

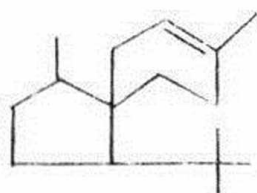
Lê Viết Hùng, Trần Thu Hương, Phan Tống Sơn *

ĐÓNG GÓP VÀO VIỆC NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG AXETYL HÓA α - CEDREN CỦA TINH DẦU "GIẢ HOÀNG ĐÀN" VIỆT NAM

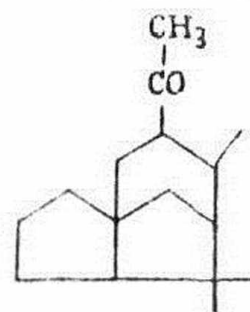
Trong những năm gần đây ta khai thác một lượng đáng kể tinh dầu từ gỗ cây "Giả hoàng đàn", một loại cây gỗ lớn mọc trên núi đá vôi ở độ cao 700-1500 m ở một số nơi thuộc Nghệ An, Hà Tĩnh, Quảng Trị, v.v... Nhiều nhà thực vật học định tên cho cây "Giả hoàng đàn" là *Dacrydium pierrei* Hickel (Podocarpaceae) [1, 2]. Tuy nhiên theo ý kiến chung của nhiều nhà nghiên cứu nguồn gốc thực vật của cây "Giả hoàng đàn" cần được xem xét kỹ lưỡng hơn.

Kết quả khảo sát các mẫu tinh dầu "Giả hoàng đàn" bán trên thị trường cho thấy tinh dầu này chứa tới trên 50% α - cedren [3]. Nhằm chuyển hóa α - cedren về thành các hợp chất dễ oxi có thể sử dụng trong phối chế hương liệu, chúng tôi đã bước đầu nghiên cứu phản ứng axetyl hóa olefina này bằng anhidrit axetic với sự có mặt của các chất xúc tác Friden-Crap.

Phản ứng axetyl hóa anhidrit axetic đã được H. U. Daeniker, A. R. Hochstetler, G. Kaiser, G. C. Kitchens [4] thực hiện lần đầu tiên; các tác giả này đã dùng axit poliphosphoric làm chất xúc tác và đã cho rằng sản phẩm thu được là 9-axetyl-cedren. Theo một phương án khác, I. Taka, Y. Tori và Y. Toshio [5] đã tiến hành axetyl hóa α - cedren bằng anhidrit axetic trong axit axetic với một chất xúc tác được điều chế bằng cách cho ZnO hoặc hỗn hợp của axit axetic và Zn hydroxide; sản phẩm thu được là axetyl cedren.



1



2

Trước hết chúng tôi đã nghiên cứu lại phản ứng axetyl hóa α - cedren theo phương án của H. V. Daeniker và cộng sự [4]. Chúng tôi cắt phân đoạn hỗn hợp sản phẩm, chúng tôi đã thu được một phân đoạn có nhiệt độ sôi khá cao (74-105°C/7 tor; n_D^{20} 1,5084) chiếm khoảng 50% hỗn hợp. Theo kết quả khảo sát kết hợp sắc ký khí-phổ khối lượng (GC-MS) phân đoạn này gồm tới 10 thành phần (x. bảng 1)

Bảng 1

Kết quả khảo sát GC-MS phân đoạn tập trung các sản phẩm axetyl hóa của phản ứng axetyl hóa α - cedren nhờ chất xúc tác axit poliphosphoric

Số thứ tự	Thời gian lưu (phút)*	Hàm lượng % (trị số FID)	Các pic trong phổ khối lượng (m/s)
1	3,14	0,58	81(100); 202(5)M ⁺
2	3,62	0,44	43(100); 204(5)M ⁺

Bảng 1 (tiếp theo)

Số thứ tự	Thời gian lưu (phút)*	Hàm lượng % (trị số FID)	Các pic trong phổ khối lượng (m/z)
3	3,78	2,16	119(100); 204(12)M ⁺
4	4,24	10,84	119(100); 204(10)M ⁺
5	4,36	3,59	119(100); 204(15)M ⁺
6	4,44	2,57	175(100); 204(20)M ⁺
7	4,68	6,91	41(100); 204(18)M ⁺
8	4,94	7,68	132(100); 204(10)M ⁺
9	5,10	2,20	43(100); 204(4); 220(10)M ⁺
10	5,18	2,21	157(100); 204(6); 222(5)M ⁺
11	5,30	1,19	96(100); 204(20)M ⁺
12	5,40	1,79	41(100); 204(3); 222(3)M ⁺
13	5,54	0,85	41(100); 218(8)M ⁺ ; 219(M+1) ⁺
14	5,64	4,49	41(100); 204(25); 222(4)M ⁺
15	5,76	2,16	41(100); 204(8); 222(3)M ⁺
16	6,04	4,84	95(100); 204(8); 222(3)M ⁺
17	6,30	5,30	41(100); 204(10); 222(3)M ⁺
18	6,50	0,38	41(100); 218(40)M ⁺ ; 219(M+1) ⁺
19	6,56	0,38	157(100); 42(11,7); 228(3)(M-H ₂ O) ⁺ ; 231(3); 246(3)M ⁺
20	6,72	1,15	133(100); 218(15)M ⁺
21	6,80	0,45	183(100); 218(5)M ⁺
22	6,96	0,69	41(100); 204(10); 220(15)M ⁺
23	7,30	2,18	41(100); 43(95)
24	7,42	1,08	43(100); 41(23); 231(2); 246(2)M ⁺
25	7,56	1,63	119(100); 43(43,9); 246(5)M ⁺
26	7,68	1,66	121(100); 204(20)M ⁺
27	7,88	0,73	41(100); 231(5); 246(4)M ⁺
28	8,08	2,35	185(100); 228(40)(M+H ₂ O) ⁺
29	8,30	4,41	43(100); 231(6); 246(5)M ⁺
30	8,54	1,65	119(100); 222(6)M ⁺
31	8,70	2,04	151(100); 228(4); 246(3)M ⁺
32	8,96	0,78	43(100); 228(4); 231(10); 246(6)M ⁺
33	9,06	0,71	43(100); 228(4); 231(5); 246(16)M ⁺
34	9,30	0,88	43(100); 231(6); 246(6)M ⁺
35	9,44	0,55	203(100); 43(50); 231(25); 246(5)M ⁺
36	9,92	0,42	43(100); 235(6)
37	10,14	0,69	108(100); 43(54); 228(5); 244(5)
38	10,52	0,72	43(100); 228(5); 246(5)M ⁺
39	11,34	0,45	43(100); 246(5)M ⁺

*) về điều kiện khảo sát GC-MS: xem phần thực nghiệm

Trong số 39 thành phần này có 10 olefin sinh ra bởi sự đồng phân hóa α - cedren trong môi trường phản ứng. Ngoài ra có 11 sesquiterpen-ancol, có lẽ sinh ra do sự cộng hợp một phần tử

nước vào olefin. Trong hỗn hợp có tới 13 đồng phân axetyl-cedren khác nhau (các thành phần 19, 24, 25, 27, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 35, 38 và 39). Ở phổ khối lượng của các axetyl-cedren thể nhận rõ các mảnh hình thành do sự phân cắt oni (m/s 43 và 231), hoặc do tách một phân tử nước khỏi xeton (pic ở m/s 228). Tổng lượng các axetylcedren trong hỗn hợp chiếm khoảng 17%. H. U. Daeniker và cộng sự [4] đã nói về sự hình thành một axetyl-cedren đồng nhất có cấu trúc 2 trong phản ứng. Rõ ràng là do thiếu phương tiện khảo sát thích hợp, các tác giả này có thể nhận biết về đại thể sự hình thành axetyl-cedren trong phản ứng này. Sự hình thành hỗn hợp phức tạp các xeton là hiện tượng thường gặp ở phản ứng axetyl hóa olefin nhờ chất xúc Friden-Cráp [6].

Tiếp đó chúng tôi đã tiến hành axetyl hóa α -cedren với anhidrit axetic nhờ chất xúc kẽm clorua khan, ở nhiệt độ 70°C trong 7 giờ. Tiến hành chưng cất phân đoạn sản phẩm phản ứng, chúng tôi đã thu được đoạn tập trung các axetyl-cedren (đs 105-130°C/2 tor; n_D^{25} 1,51 phân đoạn này chiếm 30% sản phẩm. Như kết quả khảo sát GC-MS (xem bảng 2) cho thấy, axetyl-cedren (gồm 14 đồng phân) chiếm tới 60% phân đoạn này.

Bảng 2

Kết quả khảo sát GC-MS phân đoạn tập trung các sản phẩm axetyl hóa của phản ứng axetyl hóa α -cedren nhờ $ZnCl_2$

Số thứ tự	Thời gian lưu (phút)*	Hàm lượng % (trị số FID)	Các pic trong phổ khối lượng (m/s)
1	3,96	6,40	119(100); 43(8); 204(12)M ⁺
2	4,74	6,24	132(100); 43(12); 204(20)M ⁺
3	4,84	1,21	159(100); 43(6); 202(8)M ⁺
4	5,20	1,43	41(100); 208(25)M ⁺
5	6,02	1,83	41(100); 43(45); 222(6)M ⁺
6	6,42	1,52	41(100); 220(10)M ⁺
7	6,56	1,78	41(100); 200(6); 218(20)M ⁺
8	7,10	3,06	95(100); 43(68); 246(2)M ⁺
9	7,32	1,82	43(100); 246(4)M ⁺
10	7,58	5,38	1219(100); 43(77); 231(2); 246(2)M ⁺
11	8,20	13,30	439(100); 228(2); 231(5); 246(6)M ⁺ 247(0,79)(M+1) ⁺
12	8,36	5,48	43(100); 228(2); 231(6); 246(6)M ⁺ 247(0,71)(M+1) ⁺
13	8,54	4,54	43(100); 246(4)M ⁺
14	8,70	1,95	147(100); 43(91); 228(6); 246(8)M ⁺
15	8,86	7,36	43(100); 228(6); 246(5)M ⁺
16	9,04	6,44	43(100); 228(1); 231(5); 246(10)M ⁺ 247(2,5)(M+1) ⁺
17	9,26	3,97	43(100); 229(12); 244(8)M ⁺
18	9,38	1,72	203(100); 43(86); 246(30)M ⁺
19	9,48	1,89	43(100); 228(2); 231(4); 246(10)M ⁺
20	9,54	3,53	172(100); 43(72); 228(30); 231(2); 246(5); 288(5)
21	9,62	1,22	43(100); 228(5); 231(8); 288(2)
22	9,78	3,48	43(100); 228(6); 231(3); 246(8)M ⁺
23	10,06	2,05	43(100); 228(5); 231(5); 246(10)M ⁺
24	10,18	2,12	43(100); 228(4); 246(2); 270(2)
25	10,28	1,55	43(100); 270(2)
26	10,62	0,98	133(100); 288(5)

Bảng 2 (tiếp theo)

Số thứ tự	Thời gian lưu (phút)*	Hàm lượng % (trị số FID)	Các pic trong phổ khối lượng (m/z)
27	10,96	1,07	43(100); 246(15); 288(5)
28	11,30	0,83	43(100); 288(5)
29	11,84	1,75	43(100); 246(30)M ⁺
30	12,32	0,75	43(100); 288(15)
31	12,94	1,15	43(100); 262(4)
32	14,20	1,15	43(100); 268(4)
33	15,20	1,02	43(100); 284(3)

* Xem phần thực nghiệm

Như vậy phương pháp axetyl hóa α -cedren nhờ $ZnCl_2$ làm chất xúc tác do chúng tôi thực hiện đã cho hiệu suất cao hơn các axetyl- α -cedren so với phương pháp dùng axit poliphosphoric.

PHẦN THỰC NGHIỆM

Các phân tích nhờ kết hợp sắc kí khí - phổ khối lượng (GC-MS) được thực hiện với thiết bị sắc kí khí có cột mao quản dài 30m, đường kính bên trong 0,25mm, tẩm Carbowax 20M. Điều kiện chạy sắc kí khí: Tốc độ khí mang (heli) 2ml/phút; chạy chương trình nhiệt độ; lượng bơm 0,2 l. Các phổ khối lượng được ghi ở 70 eV; cường độ được tính theo so với đỉnh cơ sở.

Axetyl hóa α -cedren nhờ chất xúc tác axit poliphosphoric

Cho 4 gam (0,04 mol) anhydrit axetic vào 4,8 gam axit poliphosphoric và khuấy mạnh trong 10 t trong một bình cầu một cổ có lắp ống sinh hàn hồi lưu và ống $CaCl_2$. Cho 2 ml metylenclorua 12 gam (0,06 mol) α -cedren đã được làm lạnh trước đó, rồi cho từ từ hỗn hợp này vào bình n ứng. Ta khuấy ở 25°C trong 2 giờ rồi ở 50°C trong 3 giờ. Hỗn hợp phản ứng được đổ 10 gam nước đá, làm ấm tới 50°C rồi giữ ở nhiệt độ này trong 30 phút, sau đó để nguội và t bằng 25 ml metylenclorua. Rửa dịch chiết bằng nước, dung dịch natri cacbonat 2%, rồi bằng c muối đến trung tính rồi làm khan. Sau khi cất loại dung môi, ta chưng cất phân đoạn trong i không, thu lấy đoạn tập trung sản phẩm axetyl hóa, Đs 74-105°C/7 tor; n_D^{19} 1,5084. Đoạn chiếm khoảng 50% hỗn hợp sản phẩm.

Axetyl hóa α -cedren nhờ chất xúc tác $ZnCl_2$

Trong một bình cầu hai cổ dung tích 250 ml có lắp ống sinh hàn hồi lưu và ống $CaCl_2$ ta đổ hỗn hợp gồm 20 gam (0,098 mol) α -cedren và 11,2 gam (0,109 mol) anhydrit axetic. Vừa ấy vừa cho nhanh vào hỗn hợp phản ứng 1,5 gam (0,011 mol) $ZnCl_2$ khan, khi đó nhiệt độ có ; lên vài độ. Ta khuấy tiếp ở 70°C trong 7 giờ. Cho nước nóng vào sản phẩm phản ứng, để ội rồi chiết bằng ete. Dịch chiết được rửa bằng dung dịch natri cacbonat loãng và bằng nước, khan bằng natri sunfat. Sau khi cất loại dung môi, ta chưng cất phân đoạn sản phẩm dưới uất thấp, thu lấy phân đoạn tập trung các sản phẩm axetyl hóa chiếm khoảng 30% hỗn hợp phẩm; Đs 105-130°C/2 tor; n_D^{24} 1,5131.

Kết quả khảo sát GC-MS các phân đoạn tập trung axetyl- α -cedren được nêu ở bảng 1 và bảng 2

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Khả Kế (chủ biên), Võ Văn Chi, Vũ Văn Chuyên, Phan Nguyên Hồng, Trần Hợp, Lợi, Cây cỏ thường thấy ở Việt Nam, Tập 6, 24, NXB KHKT, Hà nội 1978.
2. Võ Văn Chi, Dương Đức Tiến, Phân loại học thực vật (Thực vật bậc cao), tr. 165, n. học và THCN 1978.
3. Lê Viết Hùng, luận án phó tiến sĩ, trường ĐHTH Hà nội, 1990.
4. H. U. Daeniker, A. R. Hochstetler, K. Kaiser and G. C. Kitchens, J. Org. Chem. 37 6-8 (1972).
5. I. Takashi, Y. Toru, Y. Toshio, Jpn. Kokai Tokuyo Koho, 79,154, 740, 06 Dec, 1979 Chem. Abstr. 93, 8333b (1980).
6. C. D. Nenitsescu and A. T. Balaban, in G. A. Olah, Friedel Crafts and related reactions III/2, 1033, Interscience publishers, New York-London-Sydney 1964.

Le Viet Hung, Tran Thu Huong, Phan Tong Son

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE ACETYLATION REACTION OF α - CEDRENE ISOLATED FROM DACRYDIUM OIL OF VIETNAM

Acetylation reactions of α - cedrene with acetic anhydride in using of polyphosphoric acid or anhydrous zinc chloride as a catalyst were carried out. The complex reaction products were analysed by means of the technique of combined gas-chromatography-mass spectrometry (GC-MS). In using acetic anhydride-zinc chloride system a higher yield of acetylcedrenes was obtained.

Bộ môn HHC -ĐHTH Hà Nội

Nhận ngày 1-12-1991

TẠP CHÍ KHOA HỌC № 1 - 1991

*Nguyễn Hữu Định *, Lưu Văn Bôi*

KHẢ NĂNG PHẢN ỨNG HAI CHIỀU CỦA CÁC HỢP CHẤT CÓ THỦY NGÂN

Khả năng phản ứng hai chiều của các hợp chất hữu cơ thường gắn liền với hiện tượng biến đổi, thí dụ etyl axeto-axetat tồn tại ở dạng hỗn hợp keto-enol



do đó có khả năng phản ứng ở dạng keto hoặc enol.

Nhưng hợp chất cacbonyl có nguyên tử kim loại ở vị trí α đối với nhóm chức

