

# $\alpha$ -蒎烯合成 N-烷基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺类化合物及香气特征

杨益琴 唐年华 刘 兵 王鉴兰 王石发 谷 文 陈华成

(南京林业大学化学工程学院)

**摘要:**以  $\alpha$ -蒎烯为原料合成了系列新型的 N-烷基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺类芳香化合物,并探索了氮原子上取代基的不同结构与产物香气间的构效关系。 $\alpha$ -蒎烯经环氧化得到 2,3-环氧蒎烷,再经催化异构化反应得到  $\alpha$ -龙脑烯醛; $\alpha$ -龙脑烯醛与伯胺缩合、 $\text{NaBH}_4$  选择性还原得到 N-烷基- $\alpha$ -龙脑烯胺,再经乙酰化后得到 N-烷基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺类化合物。采用  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、FT-IR、MS 等对合成酰胺类化合物进行了结构表征,对合成产物的香气特征进行了鉴定。结果表明:N-正丁基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺和 N-叔丁基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺具有良好的香气特征,作为新型芳香化合物具有较好的开发价值。

**关键词:**  $\alpha$ -蒎烯; 2,3-环氧蒎烷;  $\alpha$ -龙脑烯醛; N-烷基- $\alpha$ -龙脑烯胺; N-烷基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺

**中图分类号:** TQ351 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1522(2010)02-0165-06

YANG Yi-qin; TANG Nian-hua; LIU Bing; WANG Jian-lan; WANG Shi-fa; GU Wen; CHEN Hua-cheng. **Synthesis and olfactory evaluation of N-alkyl-N-( $\alpha$ -campholenyl) acetamides from  $\alpha$ -pinene.** *Journal of Beijing Forestry University* (2010) **32**(2) 165-170 [Ch 21 ref. ] College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, 210037, P. R. China.

Synthesis of N-alkyl-N-( $\alpha$ -campholenyl) acetamides were carried out from  $\alpha$ -pinene, and the relationship between alkyl structures and their odors was probed. N-alkyl-N-( $\alpha$ -campholenyl) acetamides were synthesized from  $\alpha$ -pinene, through campholenic aldehyde obtained by epoxidation and isomerization, condensation with primary amine, selective reduction with  $\text{NaBH}_4$ , and acetylation with acetic chloride. The structures of the intermediates and final products were determined by  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , FT-IR and MS spectra. In addition, their olfactory characteristics were evaluated. The results show that both N-(n-butyl)-N-( $\alpha$ -campholenyl) acetamide and N-(tert-butyl)-N-( $\alpha$ -campholenyl) acetamide have good flavor characteristics, and have a good development value as new-type flavor compounds.

**Key words**  $\alpha$ -pinene; 2,3-epoxypinane;  $\alpha$ -campholenic aldehyde; N-alkyl- $\alpha$ -campholenyl amines; N-alkyl-N-( $\alpha$ -campholenyl) acetamides

$\alpha$ -龙脑烯醛是一种具有清凉松木样芳香香气的单萜类化合物<sup>[1]</sup>,目前主要以  $\alpha$ -蒎烯为原料经过环氧化和选择性开环异构化得到,而在天然植物中的含量很少,主要存在于杜松子等少数精油中<sup>[2]</sup>。 $\alpha$ -龙脑烯醛是一种重要的合成中间体,经选择性还原制得的  $\alpha$ -龙脑烯醇、二氢龙脑烯醇及其

酯,可广泛用于食品和香料工业<sup>[3-6]</sup>,也可用作合成药物和天然产物的中间体<sup>[7-9]</sup>。然而迄今为止,应用最广的仍在合成檀香型系列香料领域,其典型产品是檀香 208 和檀香 210 等<sup>[10-14]</sup>。近年来又推出了新的系列——檀香衍生物如聚檀香醇、Ebanol 以及 2000 年之后进入市场的爪哇檀香(Javanol)等<sup>[15]</sup>。

收稿日期:2009-01-18

基金项目:国家自然科学基金项目(30571468)、国家自然科学基金重点项目(30430580)。

第一作者:杨益琴,博士生,副教授。主要研究方向:天然产物化学。电话:025-85428163 Email:wsfyyq@njfu.edu.cn 地址:210037 南京市龙蟠路南京林业大学化学工程学院。

责任作者:王石发,博士,教授。主要研究方向:天然产物化学、手性合成化学。电话:025-85428369 Email:wangshifa65@yahoo.com.cn

地址:同上。

本刊网址: <http://www.bjfujournal.cn>; <http://journal.bjfu.edu.cn>

©1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

日本大洋香料公司将龙脑烯醛与卤代烷进行格氏反应,制得一系列烷基取代的龙脑烯醇及其酯或氧化酮,则具有木香、水果香的香韵<sup>[16]</sup>。1980年 Lenselink<sup>[17]</sup>以龙脑烯醛为原料与丙腈酸乙酯合成了烷基取代龙脑烯腈香料。1989年 Brunke等<sup>[18]</sup>则采用龙脑烯醛与羟胺反应合成了龙脑烯腈香料,揭示了龙脑烯醛在合成香料领域的一条新的利用途径。从化学结构看,现有的 $\alpha$ -龙脑烯醛衍生物香料均为醇类、酯类、醛类、腈类、环氧类等化合物<sup>[19]</sup>,但未见酰胺类衍生物的报道。

我国是松脂生产大国,松节油资源丰富,年产量达10多万t,作为一种可再生资源 and 产量最大的天然精油,在香料工业领域具有重要的开发价值。本论文采用 $\alpha$ -蒎烯为原料,经环氧化和催化异构化反应制得 $\alpha$ -龙脑烯醛,再与伯胺反应合成 Schiff 碱,经选择性还原得到的 N-烷基- $\alpha$ -龙脑烯胺再经乙酰化,得到 N-烷基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺,研究结构与香气的关系,旨在探索酰胺类化合物作为香料的可行性,对拓宽我国松节油资源的利用领域具有重要意义。

## 1 实验

### 1.1 试剂和仪器

取自江西瑞金市大柏地林场的马尾松 (*Pinus massoniana*) 松脂,采用水蒸气蒸馏得到松节油组分,蒸馏条件为:气相温度 185℃ 并保持 5 min,液相温度为 230℃<sup>[20]</sup>。将分离所得松节油再经减压精馏(回流比为 20:1),收集(46~49)℃/32 kPa 的馏分作为后续合成用原料,经 GC 分析  $\alpha$ -蒎烯含量为 98.0%。试剂和溶剂均为分析纯。仪器有 Bruker AV 400 MHz 核磁共振仪、Agilent 6890 气相色谱仪、Agilent 5973 质谱仪、Nicolet 380 FT-IR 红外光谱仪。

### 1.2 2- $\beta$ -环氧蒎烷的制备

参考文献[21]的方法合成 2- $\beta$ -环氧蒎烷。在装有温度计、搅拌器、滴液漏斗和回流冷凝管的 250 mL 四口烧瓶中依次加入 12.85 g (0.12 mol) 无水碳酸钠、14.11 g (0.1 mol)  $\alpha$ -蒎烯和 60 mL 三氯甲烷,冰浴冷却下滴加溶有 1.27 g (0.015 mol) 乙酸钠的过氧乙酸(浓度为 2.096 mol/L) 61 mL,并维持体系温度  $\leq 30^\circ\text{C}$ ,滴完后保温 2~3 h 后停止反应。反应液分别用水、饱和食盐水洗涤,无水硫酸钠干燥,除去溶剂后得到的粗产物再经减压精馏收集(48~50)℃/3.33 kPa 的馏分为 2- $\beta$ -环氧蒎烷,其化学组成为:2- $\beta$ -环氧蒎烷 82.73%, $\alpha$ -龙脑烯醛

9.00%, $\beta$ -蒎酮 8.27%。FT-IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2 977 ( $\nu_{\text{as CH}_3}$ ), 2 870 ~ 2 917 ( $\nu_{\text{as CH}_2}$ ), 1 464 ( $\delta_{\text{s CH}_2}$ ), 1 376 ( $\delta_{\text{s CH}_3}$ ), 1 269 ( $\nu_{\text{s C-O-C}}$ ), 856 ( $\nu_{\text{as C-O-C}}$ )。EI-MS  $m/z$  (%): 152 ( $\text{M}^+$ , 2), 137 (30), 129 (18), 109 (85), 108 (31), 96 (32), 94 (34), 83 (72), 78 (50), 67 (100), 55 (42), 41 (40)。

### 1.3 $\alpha$ -龙脑烯醛的合成

参考文献[21]的方法合成  $\alpha$ -龙脑烯醛。将 20 mL 苯、0.14 g 氯化锌和 3.04 g 2- $\beta$ -环氧蒎烷加入配有温度计、回流冷凝器和搅拌器的三口烧瓶中,回流反应 30 min,反应液冷却至室温后,用饱和  $\text{NaHCO}_3$  溶液、1 mol/L  $\text{AcOH}$  溶液和饱和食盐水洗涤,有机层经无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥后蒸去溶剂,得到的粗产物在减压下精馏,收集(66~68)℃/2.0 kPa 馏分为  $\alpha$ -龙脑烯醛中间体,纯度为 94.36%。FT-IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 040 ~ 3 010 ( $\nu_{\text{C=C-H}}$ ), 2 702 ( $\nu_{\text{O=C-H}}$ ), 1 726 ( $\nu_{\text{H-C=O}}$ ), 1 384 和 1 361 ( $\delta_{\text{s CH}_3\text{-C-CH}_3}$ ), 799 ( $\nu_{\text{C=C-H}}$ )。EI-MS  $m/z$  (%): 137 ( $\text{M}^+ - 15$ , 1), 119 (5), 108 (100), 93 (70), 81 (19), 67 (16), 55 (10)。

### 1.4 N-( $\alpha$ -龙脑烯基)-N-烷基乙酰胺的合成

#### 1.4.1 N-乙基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺的合成

N-乙基- $\alpha$ -龙脑烯胺(a):在 250 mL 三口烧瓶中加入 15.2 g (0.1 mol)  $\alpha$ -龙脑烯醛和 60 mL 无水乙醇后,冰水浴冷却,滴加 8.4 mL (0.11 mol) 65% 乙胺-乙醇溶液,滴加完毕后反应 30 min,采用 GC 跟踪反应,待反应完后在 0℃ 下分批加入 4.2 g (0.11 mol)  $\text{NaBH}_4$ ,加完后在室温下反应过夜。减压下除去乙醇后加入 50 mL 乙酸乙酯,用蒸馏水、饱和食盐水洗涤至中性,有机层用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥、浓缩后得到粗产物,再减压精馏得到无色液体产物 N-乙基- $\alpha$ -龙脑烯胺 15.15 g,纯度为 97.37%,得率为 83.15%。FT-IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 278 ( $\nu_{\text{N-H}}$ ), 3 036 ( $\nu_{\text{C=C-H}}$ ), 2 956 ( $\nu_{\text{as CH}_3}$ ), 2 929 ( $\nu_{\text{s CH}_3}$ ), 2 865 ( $\nu_{\text{as CH}_2}$ ), 2 831 ( $\nu_{\text{s CH}_2}$ ), 1 653 ( $\nu_{\text{C-C}}$ ), 1 381 ( $\delta_{\text{as CH}_3}$ ), 1 374、1 360 ( $\delta_{\text{s CH}_3\text{-C-CH}_3}$ ), 1 221、1 117 ( $\nu_{\text{C-N}}$ )。EI-MS  $m/z$  (%): 181 ( $\text{M}^+$ , 7), 166 (1), 152 (1), 121 (3), 110 (15), 94 (8), 58 (100), 44 (10)。 $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.67 (s, 3H), 0.88 (s, 3H), 1.02 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H), 1.37 (m, 1H), 1.50 (s, 3H), 1.60 ~ 1.82 (m, 4H), 2.15 (dd,  $J = 13.2, 6.6$  Hz, 1H), 2.45 ~ 2.60 (m, 4H), 5.12 (s, 1H)。

N-乙基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺(a'):在

250 mL 三口烧瓶中加入 10.86 g (0.06 mol) N-乙基- $\alpha$ -龙脑烯胺、2.88 g (0.072 mol) NaOH 和 60 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 冰-水浴冷却, 在 0 ~ 5 $^{\circ}\text{C}$  下滴加 4.70 mL (0.066 mol) 乙酰氯, 滴加完后继续反应 1 h, 采用 GC 跟踪反应。待反应完全后, 加入适量的水洗、饱和食盐水洗涤至中性, 有机层用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥、浓缩后得到的粗产物, 再经微型填料塔精馏, 得到产物 N-乙基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基) 乙酰胺 10.89 g, 纯度为 98.63%, 得率为 86.54%。FT-IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 036 ( $\nu_{\text{C}=\text{H}}$ ), 2 956 ( $\nu_{\text{as CH}_3}$ ), 2 865 ( $\nu_{\text{as CH}_2}$ ), 2 929 ( $\nu_{\text{s CH}_3}$ ), 2 831 ( $\nu_{\text{s CH}_2}$ ), 1 639 ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ), 1 424 ( $\delta_{\text{s CH}_2}$ ), 1 375、1360 ( $\delta_{\text{s CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3}$ )。EI-MS  $m/z$  (%): 223 ( $\text{M}^+$ , 2), 208 (0.5), 194 (0.3), 152 (1), 140 (2), 135 (3), 121 (23), 115 (4), 108 (7), 100 (21), 93 (12), 88 (13), 79 (8), 71 (11), 68 (2), 58 (100), 44 (27)。 $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.64 (s, 3H), 0.85 (s, 3H), 1.00 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H), 1.34 (m, 1H), 1.47 (s, 3H), 1.60 (m, 2H), 1.75 (m, 1H), 1.96 (s, 3H), 2.20 (dd,  $J_1 = 14.7$  Hz,  $J_2 = 6.6$  Hz, 1H), 3.05 ~ 3.31 (m, 4H), 5.10 (s, 1H)。 $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 12.9, 14.4, 20.0, 21.7, 26.1, 28.5, 35.8, 43.4, 45.0, 47.2, 48.2, 121.5, 148.6, 170.0。

#### 1.4.2 N-正丙基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基) 乙酰胺的合成

N-正丙基- $\alpha$ -龙脑烯胺(b): 合成方法同上, 所用原料为  $\alpha$ -龙脑烯醛 41.13 g (0.27 mol)、无水乙醇 100 mL、正丙胺 24 mL (0.28 mol)、 $\text{NaBH}_4$  10.66 g (0.27 mol), 得到 N-正丙基- $\alpha$ -龙脑烯胺 48.19 g, 纯度为 93.01%, 得率为 90.56%。FT-IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 200 ( $\nu_{\text{N-H}}$ ), 3 036 ( $\nu_{\text{C}=\text{H}}$ ), 2 956 ( $\nu_{\text{as CH}_3}$ ), 2 929 ( $\nu_{\text{s CH}_3}$ ), 2 867 ( $\nu_{\text{as CH}_2}$ ), 2 832 ( $\nu_{\text{s CH}_2}$ ), 1 652 ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ), 1 460 ( $\delta_{\text{s CH}_2}$ ), 1 381、1360 ( $\delta_{\text{s CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3}$ )。EI-MS  $m/z$  (%): 195 ( $\text{M}^+$ , 7), 166 (7), 154 (1), 135 (2), 124 (16), 121 (4), 112 (2), 107 (3), 95 (10), 91 (6), 81 (7), 72 (100), 70 (4), 68 (5), 62 (5), 59 (9), 44 (21), 41 (12), 39 (3)。 $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.71 (s, 3H), 0.88 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H), 0.93 (s, 3H), 1.30 ~ 1.55 (m, 3H), 1.56 (s, 3H), 1.60 ~ 1.89 (m, 4H), 2.15 (dd,  $J_1 = 13.5$ ,  $J_2 = 7.2$  Hz, 1H), 2.51 ~ 2.63 (m, 4H), 5.18 (s, 1H)。

N-正丙基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基) 乙酰胺(b'): 合

成方法同上, 所用原料为 N-正丙基- $\alpha$ -龙脑烯胺 38.58 g (0.198 mol)、NaOH 9.6 g (0.24 mol)、二氯甲烷 100 mL、20 mL (0.28 mol) 乙酰氯溶液, 得到 N-正丙基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基) 乙酰胺 42.97 g, 纯度为 95.53%, 得率为 91.64%。FT-IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 035 ( $\nu_{\text{C}=\text{H}}$ ), 2 956 ( $\nu_{\text{as CH}_3}$ ), 2 867 ( $\nu_{\text{as CH}_2}$ ), 2 929 ( $\nu_{\text{s CH}_3}$ ), 2 832 ( $\nu_{\text{s CH}_2}$ ), 1 655 ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ), 1 423 ( $\delta_{\text{CH}_2}$ ), 1 381、1 360 ( $\delta_{\text{s CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3}$ )。EI-MS  $m/z$  (%): 237 ( $\text{M}^+$ , 1), 222 (0.5), 208 (0.5), 194 (0.5), 166 (2), 154 (2), 135 (3), 121 (25), 115 (13), 108 (8), 100 (21), 95 (4), 93 (21), 88 (18), 72 (100), 67 (7), 59 (9), 44 (45)。 $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.72 (s, 3H), 0.85 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H), 0.93 (s, 3H), 1.32 ~ 1.52 (m, 3H), 1.55 (s, 3H), 1.66 (m, 2H), 1.85 (m, 1H), 2.04 (s, 3H), 2.27 (dd,  $J_1 = 14.7$  Hz,  $J_2 = 6.9$  Hz, 1H), 3.13 ~ 3.32 (m, 4H), 5.17 (s, 1H)。 $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 11.6, 12.8, 20.1, 21.8, 22.5, 26.0, 29.9, 35.8, 45.6, 47.3, 48.4, 50.7, 121.8, 148.8, 170.3。

#### 1.4.3 N-正丁基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基) 乙酰胺的合成

N-正丁基- $\alpha$ -龙脑烯胺(c): 合成方法同前, 所用原料为  $\alpha$ -龙脑烯醛 15.34 g (0.1 mol)、正丁胺 11.8 mL (0.12 mol)、无水乙醇 60 mL、 $\text{NaBH}_4$  3.76 g (0.10 mol), 得到产物 N-正丁基- $\alpha$ -龙脑烯胺 20.29 g, 纯度为 92.95%, 得率为 96.13%。FT-IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 036 ( $\nu_{\text{C}=\text{H}}$ ), 2 956 ( $\nu_{\text{as CH}_3}$ ), 2 926 ( $\nu_{\text{s CH}_3}$ ), 2 865 ( $\nu_{\text{as CH}_2}$ ), 2 832 ( $\nu_{\text{s CH}_2}$ ), 1 652 ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ), 1 463 ( $\delta_{\text{s CH}_2}$ ), 1 375、1 360 ( $\delta_{\text{s CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3}$ ), 1 119 ( $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ )。EI-MS  $m/z$  (%): 209 ( $\text{M}^+$ , 28), 194 (2), 166 (33), 152 (2), 138 (42), 121 (7), 112 (5), 108 (9), 93 (14), 86 (100), 81 (10), 72 (11), 61 (7), 57 (8), 43 (31), 41 (8), 39 (2)。 $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.71 (s, 3H), 0.86 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H), 0.92 (s, 3H), 1.29 (m, 2H), 1.35 ~ 1.50 (m, 3H), 1.55 (s, 3H), 1.58 ~ 1.87 (m, 4H), 2.20 (dd,  $J_1 = 13.2$  Hz,  $J_2 = 7.2$  Hz, 1H), 2.45 ~ 2.68 (m, 4H), 5.16 (s, 1H)。

N-正丁基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基) 乙酰胺(c'): 合成方法同前, 所用原料为 N-正丁基- $\alpha$ -龙脑烯胺 41.92 g (0.2 mol)、NaOH 9.6 g (0.24 mol)、二氯甲烷 100 mL、乙酰氯 19.5 mL (0.27 mol), 得到产物

N-正丁基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺 35.7 g, 纯度为 97.13%, 得率为 71.15%。FT-IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 036 ( $\nu_{\text{C-H}}$ ), 2 956 ( $\nu_{\text{as CH}_3}$ ), 2 929 ( $\nu_{\text{s CH}_3}$ ), 2 866 ( $\nu_{\text{as CH}_2}$ ), 2 832 ( $\nu_{\text{s CH}_2}$ ), 1 651 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1 423 ( $\delta_{\text{CH}_2}$ ), 1 375、1 360 ( $\delta_{\text{s CH}_3\text{-C-CH}_3}$ ), 1 254 ~ 1 033 ( $\nu_{\text{C-N}}$ )。EI-MS  $m/z$  (%): 251 ( $\text{M}^+$ , 1), 236 (1), 208 (1), 181 (1), 168 (2), 152 (0.5), 143 (2), 138 (4), 129 (17), 121 (36), 115 (21), 108 (11), 100 (15), 93 (26), 86 (100), 81 (9), 72 (9), 68 (8), 57 (11), 43 (24)。 $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.72 (s, 3H), 0.86 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H), 0.94 (s, 3H), 1.28 (m, 2H), 1.38 ~ 1.52 (m, 3H), 1.56 (s, 3H), 1.66 (m, 2H), 1.82 (m, 1H), 2.04 (s, 3H), 2.28 (dd,  $J_1 = 14.7$  Hz,  $J_2 = 7.5$  Hz, 1H), 3.13 ~ 3.33 (m, 4H), 5.18 (s, 1H)。 $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 12.4, 13.7, 20.1, 21.4, 25.7, 28.1, 29.9, 31.0, 35.5, 45.2, 46.9, 48.0, 48.5, 121.2, 148.3, 169.9。

#### 1.4.4 N-叔丁基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺的合成

N-叔丁基- $\alpha$ -龙脑烯胺(d): 合成方法同前, 所用原料  $\alpha$ -龙脑烯醛 15.93 g (0.1 mol)、叔丁胺 14 mL (0.13 mol)、无水乙醇 60 mL、 $\text{NaBH}_4$  6.1 g (0.16 mol), 得到产物 N-叔丁基- $\alpha$ -龙脑烯胺 15.69 g, 纯度为 85.69%, 得率为 75.07%。FT-IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 217 ( $\nu_{\text{N-H}}$ ), 3 036 ( $\nu_{\text{C-H}}$ ), 2 956 ( $\nu_{\text{as CH}_3}$ ), 2 865 ( $\nu_{\text{as CH}_2}$ ), 2 926 ( $\nu_{\text{s CH}_3}$ ), 2 832 ( $\nu_{\text{s CH}_2}$ ), 1 652 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 1 480 ~ 1 445 ( $\delta_{\text{CH}_2}$ ), 1 386、1 360 ( $\delta_{\text{s CH}_3\text{-C-CH}_3}$ ), 1 230 ~ 1 101 ( $\nu_{\text{C-N}}$ )。EI-MS  $m/z$  (%): 209 ( $\text{M}^+$ , 49), 194 (99), 152 (5), 138 (39), 121 (19), 109 (18), 94 (49), 90 (23), 86 (100), 81 (53), 76 (15), 68 (18), 58 (35), 55 (10), 42 (17)。 $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.70 (s, 3H), 0.94 (s, 3H), 1.07 (s, 9H), 1.41 (m, 1H), 1.57 (s, 3H), 1.66 ~ 1.92 (m, 3H), 2.24 (dd,  $J_1 = 13.0$  Hz,  $J_2 = 7.3$  Hz, 1H), 2.45 ~ 2.65 (m, 2H), 5.20 (s, 1H)。

N-叔丁基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺(d'): 合成方法同前, 所用原料 N-叔丁基- $\alpha$ -龙脑烯胺 26.63 g (0.13 mol)、 $\text{NaOH}$  5.71 g (0.14 mol)、二氯甲烷 60 mL、乙酰氯 15.5 mL (0.22 mol), 得到 N-叔丁基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺产物 23.24 g, 纯度为 95.26%, 产物得率为 71.22%。FT-IR (KBr)  $\nu$

( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 036 ( $\nu_{\text{C-H}}$ ), 2 956 ( $\nu_{\text{as CH}_3}$ ), 2 866 ( $\nu_{\text{as CH}_2}$ ), 2 929 ( $\nu_{\text{s CH}_3}$ ), 2 832 ( $\nu_{\text{s CH}_2}$ ), 1 650 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1 397、1 362 ( $\delta_{\text{s CH}_3\text{-C-CH}_3}$ ), 1 220 ~ 1 091 ( $\nu_{\text{C-N}}$ )。EI-MS  $m/z$  (%): 251 ( $\text{M}^+$ , 2), 236 (1), 208 (1), 195 (19), 180 (3), 152 (5), 135 (27), 121 (79), 99 (35), 93 (26), 86 (27), 82 (22), 72 (100), 70 (17), 60 (10), 57 (47), 42 (37)。 $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.76 (s, 3H), 0.97 (s, 3H), 1.43 (s, 9H), 1.52 (m, 1H), 1.60 (s, 3H), 1.64 (m, 2H), 1.84 (m, 1H), 2.10 (s, 3H), 2.29 (dd,  $J_1 = 14.7$  Hz,  $J_2 = 6.3$  Hz, 1H), 3.11 ~ 3.36 (m, 2H), 5.21 (s, 1H)。 $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 12.5, 19.6, 24.8, 25.7, 29.0, 32.3, 35.2, 46.2, 46.8, 48.5, 56.7, 121.2, 148.5, 171.0。

#### 1.4.5 N-环己基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺的合成

N-环己基- $\alpha$ -龙脑烯胺(e): 合成方法同前, 所用原料为  $\alpha$ -龙脑烯醛 15.37 g (0.1 mol)、环己胺 12.4 mL (0.11 mol)、无水乙醇 60 mL、 $\text{NaBH}_4$  4.2 g (0.11 mol), 得到 N-环己基- $\alpha$ -龙脑烯胺产物 22.36 g, 纯度为 97.84%, 得率为 94.14%。FT-IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 440 ( $\nu_{\text{N-H}}$ ), 3 035 ( $\nu_{\text{C-H}}$ ), 2 926 ( $\nu_{\text{s CH}_3}$ ), 2 853 ( $\nu_{\text{s CH}_2}$ ), 1 653 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 1 449 ( $\delta_{\text{CH}_2}$ ), 1 420、1 361 ( $\delta_{\text{s CH}_3\text{-C-CH}_3}$ ), 1 221 ~ 1 032 ( $\nu_{\text{C-N}}$ )。EI-MS  $m/z$  (%): 235 ( $\text{M}^+$ , 8), 192 (9), 164 (25), 152 (3), 135 (4), 123 (6), 112 (100), 108 (5), 99 (11), 95 (17), 88 (16), 81 (19), 76 (8), 70 (16), 58 (10), 55 (28), 42 (26)。 $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.73 (s, 3H), 0.95 (s, 3H), 1.21 ~ 1.32 (m, 2H), 1.43 (m, 1H), 1.57 (s, 3H), 1.60 ~ 1.92 (m, 9H), 2.24 (dd,  $J_1 = 14.4$  Hz,  $J_2 = 7.2$  Hz, 1H), 2.38 (m, 1H), 2.50 ~ 2.68 (m, 2H), 5.19 (s, 1H)。

N-环己基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺(e'): 合成方法同前, 所用原料为 N-环己基- $\alpha$ -龙脑烯胺 14.15 g (0.06 mol)、 $\text{NaOH}$  2.90 g (0.072 mol)、二氯甲烷 60 mL、乙酰氯 5.5 mL (0.077 mol), 得到产物 N-环己基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺 14.4 g, 纯度为 96.70%, 得率为 86.64%。FT-IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 035 ( $\nu_{\text{C-H}}$ ), 2 926 ( $\nu_{\text{as CH}_2}$ ), 2 853 ( $\nu_{\text{s CH}_2}$ ), 1 653 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 1 643 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1 420、1 361 ( $\delta_{\text{s CH}_3\text{-C-CH}_3}$ ), 1 244 ~ 1 034 ( $\nu_{\text{C-N}}$ )。EI-MS  $m/z$  (%): 277 ( $\text{M}^+$ , 1), 262 (1), 234 (1), 194 (2),

181 (1), 167 (2), 154 (10), 143 (10), 140 (9), 135 (10), 121 (55), 112 (100), 109 (18), 98 (11), 93 (31), 88 (11), 83 (22), 74 (30), 70 (11), 60 (11), 56 (54), 43 (64).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.68 (s, 3H), 0.92 (s, 3H), 1.15 ~ 1.50 (m, 5H), 1.53 (s, 3H), 1.58 ~ 1.93 (m, 9H), 2.03 (s, 3H), 2.26 (dd,  $J_1 = 14.5$  Hz,  $J_2 = 7.2$  Hz, 1H), 3.42 (m, 1H), 3.10 ~ 3.25 (m, 2H), 5.16 (s, 1H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 12.4, 19.6, 21.9, 25.2, 25.7, 30.1, 30.9, 31.8, 35.2, 44.2, 46.8, 48.5, 53.4, 121.1, 148.4, 169.6.

## 2 结果与讨论

在 N-烷基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺类化合物合成过程中,  $\alpha$ -龙脑烯醛这一重要中间体是由 2,3-环氧蒎烷经催化异构所得到的。在  $\text{ZnCl}_2$  催化作用下 2,3-环氧蒎烷的异构过程如图 1 所示。异构得到的  $\alpha$ -龙脑烯醛经 GC-MS 分析, 其主要的碎片峰、相对丰度及其来源为: 137 [ $\text{M}^+ - 15 (\text{CH}_3)$ , 1], 119 [137 - 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 5], 108 [ $\text{M}^+ - 44 (-\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{OH})$ , 100], 93 [108 - 15 ( $\text{CH}_3$ ), 70], 67 [93 - 26 ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 16], 81 (19) 和 55 (10) 为  $m/z = 137$  的离子均裂并失去氢而得。

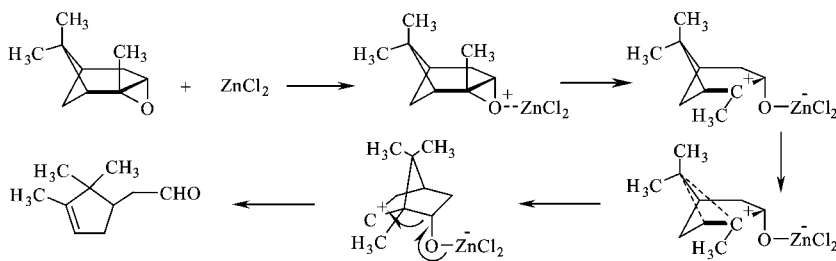


图 1 2,3-环氧蒎烷异构化制备  $\alpha$ -龙脑烯醛的反应机理

Fig. 1 Isomerization mechanism of 2,3-epoxypinane into  $\alpha$ -campholenic aldehyde

N-烷基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺合成过程中, 选用了乙胺、正丙胺、正丁胺、叔丁胺和环己胺等 5 种伯胺为原料, 合成了 N-乙基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺、N-正丙基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺、N-正丁基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺、N-叔丁基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺、N-环己基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺等 5 种酰胺类化合物。由于苯胺、苄胺等芳香胺以及庚胺、辛胺等高碳胺所合成的产物沸点高、产物在蒸馏过程中易产生焦味, 导致产物的香气受到很大程度影响而未在考虑之列。

N-乙基- $\alpha$ -龙脑烯胺、N-正丙基- $\alpha$ -龙脑烯胺、N-正丁基- $\alpha$ -龙脑烯胺、N-叔丁基- $\alpha$ -龙脑烯胺、N-乙基- $\alpha$ -龙脑烯胺等 5 种仲胺化合物均为无色液体状产物, 均有不同程度的氨味, 随分子量的增加, 其氨味渐淡。 $\alpha$ -龙脑烯醛与伯胺反应速度比较快, 在 0.5 ~ 1.0 h 内基本可以反应完全。但所形成的 Schiff 碱及不稳定, 遇水很快水解成原料胺和  $\alpha$ -龙脑烯醛。因此, 在  $\alpha$ -龙脑烯胺合成过程中, 反应体系必须在无水条件下进行, 低级胺如乙胺需采用乙醇溶液试剂才能使反应进行。

所合成的 N-乙基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺、N-正丙基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺、N-正丁基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺、N-叔丁基-N-( $\alpha$ -龙脑

烯基)乙酰胺、N-环己基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺等 5 种酰胺类化合物, 均具有较浓烈的香气。经评香试验表明: 不同化合物各自的香气特征有所不同。其中 N-叔丁基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺为白色蜡状固体, 香气最为浓烈、持久, 头香为檀香香气, 尾香有淡雅的龙涎香气; N-正丁基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺头香为薄荷香气, 香气透发, 尾香为木香香气; 而 N-正丙基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺的香气与 N-乙基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺相近, 有薄荷香和檀香气, 但留香时间短; N-环己基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺则香气特征不明显, 而且香气较淡。

## 3 结论

以  $\alpha$ -蒎烯为原料, 经环氧化和催化异构化反应得到  $\alpha$ -龙脑烯醛, 再与乙胺、正丙胺、正丁胺、叔丁胺和环己胺等伯胺缩合和还原, 生成的 N-乙基- $\alpha$ -龙脑烯胺、N-正丙基- $\alpha$ -龙脑烯胺、N-正丁基- $\alpha$ -龙脑烯胺、N-叔丁基- $\alpha$ -龙脑烯胺、N-乙基- $\alpha$ -龙脑烯胺等 5 种仲胺化合物经乙酰化后得到相应的 N-乙基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺、N-正丙基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺、N-正丁基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺、N-叔丁基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺、N-环

己基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺等 5 种新型的酰胺类化合物。采用 $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMR、FT-IR、MS 等分析手段对合成的酰胺类化合物的化学结构进行了分析测定,同时对这些酰胺类化合物的香气评价。结果表明:N-正丁基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺和 N-叔丁基-N-( $\alpha$ -龙脑烯基)乙酰胺 2 个酰胺类化合物具有良好的香气特征,作为一类新型的芳香化合物,具有较好的开发价值,为我国松节油的开发利用提供了一条新的途径。

### 参 考 文 献

- [1] 钟旭东,程芝. 蒎烯环氧化及其产物的催化异构化的研究[J]. 林产化学与工业,1993,13(3):177-182.
- [2] 郭廷翹. 从 $\alpha$ -蒎烯合成香料的新进展[J]. 黑龙江日化,1991(4):9-11.
- [3] ROHR M, POTTER R H, NAIPAWER R E. Flavoring with  $\alpha$ -campholenic alcohol: US #766002 [P]. 1988-08-23.
- [4] ROHR M, POTTER R H, NAIPAWER R E.  $\alpha$ -Campholenic alcohol, dihydro- $\alpha$ -campholenic alcohol and lower acyl esters thereof as tobacco flavorants:US #851050 [P]. 1989-07-25.
- [5] NERI G, RIZZO G, PISTONE A, et al. One-pot synthesis of nauranol from  $\alpha$ -pinene oxide on bifunctional heterogeneous catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 325:25-33.
- [6] 丁德生,龚隽芳. 实用合成香料[M]. 上海:上海科学技术出版社,1991.
- [7] MEHTA G, BERA M K. Towards an enantiospecific total synthesis of garsubellin A and related phloroglucin natural products:  $\alpha$ -pinene approach [J]. Tetrahedron Letters, 2004, 45:1113-1116.
- [8] SRIKRISHNA A, BEERAIH B, SATYANARAYANA G. Chiral synthons from  $\alpha$ -pinene: Enantioselective syntheses of bicycle[3,3,0] and [3,2,1] octanones [J]. Tetrahedron: Asymmetry, 2006, 17(11):1544-1548.
- [9] SRIKRISHNA A, BEERAIH B, BABU R R. Enantioselective total synthesis and assignment of the absolute configuration of (+)-laurokamurene B [J]. Tetrahedron: Asymmetry, 2008, 19(6):624-627.
- [10] 李春丽,毛海舫,潘仙华,等. 以龙脑烯醛为原料合成檀香类化合物的研究[J]. 香料香精化妆品,2007(1):19-25.
- [11] CASTRO J M, PALOMINO P J, SALIDO S, et al. Synthesis of polysantal and related sandalwood-type odorants using magnesium  $\alpha$ -bromoketone enolates [J]. Tetrahedron Letters, 2004, 45:2619-2622.
- [12] ISHIDA K, TANAKA S. Process for producing  $\alpha$ , $\beta$ -unsaturated aldehyde compounds:WO 2007063703 [P]. 2007-07-06.
- [13] KOLOMEYER G G, OYLOE J, FERONE D A. Process for making intermediates for fragrance components from  $\alpha$ -campholenic aldehyde:US 7262329 [P]. 2007-08-28.
- [14] ABELLO S, MEDINA F, TICHIT D, et al. Aldol condensation of campholenic aldehyde and MEK over activated hydrotalcites [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 70:577-584.
- [15] BAJGROWICZ J A, FRATER G. Cyclopentanebutanol derivatives as odorants: EP 801049 [P]. 1996-08-03.
- [16] MIYAWAKI H, YUGAWA C. Camphorene derivative its preparation and perfumery composition:JP 55111426 [P]. 1980-08-05.
- [17] LENSELINK W. Novel nitriles and their use as perfume chemicals:GB 2053199 [P]. 1981-02-07.
- [18] BRUNKE E J, KAPPEY C H. Use of campholennitril as a perfume:DE 3726418 [P]. 1989-10-10.
- [19] FRATER G, BAJGROWICZ J A, KRAFT P. Fragrance chemistry [J]. Tetrahedron, 1998, 54:7633-7703.
- [20] 王石发. 柬埔寨南亚松香和松节油的化学组成特征[J]. 林产化学与工业, 2007, 27(5):31-36.
- [21] CASTRO J M, LINARES-PALOMINO P J, SALIDO S, et al. Enantiospecific synthesis, separation and olfactory evaluation of all diastereomers of a homologue of the sandalwood odorant polysantal [J]. Tetrahedron, 2005, 61:11192-11203.

(责任编辑 李文军)