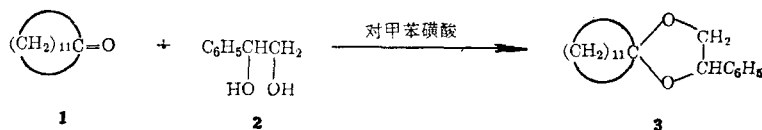


## 环十二碳酮与苯基乙二醇反应产物的分离及确定

汪小兰\* 唐士雄 胡 忠 王长凤

(南开大学化学系, 天津)

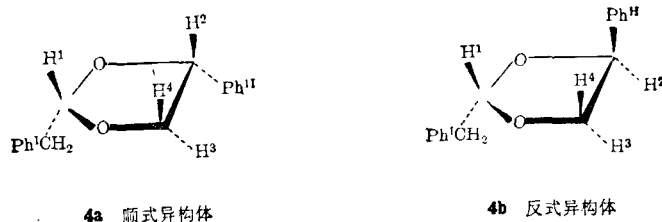
环十二碳酮(**1**)与苯基乙二醇(**2**)在对甲苯磺酸催化下的反应粗产物具有浓郁的花香, 最初, 我们以为这种香气来源于缩酮 2-苯基-1, 4-二氧杂螺[4, 11]十六烷(**3**):



但该反应粗产物经反复重结晶后得到的无色晶体却没有香气, 经红外、 $^1\text{H}$  核磁等谱图及碳氢分析鉴定该无色晶体确是缩酮 **3**。既然缩酮 **3** 没有气味, 则反应粗产物的香气必然来自反应中的副产物。薄层色谱分析表明, 该反应中副产物较多。我们猜测, 副反应可能主要来自 **2**<sup>[1]</sup>。为此, 在相同条件下以 **2** 进行空白试验, 发现反应粗产物亦具有前述之特征香气。又对两反应的粗产物进行对照薄层检验, 发现两者有对应的斑点, 在酸性条件下, **2** 可能发生呐啉型重排得到苯乙醛或苯乙酮, 根据生成的碳正离子的稳定性, 重排产物应以苯乙醛为主。苯乙醛或苯乙酮与苯基乙二醇进一步作用可形成缩醛 **4** 或缩酮 **5**。



为了验证, 我们分别合成了 **4** 和 **5**, 并证明只有 **4** 具有如前述的特征香气。但用薄层色谱检验时, 发现 **4** 有两个强度相当的斑点, 其  $R_f$  值仅差 0.04。推测可能是顺、反异构体 **4a** 和 **4b** 的混合物。



为进一步比较缩醛 **4** 的香气与构型的关系, 我们对缩醛 **4** 进行了色谱分离, 结果表明, 相应于薄层色谱中  $R_f$  值较大的是白色固体 (m. p. 33—34°C), 而  $R_f$  值较小的为无色液体, 将分离得的固、液体分别进行碳氢分析, 证明两者的组成相同。根据它们在色谱中表现出来的极性和熔点差别, 可以初步判断固体应为反式异构体 **4b**, 而液体应为顺式异构体 **4a**。

为了进一步确定两个异构体的构型, 测定了它们的  $^1\text{H}$  核磁共振谱。液体异构体各组峰

的  $\delta$  值分别为 7.22(10H, m, 苯环质子), 5.22(1H, t, O—CH<sup>1</sup>—O), 4.93(1H, t, H<sup>2</sup>), 4.10(1H, t, H<sup>4</sup>), 3.62(1H, q, H<sup>3</sup>), 3.06(2H, d, 苄基 CH<sub>2</sub>) ppm; 固体异构体的则分别为 7.22(10H, m, 苯环质子), 5.40(1H, t, O—CH<sup>1</sup>—O), 4.90(1H, t, H<sup>2</sup>), 4.30(1H, q, H<sup>3</sup>), 3.59(1H, t, H<sup>4</sup>), 2.98(2H, d, 苄基 CH<sub>2</sub>) 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, H<sup>1</sup> 与 Ph<sup>II</sup> 处于五元环同侧, 可以受到 Ph<sup>II</sup> 的去屏蔽作用; 而在 **4a** 中, 则无此种作用, 因此, **4b** 中 H<sup>1</sup> 的化学位移要大于 **4a** 中 H<sup>1</sup> 的化学位移. 对于它们苄基上 CH<sub>2</sub> 的两个质子, 情况恰好相反, 顺式异构体的 CH<sub>2</sub> 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 H<sup>2</sup> 与氧及苯环相邻, 而且又都处于 Ph<sup>II</sup> 的去屏蔽区, 它们的化学位移较各自分子中二氧五环上的 H<sup>3</sup> 和 H<sup>4</sup> 都要大, 所以, 4.93—4.90 ppm 的峰便分别是两者 H<sup>2</sup> 的信号, 由分子模型可以看出, Ph<sup>I</sup> 对各自分子中的 H<sup>3</sup> 和 H<sup>4</sup> 的作用都是相同的, 而 H<sup>3</sup> 和 H<sup>4</sup> 在不同构型的分子中感受到的 Ph<sup>II</sup> 的作用却不相同. 在反式异构体中, H<sup>4</sup> 总是处于 Ph<sup>II</sup> 的屏蔽区, 而 H<sup>3</sup> 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 H<sup>3</sup> 和 H<sup>4</sup> 的信号; 而在顺式异构体中, H<sup>3</sup> 总是处于 Ph<sup>II</sup> 的屏蔽区, H<sup>4</sup> 则受到 Ph<sup>II</sup> 的去屏蔽作用, 所以,  $\delta_{H^4} > \delta_{H^3}$ , 于是, H<sup>3</sup> 的信号为 3.62 的一组峰, H<sup>4</sup> 为 4.10 的峰. 另外, **4b** 中的 H<sup>3</sup> 由于同时受到两个苯环的去屏蔽作用, 而 **4a** 中的 H<sup>4</sup> 则只受到 Ph<sup>II</sup> 的去屏蔽作用, 故 **4b** 的 H<sup>3</sup> 化学位移值较大于 **4a** 的 H<sup>4</sup> 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, <sup>1</sup>H NMR 用 90 MHz JNM FX-90Q 仪测定, CDCl<sub>3</sub> 为溶剂, TMS 为内标.

**3 的制备**<sup>[2-4]</sup> 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<sup>-3</sup> 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. C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> (计算值: C, 79.42; H, 9.99. 实测值: C, 79.02; H, 10.25).  $\nu_{\max}$  (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<sup>-1</sup>.  $\delta_H$ : 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%. C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (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 20.0 g 无色液体(文献值: 187—188°C/14 mmHg<sup>[4]</sup>, 150—152°C/1 mmHg<sup>[5]</sup>), 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).  $\nu_{\max}$  (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).  $\nu_{\max}$  (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, 16085 g).
- [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.