

的 δ 值分别为 7.22(10H, m, 苯环质子), 5.22(1H, t, O—CH¹—O), 4.93(1H, t, H²), 4.10(1H, t, H⁴), 3.62(1H, q, H³), 3.06(2H, d, 苜基 CH₂) ppm; 固体异构体的则分别为 7.22(10H, m, 苯环质子), 5.40(1H, t, O—CH¹—O), 4.90(1H, t, H²), 4.30(1H, q, H³), 3.59(1H, t, H⁴), 2.98(2H, d, 苜基 CH₂) ppm.

应用分子模型考察分子中各氢原子与其它原子或基团在空间的相互关系, 便能很好地说明上述各组峰化学位移的差别.

在 **4b** 中, H¹ 与 Ph^{II} 处于五元环同侧, 可以受到 Ph^{II} 的去屏蔽作用; 而在 **4a** 中, 则无此种作用, 因此, **4b** 中 H¹ 的化学位移要大于 **4a** 中 H¹ 的化学位移. 对于它们苜基上 CH₂ 的两个质子, 情况恰好相反, 顺式异构体的 CH₂ 同时受到两个苯环的去屏蔽作用, 所以其化学位移应以顺式异构体为大.

两异构体中, 二氧五环上的 H² 与氧及苯环相邻, 而且又都处于 Ph^{II} 的去屏蔽区, 它们的化学位移较各自分子中二氧五环上的 H³ 和 H⁴ 都要大, 所以, 4.93—4.90 ppm 的峰便分别是两者 H² 的信号, 由分子模型可以看出, Ph^I 对各自分子中的 H³ 和 H⁴ 的作用都是相同的, 而 H³ 和 H⁴ 在不同构型的分子中感受到的 Ph^{II} 的作用却不相同. 在反式异构体中, H⁴ 总是处于 Ph^{II} 的屏蔽区, 而 H³ 则受到两个苯环的去屏蔽作用, 因此, $\delta_{H^3} > \delta_{H^4}$, 这样, 4.30 和 3.59 两组峰分别为 H³ 和 H⁴ 的信号; 而在顺式异构体中, H³ 总是处于 Ph^{II} 的屏蔽区, H⁴ 则受到 Ph^{II} 的去屏蔽作用, 所以, $\delta_{H^4} > \delta_{H^3}$, 于是, H³ 的信号为 3.62 的一组峰, H⁴ 为 4.10 的峰. 另外, **4b** 中的 H³ 由于同时受到两个苯环的去屏蔽作用, 而 **4a** 中的 H⁴ 则只受到 Ph^{II} 的去屏蔽作用, 故 **4b** 的 H³ 化学位移值较大于 **4a** 的 H⁴ 值.

通过以上分析可以确定固体为反式异构体, 而液体为顺式异构体.

经评香专家评定, 顺、反异构体的香气虽有差异, 但都属于花香型, 反式异构体(固体)的香气较好.

实 验

沸点、熔点均未经校正. IR 用岛津 IR-408 型仪测定, ¹H NMR 用 90 MHz JNM FX-90Q 仪测定, CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标.

3 的制备^[2-4] 在装有电动搅拌、分水器和温度计的 250 mL 四口瓶中, 加入 21.9 g (0.12 mol) **1**, 19.3 g (0.14 mol) **2**, 0.5 g 对甲苯磺酸和 140 mL 无水苯, 搅拌回流 7 h, 然后冷却到室温, 反应液依次用 0.25 mol·dm⁻³ 碳酸氢钠溶液、水和饱和食盐水洗涤, 以无水硫酸镁干燥. 蒸除苯后得 22.6 g 白色固体, 产率 62%. 以乙醇反复重结晶后得无色针晶, m.p. 72.5—74.0°C. C₂₀H₃₀O₂ (计算值: C, 79.42; H, 9.99. 实测值: C, 79.02; H, 10.25). ν_{\max} (KBr): 3060, 3025 (苯环上 C—H), 1600, 1470 (苯环), 1216, 1175, 1115, 1090, 1069, 1058 (缩酮 C—O—C—O—C), 743, 695 (单取代苯) cm⁻¹. δ_{H^1} : 7.36 (5H, m), 5.04 (1H, q), 4.26 (1H, q), 3.65 (1H, t), 1.88—1.00 (22H, m) ppm.

5 的制备 12.0 g (0.10 mol) 苯乙酮和 13.8 g (0.10 mol) **2** 在 0.5 g 对甲苯磺酸催化下于 140 mL 无水苯中如前回流 9 h, 后处理亦同前, 减压蒸馏收集 119—122°C/0.40 mmHg 馏分, 得 11.8 g 无色油状液体, 产率 49%. C₁₆H₁₆O₂ (计算值: C, 79.97; H, 6.71. 实测值: C, 79.73; H, 6.73).

4 的制备 12.0 g (0.10 mol) 新蒸苯乙醛、16.6 g (0.12 mol) **2**、0.2 g 对甲苯磺酸和 150 mL

无水苯如前回流 0.5h, 后处理亦同前, 减压蒸馏收集 130—131°C/0.2 mmHg 馏分, 得 20.0g 无色液体(文献值: 187—188°C/14 mmHg^[4], 150—152°C/1 mmHg^[5]), 产率 84%。

4 的顺、反异构体的分离及测定 以 300—400 目硅胶装柱, 用 9:1 石油醚-乙酸乙酯 (v/v) 为洗脱剂, 在略加外压的条件下进行分离。

1) **4a** 液体 $C_{16}H_{16}O_2$ (计算值: C, 79.97; H, 6.71. 实测值: C, 79.96; H, 6.88). ν_{\max} (液膜): 3050, 3025 (苯环 C—H), 1600, 1490, 1450 (苯环), 1200, 1130 (缩醛 C—O—C—O—C), 7.52, 695 (单取代苯) cm^{-1} .

2) **4b** 固体 $C_{16}H_{16}O_2$ (计算值: C, 79.97; H, 6.71. 实测值: C, 79.77; H, 6.76). ν_{\max} (KBr): 3050, 3025 (苯环 C—H), 1600, 1490, 1450 (苯环), 1230, 1132 (缩醛 C—O—C—O—C), 750, 695 (单取代苯) cm^{-1} .

倪凤淑同志做碳氢分析, 林娜娜同志测红外光谱, 李国炜同志测 1H 核磁共振谱, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Matsuda, T.; Sugishita, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, *35*, 1446.
- [2] Haarmann and Reimer, G. m. b. H., *Neth. Appl.*, *6* 402 590, **1964**; *Ger. Appl.*, **1963** (*Chem. Abstr.*, **1965**, *62*, 16085g).
- [3] Haarmann and Reimer, G. m. b. H. (by Theo Leidig), *Fr.*, *1* 393 647, **1965**; *Ger. Appl.*, **1963** (*Chem. Abstr.*, **1965**, *63*, 6886a).
- [4] Frolkins, M. U.; Bratus, I. N.; Lapikova, L. S., *Масло-жир. пром-сть.*, **1977**, *4*, 36 (*Chem. Abstr.*, **1977**, *87*, 133983r).
- [5] Summerbell, R. K.; Kland-English, M. J. J., *Amer. Chem. Soc.*, **1955**, *77*, 5095.

Separation and Identification of the Reaction Products of Cyclododecanone with Phenyl Ethylene Glycol

Wang Xiao-Lan* Tang Shi-Xiong Hu Zhong Wang Chang-Feng

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

Abstract

It has been proved, by TLC and synthetic methods, that the odoriferous material formed in the reaction of cyclododecanone and phenyl ethylene glycol under acidic condition, was not the ketal of cyclododecanone, but the acetal of phenylacetaldehyde with phenyl ethylene glycol. The *cis-trans* isomers of the acetal were separated by chromatography, the configurations were established via the analysis of their 1H NMR spectra.