

松油醇制备中副产物红油化学组成的研究

朱 凯 朱新宝 毛连山

(南京林业大学化工学院, 江苏 南京 210037)

摘要: 用气相色谱-质谱联用分析(GC-MS)对松油醇副产物红油化学组成进行了研究, 结果共鉴定出 30 个化学成分, 主要成分有蒎烯、莰烯、对伞花烃、松油烯、柠檬烯、桉叶油素、松油烯醇、小茴香醇、松油醇、龙脑、十氢-4,8,8-三甲基-9-亚甲基-1,4-亚甲基奥、石竹烯等化合物, 其中的小茴香醇、十氢-1,5,5,8a-四甲基-1,2,4-亚甲基奥、1,3,4,5,6,7-六氢-1,1,5,5-四甲基-, (2S)-2H-2,4a-亚甲基萘、十氢-4,8,8-三甲基-9-亚甲基-1,4-亚甲基奥、 α -panasinsen 化合物之前未见出之红油的报道。提出采用真空分馏、化学加成、低温结晶和硼酸酯化方法进行分离、提纯, 以便得到蒎烯、莰烯、桉叶油素、龙脑、异龙脑、小茴香醇等化合物。

关键词: 松油醇; 红油; 成分分析; 色质联用

中图分类号: TQ655

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)11-0033-03

Study on the chemical composition of by-product red oil in terpineol preparation

ZHU Kai, ZHU Xin-bao, MAO Lian-shan

(College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: The chemical composition of by-product red oil in terpineol preparation was analyzed by GC-MS, and 30 components were identified. The main components are as follows: pinene, camphene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-benzene, terpinene, limonene, eucalyptol, terpenol, fenchol, terpineol, borneol, decahydro-4, 8, 8-trimethyl-9-methylene-1, 4-methanoazulene and caryophyllene, etc. And the compounds such as fenchol, decahydro-1, 5, 5, 8a-tetramethyl-1, 2, 4-methanoazulene, 1, 3, 4, 5, 6, 7-hexahydro-1, 1, 5, 5-tetramethyl-, (2S)-2H-2, 4a-methanonaphthalene, decahydro-4, 8, 8-trimethyl-9-methylene-1, 4-methanoazulene and α -panasinsen, had not been reported by documents before. According to the physical and chemical properties of the compounds, methods such as the vacuum fractional distillation, the addition reaction, the low-temperature crystallization and the esterification with boric acid were proposed to separate and purify, so as to such compounds as pinene, camphene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-benzene, eucalyptol, borneol and fenchol.

Key words: terpineol; red oil; composition analysis; GC-MS

松油醇是香料工业中产量最大、用途最广的合成香料之一, 也作为医药中间体及冶金工业的浮选剂被广泛应用。松油醇的合成主要以松节油中的 α -蒎烯、 β -蒎烯为基本原料, 分别由 2 条不同工艺合成得到^[1-2]。传统的工艺是二步合成法, 即 α -蒎烯、 β -蒎烯通过水合和脱水二步反应合成松油醇, 尽管此工艺存在着过程烦琐、污染环境等缺陷, 但由于转化率较高、产品香气优异而仍被广泛使用。红油是传统工艺合成萜二醇时产生的副产物, 目前主要作为廉价的燃料被烧掉, 因而有必要对其组成进行分析, 并探讨其分离及利用的途径。

胡贵贤等^[3]曾对松油醇副产物红油及黄油的化学组成进行了分析, 共鉴定出 9 种主要化学成分, 并用分馏的方法进行了简单的分离, 但仅限于红油的几种主要成分; 梁民等^[4]也对红油组成进行过分析, 研究主要侧重于组成的分析及为松油醇工艺的改进

寻找依据。笔者采用气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术对红油组成进行全面分析, 鉴定了其中 30 种组分, 并探讨组分的分离方法及主要用途。

1 实验部分

1.1 主要材料及仪器

松油醇副产物红油是二步法合成松油醇工艺中水合反应时的副产物, 浙江省龙泉市龙化公司提供。HP6890/5973 型色谱-质谱联用机, 美国惠普公司。

1.2 化学组成分析

松油醇副产物红油用 GC-MS 进行分析。色谱条件: 色谱柱 HP-5MS 5% 苯基甲基硅氧烷; 进口温度 280℃; 程序升温 80 ~ 100℃、1℃/min, 100 ~ 250℃、2℃/min; 流速 0.6 mL/min; 载气为氦气。

采用归一化法确定各化学组分的相对含量。质谱条件: EI 离子源 230℃、四极杆 150℃、电子能量

70 eV、扫描质量范围 50 ~ 500 mAu、电子倍增管电压 1347 kV。

2 结果与讨论

2.1 松油醇副产物红油化学组成

松油醇合成的起始原料为松节油,其中 α -蒎烯、 β -蒎烯的质量分数大于 90%,另外还含有柠檬烯、苈烯等单萜和倍半萜类物质; α -蒎烯、 β -蒎烯化合物在水合反应时,除主要生成水合萜二醇外,还会产生许多其他的副产物,化学组成相当复杂。这里用 GC-MS 技术对松油醇副产物红油化学组成进行了分析鉴定,通过 HP MSD 化学工作站、NIST98 标准质谱图库和 WILEY275 质谱图库检索,并通过有关文献^[5-7]进行人工检索,从而确定了 30 种化学成分,并经 GC-MS 数据处理系统,按峰面积归一化法计算各组分的相对含量。松油醇副产物红油化学组成见表 1;松油醇副产物红油化学组成 GC-MS 总离子流色谱图见图 1。

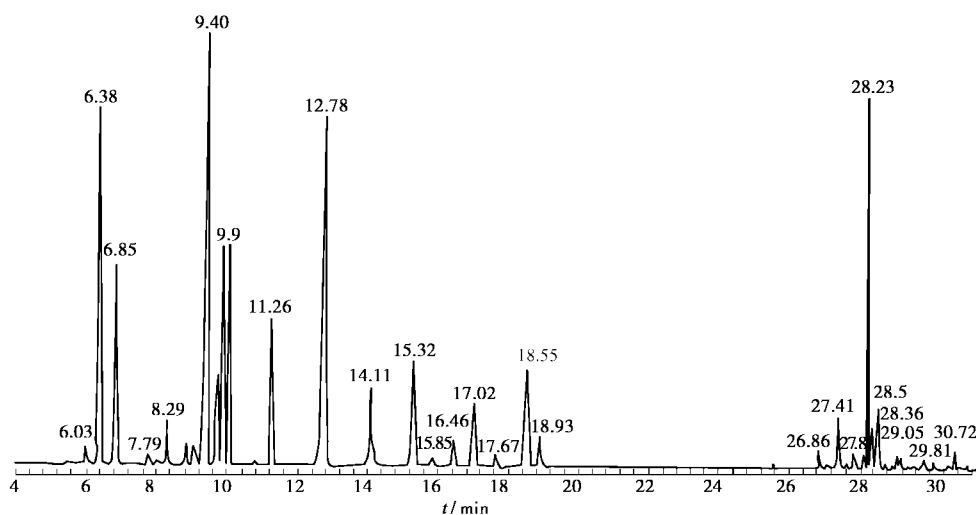


图 1 松油醇副产物红油化学组成总离子流色谱图

由图 1 和表 1 可见,GC-MS 共鉴定出的化学成分为 30 个,其中小茴香醇、十氢-1,5,5,8a-四甲基-1,2,4-亚甲基奥、1,3,4,5,6,7-六氢-1,1,5,5-四甲基-, (2S)-2H-2,4a-亚甲基萘、十氢-4,8,8-三甲基-9-亚甲基-1,4-亚甲基奥、 α -panasinen 等化合物,之前未见出自红油的报道,这可能和原料松节油的组成、制备松油醇的工艺和分析鉴定的技术有关。

从图 1 也可以看出,各化合物的峰形非常清晰完整,相互没有重叠,用计算机进行检索,各化合物的相关度均在 95% 以上,这比过去类似鉴定的准确性都要高。

2.2 化合物分离及利用分析

2.2.1 化合物分馏

采用 GC-MS 进行分析鉴定时,出峰次序基本上是根据各化合物的沸点高低排序的。序号 1 ~ 5 的化合物,常压下的沸点在 150 ~ 170℃;序号 6 ~ 13 的化合物,沸点在 170 ~ 190℃;序号 14 ~ 21 的化合物,沸点在 200 ~ 220℃;序号 22 以后的化合物,沸点在 230℃ 以上,其中石竹烯的沸点为 256℃。

根据各组分的沸点,通过真空分馏,按以上的区间可先初分出 1#、2#、3#、4# 馏分,进行直接使用或进一步提纯后利用。

2.2.2 化合物的提纯精制

1# 馏分中主要成分是蒎烯和苈烯,蒎烯和苈烯沸点非常接近,只相差 2 ~ 3℃,采用常规分馏,两组分很难分开,但由于苈烯低温下易凝固,所以可采用低温结晶法实现其分离,得到高纯度的苈烯。

2# 馏分中主要成分为松油烯类物质和桉叶油素,采用真空分馏很难分离,可用化学加成法,首先使桉叶油素与 HCl、HBr 等物质反应生成结晶加成物,从而把桉叶油素与其他有机物分开,后经水解、精制得到高纯度的桉叶油素^[8]。

3# 馏分中主要成分是一些醇类,可采用硼酸酯化法单离出龙脑、异龙脑及小茴香醇,因为龙脑、异龙脑及小茴香醇为伯醇,能与硼酸起酯化反应,而松油醇及松油烯醇为叔醇,不与硼酸起酯化反应,

硼酸酯沸点很高,通过简单的蒸发可使硼酸酯与松油醇及松油烯醇分离,后硼酸酯经水解还原出龙脑、异龙脑和小茴香醇,再经结晶、重结晶把龙脑、异龙脑与小茴香醇分开^[9],这样就分别得到了较高纯度的龙脑、异龙脑和小茴香醇。

4# 馏分中主要是一些高沸点成分,可采取高真空精密分馏的方法实现各组分间的分离。

2.2.3 化合物的利用

1# 馏分中蒎烯含量近 60%,可直接作为合成松油醇的原料;单离出的苈烯可直接用于调香,也可用于合成樟脑和冰片。

表1 松油醇副产物红油化学组成

序号	成分	保留时间/min	相对含量/%
1	1,7,7-三甲基-三环[2.2.1.0 _{2,6}]庚烷 1,7,7-trimethyl-tricyclo[2.2.1.0 _{2,6}]heptane	6.02	0.37
2	α -蒎烯 alpha-pinene	6.38	8.30
3	莰烯 camphene	6.85	5.42
4	β -蒎烯 beta-pinene	7.80	0.19
5	月桂烯 myrcene	8.29	1.19
6	α -水芹烯 alpha-phellandrene	8.83	0.55
7	3-蒎烯 3-carene	9.07	0.55
8	3-甲基-6-(1-甲基亚乙烯基)-环己烯 3-methyl-6-(1-methylethylidene)-cyclohexene	9.39	15.89
9	对伞花炔 1-methyl-4-(1-methylethyl)-benzene	9.71	2.95
10	柠檬烯 limonene	9.90	7.28
11	桉叶油素 eucalyptol	10.07	6.29
12	γ -松油烯 1-methyl-4-(1-methylethyl)-1,4-cyclohexadiene	11.26	4.65
13	异松油烯 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-cyclohexene	12.78	17.31
14	小茴香醇 fenchol	14.11	2.91
15	松油烯-1-醇 1-methyl-4-(1-methylethyl)-3-cyclohexen-1-ol	15.32	4.18
16	β -松油醇 beta-terpinol	15.85	0.47
17	异龙脑 isoborneol	16.46	0.91
18	龙脑 borneol	17.02	2.54
19	松油烯-4-醇 4-methyl-1-(1-methylethyl)-, (R)-3-cyclohexen-1-ol,	17.67	0.41
20	α -松油醇 (+)-alpha-terpineol	18.55	4.26
21	γ -松油醇 gamma-terpineol	18.92	1.21
22	2,6,6,9-四甲基-三环[5.4.0.0 _{2,8}]十一烯-9-酸 2,6,6,9-tetramethyl-tricyclo[5.4.0.0 _{2,8}]undec-9-ene	26.86	0.36
23	十氢-1,5,5,8a-四甲基-1,2,4-亚甲基奥 decahydro-1,5,5,8a-tetramethyl-1,2,4-methanoazulene	27.40	1.23
24	1,3,4,5,6,7-六氢-1,1,5,5-四甲基-, (2S)-2H-2,4a-桥亚甲基萘 1,3,4,5,6,7-hexahydro-1,1,5,5-tetramethyl-, (2S)-2H-2,4a-methanonaphthalene	27.83	0.43
25	十氢-4,8,8-三甲基-9-亚甲基-1,4-亚甲基奥 decahydro-4,8,8-trimethyl-9-methylene-1,4-methanoazulene	28.23	7.04
26	1,2,3-三甲氧基-5-亚甲基苯 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-benzene	28.35	0.88
27	石竹烯 caryophyllene	28.50	1.17
28	α -(-)-alpha-panasinsen	29.05	0.65
29	2,4a,5,6,7,8-六氢-3,5,5,9-四甲基-1H-苯并环庚烯 2,4a,5,6,7,8-hexahydro-3,5,5,9-tetramethyl-1H-benzocycloheptene	29.81	0.17
30	2-氨基嘧啶-1-氧 2-aminopyrimidin-1-oxide	30.71	0.23

注:表中的相对含量只是反映各种化合物相互之间的比例关系。

2[#] 馏分经提取桉叶油素后的残留有机物中,松油烯类化合物质量分数高达近80%,另有10%以上的柠檬烯,此混合物可直接作为防腐剂使用,或用于调配皂用香精,也可采用催化脱氢芳化反应合成高含量的对伞花炔;分离得到的高纯度桉叶油素是清滋香韵的香料,可大量用于具有清洁卫生功能产品的加香。

3[#] 馏分经提取龙脑、异龙脑及小茴香醇后的残留有机物,主要含有松油醇类物质,可用于调配低档皂用香精,或作为选矿油使用;单离出的小茴香醇是辛香韵的香料,可用于食用产品的加香;龙脑、异龙脑作为香料和医药产品被广泛使用。

4[#] 馏分经高真空精密分馏得到的十氢-4,8,8-三甲基-9-亚甲基-1,4-亚甲基奥、十氢-1,5,5,8a-四甲基-1,2,4-亚甲基奥、1,3,4,5,6,7-六氢-1,1,5,5-四甲基-, (2S)-2H-2,4a-亚甲基萘、2,4a,5,6,7,8-六氢-3,5,5,9-四甲基-1H-苯并环己烯均是重

要的医药中间体;石竹烯是具有木香韵的香料,也是合成石竹烯醇等重要香料的原料,它存在于许多植物的精油中,但含量很低,较珍贵。

参考文献

- [1] American Cyanamid Company. Production of alpha-terpineol [P]. US 2898380, 1959-08-04.
- [2] 于世涛,宋淇谦.[J].林产化学与工业,2000,20(2):39-44.
- [3] 胡贵贤,赵振东,李冬梅,等.[J].林产化学与工业,2000,20(1):1-5.
- [4] 梁鸣,周永芳,祝明松,等.[J].香料香精化妆品,1994,(1):29-32.
- [5] HELLOSR EPA/NIH. Mass Spectral Data Base. vl-4 and Supplement [M]. Washington: Government Printing Office, 1978-1988.
- [6] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M]. 北京:科学出版社,2001.
- [7] 赵瑶兴,孙祥玉. 光谱解析与有机结构鉴定[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社,1992.
- [8] 黎其万,邹本清.[J].精细化工,1994,11(1):31-33.
- [9] 胡贵贤.[J].林产化学与工业,1993,13(4):305-310. ■