硫基甲烷的合成 与 1.3.1 方法相同, 用 α -氯代甲基戊基醚与 0.1 mol 丙硫醇反应, 减压蒸馏, 收集 96~98℃/3600Pa 馏份, 即得无色油状液体 1-戊氧基-1-丙硫基甲烷 17.9g, 产率 92.9%。IR, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2933.5, 2872.8, 1465.8, 1380.0, 1117.0, 1058.1, 648.0; MS, M/z : 175(M^+-1), 131($M^+-2-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$), 101($M^+-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}^+$), 71($\text{C}_5\text{H}_{11}^+$), 43(C_3H_7^+); $^1\text{H NMR}$, δ : 0.868~0.913 (t, 3H, $-\text{O}(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$), 0.951~0.977 (t, 3H, $-\text{S}(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$), 4.649 (s, 2H, $-\text{OCH}_2\text{S}-$)。

1.3.4 1-戊氧基-1-戊硫基甲烷的合成 与 1.3.1 方法相同, 用 α -氯代甲基戊基醚与 0.1 mol 戊硫醇反应, 减压蒸馏, 收集 118~120℃/6700Pa 馏份, 即得无色油状液体 1-戊氧基-1-戊硫基甲烷 18.1g, 产率 84.4%。IR, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2932.0, 2872.4, 1466.3, 1380.4, 1115.3, 1085.2, 647.5; MS, M/z : 131 ($M^+-2-\text{C}_5\text{H}_{11}$), 117 ($M^+-\text{OC}_5\text{H}_{11}$), 101 ($M^+-\text{SC}_5\text{H}_{11}$), 71 ($\text{C}_5\text{H}_{11}^+$); $^1\text{H NMR}$, δ : 0.903~0.924 (d, 6H, CH_3), 1.331~1.418 (m, 6H, $-\text{SCH}_2-(\text{CH}_2)_3-$), 1.543~1.682 (m, 6H, $-\text{OCH}_2-(\text{CH}_2)_3-$), 2.596~2.645 (t, 2H, $-\text{SCH}_2-$), 2.717~2.766 (t, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 4.660 (s, 2H, $-\text{OCH}_2\text{S}-$)。

1.3.5 1-戊氧基-1-糠硫基甲烷的合成 与 1.3.1 方法相同, 用 α -氯代甲基戊基醚与 0.1 mol 糠硫醇反应方法, 减压蒸馏, 收集 128~130℃/47Pa 馏份, 即得无色油状液体 1-戊氧基-1-糠硫基甲烷 11.0g, 产率 49.9%。IR, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2933.6, 1594.4, 1504.1, 1466.5, 1380.6, 1311.1, 1244.5, 1086.7, 1010.9, 598.8, m/z : 214 (M^+), 126 ($M^+-1-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 113 ($M^+-\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OCH}_2$), 81 ($M^+-\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OCH}_2\text{S}$), 43 (C_3H_7^+); $^1\text{H NMR}$, δ : 0.902~0.954 (t, 3H, CH_3), 1.357~1.656 (m, 6H, $-(\text{CH}_2)_3-$), 3.519~3.563 (t, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 3.804 (s, 2H, $-\text{SCH}_2-$), 4.656 (s, 2H, $-\text{OCH}_2\text{S}-$), 6.217~6.227 (d, 1H, 5H-furan-H) 6.326 (s, 1H, 4H-furan-H) 7.376 (s, 1H, 3H-

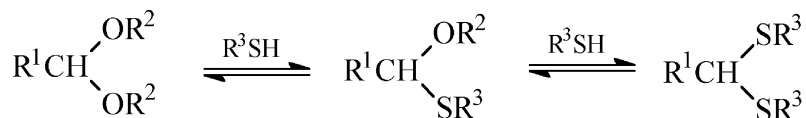
furan-H)。

2 讨论

α -氯代醚的合成过程中生成大量的氯化氢气体, 大大影响了下一步 1-烷氧基-1-烷硫基甲烷类化合物的合成。笔者采用水泵减压或无水碳酸氢钠中和的方法, 除去氯化氢气体。最终产物采用水洗的方法去除 α -氯代醚 (α -氯代醚较活泼, 遇水分解为相应的醇和醛)。

1-戊氧基-1-糠硫基甲烷的收率较低, 是因为在合成过程中糠硫醇遇酸分解, 导致反应最终产物产率较低。

α -氯代醚与硫醇反应生成 1-烷氧基-1-烷硫基甲烷类化合物, 在最终产物中未发现有副产物缩硫醛, 反应中生成的氯化氢气体在反应进行的同时从反应体系不停逸出, 使反应最大限度地生成目标产物, 反应为一步反应, 直接生成半缩硫醛, 反应产率较高。在原合成方法[4~7]中, 缩醛与硫醇的反应是两步可逆反应, 如下:



反应在生成半缩硫醛后烷硫基继续取代半缩醛上的烷氧基, 最终生成缩硫醛, 而且此方法合成产物产率也不是很高。

3 结论

α -氯代甲基丙基醚与丙硫醇、戊硫醇及 α -氯代甲基戊基醚与丙硫醇、戊硫醇和糠硫醇反应分别得到了五种未见文献报道的化合物。此方法比较简便, 产率高, 不用催化剂, 大大简化了化合物的合成步骤。

参考文献

- [1] Kim S, Park J H, Lee J M. Tetrahedron .Lett., 1993, 34:5769~5772.
- [2] 孙宝国, 傅翔, 刘玉平.化学通报, 2000, 63: w029.
- [3] Fife T H, Jao L K. J .Am. Chem. Soc., 1969, 91(15): 4217~4220.
- [4] 傅翔, 孙宝国. 精细化工, 2000, 17 (7): 384~385.
- [5] 傅翔, 孙宝国, 唐勇. 北京轻工业学院. 2000, 18 (4): 17~19.
- [6] 傅翔, 孙宝国, 刘玉平, 郑福平. 精细化工, 2000, 22 (12): 717~718.
- [7] 傅翔, 孙宝国, 郑福平, 刘玉平.化学通报, 2001 (2): 72~75.
- [8] 杨锦宗 著. 工业有机合成基础, 北京: 中国石化出版社, 1998:965~966.