

α -蒎烯经二溴苈烷合成冰片二烯

窦丽英, 杨晓琴, 曾韬*, 吴振华

(南京林业大学化学工程学院; 国家林业局林产化学加工工程重点开放性实验室;
江苏省生物质绿色燃料与化学品重点实验室, 江苏 南京 210037)

摘要: 以 α -蒎烯为原料与 Br_2 进行加成、异构化反应合成2,6-二溴苈烷,以2,6-二溴苈烷为中间体制备冰片二烯。 α -蒎烯合成2,6-二溴苈烷的条件: Br_2 和 α -蒎烯为2.5:1(物质的量之比),反应温度为0℃,反应时间24h,反应溶剂为二氯甲烷,此条件下 α -蒎烯转化率为97.6%,定向转化为2,6-二溴苈烷的选择性最高(48.8%)。提纯后的2,6-二溴苈烷纯度为99.0%,得率为45.6%。以提纯后的2,6-二溴苈烷为原料制备冰片二烯的适宜反应条件:反应温度100℃,反应时间5h,叔丁醇钾为消除试剂,叔丁醇钾与2,6-二溴苈烷投料比4:1(物质的量比),DMF为溶剂。2,6-二溴苈烷转化率为99.12%,冰片二烯的选择性为99.0%,提纯后的冰片二烯纯度可达98.5%。采用FT-IR、GC-MS和 ^1H NMR等方法对2,6-二溴苈烷和冰片二烯进行了结构鉴定。

关键词: α -蒎烯;溴;2,6-二溴苈烷;冰片二烯

中图分类号:TQ35

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2012)02-0121-05

Synthesis of the Bornadiene from 2,6-Dibromocamphane

DOU Li-ying, YANG Xiao-qin, ZENG Tao, WU Zhen-hua

(College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University; Key and Open Lab. on Forest Chemical Engineering, SFA,
Jiangsu Key Lab of Biomass-based Green Fuels and Chemicals, Nanjing 210037, China)

Abstract: This article states the preparation of bornadiene from 2,6-dibromocamphane. It was synthesized from Br_2 and α -pinene by addition and isomerization reactions. In this study, α -pinene was used as raw material for synthesis of 2,6-dibromocamphane. The production processes have been improved. The optimal conditions were: mole ratio of Br_2 to α -pinene 2.5:1, reaction temperature 0℃, and reaction time 24 h. The conversion rate of α -pinene reached 97.6%, 2,6-dibromocamphane selectivity of 48.8%, yield 45.6%. Self-made 2,6-dibromocamphane was used to synthesize bornadiene. The optimal conditions were as follows: reaction temperature 100℃, reaction time 5 h, *t*-BuOK used as elimination reagent, the mole ratio of *t*-BuOK to 2,6-dibromocamphane was 4:1, conversion rate of α -pinene reached 99.12%. FT-IR, GC-MS, ^1H NMR and elemental analysis were used to identify the structure of 2,6-dibromocamphane and bornadiene.

Key words: α -pinene; Br_2 ; 2,6-dibromocamphane; bornadiene

冰片二烯(1,7,7-三甲基双环[2.2.1]-2,5-庚二烯)为无色或淡黄色晶体,易溶于甲苯,溶于甲醇,不溶于水。冰片二烯是一种化学性质活泼的双环单萜烯化合物,与降冰片二烯(双环[2.2.1]-2,5-庚二烯)具有相似的分子结构,降冰片二烯类化合物是一类令人关注的高性能、大容量的储能材料,引起研究者的极大兴趣;降冰片二烯与乙烯合成的生物抑制剂可配制成保鲜剂^[1];降冰片二烯还可应用于各种烯炔聚合立体结构调控剂^[2]、均相贵金属催化剂的配位体和全加氢后用作赛车、导弹和火箭的高能燃料^[3]。降冰片二烯是由石油产品环戊二烯或双环戊二烯与乙炔在高温高压下反应制得,制备条件苛刻,工艺要求严格^[46]。松节油等天然精油中的环烯萜烯类化合物可以作为人工合成冰片二烯物质的原料。我国是天然精油生产大国,年产工业级脂松节油约120-150 kt。研究以松节油中的 α -蒎烯为

收稿日期:2011-04-29

基金项目:国家自然科学基金资助项目(30771686);江苏高校优势学科建设工程资助项目(无编号)

作者简介:窦丽英(1985-),女,陕西礼泉人,硕士生,主要从事林产化工研究;E-mail: douliying@163.com

*通讯作者:曾韬(1952-),男,江西宁都人,教授,博士生导师,从事林产化工教学和科研工作;E-mail: zengtao@njfu.com.cn.

原料合成冰片二烯进而代替降冰片二烯进行聚合加工成太阳能储能材料或进行其他高价值的应用,可为生物质资源的开发利用提供新思路和新途径。此前,文献^[7-16]报道了以 α -蒎烯为原料与干燥的 Cl_2 进行加成、异构化反应合成2,6-二溴蒎烷,以2,6-二溴蒎烷为中间体,采用叔丁醇钾作脱水剂制备冰片二烯的研究,但该研究存在反应体系非均相,反应结果不稳定,氯气有毒性、产物得率低、反应所需的步骤和装置较多等缺点。因此,本研究采用新的合成路线和方法,拟对上述方法进行改进和完善。

1 实验

1.1 主要原料及试剂

α -蒎烯(GC纯度97.3%),广东德庆荣华化工有限公司生产;溴、叔丁醇钾、二甲基甲酰胺(DMF)、无水碳酸钠、无水硫酸镁、氯仿、四氯化碳、环己烷、二氯甲烷等均为分析纯。

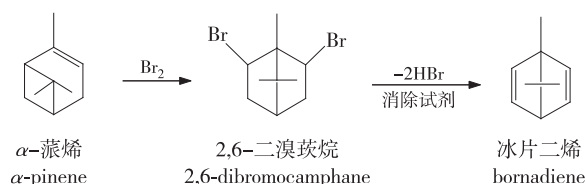
1.2 主要仪器及设备

Bruker AM 500 MHz 核磁共振波谱仪(^1H NMR); Shimadzu 2010A 气相色谱仪(GC); Finnigan Trace DCQ 气质联用仪(GC-MS); Nicolet 380 FT-IR 红外光谱仪(FT-IR); Vario EL II 型元素分析仪; 有机合成反应装置等。

1.3 2,6-二溴蒎烷的合成

在装有机械搅拌装置、温度计、回流冷凝管的250 mL四口烧瓶中加入一定量的 α -蒎烯(10 mL)和一定量的溶剂,在一定温度下搅拌,通过恒压漏斗慢慢滴加溶于溶剂中的溴素。通过机械搅拌使液溴与 α -蒎烯充分接触。反应烧瓶浸没在低温浴槽中,由低温浴槽控制反应温度。待液溴滴加完毕后控制反应温度继续反应至数小时后终止反应。待反应瓶恢复至室温后加不饱和 NaHCO_3 水溶液洗涤数次,洗至有机层溶液为淡黄色至白色透明状后,分液取有机层加适量无水硫酸镁除水。取样以无水乙醇稀释做GC分析。

由 α -蒎烯合成冰片二烯的反应式如下:



1.4 冰片二烯的合成

在四口烧瓶中加入纯化后的2,6-二溴蒎烷和适量溶剂,适量消除试剂,并在一定温度下搅拌反应一定时间,冷却至室温,反应液经多次水洗、石油醚萃取、分液后,取有机层做GC分析。

1.5 测试及表征方法

GC分析条件:色谱柱 DB-5(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm);载气 He,载气流速 0.8 mL/min;程序升温 50-250 $^{\circ}\text{C}$, 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$;气化室温度 250 $^{\circ}\text{C}$;进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$ 。MS分析条件:离子源温度 250 $^{\circ}\text{C}$;扫描范围 50-400 u。

红外光谱(FT-IR)分析:制样模式为溴化钾压片;扫描次数 32;处理软件 Nicolet V6.0。

核磁共振波谱仪(^1H NMR)分析:氘代氯仿,四甲基硅烷为内标。

元素分析:气体压力为氦气 0.2 MPa;氧气 0.025 MPa;气体流速为氦气 198 mL/min;燃烧炉温度 950 $^{\circ}\text{C}$;还原炉温度 500 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 合成2,6-二溴蒎烷的反应条件探讨

2.1.1 反应温度 以 α -蒎烯和 Br_2 之比(物质的量之比,下同)为2:1,反应溶剂为二氯甲烷,分别在-70、-60、-50、-40、-30、-20、-10、0、10 $^{\circ}\text{C}$ 下,通过恒压滴液漏斗滴加液溴。反应烧瓶浸没在低温浴槽

中。保持液溴滴加速度恒定,液溴滴加至反应瓶立即变为无色,液溴滴加完毕,控制反应温度,反应 12 h。由表 1 可知,在 0 °C 的反应效果最好,2,6-二溴苈烷的得率最高为 48.8 % (质量分数)。

2.1.2 反应时间 以 α -蒎烯和 Br_2 之比为 2 : 1, 反应溶剂为二氯甲烷,在 0 °C 下反应 8、12、16、20、24 和 28 h。从表 1 中可以看出,相同的反应条件下,随着时间的增加, α -蒎烯的转化率逐渐增加,同时 2,6-二溴苈烷的质量分数也随之增加,当反应时间达到 24 h 以后, α -蒎烯转化率增加缓慢,维持在 97.0 % 左右,2,6-二溴苈烷的得率最高为 47.6 %。故,较适宜的反应时间为 24 h。

2.1.3 反应溶剂 以 α -蒎烯和 Br_2 之比为 2 : 1, 分别在 CH_2Cl_2 、 CCl_4 、环己烷、 CHCl_3 的反应溶剂中,在 0 °C 下反应 24 h。从表 1 可以看出,在不同的反应溶剂中,生成的 2,6-二溴苈烷的含量也不同。使用二氯甲烷作为反应溶剂时,2,6-二溴苈烷的得率最高可达到 45.6 %,而以环己烷作为反应溶剂时,2,6-二溴苈烷的得率仅为 31.5 %,因此,较适宜的反应溶剂为二氯甲烷。

2.1.4 Br_2 与 α -蒎烯的物质的量之比 以 Br_2 和 α -蒎烯之比为 1.0 : 1、1.5 : 1、2.0 : 1、2.5 : 1 和 3.0 : 1, 以二氯甲烷为溶剂,在 0 °C 下反应 24 h。从表 1 中的数据可以看出,随着液溴用量的增加,2,6-二溴苈烷的含量也不断提高。当物料比为 2.5 : 1 时,2,6-二溴苈烷的得率达到了 43.5 %,当再继续增加液溴的用量时,对 2,6-二溴苈烷生成影响不是很明显,而且液溴反应不完全,废液中含有过量的液溴,给后处理也带来了困难,故物料比为 2.5 : 1。

2.2 合成冰片二烯的反应条件探讨

2,6-二溴苈烷合成冰片二烯是一个消除反应历程,研究了消除试剂种类、用量、反应温度、反应时间和溶剂种类对反应结果的影响。

2.2.1 消除试剂种类的影响 以 DMF 为溶剂,分别采用甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钠、叔丁醇钾为消除试剂,原料 2,6-二溴苈烷与消除试剂之比(物质的量之比,下同)为 1 : 4,在 100 °C 下反应 5 h。从表 2 可以看出,不同消除试剂对 2,6-二溴苈烷的转化率有很大的影响。相同条件下,甲醇钠作为消除试剂时,2,6-二溴苈烷转化率只有 3.5 %,在使用的几种消除试剂中,消除反应能力最差。这是由于相对于叔丁醇钠(叔丁醇钾),甲醇钠失去钠离子后形成的负碳离子稳定性最低,因此消除能力较差,甚至不发生反应。与甲醇钠相似,由于其负碳离子稳定性的原因,乙醇钠的消除能力也较低,其作为消除试剂反应时,2,6-二溴苈烷转化率只有 21.3 %。由于叔丁醇钠和叔丁醇钾的碱性及结构以及化学性质都及其相似,所以作为消除反应试剂时,2,6-二溴苈烷转化率都比较高,分别为 89.2 % 和 98.3 %,转化后的 2,6-二溴苈烷几乎全部转化为目标产物冰片二烯。因此,2,6-二溴苈烷消除反应较适合的消除试剂应选择叔丁醇钾。

2.2.2 反应温度的影响 以 DMF 为溶剂,采用叔丁醇钾为消除试剂,原料与消除试剂之比为 1 : 4,分别在 60、80、100、120、140 °C 下反应 5 h。从表 2 可以看出,相同的反应时间内,随着温度的逐渐升高,冰片二烯的含量也随着提高。当反应温度达到 100 °C 时,2,6-二溴苈烷的转化率达到 96.8 %,在 60~100 °C 范围内,温度的升高,有利于 2,6-二溴苈烷转化率的提高和反应速率的加快。这是因为消除反应是吸热反应,温度的升高有助于离去基团的离去。但是温度太高也会破坏中间状态的稳定性。经 GC 和 GC-MS 对照分析,转化的 2,6-二溴苈烷全部定向转化为冰片二烯。因此,合成冰片二烯适宜的温度

表 1 不同反应条件对 2,6-二溴苈烷得率的影响

Table 1 Effects of the different factors on reaction results

因素 elements	反应条件 reaction conditions	得率/% yield
反应温度/°C temperature	10	36.8
	0	48.8
	-10	36.8
	-20	30.4
	-30	21.3
	-40	21.9
	-50	14.2
	-60	10.1
反应时间/h time	-70	11.3
	8	17.8
	12	23.7
	16	34.6
	20	39.6
	24	47.6
反应溶剂 solvents	28	46.6
	CH_2Cl_2	45.6
	CCl_4	37.5
	C_6H_{12}	31.5
$n(\text{Br}_2) : n(\alpha\text{-蒎烯})$ $n(\text{Br}_2) : n(\alpha\text{-pinene})$	CHCl_3	35.3
	1.0 : 1	8.6
	1.5 : 1	15.8
	2.0 : 1	26.5
	2.5 : 1	43.5
3.0 : 1	42.3	

为 100 ℃。

2.2.3 反应时间的影响 以 DMF 为溶剂,叔丁醇钾为消除试剂,原料与消除试剂之比为 1 :4,在 100 ℃ 下反应 1、2、3、4、5 和 6 h。从表 2 数据可以看出,在温度、消除试剂等都相同的条件下,随着反应时间的延长,2,6-二溴莰烷转化率逐渐升高,冰片二烯的含量随之增大,当在 100 ℃ 条件下,反应 5 h 后,经 GC 分析,2,6-二溴莰烷转化率达到 98.8%,转化后的 2,6-二溴莰烷全部定向转化为冰片二烯。因此可以认为,在反应时间小于 5 h 范围内,反应时间的延长有利于 2,6-二溴莰烷转化率的提高,故,适宜的反应时间为 5 h。

2.2.4 消除试剂用量的影响 以 DMF 为溶剂,叔丁醇钾为消除试剂,原料与消除试剂之比分别为 1 :2、1 :3、1 :4、1 :5、1 :6,在 100 ℃ 下反应 5 h。从表 2 可以看出,一定投料比范围内,随着投料比的增大,2,6-二溴莰烷转化率逐渐升高,当投料比达到 1 :5 时,从气相色谱分析结果可以看出,2,6-二溴莰烷转化率达到 95.7%。从反应原理看,二溴莰烷与叔丁醇钾的物质的量比应为 1 :2,但实验要求叔丁醇钾要 5 倍于二溴莰烷,这可能是由于反应体系中不是绝对无水,同时也与商品叔丁醇钾质量,即纯度有一定关系,因此,适宜的反应投料比为 1 :5。

2.2.5 溶剂的影响 分别以二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砷 (DMSO)、六甲基磷酰三胺 (HMPT)、叔丁醇 (*t*-BuOH) 为溶剂,以叔丁醇钾为消除试剂,原料与消除试剂之比为 1 :5,在 100 ℃ 下反

应 5 h。从表 2 可以看出,溶剂的改变,对 2,6-二溴莰烷的转化率有着一定的影响,对 2,6-二溴莰烷选择性也有很大的影响。相同条件下,以叔丁醇为溶剂的反应体系中,2,6-二溴莰烷转化率只有 21.6%,这可能是因为叔丁醇的沸点较低,而消除反应要求较高的反应温度,因此叔丁醇不是该反应的有效溶剂。六甲基磷酰三胺和二甲基亚砷为溶剂的反应体系中,2,6-二溴莰烷的转化率较高,分别为 92.4% 和 95.5%。而以 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 为溶剂的反应体系,2,6-二溴莰烷的转化率为 93.8%。故,选用 DMSO 或 DMF 为反应溶剂较好。

2.3 2,6-二溴莰烷和冰片二烯的分析与表征

2,6-二溴莰烷粗产物经无水乙醇多次重结晶后,得到白色片状晶体,GC 纯度为 99.0%, m. p. 98.0 ℃, b. p. 168.7 ℃; FT-IR (KBr 压片法) ν (cm⁻¹): 2989 (ν_{sCH_3}), 2879 (ν_{asCH_3}), 1396 (δ_{sCH_3}), 1303 (δ_{sCH_3}), 585 ($\delta_{\text{C-Br}}$); ELMS m/z (%): 296 (3.0), 215 (4.0), 135 (76), 93 (100); ¹H NMR (CDCl₃, 500 Hz, TMS) δ : 4.5 (q, 2H, $J=5$ Hz), 2.7 (m, 2H), 1.99 (q, 2H, $J=3$ Hz), 1.8 (t, 1H, $J=5$ Hz), 1.1 (s, 3H), 0.9 (s, 6H); 元素分析测定值: C 41.48%、H 5.27%; 元素分析理论计算值: C 40.51%、H 5.40%。

提纯后的冰片二烯 GC 纯度为 98.5%, m. p. 28.7 ℃, b. p. 127.6 ℃; FT-IR (KBr 压片法) ν (cm⁻¹):

表 2 不同反应条件对反应物转化率的影响

Table 2 Effects of the different factors on conversion rate of the reaction

因素 elements	反应条件 reaction conditions	转化率/% conversion	选择性/% selectivity
消除试剂 eliminating reagent	甲醇钠 sodium methoxide	3.5	
	乙醇钠 sodium ethoxide	21.3	21.3
	叔丁醇钠 <i>t</i> -BuONa	89.2	89.0
	叔丁醇钾 <i>t</i> -BuOK	98.3	98.1
温度/℃ temperature	60	57.7	57.5
	80	75.8	75.3
	100	96.8	96.2
	120	87.4	87.2
	140	88.2	88.0
反应时间/h time	1	55.3	55.1
	2	59.2	59.0
	3	74.4	74.3
	4	89.3	89.2
	5	98.8	98.6
	6	95.3	95.2
n (2,6-二溴莰烷) : n (叔丁醇钾)	1 :2	59.3	59.1
	1 :3	65.2	65.1
	1 :4	83.6	83.2
	1 :5	95.7	95.4
n (bornadiene) : n (<i>t</i> -BuOK)	1 :6	90.3	90.2
	二甲基甲酰胺 DMF	93.8	93.7
	二甲基亚砷 DMSO	95.5	95.4
	六甲基磷酰三胺 HMPT	92.4	92.4
溶剂 solvents	叔丁醇 <i>t</i> -BuOH	21.6	21.5

2960($\nu_{\text{as}=\text{CH}}$), 2925(ν_{asCH_3}), 2872(ν_{sCH_2}) 1455(δ_{sCH_2}), 1378(δ_{sCH_3}); EI-MS m/z (%): 134(2.0), 119(100), 91(69); $^1\text{H NMR}$ (DMSO, 400 Hz, TMS) δ : 6.6(t, 2H, $J=3.6$ Hz), 6.35(d, 2H, $J=5.2$ Hz), 3.05(s, 1H), 1.16(s, 3H), 0.98(s, 6H); 元素分析测定值: C 88.96%、H 11.56%; 元素分析理论计算值: C 89.55%、H 10.45%。

采用本合成路线达到了对文献[7]报道方法进行改进和完善的目的,有利于工业化生产。

3 结论

3.1 以 α -蒎烯为原料合成2,6-二溴苈烷,工艺条件为: Br_2 和 α -蒎烯投料比为2.5:1(物质的量之比),反应温度为0℃,反应时间24 h,反应溶剂二氯甲烷, α -蒎烯转化率为97.6%,定向转化为2,6-二溴苈烷的选择性最高为48.8%。提纯后的2,6-二溴苈烷纯度可达99%,得率为45.6%,可见2,6-二溴苈烷的制备是 α -蒎烯合成冰片二烯反应的控制性步骤。

3.2 以2,6-二溴苈烷为原料合成冰片二烯,适宜反应条件为:反应温度100℃,反应时间5 h,叔丁醇钾为消除试剂,叔丁醇钾与2,6-二溴苈烷投料比5:1(物质的量之比),DMF为溶剂。2,6-二溴苈烷转化为冰片二烯的转化率为99.12%。提纯后的冰片二烯纯度可达98.5%,得率为98.7%。

3.3 通过GC/MS、FT-IR、 $^1\text{H NMR}$ 、元素分析等手段对中间产物和目标产物进行了结构表征,通过对图谱的解析,确定合成的中间产物和目标产物分别为2,6-二溴苈烷和冰片二烯。

参考文献:

- [1] RADEMACHER W. Plant growth retardants in combination with inhibitors of ethylene biosynthesis or action; US,5869424[P]. 19990209.
- [2] LI Feng-kui, LAROCK R C. New soybean oil-styrene-divinylbenzene thermosetting copolymers. V. Shape memory effect[J]. J Appl Sci, 2002, 84(8): 15331543.
- [3] SUDHAKAR S, TUH T Y. Norbornadiene as an efficient hydrogen scavenger for the palladium-catalyzed conversion of hydrosilanes to alkoxy silanes[J]. ChemInform, 2003, 67(19): 68606862.
- [4] JULIUS H. Dienic hydrocarbons and derivatives thereof; US, 2875256[P]. 19590224.
- [5] 徐泽辉, 高进, 叶军明, 等. 2,5-降冰片二烯的制备[J]. 精细化工, 2004, 21(2): 157160.
- [6] 陈盛. 2,5-降冰片二烯的制备方法: 中国, CN1944359[P]. 20070411.
- [7] 李开婧, 曾韬, 冯涛, 等. 冰片二烯的合成研究[J]. 林产化学与工业, 2009, 29(增刊): 5963.
- [8] 程健, 冯涛, 李开婧, 等. 冰片二烯的合成研究[J]. 林产化学与工业, 2009, 29(2): 5458.
- [9] RICHARD T, WILLIAM W L. The low temperature halogenation of Isobutylenes[J]. Contribution from the school of chemistry of the university of Minnesota, 1953, 75(11): 53965400.
- [10] KWART H, NULL G. The course of bromination in bicyclo[2.2.1]heptanecarboxylic acids; the observation of rearrangement during a reduction of β -bromoacids[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 81(11): 27652771.
- [11] GÜLTEKİN D D, TAŞKESEN LİGİL Y, DAŞTAN A, et al. Bromination of norbornene derivatives; synthesis of brominated norbornanes and norbornenes[J]. Tetrahedron, 2008, 64(19): 43774383.
- [12] KWART H, NULL G. Proof of the configuration of bornyl chloride; observations on the non-reactivity of bornyl dichloride[J]. Journal of the American Chemical Society, 1956, 78(22): 59435945.
- [13] WILLCOTT M R III, BORIACK C J. Bornadiene thermolysis. A new entry into the trimethylpropylidene labyrinth[J]. Journal of the American Chemical Society, 1968, 90(12): 32873288.
- [14] TRAYNOR S G, KANE B J, COLEMAN J B, et al. Chemistry of the 2-pinanol. 2. Investigation of the utility of the enhanced basicities of the pinanoxide bases[J]. The Journal of Organic Chemistry, 1980, 45(5): 900906.
- [15] BERNARD J K, SEAN G T. Alkoxides of 2-pinanol; US, 4289917[P]. 19840915.
- [16] WILLCOTT M R III, BORIACK C J. Chiral bornadiene. Its synthesis and characterization[J]. Journal of the American Chemical Society, 1971, 93(9): 23542356.