

GC-MS 分析确认诺卜醇臭氧化反应产物的结构*



王宗德¹, 肖转泉², 陈金珠³

(1. 江西农业大学 林学院, 江西 南昌 330045; 2. 江西师范大学 化学学院, 江西 南昌 330027; 3. 江西农业大学 理学院, 江西 南昌 330045)

WANG Z D

摘要: 将诺卜醇(Nopol)分别在甲醇和乙醇中臭氧化后,再进行还原性水解,溶液经处理后进行了GC-MS分析。对所得质谱数据进行解析,确定了6个主要产物的结构,它们是 *cis*-2, 2-二甲基-3-(β -羟基丙酰基)环丁烷乙醛、*trans*-2, 2-二甲基-3-(β -羟基丙酰基)环丁烷乙醛、*trans*-2, 2-二甲基-3-(β -羟基丙酰基)环丁烷乙醛、*cis*-2, 2-二甲基-3-(β -羟基丙酰基)环丁烷乙醛缩二甲醇、*cis*-2, 2-二甲基-3-(β -羟基丙酰基)环丁烷乙醛缩二乙醇和2, 2-二甲基-3-(β -羟基丙酰基)环丁酮。分析结果表明:这6个主要产物都是诺卜醇分子中双键断裂后所形成的四元环类化合物,诺卜醇臭氧化时除了碳碳双键、叔氢被氧化外,还伴有其它更深层次反应。

关键词: 诺卜醇; 臭氧化; GC-MS 分析; 四元环类化合物

中图分类号: O624; TQ351.472

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2003)03-0006-05

STRUCTURAL IDENTIFICATION OF THE PRODUCTS FROM NOPOL OZONIZATION BY GC-MS

WANG Zong-de¹, XIAO Zhuan-quan², CHEN Jin-zhu³

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

Abstract: Nopol was ozonized in methanol and ethanol respectively, followed by reductive hydrolyzation and GC-MS analysis. The MS data was analyzed, and structures of 6 main products have been identified, namely: *cis*-2, 2-dimethyl-3-(β -hydroxypropionyl) cyclobutaneethanal, *trans*-2, 2-dimethyl-3-(β -hydroxypropionyl) cyclobutaneethanal, *trans*-2, 2-dimethyl-3-(β -hydroxypropionyl) cyclobutaneethanal, *cis*-2, 2-dimethyl-3-(β -hydroxypropionyl) cyclobutaneacetaldehyde dimethyl acetal, *cis*-2, 2-dimethyl-3-(β -hydroxypropionyl) cyclobutaneacetaldehyde diethyl acetal and 2, 2-dimethyl-3-(β -hydroxypropionyl) butanone. The results showed: 1) The 6 main products are all four-member ring compounds produced through the cleavage of double bond of nopol; 2) Accompany with oxidations of the double bond and tertiary hydrogen in the ozonization, there are other reactions at more in-depth levels.

Key words: nopol; ozonization; GC-MS analysis; four-member ring compound

* 收稿日期: 2002-10-16

基金项目: 江西省自然科学基金资助项目(982019)

作者简介: 王宗德(1971-), 男, 江西安福人, 副教授, 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。

诺卜醇(Nopol)的化学名称为 6,6-二甲基双环[3.1.1]庚-2-烯-2-乙醇,可由 β -蒎烯与多聚甲醛经 Prins 反应合成^[1]。它具有木香的薄荷样香气,可作为香料使用^[2]。它的分子内有一个环内双键,结构与 α -蒎烯相似。 α -蒎烯经氧化或臭氧化,可得到蒎酮酸及其类似的四元环类化合物,并进一步合成许多有着不同用途的四元环类化合物。本试验将诺卜醇

分别在甲醇和乙醇中进行了臭氧化,再经还原性水解,溶液处理后进行 GG-MS 分析。对所得到的质谱图和质谱数据进行解析,初步确定了 6 个主要产物的结构,它们是诺卜醇分子中双键臭氧化断裂后形成的产物,具有 2,2-二甲基-3-(β -羟基丙酰基)环丁烷的基本结构,都是四元环类化合物。

1 实验部分

1.1 原料和仪器

诺卜醇:按文献[3]中的加压法由 β -蒎烯与多聚甲醛反应合成,GC 纯度 99%;甲醇、乙醇等均为市售分析纯试剂。

日本岛津 GG-9A 气相色谱仪,OV-101 玻璃毛细管柱,30 m \times 0.25 mm;HP5989A 型 GG-MS 联用仪,EI 源,70 eV;XFZ-5B1 型中频臭氧发生器,北京清华通力臭氧技术开发中心生产。

1.2 臭氧化实验

在 2.5 cm \times 25 cm 大试管中加入 50 mL 甲醇(或乙醇)及 5 g 诺卜醇,试管置于盛有冰和盐混合物的杜瓦瓶内。在氧气钢瓶输出压力为 0.15 MPa,臭氧发生器面板上压力表值为 0.05 MPa,直流电流为 190 mA 的条件下,通入臭氧。反应过程中注意保持盐冰的温度不高于-5 $^{\circ}$ C。一定时间后,用湿的淀粉碘化钾试纸检查尾气,如很快变蓝色则停止通气。反应液加入饱和亚硫酸钠或硫脲溶液,剧烈搅拌,注意冷却。加苯萃取,苯层经无水硫酸钠干燥后进行 GC 分析和 GG-MS 分析。经质谱解析确定了结构的 6 个主要产物 A~F 的质谱数据如下。

化合物 A m/e (%, RA): 41(54.0), 43(33.3), 45(12.0), 55(92.4), 69(62.4), 73(28.8), 82(26.8), 83(100), 95(12.4), 97(22.5), 98(10.7), 101(14.5), 113(9.2), 128(8.7), 139(6.8), 154(2.0), 170(0.74), 183(0.25)。

化合物 B m/e (%, RA): 40(8.8), 41(59.4), 43(51.3), 44(16.6), 45(12.6), 55(80.1), 67(14.4), 68(24.0), 69(100), 73(21.4), 81(17.3), 83(86.0), 95(32.1), 96(30.0), 100(1.4), 101(8.5), 109(12.2), 113(11.8), 123(11.0), 128(8.0), 137(9.4), 142(11.8), 155(6.8), 179(11.2), 196(1.7), 197(1.6)。

化合物 C m/e (%, RA): 41(59.5), 43(43.2), 55(75.0), 56(16.6), 57(26.2), 69(62.3), 73(17.3), 81(9.8), 82(17.8), 83(100), 95(17.2), 100(2.7), 101(18.7), 109(9.2), 113(10.3), 128(3.9), 138(2.5), 156(5.0), 167(1.1), 185(1.4)。

化合物 D m/e (%, RA): 40(33.9), 41(34.6), 43(54.0), 44(79.1), 45(11.9), 55(38.0), 69(18.3), 73(15.8), 75(100), 83(28.9), 95(8.2), 97(7.8), 101(5.5), 113(6.5), 121(11.8), 136(3.1), 139(7.9), 154(5.3)。

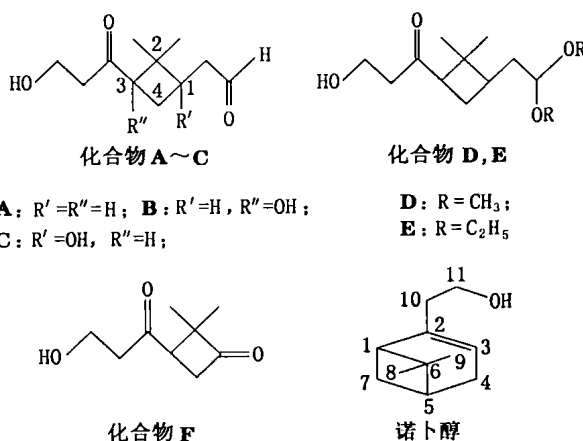
化合物 E m/e (%, RA): 41(58.0), 43(40.2), 45(13.9), 53(15.0), 55(86.7), 69(100), 73(20.6), 81(17.3), 83(89.4), 95(37.1), 96(26.4), 109(13.7), 113(14.0), 123(12.7), 128(9.2), 137(10.0), 142(14.9), 151(4.6), 155(10.0), 179(12.0), 180(3.0), 196(1.6), 209(1.1), 227(1.0), 242(0.4)。

化合物 F m/e (%, RA): 40(24.9), 41(85.0), 43(44.0), 44(51.9), 55(100), 69(87.4), 70(23.8), 73(31.8), 82(37.3), 83(55.1), 95(17.7), 100(36.1), 101(30.7), 113(6.6), 128(27.3), 129(11.4), 152(2.7), 153(2.8)。

2 结果与讨论

2.1 关于诺卜醇的臭氧化反应

分别以甲醇、乙醇、二氯甲烷作溶剂,在-5 $^{\circ}$ C时臭氧化,用亚硫酸钠、硫脲进行还原性水解。气相色谱分析表明,诺卜醇的臭氧化产物很多,一般都在 30 个以上,说明反应比较复杂。这是因为诺卜醇分

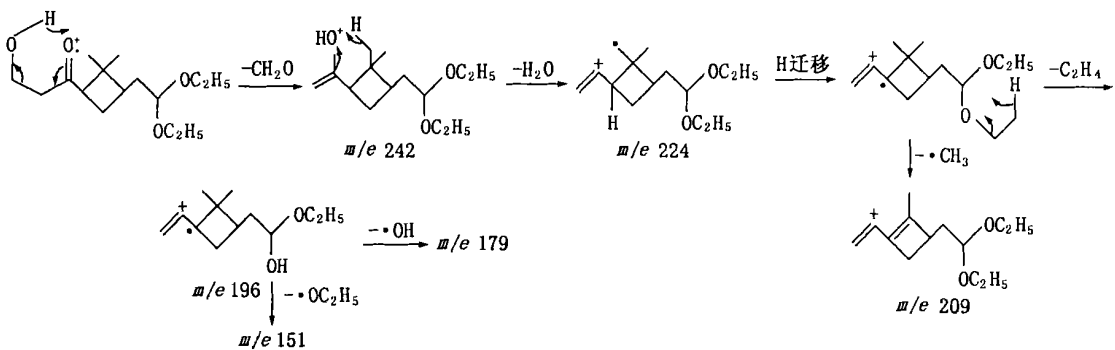


子中不仅双键可以被臭氧化,分子中双环的两个桥头碳(C_{-1} 与 C_{-5} ,均是叔碳原子)上的氢原子也能被氧化剂或臭氧所氧化,尤其是当分子中含有羟基、羧基等亲水性基团时更是如此。叔氢氧化成羟基后,又能发生脱水反应产生双键,进而再一次被臭氧化。因此,反应较复杂,产物较多。另外,不同溶剂中进行臭氧化,大多数产物是相同的,在色谱分析中相对保留时间彼此一致。但在甲醇与乙醇中反应时,有些产物不一致,如上述化合物中的D与E,这些产物是反应生成的醛A分子中的醛基(比酮羰基活泼)与醇发生缩醛化反应生成的。所用的醇不同,得到的缩醛就不一样。也许在更低温度下进行反应,结果会简单一些,这还有待于进一步研究。

2.2 化合物A~F结构的确定

2.2.1 化合物A与E结构的确定 A与E是诺卜醇在无水乙醇中臭氧化生成的两个主要产物。在GC图上,A出峰在前,E出峰在后。当往水解后的反应液中加入少许稀盐酸并加热搅拌,随后作GC分析,结果发现后面峰的含量明显减少,前面峰的含量增加。说明在稀酸作用下,后峰化合物E转变成了化合物A,这就是缩醛水解生成了醛。在实验上证实了两者的相互联系。两个化合物的质谱解析参考文献[4~5]说明如下:

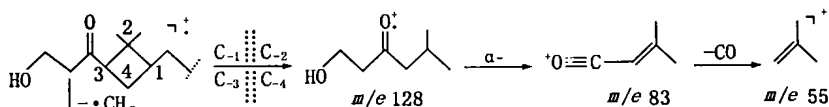
化合物E($C_{15}H_{28}O_4$, $M_r = 272$)质谱图上较高质荷比的碎片离子有以下几个:155(10%),179(12%),180(3%),196(1.6%),209(1.1%),227(1%),242(0.4%)。这些碎片可看成是分子离子经一定方式裂解产生的。 m/e 为242的碎片离子是由分子离子在酮结构部分发生麦氏重排, β 位羟基上的氢转移到羰基氧上并随之失去 CH_2O (30)形成的。 m/e 为227的碎片离子是分子离子从缩醛结构部分断裂 $C-O$ 键失去 OC_2H_5 (45)形成的,随后又从醇结构部分失去 H_2O (18)而得 m/e 为209的碎片离子,若失去 CH_2OH (31)则得 m/e 为196的碎片离子。分子离子从环丁烷1位碳上断裂失去缩醛部分的 $CH_2CH(OC_2H_5)$ (117)则形成 m/e 为155的碎片离子,在此基础上失去一分子水(H_2O ,18)就得 m/e 为137的碎片离子, m/e 为179,151等的碎片离子可按下列方式从 m/e 为242的碎片离子产生:



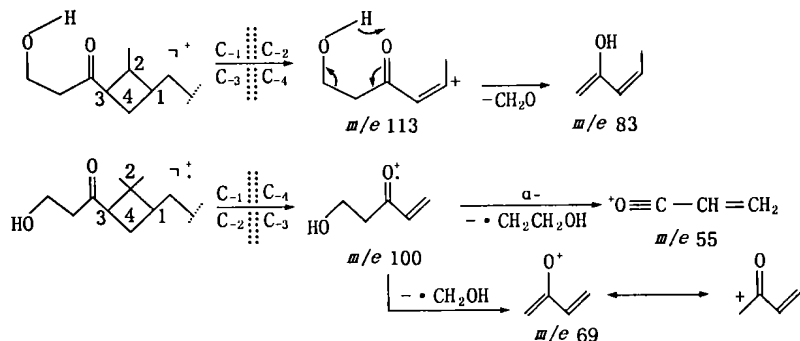
化合物A($C_{11}H_{18}O_3$, $M_r = 198$)是一个醛,分子离子失去羰基($C=O$,28)得 m/e 为170的碎片离子,丰度仅0.74; M^+ 失去环上一个甲基(15)所得碎片离子 m/e 为183,丰度0.25;作为醛,发生麦氏重排, α,β 碳碳键异裂失去 CH_2CHOH (44)所形成的碎片 m/e 为154,丰度为2。在此基础上失去环上甲基或分子离子先失去甲基再发生如上麦氏重排并异裂失去 CH_2CHOH ,得 m/e 为139的碎片离子。

化合物A与E,分子中除醛基和缩醛基团不同,其他部分都是相同的。因此在质谱图上有很多相同的地方,主要表现在由于四元环开裂后所产生的一些碎片离子。分子离子在四元环中 $C_{-1}-C_{-2}$ 键均裂, $C_{-3}-C_{-4}$ 键均裂,而在 C_{-2} 与 C_{-3} 间形成双键,得到 m/e 为128的碎片离子;它再失去 CH_3 ,或先由分子离子失 CH_3 ,再发生如上环开裂,得到 m/e 为113的碎片离子,丰度分别为9.2与14.0。 m/e 128的碎片离子失去 CH_2OH (31)得 m/e 为97的碎片离子,失去 CH_2CH_2OH (45)得 m/e 为83的碎片离子,而且丰度很高,在A中成为基峰,E中的丰度为89.4。四元环中的 $C_{-1}-C_{-4}$ 键均裂与 $C_{-2}-C_{-3}$ 键均裂,在 C_{-3} 与 C_{-4} 间形成双键,所得碎片离子的 m/e 为100;该离子失去 CH_2OH ,得 m/e 为69的碎片离子,在A中丰度为62.4,而在E的图谱上成为基峰(100)。 m/e 100的离子失去 CH_2CH_2OH (45),形成 m/e 为55的碎片离子,丰度很高,分别为92.4与86.7。此外, m/e 为113的离子由于有羰基以

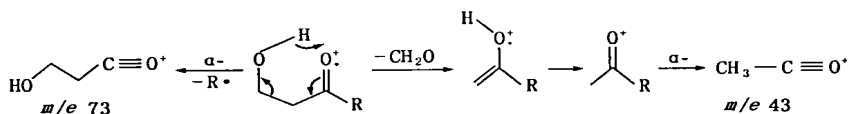
及在羰基 β 位有羟基氢原子, 因而能发生麦氏重排失去 CH_2O (30) 形成一个 m/e 亦为 83 的碎片离子, 这也是使该离子的丰度很高的一个原因。以上过程可用右式表示。



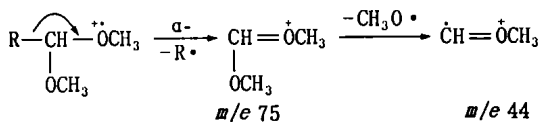
化合物 A 与 E 的质谱图上还都有 m/e 为 73 和 43 的碎片离子峰。酮羰基与环丁烷 3 位碳原子的键均裂 (α 裂解), 得 m/e 73 的碎片离子; 如果先发生麦氏重排, 失去 CH_2O 以后再发生 α 裂解, 所得碎片离子的 m/e 为 43 (见右式)。



化合物 B, C, D, F 都具有如上的结构部分, 能发生同样方式的裂解, 因而都有一定丰度的 m/e 为 128, 113, 100, 83, 55, 69, 73, 43 等碎片离子。



2.2.2 化合物 D ($\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_4$, $M_r = 244$) 结构的确定 以甲醇为溶剂时, 诺卜醇经臭氧化及还原水解后, 经气相色谱分析发现有一个产物是以乙醇为溶剂诺卜醇臭氧化所得产物里没有的, 其色谱保留时间比化合物 E 要短。经 GG-MS 分析, 确定了这一化合物 D 的结构, 它是醛 A 与甲醇反应形成的缩醛。其质谱图上基峰的 m/e 为 75, m/e 为 44 的碎片离子丰度为 79.1。这正是甲醇缩醛的特征峰 (见右式)。



谱图上的最高质量峰为 154, 可以看成是分子离子 (244) 失去 1 个甲基与缩醛部分 (75) 所形成的。分子离子断裂缩醛部分 (75) 后再发生上节所述的酮的麦氏重排失去 CH_2O (30), 得到的碎片离子 m/e 为 139, 丰度 7.9。 m/e 为 154 的碎片离子失去 H_2O , 得 m/e 为 136 的碎片离子, 再失去 CH_3 , 得 m/e 为 121 的碎片离子, 丰度 11.8。

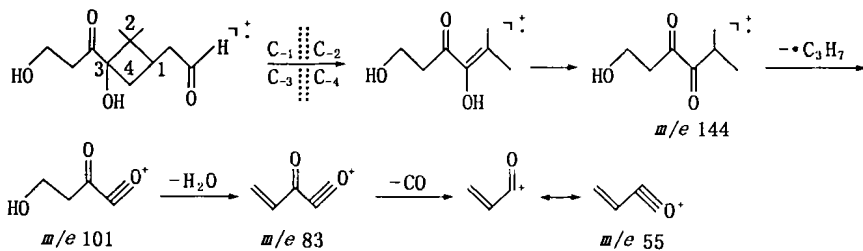
m/e 为 43, 55, 69, 73, 83, 113 的碎片离子的形成与 2.2.1 所述相同。

2.2.3 化合物 F ($\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$, $M_r = 170$) 结构的确定 化合物 F 在气相色谱中是保留时间很短 (即出峰很早) 的成分, 因此其分子质量应是比较小的。在质谱图上质量数最高的峰是 152 与 153, 且丰度很低。由于 m/e 为 100 与 128 的碎片离子丰度比较高 (分别为 36.1, 27.3), 73, 83, 69 与 55 (基峰) 的丰度更高, 因而认为该化合物也应具有 2,2-二甲基-3-(β -羟基丙酰基) 环丁烷的结构。具有这三个取代基的环丁酮 (即 F), 分子质量为 170。分子中由于有羟基, 故 m/e 为 153, 152 的碎片离子应是分子离子失去 OH , H_2O 形成的。

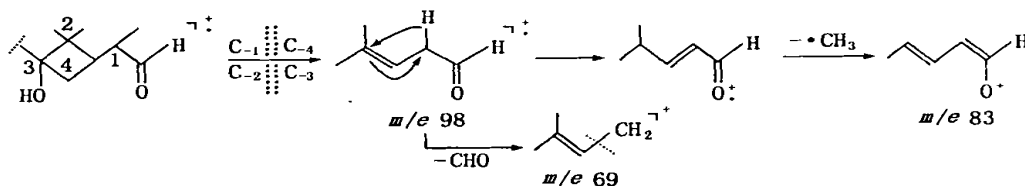
2.2.4 化合物 B, C 结构的确定 在 GC 图上, B 与 C 是化合物 A 后面、D 与 E 前面的主要成分, 含量比较高。这两个化合物是醛 A 分子中四元环上 $\text{C}-3$ 与 $\text{C}-1$ 的氢被氧化为羟基的产物, 实际上是在诺卜醇与臭氧反应时不仅双键发生了臭氧化, 而且两个桥头碳原子的氢 (叔氢) 也有一个发生了氧化, 经还原水解后便得到了 B 和 C 两个化合物。它们的分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$, 分子质量 214。对它们的质谱图进行解析, 确定化合物 B 分子中的羟基在四元环的 3 位碳上, 化合物 C 分子中的羟基在环的 1 位碳上。具体分析如下:

化合物 B ($\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$, $M_r = 214$) 分子离子 (214) 失去醛基 (CHO , 29) 所得碎片 m/e 为 185, 再失去 H_2O , m/e 为 167; 从分子离子失去 CH_3 与 CH_2CHO (15+43) 得 m/e 为 156 的碎片离子, 再失去 H_2O ,

得到的碎片离子 m/e 为 138。四元环的 $C_{-1}-C_{-2}$ 与 $C_{-3}-C_{-4}$ 两个键均裂, C_{-2} 与 C_{-3} 间形成双键, m/e 为 144, 羟基上的氢转移后成酮, 再 α 裂解失去异丙基 (C_3H_7 , 43) 得 m/e 为 101 的碎片离子, 进一步消除失去 H_2O , 得共轭稳定的一个碎片离子, m/e 为 83 的基峰。此裂解过程如右式。



四元环的另一方向的开裂可产生 m/e 为 83、69 等重要碎片离子。



化合物 **C** ($C_{11}H_{18}O_4$, $M_r = 214$) 羟基在环的 1 位碳原子上, 属 β -羟基醛, 易失去一分子水, 因此与化合物 **B** 的质谱有所不同。 m/e 为 196、197 的碎片离子就是分子离子 (214) 丢失 H_2O 、 OH 形成的。再失去分子另一端的 OH , 所得碎片离子的 m/e 为 179、180。分子离子丢失 CH_3 和 CH_2CHO , 碎片离子的 m/e 为 155, 再失水得 m/e 为 137 的碎片, β -羟基丙酰基部分发生麦氏重排, 失去 CH_2O , 再从分子的另一端丢失 CH_2CHO , 所得碎片离子的 m/e 为 142, 丰度为 11.8。其他主要碎片离子的形成可按 2.2.1 节的分析得到解释。

3 结论

3.1 气相色谱分析结果表明, 反应产物一般都在 30 个以上, 反应产物难以分离。说明了诺卜醇臭氧化时, 除了碳碳双键、叔氢会被氧化之外, 还发生了其它更深层次反应。

3.2 通过 GC-MS 分析, 确定了 6 个产物的结构, 它们是: *cis*-2, 2-二甲基-3-(β -羟基丙酰基) 环丁烷乙醛、3-羟基-*cis*-2, 2-二甲基-3-(β -羟基丙酰基) 环丁烷乙醛、1-羟基-*cis*-2, 2-二甲基-3-(β -羟基丙酰基) 环丁烷乙醛、*cis*-2, 2-二甲基-3-(β -羟基丙酰基) 环丁烷乙醛缩二甲醇、*cis*-2, 2-二甲基-3-(β -羟基丙酰基) 环丁烷乙醛缩二乙醇和 2, 2-二甲基-3-(β -羟基丙酰基) 环丁酮。

3.3 诺卜醇通过臭氧化反应可使环内双键断裂从而得到四元环类化合物。控制好反应条件 (包括臭氧化物的分解方式) 可望使某一种产物为主要产物。这方面的研究有待于继续和深入。

参考文献:

- [1] BAIN J P, NOPOL I. The reaction of β -pinene with formaldehyde[J]. J Am Chem Soc, 1946, 68(1): 638-641.
- [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] 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): 354-357.
- [4] MCLAFFERTY F W. 质谱解析[M]. 北京: 化学工业出版社, 1987.
- [5] SILVERSTEIN R M, BASSLER G C, MORRILL T C. 有机化合物光谱鉴定[M]. 姚海文译. 北京: 科学出版社, 1988.