

第三节 萜类化合物的理化性质

一、萜类化合物的物理性质

1、形态 单萜和倍半萜类多为具有特殊香气的油状液体，在常温下可以挥发，或为低熔点的固体。可利用此沸点的规律性，采用分馏的方法将它们分离开来。二萜和二倍半萜多为结晶性固体。

- 2、味 萜类化合物多具有苦味，有的味极苦，所以萜类化合物又称苦味素。但有的萜类化合物具有强的甜味，如具有对映-贝壳杉烷骨架（ent-kaurane）的二萜多糖苷——甜菊苷的甜味是蔗糖的300倍。

3、旋光性 大多数萜类具有不对称碳原子，具有光学活性。

(二) 溶解度

- 萜类化合物亲脂性强，易溶于醇及脂溶性有机溶剂，难溶于水。随着含氧功能团的增加或具有苷的萜类，则水溶性增加。具有内酯结构的萜类化合物能溶于碱水，酸化后，又自水中析出，此性质用于具内酯结构的萜类的分离与纯化。
- 萜类化合物对高热、光和酸碱较为敏感，或氧化，或重排，引起结构的改变。在提取分离或氧化铝柱层析分离时，应慎重考虑。

二、萜类化合物的化学性质

(一) 加成反应

- 含有双键和醛、酮等羰基的萜类化合物，可与某些试剂发生加成反应，其产物往往是结晶性的。这不但可供识别萜类化合物分子中不饱和键的存在和不饱和的程度，还可借助加成产物完好的晶型，用于萜类的分离与纯化。

1. 双键加成反应

(1) 与卤化氢加成反应：

柠檬烯与氯化氢在冰醋酸中进行加成反应，反应完毕加入冰水即析出柠檬烯二氢氯化物的结晶固体。



柠檬烯

+

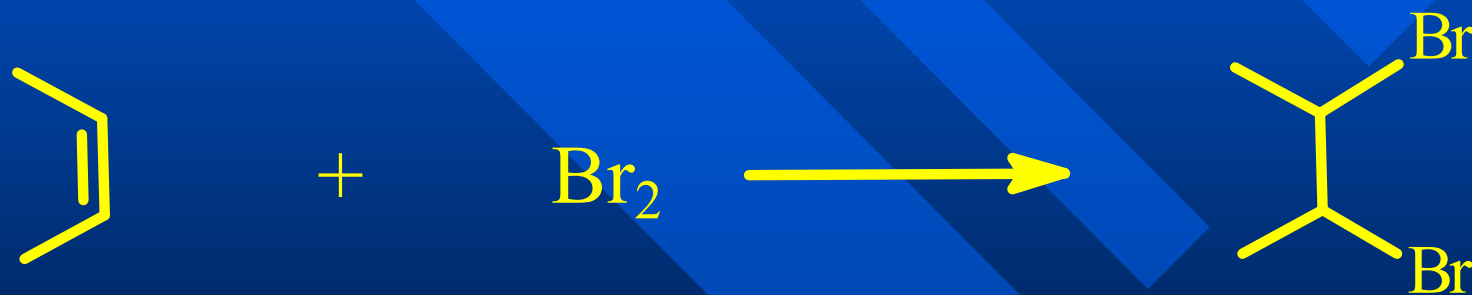


冰醋酸



柠檬烯二氢氯化物

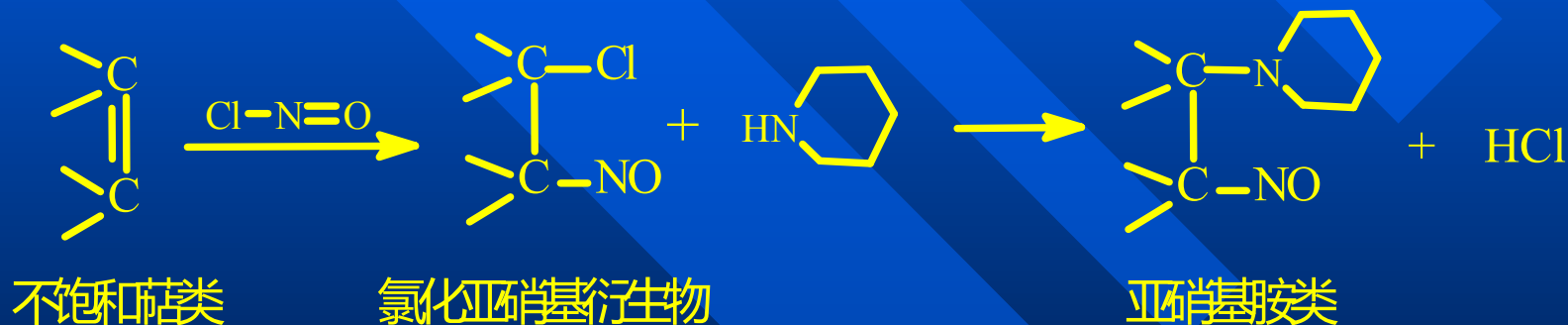
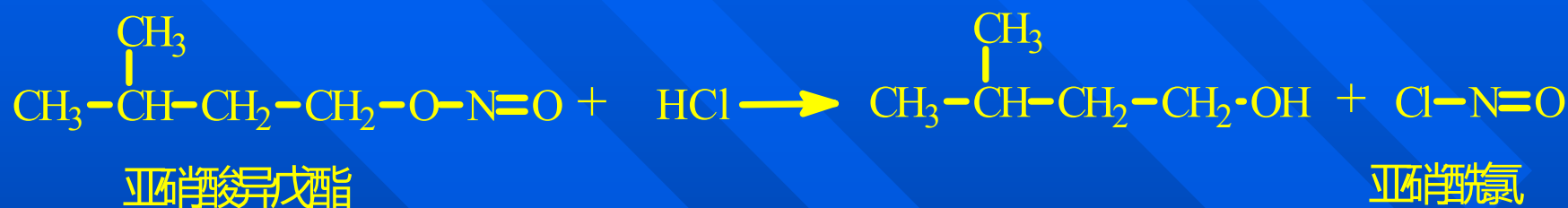
(2) 与溴加成反应： 萜类成分的双键在冰醋酸或乙醚与乙醇的混合溶液中与溴发生加成反应，在冰冷却下， 滤取析出的结晶性加成物。



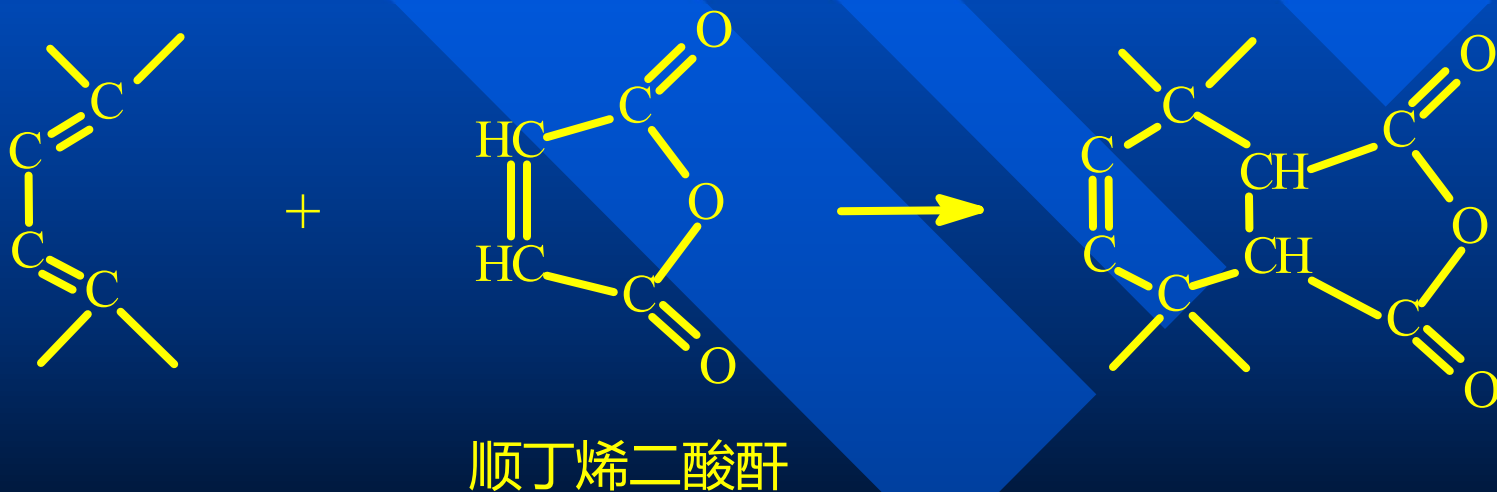
(3) 与亚硝酰氯(Tilden试剂)反应：

先将不饱和的萜类化合物加入亚硝酸异戊酯中，冷却下加入浓盐酸，混合振摇，然后加入少量乙醇或冰醋酸即有结晶加成物析出。生成的氯化亚硝基衍生物多呈蓝色~绿色，可用于不饱和萜类成分的分离和鉴定。

生成的氯化亚硝基衍生物还可进一步与伯胺或仲胺(常用六氢吡啶)缩合生成亚硝基胺类。后者具有一定的结晶形状和一定的物理常数，在鉴定萜类成分上颇有价值。

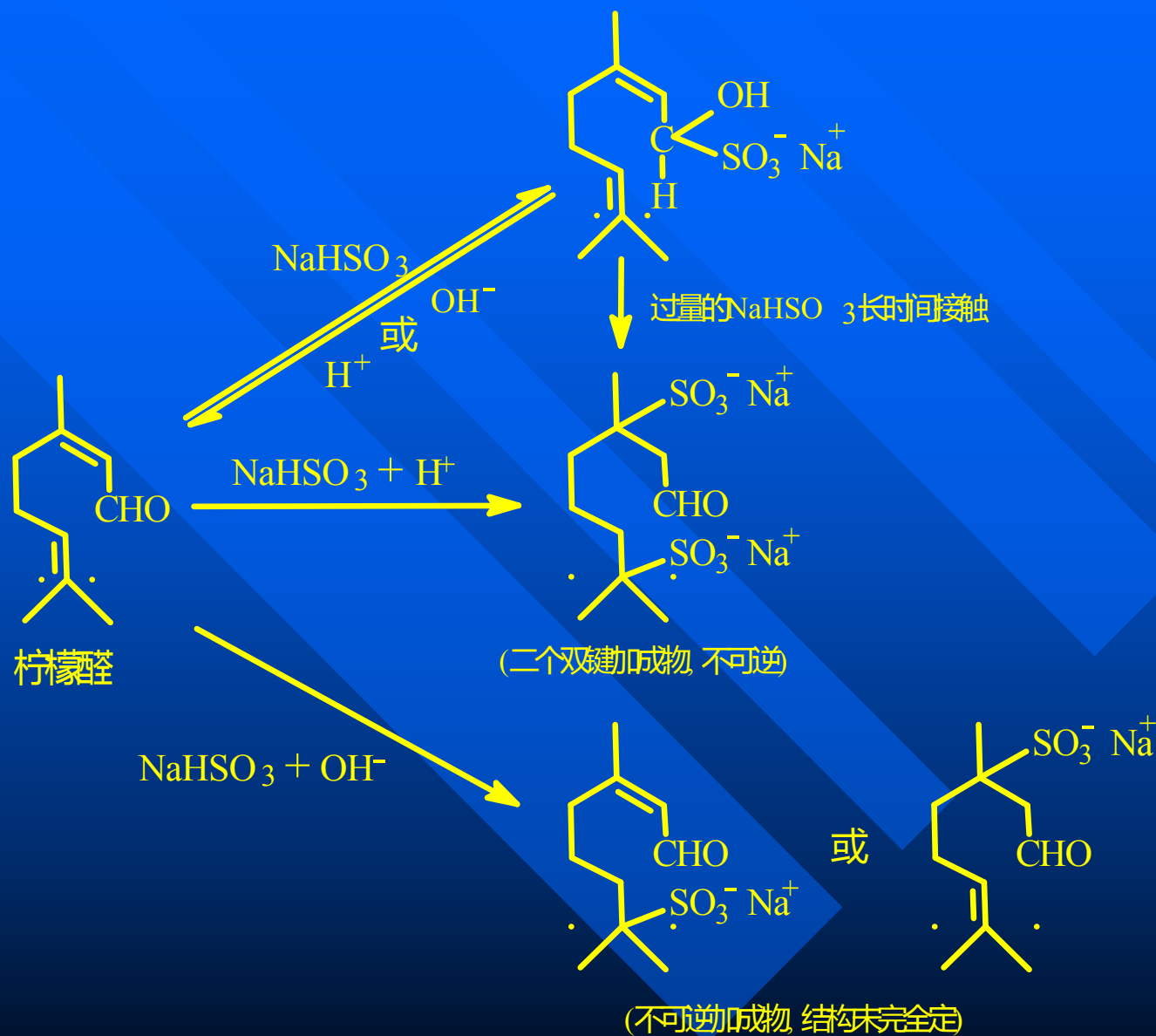


(4) 顺丁烯二酸酐 (Diels-Alder) 加成反应：
带有共轭双键的萜类化合物能与顺丁烯二酸酐产生Diels-Alder加成反应，生成结晶形加成产物，可借以证明共轭双键的存在。

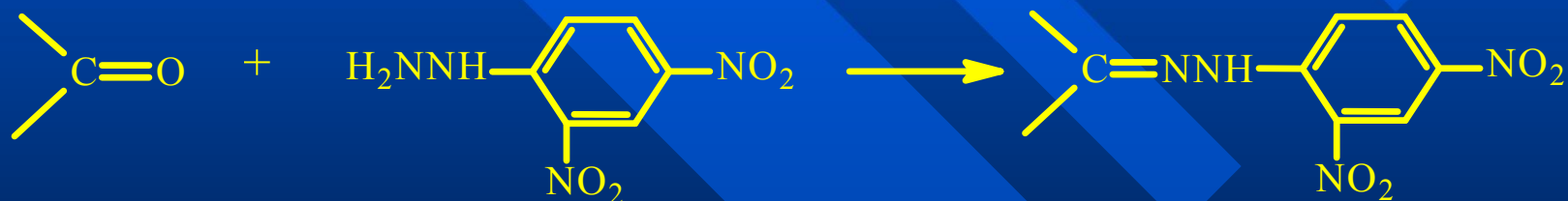


2. 羰基加成反应

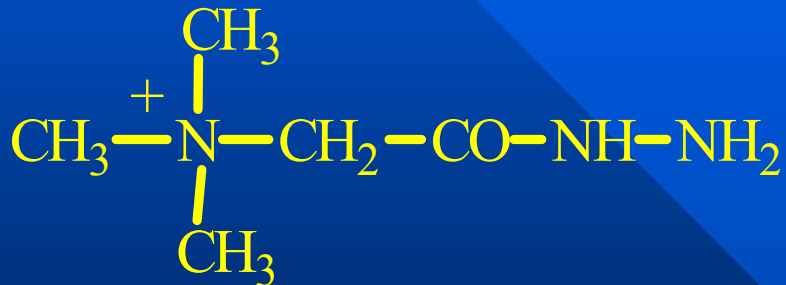
- (1) 与亚硫酸氢钠加成：含羰基的萜类化合物可与亚硫酸氢钠发生加成反应，生成结晶形加成物，加酸或加碱又可使其分解。此性质可用于分离。
- 含双键和羰基的萜类化合物若反应时间过长或温度过高，可使双键发生加成，并形成不可逆的双键加成物。



(2) 与硝基苯肼加成： 含羰基的萜类化合物可与对硝基苯肼或2, 4-二硝基苯肼在磷酸中发生加成反应，生成对硝基苯肼或2, 4-二硝基苯肼的加成物。



(3) 与吉拉德试剂加成：吉拉德(Girard)试剂是一类带有季铵基团的酰肼，常用的Girard T和Girard P, 它们的结构式为：

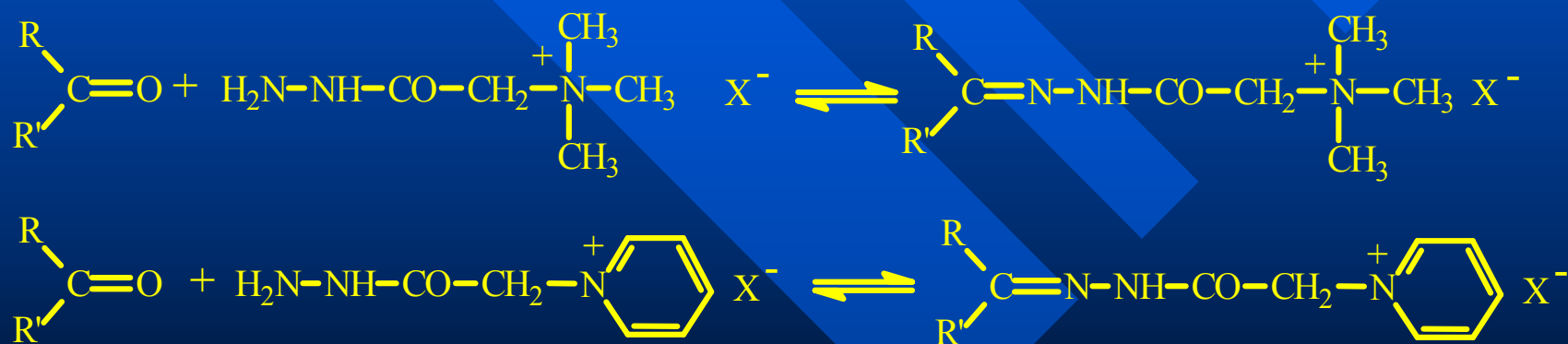


吉拉德试剂T



吉拉德试剂P

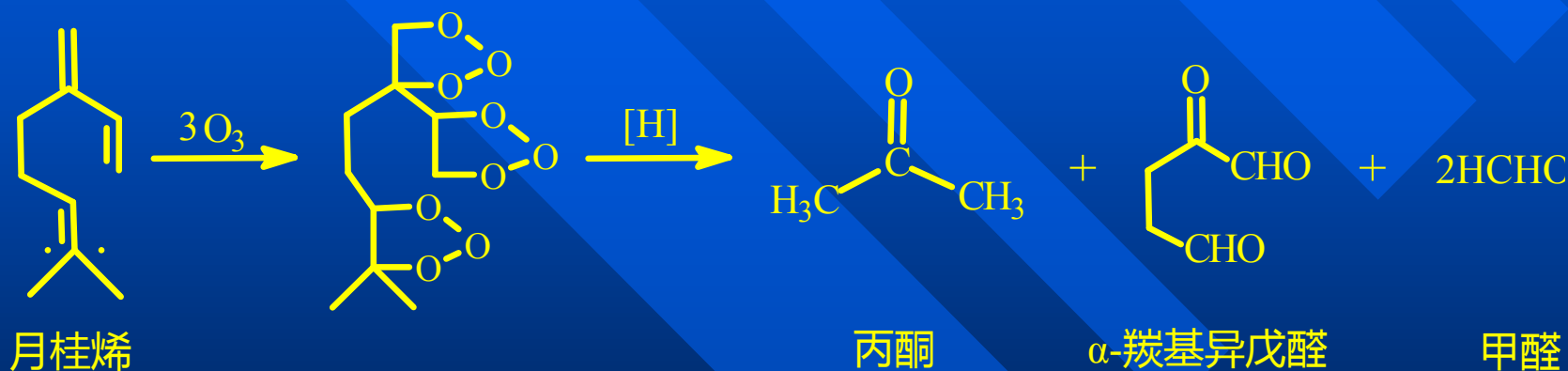
- 将吉拉德试剂的乙醇溶液加入含羰基的茚类化合物中，再加入10% 醋酸促进反应，加热回流。反应完毕后加水稀释，分取水层，加酸酸化，再用乙醚萃取，蒸去乙醚后复得原羰基化合物。



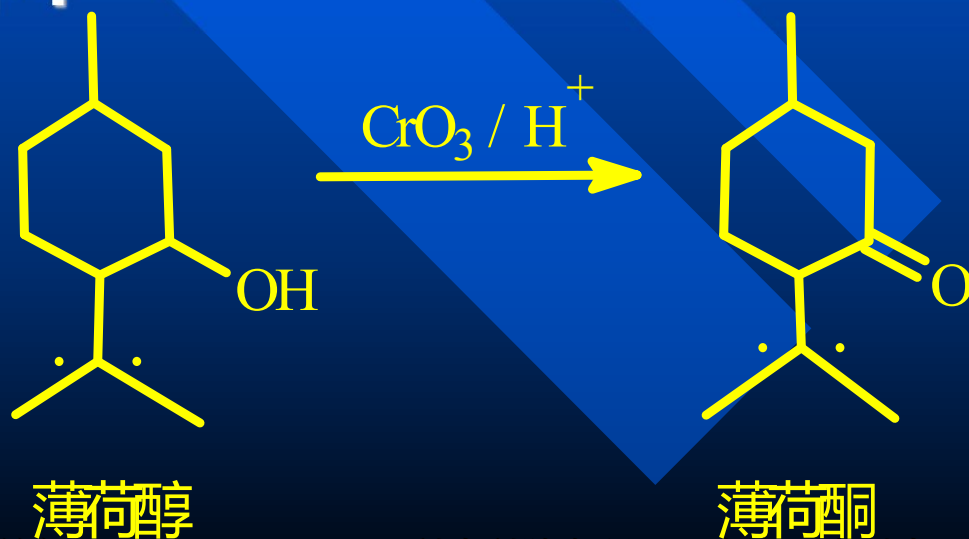
(二) 氧化反应

- 不同的氧化剂在不同的条件下，可以将萜类成分中各种基团氧化，生成各种不同的氧化产物。常用的氧化剂有臭氧、铬酐(三氧化铬)、四醋酸铅、高锰酸钾和二氧化硒等，其中以臭氧的应用最为广泛。

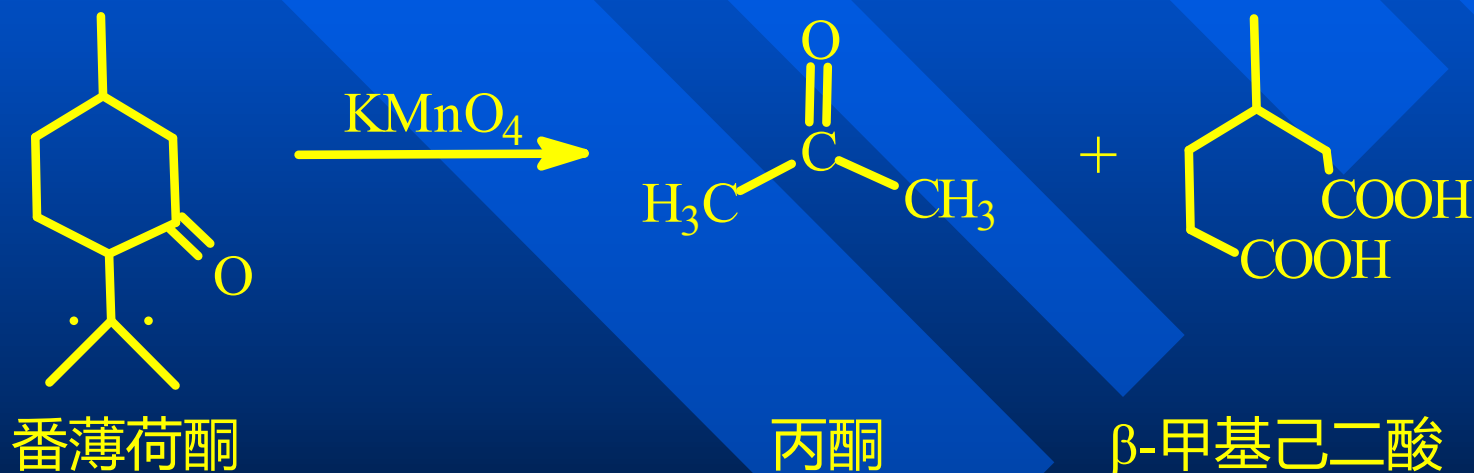
■ 臭氧氧化萜类化合物中的烯烃反应，用来测定分子中双键的位置。



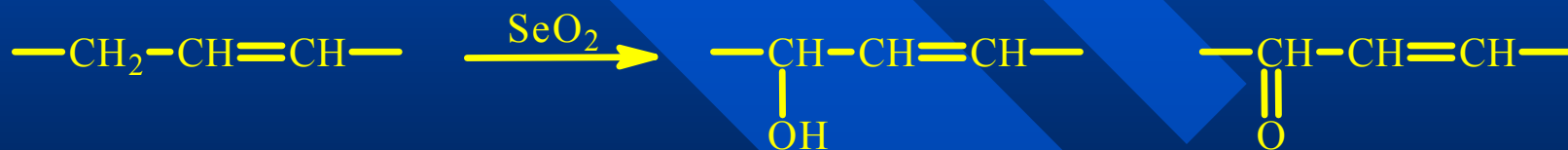
- 铬酐几乎与所有可氧化的基团作用。用强碱性离子交换树脂与三氧化铬制得具有铬酸基的树脂，它与仲醇在适当溶剂中回流，则生成酮，产率高达73-98%，副产物少，产物极易分离、纯化。例如薄荷醇氧化成薄荷酮的反应如下：



- 高锰酸钾是常用的中强氧化剂，可使环断裂而氧化成羧酸。

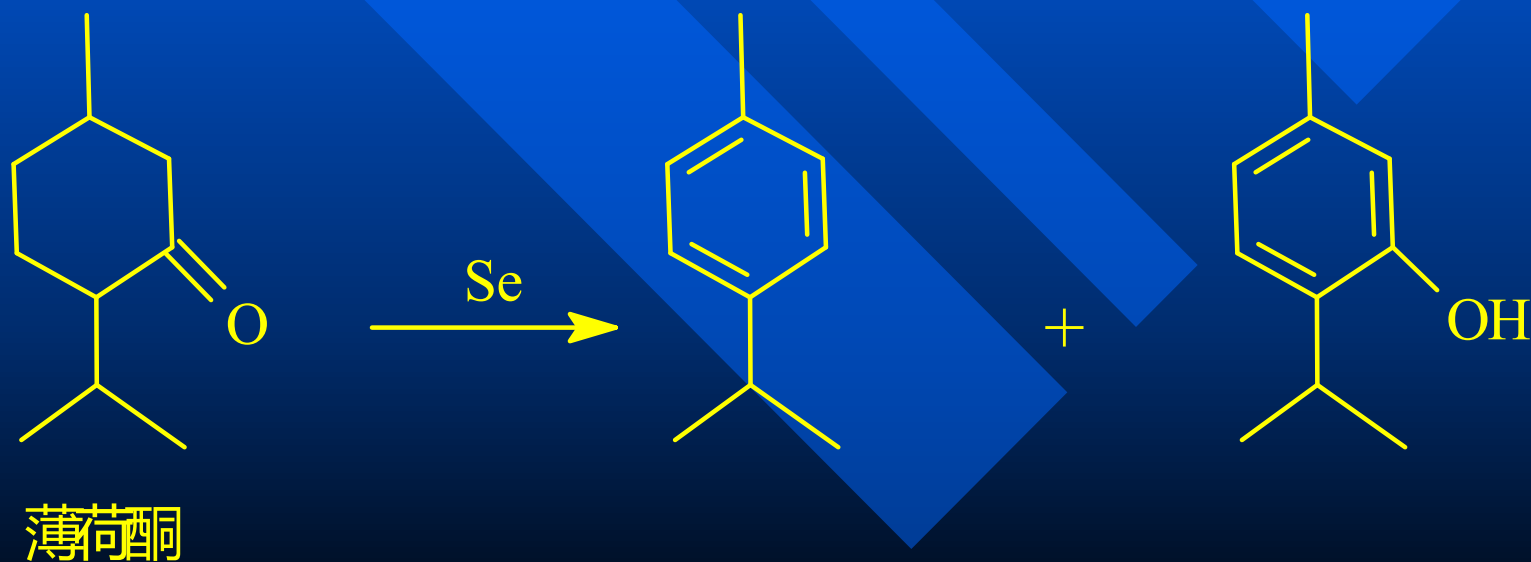
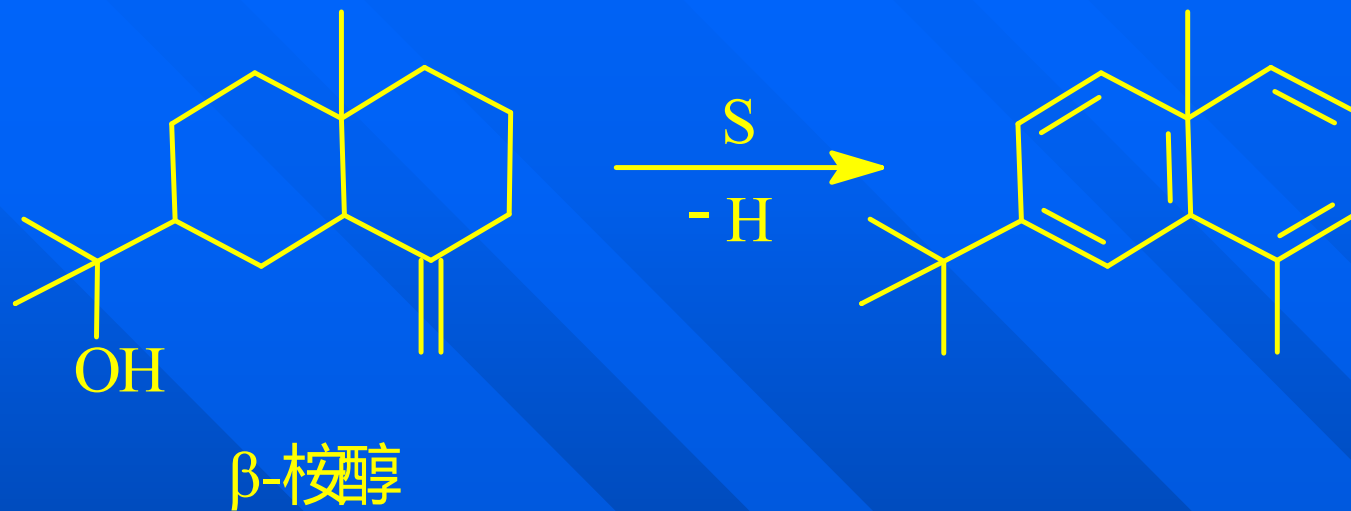


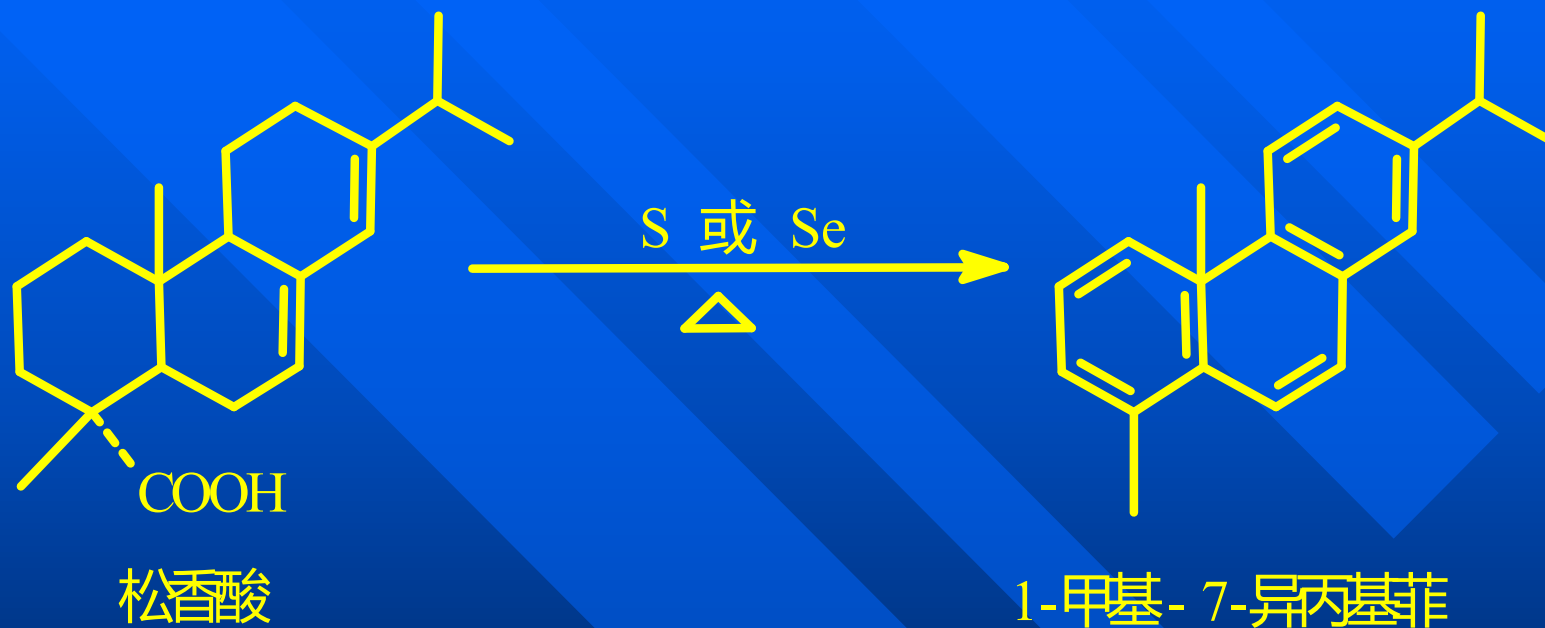
- 二氧化硒是具有特殊性能的氧化剂，它较专一地氧化羰基的 α -甲基或亚甲基，以及碳碳双键旁的 α -亚甲基。



(三) 脱氢反应

- 环萜的碳架经脱氢转变为芳香烃类衍生物。脱氢反应通常在惰性气体的保护下，用铂黑或钯做催化剂，将萜类成分与硫或硒共热($200\sim 300^{\circ}\text{C}$)而实现脱氢。有时可能导致环的裂解或环合。





(四) 分子重排反应

- 在萜类化合物中，特别是双环萜在发生加成、消除或亲核性取代反应时，常常发生碳架的改变，产生重排。目前工业上由 α -蒎烯合成樟脑的过程，就是应用萜类化合物的重排反应，再氧化制得。

