

相转移催化合成诺卜基醚类化合物

王宗德¹ 肖转泉² 陈金珠³

(¹江西农业大学林学院 南昌 330045 ²江西师范大学化学学院 南昌 330027 ³江西农业大学理学院 南昌 330045)

摘 要 以诺卜醇(Nopol)、1-溴丁烷和氯化苄为原料, 分别以四丁基溴化铵、四丁基碘化铵、十六烷基三甲基溴化铵、PEG400、PEG600 为相转移催化剂(PTC), 氢氧化钠水溶液为碱, 苯为溶剂, 经 Williamson 醚化反应合成了诺卜基丁基醚和诺卜基苄基醚。四丁基溴化铵效果最好, 诺卜醇的最高转化率分别为 96.4%和 95.0%, 最佳合成条件是: $n(\text{Nopol}) : n(\text{RX}) : n(\text{NaOH}) : n(\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-) = 1 : 1.2 : 1.5 : 0.04$, 反应时间为 4h, 反应温度为 80°C。两种产物都经 IR、MS、¹H NMR 和 ¹³C NMR 分析确认。

关键词 诺卜基丁基醚 诺卜基苄基醚 相转移催化 四丁基溴化铵

Synthesis of Nopyl Ethers with Phase Transfer Catalysts

Wang Zongde¹, Xiao Zhuanquan², Chen Jinzhu³

(¹ College of Forestry, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045; ² College of Chemistry, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027; ³ College of Science, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045)

Abstract Nopyl *n*-butyl ether and nopyl benzyl ether were synthesized by Williamson reaction of nopol and *n*-butyl bromide, benzyl chloride respectively, using tetrabutyl ammonium bromide, tetrabutyl ammonium iodide, cytoltrimethyl ammonium bromide, PEG400 and PEG600 as phase transfer catalysts (PTC) respectively, sodium hydroxide as base and benzene as solvent. The result shows tetrabutyl ammonium bromide was the best catalyst with a high transformation ratio of nopol (96.4% and 95.0% respectively). The optimized conditions were as follows, Molar ratio of nopol to hydrocarbon halide to sodium hydroxide to tetrabutyl ammonium bromide was 1:1.2:1.5:0.04, reaction time was 4h and reaction temperature was 80°C. Structure of the both products was confirmed by IR, MS, ¹H NMR and ¹³C NMR spectrometry.

Key words Nopyl *n*-butyl ether, Nopyl benzyl ether, Phase transfer catalysis, Tetrabutyl ammonium bromide

湿地松松节油所含**b**-蒎烯一般都在 30%以上, 随着我国大面积湿地松逐步进入采脂期, 我国**b**-蒎烯的资源将很丰富, 加强**b**-蒎烯开发利用的研究已显得非常迫切^[1]。

b-蒎烯与多聚甲醛经 Prins 反应可以合成诺卜醇(1)^[2], 诺卜醇又可制备其醚类化合物。

醚类香料是合成香料中重要的一类, 它不仅具有各种优美的香气, 而且许多用作香料的醚类化合物化学稳定性好, 故宜于用作香精香料、香皂加香、合成洗涤剂、织物调理剂等。特别

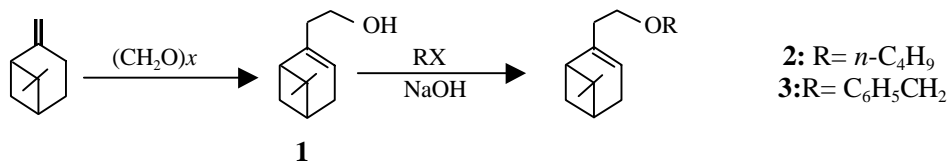
王宗德 男, 31 岁, 副教授, 博士后, 主要从事林产化工的教学和科研工作。E-mail: wangzongde@sohu.com

江西省自然科学基金项目(982019)

2002-10-21 收稿, 2002-12-20 修回

值得注意的是在调香上对低级脂肪醇制取的醚类不感兴趣, 由某些萜烯醇制取的醚类具有令人愉快的香气^[3], 因此进行诺卜基醚类化合物的合成研究是很有意义的。

笔者曾对几个诺卜基醚类化合物作了构象和 ^{13}C 化学位移特点分析^[4], 本文继续报道相转移催化合成诺卜基醚类化合物的研究, 用相转移催化法合成了诺卜基丁基醚 2 和诺卜基苄基醚 3, 确定了较好的相转移催化剂及其最佳合成条件。并对合成产物进行了结构分析和确认。



1 实验

1.1 主要原料、试剂及仪器

诺卜醇, 实验室自制, GC 纯度 98%。四丁基溴化铵、四丁基碘化铵、十六烷基三甲基氯化铵、PEG400、PEG600、氢氧化钠、1-溴丁烷、氯化苄均为市售分析纯试剂。

日本岛津 GC-9A 气相色谱仪; HP5989A 质谱仪, EI 源, 70eV; FTS-185 型红外光谱仪; Bruker AVANCE DPX-300 型核磁共振仪, ^1H NMR 观察频率为 300.13 MHz, ^{13}C NMR 观察频率为 75.47 MHz。

1.2 合成实验

在 100mL 磨口锥形瓶中加入 0.1mol 诺卜醇、0.12mol 卤代烃、16g 苯, 搅拌, 再加 12g 50(wt)% 的氢氧化钠水溶液和设计量的相转移催化剂。加热搅拌, 维持回流。反应过程中, 每隔 1h 取样一次。取样时停止搅拌, 并较快地冷却反应体系, 待冷却分层后, 用吸管吸取油层少许, 加入苯稀释摇匀后, 用饱和食盐水洗涤, 再用无水 Na_2SO_4 干燥后进行气相色谱分析。

产物的分离纯化: 停止反应, 待冷却反应体系后, 将反应液转移到分液漏斗中, 分出下层的水相, 用饱和食盐水将上层有机相洗涤 2 次后, 用无水硫酸钠干燥, 然后进行蒸馏, 先蒸出苯和未反应的卤代烃, 减压分馏回收未反应的诺卜醇, 并收集醚的初产品。再用硅胶柱进行层析分离纯化, $V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{石油醚})=1:9$ 的乙酸乙酯/石油醚为洗脱剂。制得纯品后进行结构分析。

2 结果与讨论

2.1 所得醚类化合物的图谱数据

诺卜基丁基醚: 无色液体, GC 纯度 96%, 沸点 $137\sim 138^\circ\text{C}/2000\text{Pa}$ 。IR: $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3026(w, $=\text{C}-\text{H}$), 1467(CH_2), 1381, 1366(s, $\text{C}-\text{Me}_2$), 1111(s, $\text{C}-\text{O}$); MS: $m/z(\%)$: 41(72.9), 43(47.5), 53(13.2), 55(35.2), 57(88.3), 69(51.1), 79(31.1), 81(25.1), 91(37.1), 93(40.4), 94(24.6), 105(54.9), 107(36.8), 109(24.1), 119(24.5), 121(42.6), 133(20.6), 135(23.5), 145(12.0), 147(100), 148(23.3), 149(28.3), 149(28.3), 163(43.4), 164(13.4), 165(14.3), 177(3.4), 179(4.1), 219(2.2), 221(8.8), 222(2.2), 223(2.3); ^1H NMR, δ : 5.20(1H, s, $\text{C}=\text{CH}$), 3.33(4H, t, $J=17.3\text{Hz}$, CH_2OCH_2), 2.30(1H, m, $J=14.0\text{Hz}$, 1-H), 2.19(4H, m, $J=13.1\text{Hz}$, 10- CH_2 , 4- CH_2), 2.01(2H, t, $J=5.0\text{Hz}$, 7- CH_2), 1.47(2H, t, $J=12.6\text{Hz}$, 13 CH_2),

1.30(2H, m, $J=21.5\text{Hz}$, 14-CH₂), 1.21(3H, s, t, 9-CH₃), 1.10(1H, m, $J=8.4\text{Hz}$, 5-CH), 0.86(3H, t, $J=14.6\text{Hz}$, 15-CH₃), 0.78(3H, s, 8-CH₃); ¹³CNMR, δ : 45.7(C₁), 145.0(C₂), 117.6(C₃), 31.2(C₄), 40.6(C₅), 37.8(C₆), 31.4(C₇), 21.0(C₈), 26.2(C₉), 37.0(C₁₀), 69.1(C₁₁), 70.4(C₁₂), 31.6(C₁₃), 19.2(C₁₄), 13.8(C₁₅)。

诺卜基苄基醚: 无色液体, GC 纯度 97%, 沸点 136~138°C/400 Pa。

IR: $u_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3089, 3065(ν , Ar-H), 3031(ν , C=C—H), 1605, 1586, 1496, 1454(ArC=C), 1467(CH₂), 1382, 1365(s, C—Me₂), 1101(s, C—O), 735, 699(m, 苯环单取代); **MS:** $m/z(\%)$ 41(13.3), 43(15.4), 55(7.9), 65(6.9), 67(6.5), 69(10.0), 77(11.7), 79(17.8), 91(100), 93(19.9), 95(6.3), 107(62.2), 108(33.9), 109(4.4), 119(15.1), 121(17.0), 133(12.9), 147(11.4), 150(14.3), 165(12.4), 181(1.2), 195(6.5), 256(0.7), 257(0.3)

¹H NMR, δ : 7.37(5H, s, C₆H₅), 5.33(1H, s, C=CH), 4.50(2H, s, PhCH₂), 3.54(2H, t, $J=14.1\text{Hz}$, 11-CH₂), 2.44~2.27(5H, m, 1-CH, 10-CH₂, 4-CH₂), 2.12(2H, t, 7-CH₂), 1.32(3H, s, 9-CH₃), 1.23(1H, m, $J=8.5\text{Hz}$, 5-CH), 0.89(3H, t, 8-CH₃); **¹³CNMR, δ :** 45.8(C₁), 145.2(C₂), 177.8(C₃), 31.3(C₄), 40.7(C₅), 37.9(C₆), 31.6(C₇), 21.1(C₈), 26.3(C₉), 37.1(C₁₀), 68.8(C₁₁), 72.8(C₁₂), 138.5(C₁₃), 128.2(C₁₄), 127.4(C₁₅), 127.0(C₁₆)。

2.2 不同相转移催化剂对反应的影响

不同相转移催化剂催化实验数据列于表 1 中。各催化剂用量皆为诺卜醇的 3(mol)%。表 1 的数据显示, PEG 作为一种醇, 在反应中可能与卤代烃反应, 从而使产物的气相色谱含量很低。

表 1 不同相转移催化剂对反应产物气相色谱含量的影响/%
Tab.1 Effect of different PTC on the GC content of the product/%

卤代烃	催化剂种类	反应时间/h							
		1	2	3	4	5	6	7	8
1-溴丁烷	1	61.18	68.57	73.70	75.38	75.56	75.87	76.19	76.80
	2	59.82	64.35	68.16	70.36	71.19	72.17	73.25	73.78
	3	53.48	59.30	63.21	65.32	66.45	67.70	68.34	69.10
	4	15.62	16.99	21.25	23.41	24.28	24.60	24.32	24.33
	5	16.08	18.57	22.74	24.86	25.91	25.17	25.22	24.49
氯化苄	1	60.29	68.62	71.45	72.93	73.78	74.81	75.95	76.39
	2	57.74	65.23	68.15	70.39	71.88	72.76	73.40	74.22
	3	50.71	57.23	62.18	63.82	64.21	65.36	66.29	67.18
	4	13.21	14.32	15.55	16.98	17.73	18.89	18.64	17.75
	5	17.57	19.96	20.34	21.09	21.44	22.06	22.15	22.11

注: 1 四丁基溴化铵, 2 四丁基碘化铵, 3 十六烷基三甲基溴化铵, 4 PEG 400, 5 PEG 600

四正丁基碘化铵的催化效果较四丁基溴化铵差, 这可能是碘离子能毒化相转移催化剂的原因, 碘离子会与季铵离子优先形成离子对, 从而阻碍季铵正离子与烷氧负离子相结合, 使反应速度变慢。

十六烷基三甲基溴化铵的催化效果较四丁基溴化铵与四丁基碘化铵都要差, 可能与它有一个长的烷基有关。这使它倾向于形成胶束并保留在水相中而使其催化效果受到影响。

在选用的几种催化剂中, 四丁基溴化铵的催化效果最好, 主要表现在反应速度更快, 产物的气相色谱含量高两个方面。这可能与两个因素有关: 一是溴的亲水性相对来说比较高, 在反应过程中, 更倾向于留在水溶液中, 因此正离子容易把反应所需的负离子带入到有机相中, 而

使反应速度加快, 转化率增加; 二是与其大小及对称性有关, 根据 Herriott 等的研究, 相转移催化的反应速率常数与分配系数的相关性显示, 相转移催化剂最主要的功能是使亲核试剂在有机相中的增溶作用, 通过对较多的不同催化剂的实验发现较大和对称性好的离子效果更好, 当相转移催化剂中的碳原子数目与氮原子数目比为 16~20 时为最适当的疏水-亲水平衡范围^[5]。因此, 四丁基溴化铵是这几种催化剂中效果最好的。

2.3 四丁基溴化铵用量及反应时间对反应的影响

相转移催化剂用量一般都不超过原料的 5(mol)%, 实验结果列于表 2 中。

表 2 不同 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ 用量对反应产物气相色谱含量的影响/%
Tab.2 Effect of the amount of $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ on the GC content of the product/%

卤代烃	催化剂/%	反应时间/h							
		1	2	3	4	5	6	7	8
1-溴丁烷	1	53.18	58.29	62.57	65.12	68.33	70.27	72.19	73.24
	2	59.44	66.35	70.14	72.39	73.77	74.68	75.13	76.00
	3	61.34	69.19	73.65	76.21	76.97	77.06	77.12	77.53
	4	62.62	70.57	75.45	78.23	78.06	78.42	78.86	78.73
	5	62.24	70.61	75.57	78.19	78.10	78.52	78.77	78.45
氯化苕	1	52.33	63.54	67.79	69.02	69.65	70.20	70.79	71.34
	2	54.39	65.61	70.12	71.68	72.13	72.84	73.19	73.85
	3	59.77	67.89	72.04	73.13	74.14	74.80	75.70	76.52
	4	61.34	69.55	74.16	76.80	76.65	76.30	76.72	76.80
	5	62.43	69.21	74.25	76.91	76.71	76.84	76.41	76.29

结果显示, 对两种诺卜基醚类化合物的合成, 从最终转化率和反应时间两方面来看, 最佳的合成条件是: 催化剂用量为诺卜醇的 4(mol)%, 反应时间为 4h。

2.4 氢氧化钠用量对反应的影响

表 3 显示, 当 $n(\text{Nopol}):n(\text{NaOH})=1:1.5$ 时, 诺卜醇的转化率最高, 氢氧化钠的量过多可能会使卤代烃发生水解反应而降低诺卜醇的转化率。

表 3 氢氧化钠用量对诺卜醇转化率的影响/%
Tab.3 Effect of the amount of sodium hydroxide on the transformation ratio of nopol/%

卤代烃	$n(\text{Nopol}):n(\text{NaOH})$				
	1:1	1:1.5	1:2	1:2.5	1:3
1-溴丁烷	92.7	96.2	89.7	88.1	87.8
氯化苕	88.1	94.4	90.2	89.0	88.9

2.5 反应物对比对反应的影响

表 4 反应物对比对诺卜醇转化率的影响/%
Tab.4 Effect of the Molar ratio of nopol to hydrocarbon halide on the transformation ratio of nopol/%

卤代烃	$n(\text{Nopol}):n(\text{RX})$				
	1.5:1	1.2:1	1:1	1:1.2	1:1.5
1-溴丁烷	87.7	89.5	94.1	96.4	93.5
氯化苕	88.2	90.2	92.7	95.0	91.1

由表 4 可以看出, 反应物配比 $n(\text{Nopol}):n(\text{RX})=1:1.2$ 时, 诺卜醇的转化率有一个较大的值。

2.6 反应温度对反应的影响

表 5 反应温度对诺卜醇转化率的影响/%
Tab.5 Effect of the reaction temperature on the transformation ratio of nopol/%

卤代烃	反应温度/ $^{\circ}\text{C}$				
	60	70	80	90	100
1-溴丁烷	87.5	94.1	96.0	90.3	86.1
氯化苄	85.6	92.2	94.8	91.0	86.7

由表 5 可以看出, 较好的反应温度是 80°C , 较低和较高的温度都不利于诺卜醇转化率的提高。温度过高, 反应开始阶段的速率较高, 但由于催化剂四丁基溴化铵盐的热稳定性不好, 尤其是在碱性介质中, 季铵盐很容易发生霍夫曼降解反应^[6]; 温度过低, 则反应速率降低, 也不利于诺卜醇脱质子成为亲核试剂。

3 结论

(1)分别以诺卜醇、1-溴丁烷和氯化苄为原料, 四丁基溴化铵、四丁基碘化铵、十六烷基三甲基溴化铵、PEG400、PEG600 为相转移催化剂(PTC), 氢氧化钠水溶液为碱, 苯为溶剂, 经 Williamson 醚化反应合成了诺卜基丁基醚和诺卜基苄基醚。四丁基溴化铵效果最好, 诺卜醇的最高转化率分别为 96.4%和 95.0%。

(2)最佳合成条件是: $n(\text{Nopol}):n(\text{RX}):n(\text{NaOH}):n(\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-)=1:1.2:1.5:0.04$, 反应时间为 4h, 反应温度为 80°C 。

参考文献

- [1] 陆 磊, 陈欣安. 林产化工通讯, 1994, 28(2): 19~21.
- [2] D F Zinkel, J Russell. Naval Stores Production Chemistry Utilization. New York: Pulp Chemical Association Inc, 1989.
- [3] N H 勃拉图斯[苏]. 香料化学. 北京:轻工业出版社, 1984.
- [4] 王宗德, 肖转泉. 应用化学, 2002, 19(5): 497~498.
- [5] A W Herriott, D Picker. J. Am. Chem. Soc., 1975, 97(9): 2345~2349.
- [6] J D Lerda, R Neumam, Y Sasson. J. Chem. Soc., Perkin Trans II, 1986, 6: 823~826.