

文章编号: 1000-5013(2011)02-0188-03

# 樟脑不对称还原制备右旋龙脑小试

赵鹏, 黄颖芬, 韦莹莹, 王维德

(华侨大学 化工学院, 福建 泉州 362021)

**摘要:** 通过均匀设计, 分别在 3 L 和 5 L 的烧瓶中, 进行碱金属/无水乙醇体系还原樟脑工艺的放大实验. 结果表明: 放大后所得的樟脑转化率和龙脑产率比均匀实验时有所降低, 但经过二次还原, 反应体系趋于稳定. 合成龙脑工艺放大后仍然可行, 右旋龙脑的最高收率分别达到 81.13% 和 80.58%. 红外吸收光谱证实, 反应产物为右旋龙脑.

**关键词:** 右旋龙脑; 樟脑; 不对称; 还原反应

**中图分类号:** O 621.3<sup>+</sup>4; O 636

**文献标志码:** A

右旋龙脑(又称冰片)是一种名贵的香料和药物, 广泛应用于医药、香料、化妆品、食品工业<sup>[1-2]</sup>. 近年来, 随着香料和医药工业等的发展, 龙脑的需求量与日俱增. 利用价格低廉的天然脑粉经不对称还原得到龙脑, 代替资源稀缺的天然龙脑, 是解决龙脑市场需求的有效途径. 文献[3-6]以天然脑粉为原料, 在碱金属/无水乙醇体系中, 通过不对称还原反应, 将天然脑粉中的樟脑还原成右旋龙脑. 为了提高产品收率, 根据化学平衡理论, 对经过分离的一次还原产物进行二次还原, 樟脑转化率及龙脑产率都得到较大提高. 本文在文献[3-6]的基础上进行放大实验的小试研究.

## 1 实验部分

### 1.1 实验方法

小试实验研究分别在 3 L 和 5 L 的四口烧瓶中进行, 天然脑粉和碱金属进行预处理的方法参见文献[6]. 将称量所得的天然脑粉或一次还原产物加入四口烧瓶中, 然后加入所需的无水乙醇, 使天然脑粉或一次还原产物充分溶解于无水乙醇中. 将四口烧瓶置于水浴中, 通过控制水浴的温度来调节反应的温度. 为了使反应均匀且缓慢地发生, 以避免反应体系产生过热现象, 反应体系在搅拌条件下进行.

在一定的温度和搅拌条件下, 缓慢地分批向烧瓶中加入碱金属, 至碱金属加完, 让反应体系稳定一段时间(一般情况下, 3 L 反应体系的稳定时间为 30~40 min, 5 L 反应体系的稳定时间为 50~60 min); 当反应体系内碱金属的表面几乎没有气泡产生时, 反应结束.

### 1.2 还原产物的分离

将还原混合物置于旋转蒸发仪中进行减压蒸馏. 在温度为 50 ℃, 真空度 80 kPa 的条件下减压蒸馏还原混合物, 并除去溶剂(无水乙醇). 小试产生的副产物 B 的量较大, 反应后的溶液粘度明显增大了很多, 无水乙醇较难被蒸馏出来, 还原混合物较不容易蒸干. 因此, 需根据具体情况, 延长减压蒸馏的时间或者适量加大真空度.

副产物 B 不溶于无水乙醚, 而樟脑、龙脑和异龙脑易溶于无水乙醚. 当溶剂蒸干后, 用无水乙醚分批萃取混和物中的樟脑、龙脑和异龙脑, 每批连续萃取 3 次, 可得到萃取物和萃余物副产物 B; 然后, 通过减压抽滤, 将萃取物与萃余物分离, 烘干萃余物得到副产物 B 固体. 最后, 在温度 30 ℃, 真空度 50 kPa 条件下减压蒸馏直到混合物蒸干, 可得到樟脑、龙脑和异龙脑的混和物.

**收稿日期:** 2009-09-29

**通信作者:** 赵鹏(1975-), 男, 讲师, 主要从事反应工程与分离工程的研究. E-mail: zhaopeng@hqu.edu.cn.

**基金项目:** 福建省重点科技计划项目(2007Y0027); 华侨大学科研基金资助项目(06X0085)

1.3 还原产物组成的分析检测

利用气相色谱来定量分析反应产物中樟脑的转化率和龙脑的产率. 将反应产物用乙酸乙酯溶解, 用气相色谱进行分析, 通过计算得出樟脑的转化率和龙脑的产率. 色谱条件: 柱室温度为 155 ℃, 进样器温度为 200 ℃, 检测器温度为 190 ℃, 柱前压力为 98 kPa, 热导池检测器; 色谱柱柱长为 3 m, 内径为 2 mm, 固定相为 SE-30.

2 结果与分析

2.1 还原小试结果

在碱金属的实际用量与理论用量之比( $n$ )为 2.8, 无水乙醇与樟脑的摩尔比( $m$ )为 24.9, 反应温度( $\theta$ )为 30 ℃的条件下, 进行一次还原小试; 然后, 在碱金属的实际用量与理论用量之比( $n$ )为 3.7, 无水乙醇与樟脑的摩尔比( $m$ )为 23.0, 反应温度( $\theta$ )为 38 ℃的条件下, 进行二次还原小试. 一次和二次还原小试的樟脑转化率( $\eta$ )及龙脑产率( $\gamma$ ), 分别如表 1 所示.

表 1 不同反应体系的小试结果

Tab.1 Amplified experiment results of different reaction systems

编号	一次还原反应体系				二次还原反应体系			
	3 L		5 L		3 L		5 L	
	$\eta/\%$	$\gamma/\%$	$\eta/\%$	$\gamma/\%$	$\eta/\%$	$\gamma/\%$	$\eta/\%$	$\gamma/\%$
1	74.75	59.93	72.99	58.93	97.30	80.33	96.20	79.81
2	76.24	60.97	74.08	59.26	97.48	80.68	96.72	80.21
3	76.85	61.26	74.62	60.05	97.98	81.13	97.05	80.58
平均值	75.95	60.72	73.90	59.41	97.58	80.71	96.66	80.20

从还原小试结果可以看出, 还原实验放大后所得的樟脑转化率和龙脑产率比均匀实验的要低, 但是二次还原反应放大后降低的程度明显小于一次还原反应放大后降低的程度. 这说明, 经过二次还原, 反应体系趋于稳定, 反应所得龙脑产率达到 80% 以上, 该合成龙脑工艺放大后仍然可行.

2.2 红外光谱分析

经溴化钾压片测得产品的红外光谱, 如图 1 所示. 由图 1 可知, 二次还原产物在 3 360, 2 940, 1 470, 1 380, 1 050  $\text{cm}^{-1}$  处均有明显吸收, 与文献[7]所给的结构基本一致. 这说明, 所制备得到的产物确实是龙脑. 与文献值<sup>[7]</sup>比较, 所得产物的红外图谱有点偏差(稍有红移). 产生偏差的原因, 可能是包括产物不纯和仪器本身的偏差等.

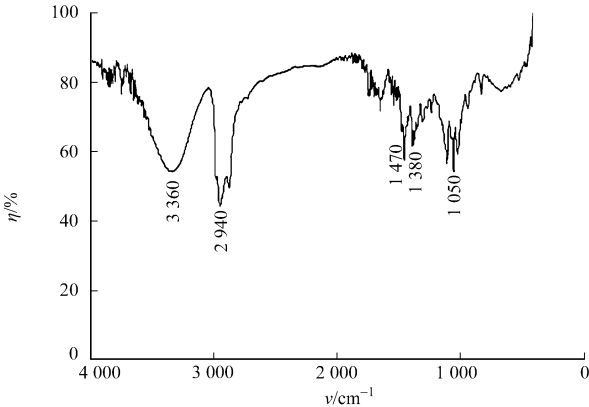


图 1 产物的红外吸收光谱  
Fig.1 FTIR spectra of the product

3 讨论

工艺放大后, 反应体系较不容易散热, 因此加入碱金属的速度不宜过快, 要在反应温度能控制在规定的温度的前提下分批加入. 根据均匀实验的经验, 在碱金属加完后, 让反应体系稳定到碱金属表面几

乎没有气泡产生时反应结束. 一般 3 L 反应体系的反应时间约为 150 min, 5 L 反应体系的反应时间约为 220 min.

通过均匀实验, 设计安排了碱金属/无水乙醇体系还原樟脑工艺的放大实验. 实验证明, 虽然放大后所得的樟脑转化率和龙脑产率比均匀实验时有所降低, 但是经过二次还原, 反应体系趋于稳定, 该合成龙脑工艺放大后仍然可行. 然而, 工艺放大后还存在以下几点突出的问题.

(1) 反应量增大, 容易产生局部过热或者分散不均等现象.

(2) 由于生成的副产物增大了很多, 反应体系的粘度比均匀实验时也增大了很多, 加剧了反应体系内各组分的扩散问题.

因此, 采用加入动力搅拌装置以解决上述问题. 当然, 还原效果还是有所降低的. 生成的副产物增多, 很容易覆盖在碱金属的表面, 致使碱金属与樟脑、无水乙醇的接触面积变小, 这也在一定程度上降低了还原效率.

#### 参考文献:

- [1] 程芝. 天然树脂生产工艺学[M]. 北京: 中国林业出版社, 1996.
- [2] 罗嘉梁, 朱骏, 李仲训, 等. 高  $\beta$ -蒎烯的云南松调查研究[J]. 林产化学与工业, 1985, 5(4): 1-11.
- [3] 王宁辉, 赵鹏, 王维德, 等. 樟脑手性合成右旋龙脑[J]. 华侨大学学报: 自然科学版, 2006, 27(1): 89-91.
- [4] 王维德, 黄颖芬, 王宁辉, 等. 樟脑不对称还原制备右旋龙脑[J]. 华侨大学学报: 自然科学版, 2007, 28(4): 410-413.
- [5] 黄颖芬, 王维德, 王宁辉, 等. 天然脑粉二次还原精制右旋龙脑[J]. 化工技术与开发, 2008, 37(1): 6-8.
- [6] 黄颖芬. 天然脑粉不对称还原合成右旋龙脑[D]. 泉州: 华侨大学, 2008.
- [7] 陈德昌. 中药化学对照品工作手册[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1999: 71-72.

## Amplified Laboratory Research of Asymmetric Reduction of Camphor to Dextral Borneol

ZHAO Peng, HUANG Ying-fen,  
WEI Ying-ying, WANG Wei-de

(College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

**Abstract:** In this paper, an amplified laboratory research was carried out on the basis of the previous study. Results showed that the experimental process led to local overheating easily. At the same time, the reaction system viscosity increased, the mass transfer process was slower and the product yield decreased under the amplified study. However, the experiments proved that the process was still feasible after amplification. In the 3 L and 5 L reaction systems, the maximum yield of dextral borneol reached up to 81.13% and 80.58% respectively. The FTIR spectra also confirmed that the products were dextral borneol.

**Keywords:** dextral bornyl; camphor; asymmetric; reduction reaction

(责任编辑: 黄晓楠 英文审校: 刘源岗)