

# 二氯代三环辛烷的合成与表征

雷吟春<sup>①</sup> 刘云派

(江西理工大学 344 信箱 江西省赣州市红旗大道 341000)

**摘 要** 以  $\alpha$ -蒎烯和氯仿为原料在氢氧化钠作用下, 通过二氯卡宾环加成反应合成了二氯代三环辛烷, 并对其进行了表征。

**关键词**  $\alpha$ -蒎烯, 二氯卡宾, 二氯代三环辛烷, 2, 7, 7-三甲基-3, 3-二氯三环[4. 1. 1. 0<sup>2,4</sup>]辛烷。

**中图分类号:** O657.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-8138(2008)02-0136-03

## 1 前言

$\alpha$ -蒎烯分子含有一个六元环和一个四元环, 分子中的双键和四元环是其特征功能团, 具有较好的化学活性和生物活性<sup>[1]</sup>。人们利用  $\alpha$ -蒎烯合成了日化香料、药理活性物质及功能材料等一系列产品, 但这些产品的分子中一般都是只保留其中的一个环, 产物分子中同时保留两个环的很少, 因此其天然属性未得到充分展现。

本文研究以  $\alpha$ -蒎烯为原料来合成二氯代三环辛烷(学名为: 2, 7, 7-三甲基-3, 3-二氯三环[4. 1. 1. 0<sup>2,4</sup>]辛烷), 旨在为蒎烷分子引入活泼的连接基团, 以便与其他母体分子连接, 成为合成某些药物的活性中间体原料, 为  $\alpha$ -蒎烯这一天然资源的深加工探索新途径。

## 2 实验部分

### 2.1 主要仪器设备

Nicolet 5700 傅立叶变换红外光谱仪(美国热电集团公司);  
Agilent 6890N 气相色谱仪(美国安捷伦公司);  
WZS1 型阿贝折光仪(上海光学仪器五厂)。

### 2.2 主要实验试剂

$\alpha$ -蒎烯(由实验室精馏脂松节油所得,  $\alpha$ -蒎烯含量 > 98.0%); 三氯甲烷(AR); 氢氧化钠(AR); 十二烷基三甲基溴化铵(AR); 硝酸银(AR); 无水乙醇(AR)。

### 2.3 方法

#### 2.3.1 空白实验

将  $\alpha$ -蒎烯、50% 氢氧化钠水溶液、十二烷基三甲基溴化铵按 1 : 1 : 0.02 的 mol 比加入圆底烧瓶, 于 90℃ 水浴中搅拌反应 3h。冷却到室温后, 分出有机层并用冷水洗涤至水层无乳化现象为止, 分出有机层, 用无水硫酸镁干燥 12 h。测其折光率与原料  $\alpha$ -蒎烯完全一致。 $\alpha$ -蒎烯的损失率为 3%。

#### 2.3.2 二氯代三环辛烷的合成

在装有搅拌器、回流冷凝管和温度计的三口瓶中加入适量的  $\alpha$ -蒎烯、十二烷基三甲基溴化铵

① 联系人, 手机: (0) 13970143714; E-mail: leiyinchun@163.com

作者简介: 雷吟春(1982—), 女, 湖南省邵阳市人, 在读硕士研究生, 专业方向为应用化学。

收稿日期: 2007-10-19; 接受日期: 2007-11-09

和新蒸馏的氯仿, 开动搅拌器, 将 50% 氢氧化钠水溶液由冷凝管上口滴加到反应瓶中(滴加速度以控制反应温度在设定的温度范围内为度)。滴加完氢氧化钠水溶液后, 当反应瓶内温度开始下降时, 于热水浴中控制反应温度在设定的温度范围内继续保温反应。反应液 pH 值达 11 左右为止时停止反应, 将反应物冷却至室温过滤。滤液转入分液漏斗分出有机层, 有机层用适量冷水洗涤至水层无乳化现象为止, 分出有机层, 加无水硫酸镁干燥 12h, 再滤掉干燥剂, 在水浴上蒸去过量的氯仿, 再进行减压蒸馏, 除去 98°C/5kPa 以下馏分(未反应的  $\alpha$ -蒎烯和四氯乙烯等), 剩下的产物为淡黄色油状液体, 折光率  $n_D^{20} = 1.5132$ , 气相色谱分析其主要成分的质量含量为 98.8%。用同样的方法分别考察反应温度、氢氧化钠用量、氯仿用量及催化剂用量对目标产物产率的影响。

### 2.3.3 二氯代三环辛烷中氯含量的测定

精确称取待测试样, 加入 10mL 无水乙醇溶解, 再准确滴入硝酸银乙醇标准溶液至过量(比理论量多 10% 左右), 加去离子水 10mL, 加热回流 20min 后冷却至室温, 然后加入浓度为 10% 的硝酸 5mL、2 滴硝基苯和铁铵矾指示剂, 再用硫氰化铵标准溶液反滴过量的硝酸银至溶液呈淡红棕色。样品中氯的质量百分含量通过下式计算:

$$W\% = 3.55(C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2) / N$$

式中:  $V_1$ 、 $C_1$ ——分别为硝酸银乙醇标准溶液的体积(mL)和浓度(mol/L),  $V_2$ 、 $C_2$ ——分别为硫氰化铵标准溶液的体积(mL)和浓度(mol/L),  $N$ ——试样质量(g)。

### 2.3.4 产物的红外光谱测定

用 Nicolet 5700 傅立叶变换红外光谱仪对原料  $\alpha$ -蒎烯和产物二氯代三环辛烷分别做红外光谱测定。方法: 溴化钾压片法, 仪器分辨率:  $4\text{cm}^{-1}$ , 扫描范围:  $4000\text{—}400\text{cm}^{-1}$ , 扫描次数: 32 次。

## 3 结果与讨论

### 3.1 二氯代三环辛烷的特征

#### 3.1.1 二氯代三环辛烷的红外光谱

经过对  $\alpha$ -蒎烯和合成产物二氯代三环辛烷 IR 图的比较, 产物中  $3025.9\text{cm}^{-1}$  吸收峰消失,  $1653.3\text{cm}^{-1}$  吸收峰分裂为  $1621.2\text{cm}^{-1}$  与  $1592.0\text{cm}^{-1}$  两个吸收峰, 这表明产物分子已不含  $\text{C}=\text{C}$  键;  $1370\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C-Me}_2$ ) 吸收峰存在, 表明产物分子中仍保留了四元环<sup>[2]</sup>; 新增的  $792.2\text{cm}^{-1}$  吸收峰表明偕二氯的存在<sup>[3]</sup>。

#### 3.1.2 二氯代三环辛烷分子中偕二氯的活性

二氯代三环辛烷可与硝酸银水溶液在常温下迅速生成白色沉淀, 与硝酸银乙醇溶液反应, 测得氯的质量含量为 32.1%, 与理论质量含量 32.4% 接近。由此可见, 分子中的偕二氯具有较强的活性, 有可能与一系列亲核试剂反应。由于二氯代三环辛烷分子中的四元环很容易与亲电试剂发生亲电加成反应, 而空白实验和相关文献<sup>[4]</sup> 都证明其四元环在一般条件下不与亲核试剂发生加成反应, 因此碳氯键的引入为与其在其他分子连接的反应中创造了亲核取代反应的化学环境, 为保留四元环提供了可靠的保障。

### 3.2 与二氯代三环辛烷得率相关的几个主要影响因素

#### 3.2.1 不同反应温度与目标产物产率的关系

固定氢氧化钠:  $\alpha$ -蒎烯:  
氯仿: 催化剂的摩尔比为  
1.1:1.0:1.5:0.01, 考察  
反应温度对产率的影响, 实  
验结果见表 1。

表 1 反应温度与目标产物产率的关系

温度(°C)	35	40	45	50	55	60
产率(%)	40.1	58.7	60.5	59.8	40.4	33.6

由表 1 可以见, 反应温度为 45°C 时产率最高。这可能是因为升高温度易使二氯卡宾发生自身聚合和水解而降低其寿命, 同时也会加剧产物的水解。而温度太低, 二氯卡宾的生成速率低, 导致在相同的反应时间内产率低。

### 3.2.2 不同氢氧化钠用量与目标产物产率的关系

固定反应温度为 45℃、 $\alpha$ -蒎烯: 氯仿: 催化剂的 mol 比为 1.0 : 1.5 : 0.01, 考察氢氧化钠用量对产率的影响, 实验结果见表 2。

表 2 NaOH 用量与目标产物的产率

NaOH : $\alpha$ -蒎烯	0.5	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6
产率 (%)	49.8	53.4	64.3	66.3	60.4	50.5

由表 2 可见, 氢氧化钠与  $\alpha$ -蒎烯的 mol 比为 1.2 为最好。摩尔比太低, 产生二氯卡宾的总量少, 故产率低; 而 mol 比过大, 产率下降, 是因为氢氧化钠会导致二氯卡宾和产物偕二氯的水解而降低产率。

### 3.2.3 氯仿用量与目标产物产率的关系

固定反应温度 45℃、 $\alpha$ -蒎烯: 催化剂: 氢氧化钠的 mol 比为 1.0 : 0.01 : 1.2, 考察氯仿用量对产率的影响, 结果见表 3。

表 3 氯仿用量与目标产物产率的关系

氯仿 : $\alpha$ -蒎烯	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
产率 (%)	41.6	62.1	68.0	68.4	68.3	68.4

由表 3 可见, 氯仿 :  $\alpha$ -蒎烯的摩尔比为 1.5—2.0 最好。反应中间产物二氯卡宾除了与  $\alpha$ -蒎烯加成外, 还会自聚和水解。因此, 氯仿用量少产率低, 而氯仿用量过多, 对产率低影响不大。

### 3.2.4 催化剂用量与目标产物产率的关系

固定反应温度 45℃、氢氧化钠:  $\alpha$ -蒎烯: 氯仿的摩尔比为 1.2 : 1.0 : 2.0, 考察催化剂用量对产率的影响, 实验结果见表 4。

表 4 催化剂用量与目标产物产率的关系

催化剂 : $\alpha$ -蒎烯	0.010	0.015	0.020	0.025	0.030	0.035
产率 (%)	68.1	69.3	70.3	70.0	70.2	70.1

由表 4 可见, 催化剂:  $\alpha$ -蒎烯的摩尔比为 0.02 最好, 催化剂用量多会给产物分离带来困难, 并产生浪费。

## 4 结论

以  $\alpha$ -蒎烯和氯仿为原料在催化剂作用下, 与氢氧化钠水溶液反应可以合成二氯代三环辛烷, 其最佳条件为: 反应温度 45℃、 $\alpha$ -蒎烯: 氯仿: 氢氧化钠: 十二烷基三甲基溴化铵的 mol 比为 1.0 : 1.5—2.0 : 1.2 : 0.02。所得产率为 70.3%。二氯代三环辛烷分子中的偕二氯具有较强的化学活性, 在亲核反应中可作连接基团。

## 参考文献

- [1] 王宗德, 姜志宽, 宋湛谦. 萜类驱避剂的研究与合成分析[J]. 中华卫生杀虫药剂, 2004, 10(1): 37—40.
- [2] 刘云派, 黄文钊. 脂松节油及其主要衍生物的红外光谱特征[J]. 光谱实验室, 2003, 20(4): 539—541.
- [3] 李晓如, 张恒峰. 季铵盐催化合成 7,7-二氯双环[4.1.0]庚烷[J]. 化学试剂, 2002, 24(1): 38—40.
- [4] 刘云派, 胡玖林, 杜海燕.  $\alpha$ -蒎烯分子中四元环上的亲核加成反应研究[J]. 福建林学院学报, 2003, 23(2): 111—113.

## Synthesis and Characterization of Dichlorotricyclooctane

LEI Yin-Chun LIU Yun-Pai

(Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi 341000, P. R. China)

**Abstract** Dichlorotricyclooctane was synthesized by means of dichlorocarbene cycloaddition reaction with  $\alpha$ -pinene and chloroform as raw material in sodium hydroxide, and characterized.

**Key words**  $\alpha$ -Pinene, Dichlorocarbene, Dichlorotricyclooctane, 3,3-Dichloro-2,7,7-Trimethyl-