

中药化学辅导：生物碱结构测定中常用的化学方法N-C键裂解反应 PDF转换可能丢失图片或格式，建议阅读原文

https://www.100test.com/kao_ti2020/19/2021_2022__E4_B8_AD_E8_8D_AF_E5_8C_96_E5_c23_19255.htm 霍夫曼 (Hoffmann)

降解 通过此降解反应，可以了解氮原子在分子中的结合状态，是早年测定生物碱结构的一种非常重要的手段。机理：羟基离子（常来源于 Ag_2O ）向氮原子的 β -质子进攻，脱水而形成烯键，同时伴随N-C键的断裂。因此霍夫曼降解的必要条件是氮的 β 位应有质子。对于伯胺、仲胺或叔胺则应先用碘甲烷和氧化银进行彻底甲基化，生成季铵碱后再进行霍夫曼降解。步骤：季铵碱在碱性溶液中加热，产生裂解，脱水产生烯键和三甲胺。判断：氮原子在侧链上的生物碱需通过一次霍夫曼降解（断裂一个N-C键）即可得到三甲胺。氮原子在环中的生物碱需通过2~3次霍夫曼降解才能得到三甲胺。

。 烷基取代多 碳上烷基取代 有芳烃或吸电子基取代 β -质子易消除影响霍夫曼降解的因素

β -质子与季氮的相对构型 β -质子与季氮处在反式 有副反应或不能产生霍夫曼降解的结构：四氢喹啉、吡啶、喹啉、异喹啉类。埃姆特 (Emde) 降解 改进了霍夫曼降解。将季铵碱卤化物的溶液或水溶液用钠汞齐处理，使N-C键裂解，得到脱胺化合物和三甲胺。布朗 (Braun) 反应以溴化氰为试剂直接使N-C键断裂，不要求 β -质子的存在，故可用于无 β -质子的含氮化合物的降解。机理：叔胺和氰发生亲和取代，溴离子与烷基再发生亲核取代，使N-C键断裂，生成二取代氨基氰化物，再进一步水解生成羧酸，脱羧即成仲胺。

N-C键断裂的一般规律：当氮原子在环中处于不对称位置时

，一般溴和碳链较短的一侧相连。当N-C键中碳原子在苯环中，则不发生裂解。当N-C键中碳原子在交叉结构中，则不易发生裂解。用羟基溶剂，N-C键裂解，同时碳原子上引入羟基或烷基。100Test 下载频道开通，各类考试题目直接下载。详细请访问 www.100test.com