

Naegeli 茶螺烷合成方法的改进

孔宁川¹, 邱 晔², 陈永宽²

(1. 中科院昆明植物化学研究所, 云南 昆明 650204;

2. 云南烟草科学研究院, 云南 昆明 650106)

摘要: 对 Naegeli 报道的以 β -紫罗兰酮为原料经乙酸异丙烯酯交换、硼氢化钠还原成逆紫罗兰醇再环化合成茶螺烷的方法进行了改进, 改进后的合成方法反应副产物巨豆三烯含量从 15% 降至 4%, 反应时间明显缩短, 茶螺烷的收率从 75% 提高至 84.5%。

关键词: 茶螺烷; β -紫罗兰酮; 乙酸异丙烯酯; 酯交换; 环化

中图分类号: TQ655 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-275X(2006)02-0012-03

Improvement on the Synthesis of Theaspirane

KONG Ning-chuan¹, QIU Ye², CHEN Yong-kuan²

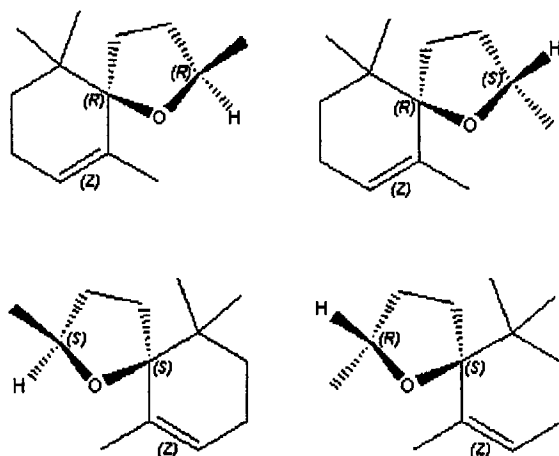
(1 Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China;

2 Yunnan Research Institute of Tobacco Science, Kunming 650106, China)

Abstract: Synthesis of theaspirane from β -ionone reported by Naegeli was improved. Content of megastigmatriene, a by-product was reduced from 15% to 4%, the reaction time was shortened obviously and the yield of theaspirane was enhanced from 75% to 84.5%.

Key words: theaspirane; β -ionone; isopropenyl acetate; transesterification; cyclization

茶螺烷, 又称茶香螺烷, 螺环氧化物, 化学名称为 2,6,10,10-四甲基-1-氧杂-螺环[4,5]-6-癸烯, 是存在于覆盆子、鸡蛋果、红茶和桂花净油中^[1]的环香叶烯类香味化合物。茶螺烷分子中含有两个不对称碳原子, 有四个光学异构体, 四个光学异构体结构^[2]如下:



收稿日期: 2005-11-28

基金项目: 云南省科技厅高新园区专项基金, 编号: 2003GX12

作者简介: 孔宁川(1966-), 男, 在读博士, 研究方向: 有机合成和植物化学。

商品茶螺烷为四个光学异构体的混合物。由于空间结构上的差异, 四个光学异构体有不同的香味特征。

商品茶螺烷为合成体, 合成方法多样^[3]。笔者曾对 Nakatani 等^[4]报道的以二氢- β -紫罗兰醇环氧化后环化脱水合成茶螺烷进行了研究, 发现产物为茶螺烷和 6-亚甲基茶螺烷的混合物^[5], 后者不仅给茶螺烷的纯化造成困难, 而且导致茶螺烷收率的降低。

为了寻求效率更高, 成本更为经济的合成茶螺烷的途径, 笔者转而对 Naegeli 等^[6]报道的以 β -紫罗兰酮为原料, 经与乙酸异丙烯酯交换、硼氢化钠还原为逆紫罗兰醇后对甲苯磺酸催化环化合成茶螺烷的方法进行了研究, 重复文献实验发现副产物主要为巨豆三烯, 其含量约为 15%, 茶螺烷收率为 75%。随后对这一合成方法进行了改进, 改进后巨豆三烯的含量

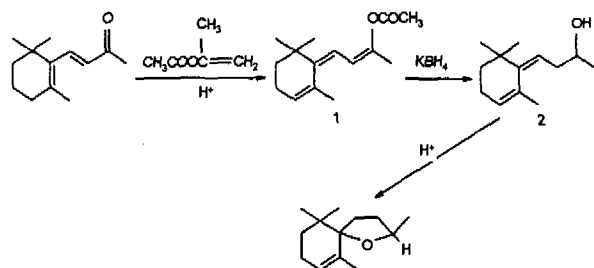
降至4%,茶螺烷收率提高至84.5%。

1 材料与方法

1.1 材料

β -紫罗兰酮(广州市爱柏仙香料有限公司); 乙酸异丙烯酯(北京派恩化学制品有限公司);其它所用试剂均为化学纯。

1.2 合成路线



1.3 合成方法

1.3.1 β -紫罗兰酮乙酸酯的合成

向装有电动搅拌器和20个理论塔板数分馏柱的1L三口圆底反应瓶中加入0.5 mol(96g) β -紫罗兰酮(98%)和330 mL乙酸异丙烯酯及0.5 g对甲苯磺酸,控制回流比为20:1。用TLC检测反应过程,直至反应物中不含 β -紫罗兰酮。反应结束后,减压除去过量的乙酸异丙烯酯,得红棕色粘稠液体的 β -紫罗兰酮乙酸酯。

1.3.2 逆紫罗兰醇的合成

冷却搅拌下往上述制备的 β -紫罗兰酮乙酸酯中滴加含0.2 mol(10.6 g) KBH_4 的600 mL 95%乙醇悬浮液,控制温度不超过40℃。滴加完 KBH_4 的悬浮液后,升温至轻微回流,维持回流1 h,减压除去乙醇后加入500 mL饱和 NH_4Cl 溶液,依次用400 mL \times 3次甲苯萃取,200 mL \times 3次水洗,无水 Na_2SO_4 干燥,减压除去甲苯,即得逆紫罗兰醇。

1.3.3 茶螺烷的合成

在上述制备的逆紫罗兰醇中,加入4 g研细的 KBH_4 ,负压下(2.7 kPa),于(75~80)℃搅拌下反应,用TCL检测反应过程。反应结束后,反应混合物用50 mL \times 4次水洗涤,有机层用无水 Na_2SO_4 干燥后用80个理论塔板数的分馏柱精馏,回流比为10:1,收集(80~84)℃,400 Pa 馏分,得茶螺烷82 g,收率84.5%,GC分析纯度为94.7%,无色液体, $n_{20}^D = 1.4846$ 。

2 结果与讨论

2.1 改进前后制备 β -紫罗兰酮乙酸酯的方法和结果的比较

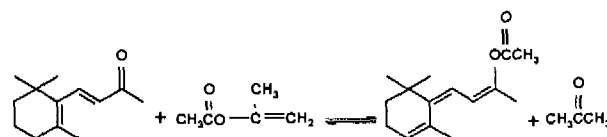
文献在氮气氛下以对甲苯磺酸作催化剂,采用大过量的醋酸异丙烯酯与 β -紫罗兰酮反应制备 β -紫罗兰酮乙酸酯,摩尔比为9:1;改进后在空气氛下采用分馏将反应产生的低沸点丙酮即时移出反应体系的方法制备 β -紫罗兰酮乙酸酯,醋酸异丙烯酯与 β -紫罗兰酮摩尔比为6:1,结果见表1。

表1 紫罗兰酮的酯化率和反应耗时

Table 1 Esterification Rate of β -ionone and Reaction Time

	文献方法	改进后的方法
n (乙酸异丙烯酯): n (β -紫罗兰酮)	9: 1	6: 1
β -紫罗兰酮最大酯化率/%	97	100
反应时间/h	24	12

从表1可见,文献方法酯化反应时间长, β -紫罗兰酮酯化不完全,导致时空产率低;改进后的方法酯化反应时间大幅缩短, β -紫罗兰酮完全酯化,时空产率高。原因在于 β -紫罗兰酮与醋酸异丙烯酯的反应属酯交换反应,是可逆反应。文献方法因反应体系中存在丙酮,逆反应不可避免,因而 β -紫罗兰酮酯化不完全。



2.2 改进前后还原 β -紫罗兰酮乙酸酯的方法和结果的比较

文献采用 NaBH_4 还原 β -紫罗兰酮乙酸酯,改进后采用 KBH_4 ,结果见表2。

表2 还原剂用量和还原结果(β -紫罗兰酮起始量0.5 mol)

Table 2 Dosage of Reductant and Reductive

Result (Starting Dosage of β -ionone: 0.5 mol)

	文献方法	改进后方法
还原剂	NaBH_4	KBH_4
试剂用量/mol	0.54	0.2
β -紫罗兰醇乙酸酯含量/%	0	0

从表2可见,文献采用的 NaBH_4 和改进后采用的 KBH_4 皆能将 β -紫罗兰酮乙酸酯还原完全,但使用 KBH_4 具有价格上的优势。理论上还原1 mol β -紫罗

兰酮乙酸酯需要 0.25 mol NaBH₄ 或 KBH₄, 文献使用大过量 NaBH₄, 其原因可能是制备 β-紫罗兰酮乙酸酯时, 未能将乙酸异丙烯酯和丙酮完全除去, 因此需要消耗额外量的还原剂。

2.3 改进前后逆紫罗兰醇环化合成茶螺烷的比较

文献以苯为溶剂, 使用对甲苯磺酸做环化催化剂进行逆紫罗兰醇的环化; 改进后的方法使用 KHSO₄ 作环化催化剂, 在负压下无溶剂条件下环化, 结果见表 3。

表 3 改进前后环化方式对茶螺烷收率的影响

Table 3 Effect of Cyclization on the Yield of Theaspirane

	文献方法	改进方法
环化催化剂	对甲苯磺酸	KHSO ₄
溶剂	苯	无
巨豆三烯含量/%	15	4
茶螺烷收率/%	75	84.5

从表 3 可以看出, 文献方法环化逆紫罗兰醇生成较高含量的脱水副产物巨豆三烯, 导致茶螺

烷的收率降低; 改进后的环化方法能有效减少巨豆三烯的产生, 从而提高茶螺烷的收率。

结论: 改进后的方法合成茶螺烷, 副产物显著减少, 反应时间明显缩短, 茶螺烷收率提高, 成本下降, 更适于商业生产。

参考文献:

- [1] 黄致喜, 王慧辰. 萜类香料化合物[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- [2] Gertraut S, Gerhard F, Peter W, et al. Synthesis and Enantio-differentiation of Isomeric Theaspiranes[J]. J Agric Food Chem, 1992, 40: 1188 ~ 1191.
- [3] 刘金, 孔宁川, 等. 茶螺烷合成研究概况[J]. 云南化工, 2002, 29(6): 27 ~ 29.
- [4] Nakatani Y, Yamanishi T. Synthese Totale Des Cis-et trans-1-oxa-8-oxo-2,6,10,10-tetramethyl-spxro(4,5)-6-decenes[J]. Tetrahedron Letters, 1995, 24: 1969.
- [5] 刘金, 孔宁川, 等. 从二氢-β-紫罗兰酮合成茶螺烷[J]. 云南化工, 2003, 30(4): 8 ~ 9.
- [6] Naegeli Peter DR. Method for the Manufacture of 2,6,10,10-tetramethyl-1-oxaspiro(4,5)-dec-6-ene[P]. DE2610238, 1976, 09 ~ 23

· 书讯 ·

《中国粉体工业产业政策汇编》

ISBN 7-80159-737-0/D · 010 开本: 16 开

定价: 58 元 出版时间: 2006 年 3 月

字数: 72 万字 主编: 余绍火、吴宏富、王春峰

《汇编》以粉体工业为主题, 集中汇编了包括 2005 年 12 月国家发改委发布《产业结构调整指导目录(2005 年本)》在内的 100 余份与粉体工业相关的产业政策。本汇编时间跨度大; 1989 年 ~ 2005 年长达 17 年; 涵盖面广: 国务院、有关部委、局及各省、市、自治区、直辖市、计划单列市等所颁布的鼓励发展粉体工业相关的各项产业政策和发展规划尽收其中, 充分显示我国各级各部门历年来对粉体工业的政策支持力度大, 发展粉体工业的软环境优越, 行业前景广阔。

本《汇编》内容丰富, 是广大涉足粉体产业创富者的一本实用性极强的“政策导向”和“投资决策指南”; 既可作为粉体相关企业研制开发、生产高新技术产品的“指路明灯”, 申报国家各类项目的“政策依据”; 也可为研究我国粉体工业的发展历程发挥一定的作用。

ISBN 7-80227-060-X 《中国粉体工业通鉴》(2006 版)

定价: 198 元 出版时间: 2006 年 6 月

开本: 16 开 精装本 字数: 100 万字

编委会主任: 卢寿慈 主编: 吴宏富、余绍火

我国粉体行业百余位知名专家及专业媒体联合打造的粉体技术与开发大型工具书——《中国粉体工业通鉴》(2006 版), 由我国粉体界著名专家卢寿慈教授担纲编委会主任, 由学术学会、高等院校、科研院所和生产企业等多方面的专家学者为《通鉴》独家撰稿, 全方位、多角度、客观真实记录中国粉体工业的发展新情况、新进程, 展望“十一五”粉体工业的发展趋势和广阔前景, 融前瞻性、学术性、权威性、指导性、专业性、实用性、系统性于一体; 对于国内外粉体企业、投资机构及政府相关部门了解和研究中国粉体工业将具有重要的参考价值。

本卷首次推出 170 余家粉体相关科研院所介绍; 200 余家高等院校 2000 多项粉体成果; 近 600 人粉体专家名录; 700 多件最新粉体专利; 近万个粉体领域的国债项目、国家重点新产品、国家火炬计划项目、国家科技成果重点推广计划项目、科技兴贸行动计划项目、科技创新基金项目、拟建在建项目、技术转让项目等, 更是粉体创业者的致富“宝典”。《通鉴》(2006 版) 适合化工、轻工、矿业、冶金、机械、建材、农业、食品、医药、环保、军工、高新技术和粉体制备等不同行业各个领域的相关人士阅读、收藏。