

# GC-MS 分析确认诺卜乙基醚氧化反应产物的结构



CHEN Jin-zhu

陈金珠<sup>1</sup>, 肖转泉<sup>2</sup>, 王宗德<sup>3</sup>

(1. 江西农业大学理学院, 江西 南昌 330045; 2. 江西师范大学化学化工学院,  
江西 南昌 330027; 3. 江西农业大学林学院, 江西 南昌 330045)

**摘 要:** 通过 GC-MS 分析, 确认了高锰酸钾碱性溶液氧化诺卜乙基醚反应产物中 6 个主要产物的结构, 它们是: 2,2-二甲基-3-( $\beta$ -乙氧基丙酰基) 环丁酮、*cis*-2,2-二甲基-3-( $\beta$ -乙氧基丙酰基) 环丁烷乙酸、3-羟基-*cis*-2,2-二甲基-3-( $\beta$ -乙氧基丙酰基) 环丁烷乙酸、2,3-二羟基诺卜乙基醚、1-羟基-*cis*-2,2-二甲基-3-( $\beta$ -乙氧基丙酰基) 环丁烷乙酸、5-羟基-2,3-环氧诺卜乙基醚。

**关键词:** GC-MS 分析; 诺卜乙基醚; 氧化产物

中图分类号: TQ351.472; O624

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2006)04-0124-04

## Structural Identification of the Oxidation Products of Nopyl Ethyl Ether by GC-MS

CHEN Jin-zhu<sup>1</sup>, XIAO Zhuan-quan<sup>2</sup>, WANG Zong-de<sup>3</sup>

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

**Abstract:** Nopyl ethyl ether was oxidized in alkaline potassium permanganate solution, and the structures of 8 main products were identified by GC-MS, which are 2,2-dimethyl-3-( $\beta$ -ethoxypropionyl) cyclobutanone, *cis*-2,2-dimethyl-3-( $\beta$ -ethoxypropionyl) cyclobutaneacetic acid, 3-hydroxy-*cis*-2,2-dimethyl-3-( $\beta$ -ethoxypropionyl) cyclobutaneacetic acid, 2,3-dihydroxynopyl ethyl ether, 1-hydroxy-*cis*-2,2-dimethyl-3-( $\beta$ -ethoxypropionyl) cyclobutaneacetic acid and 5-hydroxy-2,3-epoxynoyl ethyl ether.

**Key words:** GC-MS; nopyl ethyl ether; oxidation products

$\beta$ -蒎烯不能直接合成四元环类化合物, 但将  $\beta$ -蒎烯合成诺卜醇及其衍生物<sup>[1]</sup>, 再利用它们具有与  $\alpha$ -蒎烯类似的环内双键, 可以通过氧化使双键断裂而得到四元环类化合物<sup>[2]</sup>。由于在酸作用下醚键会断裂而得到诺卜醇, 同时在酸的作用下还会发生重排而破坏四元环。因此, 为了探索诺卜乙基醚氧化得到四元环类化合物, 本研究采用高锰酸钾的碱性溶液作氧化剂, 并添加相转移催化剂使反应更顺利进行。王宗德等<sup>[3]</sup>对此反应进行了报道, 作者将继续报道通过 GC-MS 分析确认反应产物的结构。

## 1 实验部分

### 1.1 原料、试剂及仪器

诺卜乙基醚按文献[4]合成, GC 纯度为 98%, 其他药品均为市售分析纯试剂。岛津 GC-9A 气相色谱仪, OV-101 玻璃毛细管柱, 30 m  $\times$  0.25 mm, 氢火焰检测器; HP5989A GC-MS 联用仪, EI 源, 70 eV。

### 1.2 氧化实验

将 24 g  $\text{KMnO}_4$  溶于 200 ~ 250 mL 水中, 加入 13.6 g 诺卜乙基醚、80 g 苯、1.5 g 三甲基十六烷基溴化

收稿日期: 2006-01-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30360085); 霍英东高校青年教师基金资助项目(101031); 江西省自然科学基金资助项目(0430091)

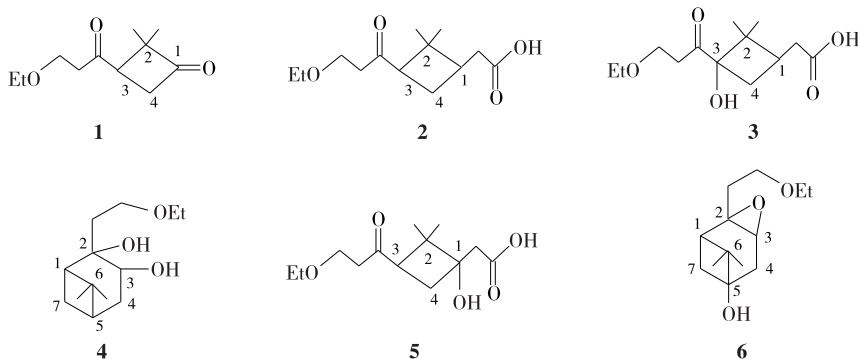
作者简介: 陈金珠(1973-), 男, 江西新余人, 讲师, 从事有机化学的教学和科研工作; E-mail: jxnccjz@126.com。

铵,在搅拌下滴加  $\text{KMnO}_4$  溶液,反应到紫红色维持不褪时,加入少许亚硫酸钠溶液,至紫红色完全消失。过滤除去  $\text{MnO}_2$  沉淀,吸滤至干。用热水将沉淀提取3次,合并水层后进行浓缩,然后再与苯层合并。加草酸酸化并分离苯层。水层用苯萃取3次,合并苯层后再浓缩,取少许残液进行 GC-MS 分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 主要反应产物的质谱数据和结构式

根据 GC-MS 分析结果,化合物 **1**, **2**, **3**, **4**, **5**, **6** 的质谱数据如下,结构式如下:



**2.1.1 化合物 1**  $m/e(\%)$ : 41 (27.9), 43 (12.3), 55 (86.4), 69 (8.3), 73 (24.9), 80 (22.4), 81 (41.2), 82 (50.5), 83 (100), 85 (19.8), 100 (64.7), 101 (12.5), 113 (14.7), 128 (37.3), 141 (2.0), 154 (33.9), 155 (6.4), 182 (5.9), 183 (24.9)。

**2.1.2 化合物 2**  $m/e(\%)$ : 41 (65.7), 43 (20.6), 55 (78.4), 68 (28.1), 69 (100), 73 (21.3), 79 (10.8), 81 (21.1), 82 (27.0), 83 (40.3), 85 (10.8), 100 (44.0), 101 (11.1), 113 (10.8), 123 (9.8), 128 (54.8), 142 (26.1), 153 (9.7), 168 (7.3), 179 (16.1), 196 (7.6), 197 (10.2), 198 (1.3)。

**2.1.3 化合物 3**  $m/e(\%)$ : 41 (29.0), 43 (19.6), 55 (100), 59 (93.7), 69 (7.7), 73 (7.6), 81 (18.6), 82 (28.5), 83 (95.7), 84 (10.5), 85 (11.3), 100 (18.2), 101 (38.1), 128 (9.2), 129 (15.3), 137 (10.1), 141 (4.9), 156 (5.0), 164 (5.4), 167 (5.1), 183 (11.1), 195 (2.6), 197 (2.1), 210 (3.1), 241 (1.0)。

**2.1.4 化合物 4**  $m/e(\%)$ : 41 (36.0), 43 (56.7), 55 (18.2), 59 (100), 67 (18.6), 69 (10.4), 77 (13.0), 78 (12.7), 79 (22.7), 81 (18.7), 91 (28.4), 105 (14.5), 107 (15.2), 121 (51.4), 123 (15.8), 149 (21.6), 164 (20.6), 167 (3.7), 181 (2.2), 182 (2.1), 195 (2.0), 210 (1.5), 228 (1.0)。

**2.1.5 化合物 5**  $m/e(\%)$ : 41 (100), 43 (26.1), 55 (89.8), 56 (17.3), 57 (38.9), 59 (13.0), 68 (29.6), 69 (80.2), 70 (12.9), 73 (23.4), 81 (21.5), 82 (23.5), 83 (37.2), 100 (72.7), 101 (21.8), 113 (9.1), 114 (22.2), 123 (10.4), 128 (39.0), 142 (17.1), 156 (16.9), 168 (6.1), 169 (9.9), 170 (7.8), 183 (2.6), 196 (8.9), 197 (9.3), 224 (4.3), 225 (4.5)。

**2.1.6 化合物 6**  $m/e(\%)$ : 41 (46.4), 43 (44.6), 55 (31.2), 59 (100), 69 (17.7), 77 (11.3), 79 (20.2), 81 (15.8), 83 (10.8), 91 (19.0), 107 (17.5), 119 (22.4), 121 (28.8), 122 (23.2), 128 (1.9), 137 (10.5), 147 (4.3), 149 (2.4), 165 (6.4), 168 (3.3), 179 (12.5), 180 (11.5), 181 (1.7), 208 (3.0), 226 (1.1)。

### 2.2 主要反应产物的结构分析

**2.2.1 化合物 1** 其  $\text{M}^+$  (198) 失去  $\text{CH}_3$ , 得  $m/e$  为 183 碎片离子(以下简称碎片),  $\text{M}-1$  离子失去甲基则为 182。两个离子从醚结构部分失去乙烯, 所得碎片的  $m/e$  为 155 与 154。 $\text{M}^+$  从环外酮羰基处发生  $\alpha$ -裂解, 则得  $m/e$  为 73 与 101 的碎片。

**2.2.2 化合物 2** 确定为羧酸, 是诺卜醇乙基醚氧化时断裂双键生成的, 相对分子质量为 242。 $m/e$

197的碎片是 $M^+$ 失去羧基形成的, $m/e$ 为198与196的碎片是 $M^+$ 分别失去 $CO_2$ 与乙烯和水形成的。 $m/e$ 为168应是 $M^+$ 失去羧基及在醚部分失去乙基形成的碎片。 $M^+$ 从羧酸部分作麦氏重排失去乙酸,再从醚部分失去乙基,得 $m/e$ 为153的碎片。该 $M^+$ 经四元环开裂,分别得到 $m/e$ 为156、86与128、114的两组碎片。由 $m/e$ 为114的碎片失去羧基得到的、由 $m/e$ 为128的碎片从醚部分因 $\alpha$ -裂解失去 $C_2H_5OCH_2$ 所得的以及由 $m/e$ 为86的碎片失去羟基得到的碎片,它们的 $m/e$ 均等于69,而且稳定性好,因此成为基峰。 $m/e$ 为142的碎片,可看成是由 $M^+$ 失去甲基,而后作氢原子的转移(至原甲基处),再进行四元环的开环均裂形成的。

**2.2.3 化合物3** 是一个羧酸,但与化合物2相比,分子中多一个羟基,该羟基在四元环的3位碳原子上。相对分子质量为258。分子中的四元环发生开环均裂时,所形成的碎片的 $m/e$ 为172和86。 $M^+$ 失去羟基得 $m/e$ 为241的碎片。而在醚部分失去乙烯和水分子,得 $m/e$ 为212的碎片。后者再丢失一个甲基,所得碎片 $m/e$ 为197。由于分子中有醇羟基,也能发生脱水。 $M^+$ 失去水和羧基,得 $m/e$ 为195的碎片, $M^+$ 失水后,再从醚部分失去乙基,得到的碎片 $m/e$ 为211。 $M^+$ 进行麦氏重排失去 $CH_2C(OH)_2$ ,再从环上丢失一个甲基,得 $m/e$ 为183的碎片。

**2.2.4 化合物4** 被定为诺卜醇乙基醚的双键与 $KMnO_4$ 反应所生成的邻二醇,相对分子质量228。在质谱上有微弱的 $M^+$ 峰,丰度为1.0。由 $M^+$ 失去一分子水形成的 $m/e$ 为210的碎片,丰度1.5,再从环上丢失一个甲基,得 $m/e$ 为195的碎片;在醚部分丢失乙基,形成 $m/e$ 为181的碎片;失去乙烯分子得 $m/e$ 为182的碎片,再失去水则得 $m/e$ 为164的碎片,继续从环上丢失甲基,得 $m/e$ 为149的碎片。 $M^+$ 从醚部分失去乙烯与水亦得到 $m/e$ 为182的碎片,再丢失环上一个甲基,所得碎片的 $m/e$ 为167。 $M^+$ 从醚部分发生 $\alpha$ -裂解,失去 $C_2H_5OCH_2$ ,得到 $m/e$ 为169的碎片。 $M^+$ 失水后的碎片作同样的 $\alpha$ -裂解,得 $m/e$ 为151的碎片。

**2.2.5 化合物5** 是四元环1位上有羟基的羧酸,且属于 $\beta$ -羟基酸。因此,从 $M^+$ 容易失去一分子水,也能通过重排失去式量为60的中性碎片 $CH_2C(OH)_2$ 。从 $M-H_2O$ 碎片上再丢失甲基,所得碎片的 $m/e$ 为225,从 $M-60$ 碎片上丢失甲基,得碎片的 $m/e$ 为183。 $M-60$ 碎片从醚部分丢失乙基,得碎片的 $m/e$ 为169。 $M^+$ 失去乙烯、水和甲基,其碎片 $m/e$ 为197; $M-60$ 的碎片失去乙烯,所得碎片 $m/e$ 为170。 $m/e$ 为168的碎片是 $M^+$ 失去羧基并从醚部分丢失 $C_2H_5O$ 形成的。从 $M^+$ 上丢失羧基和羟基,则形成 $m/e$ 为196的碎片。若再丢失 $C_2H_5O$ ,得碎片 $m/e$ 为151。化合物5与化合物1,3具有共同的结构部分(即四元环的2,3,4位相同),因此,四元环裂解时同样能得 $m/e$ 为156和128的碎片,并进一步碎裂成 $m/e$ 为100,83,69,55,41的碎片,而且丰度都比较高。

化合物5与2的质谱中含有一个 $m/e$ 为142的碎片(但化合物1与3质谱没有的),其丰度分别为17.1与26.1。因此认为该峰是 $M^+$ 丢失甲基后发生了氢迁移,氢迁至原甲基处,再发生四元环裂解( $C_1-C_2$ 与 $C_3-C_4$ 均裂)而形成的。 $m/e$ 142的碎片在羰基与双键碳之间发生均裂( $\alpha$ -裂解),可生成 $m/e$ 为41的碎片( $CH_3-CH=CH^+$ );在羰基碳与饱和碳原子之间均裂( $\alpha$ -裂解)则生成 $m/e$ 为69的碎片。

**2.2.6 化合物6** 该化合物质谱图有 $m/e$ 为226与208的两个高质量碎片峰,两者质量相差18,表明前者有羟基且较易脱水。故把 $M^+$ 峰定为226。从诺卜醇乙基醚氧化得相对分子质量为226的产物,恰好是增加了两个氧原子。从这点考虑加上对整个图谱的概貌的观察比较,认为它不是四元环化合物,而是在双键处环氧化及在5位碳上有羟基的反应产物。 $M^+$ 失去一分子水以后得 $m/e$ 为208的碎片。 $M^+$ 在醚部分失去乙烯与水后,得碎片 $m/e$ 为180,再从环上丢失甲基,得碎片 $m/e$ 为165。失水后所得的 $m/e$ 为208的碎片从醚部分失去乙基,得 $m/e$ 为179的碎片,从环氧乙烷处 $\alpha$ -裂解失去 $C_2H_5OCH_2CH_2$ (73),所得碎片的 $m/e$ 为135。 $M^+$ 的环氧结构部分,从环内发生两处 $\alpha$ -裂解,所得碎片的 $m/e$ 为114。这一离子失去 $C_2H_5O$ , $C_2H_5OCH_2$ 与 $C_2H_5OCH_2CH_2$ ,分别得到 $m/e$ 为69,55,41的小碎片。六元环 $C_1-C_2$ 与 $C_4-C_5$ 两个键均裂,所得的大碎片 $m/e$ 为128。后者失去 $C_2H_5O$ ,得 $m/e$ 为83的离子。

### 3 结论

通过 GC-MS 分析确认了高锰酸钾碱性溶液氧化诺卜乙基醚反应产物中 6 个主要产物的结构,它们是:2,2-二甲基-3-( $\beta$ -乙氧基丙酰基)环丁酮、*cis*-2,2-二甲基-3-( $\beta$ -乙氧基丙酰基)环丁烷乙酸、3-羟基-*cis*-2,2-二甲基-3-( $\beta$ -乙氧基丙酰基)环丁烷乙酸、2,3-二羟基诺卜乙基醚、1-羟基-*cis*-2,2-二甲基-3-( $\beta$ -乙氧基丙酰基)环丁烷乙酸和 5-羟基-2,3-环氧诺卜乙基醚。

#### 参考文献:

- [1]王宗德,肖转泉,陈金珠. 诺卜醇衍生物的合成与表征[J]. 化学世界, 2004, 45(2): 89-92.
- [2]王宗德,肖转泉,陈金珠.  $\beta$ -蒎烯合成四元环类化合物的研究[J]. 江西农业大学学报:自然科学版, 2004, 26(4): 650-654.
- [3]王宗德,肖转泉,陈金珠. 诺卜乙基醚的氧化反应[J]. 南京林业大学学报:自然科学版, 2004, 28(6): 31-34.
- [4]肖转泉,傅艳艳,汪美荣,等. 由  $\beta$ -蒎烯合成诺卜醇的醚类化合物[J]. 精细化工, 1999, 16(增刊): 357-360.

### 欢迎订阅 2007 年下列刊物

《木材工业》为中国林业科学研究院院刊,由中国林科院木材工业研究所与中国林学会木材工业分会联合承办。入选国家林业局优秀科技期刊、《中文核心期刊》(北京大学 2004 版)、《中国科技核心期刊》(科技部中国科技信息研究所 2005 版)、《中国科技期刊精品数据库》等;连续十余年被英美等国际林业著名刊物收录;《中国期刊网》、《中国学术期刊光盘版》、《中文科技期刊数据库》、《万方数据——数字化期刊群》全文收录。适合木材加工、人造板生产、家具制造以及相关行业中从事研究开发、专业教学、生产管理、质量监控、设计制造、技术咨询、木材贸易、市场营销等工作,具有一定专业基础的中、高层管理人员以及技术人员阅读。主要栏目有综述/专家论坛/讨论与建议,研究与开发/应用技术,专访报道/企业园地/技术讲座,综合信息,广告专栏。双月刊,大 16 开。邮发代号:2-311,每期 8 元,全年 48 元,国内外公开发售,全国各地邮局均可订阅,也可向编辑部订购(挂号邮寄,全年 66 元)。邮局汇款:100091 北京市颐和园后中国林科院木材所 29 信箱《木材工业》编辑部;银行汇款:11050101040034675 中国林业科学研究院木材工业研究所 农行海淀支行营业部;联系电话:010-62889419;传真:010-62889416;E-mail: cwimag@caf.ac.cn。

《植物资源与环境学报》系江苏省·中国科学院植物研究所、江苏省植物学会及中国环境科学学会植物园保护分会联合主办的学术刊物,国内外公开发售。该刊是“中国期刊方阵”双效期刊“江苏期刊方阵”优秀期刊、中国科技核心期刊,为 BA、CA、CAB、Elsevier's、中国生物学文摘、中国环境科学文摘、中国科学引文数据库、万方数据——数字化期刊群、中国学术期刊(光盘版)和中文科技期刊数据库等国内外著名刊库收摘。该刊围绕植物资源与环境两个中心命题,报道我国植物资源的考察、开发利用和植物物种多样性保护,自然保护区与植物园的建设和管理,植物在保护和美化环境中的作用,环境对植物的影响以及与植物资源和植物环境有关学科领域的原始研究论文、研究简报和综述等。凡从事植物学、生态学、自然地理学以及农、林、园艺、医药、食品、轻化工和环境保护等领域的科研、教学、技术人员及决策者,可以从该刊获得相关学科领域的研究进展和信息。从 2006 年起该刊每期页码将增加至 80 页,每期定价 10 元。

季刊,单价 10 元,邮发代号:28-213,全国各地邮局发行,若错过征订时间或需补齐 1992-2006 年各期者,请直接与编辑部联系邮购。订价:1992-1994 年每年 8 元;1994-2000 年每年 16 元;2001-2005 年每年 24 元;2006-2007 年每年 40 元(均含邮资)。地址:210014 南京中山门外 江苏省·中国科学院植物研究所内;电话:025-84347016;传真:025-84432074;E-mail: nbgxx@jlonline.com 或 zwzy@mail.cnbnet.net。

《造纸科学与技术》是广东省造纸学会会刊,由广东省造纸学会和广东省造纸研究所主办,华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室承办。主要刊登制浆造纸科学与工程领域的论文与报告、实践与经验,介绍制浆造纸工艺、设备与控制的研究进展与技术进步、清洁生产与环境保护、科学管理与持续发展,还设立了科普园地。入编《中国学术期刊(光盘版)》,并荣获《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》全文收录证书;《中国学术期刊综合评价数据库来源期刊证书》。

双月刊,双月底出版,大 16 开,全年订费 48 元(含邮寄费)。订阅者可通过邮局汇款至编辑部订阅。汇款时请写清楚单位名称、地址、邮编、联系电话及收件人姓名。地址:510640 广州市华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室《造纸科学与技术》编辑部;联系电话:020-87112854,87113940-1019;传真:020-87112854;联系人:刘道恒,赖燕明;E-mail: dhliu@scut.edu.cn。

《黑龙江造纸》是由黑龙江省造纸工业研究所、黑龙江省造纸学会主办的制浆造纸综合性技术刊物,是中国学术期刊综合评价数据库统计源期刊,被中国期刊全文数据库全文收录,在“万方数据——数字化期刊群”全文上网,被《中国核心期刊(遴选)数据库》收录。报道国内外制浆造纸行业中科研、生产、经营、管理的先进技术、实践经验和市场信息,可供广大技术工人、科技人员、管理干部及大专院校的师生参考。季刊,全年订价 25 元,订阅者请通过银行或邮局汇款至黑龙江省造纸工业研究所,《黑龙江造纸》编辑部收。请写清楚订阅份数、单位名称、地址、邮编和收件人的姓名及详细地址。地址:157013 牡丹江市光华街 5 号;开户行:牡丹江市工商银行阳明街支行;户名:黑龙江省造纸研究所有限公司;帐号:0903020409264004570;联系人:柳海燕;电话:0453-6320013;传真:0453-6332195,6330907;E-mail: hlj\_zz@sina.com。