

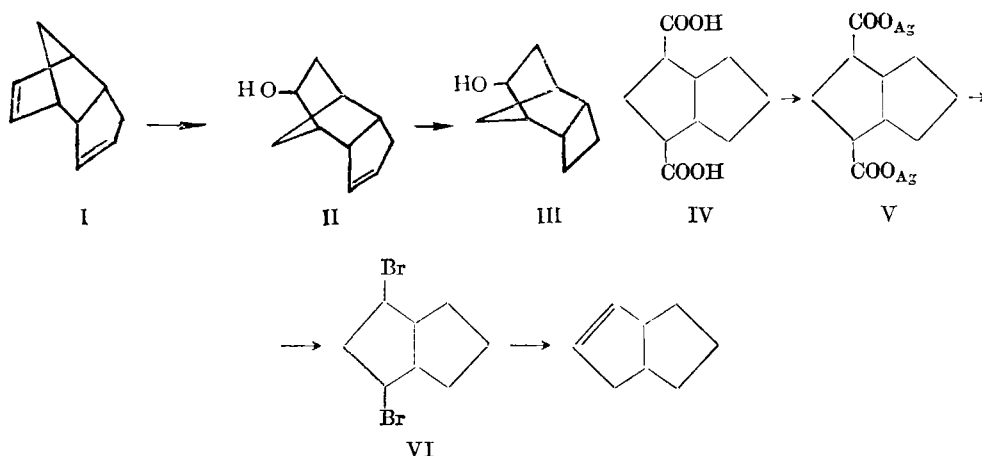
研究簡報

二溴二环辛烷*

H. J. Dauben, Jr., 蔣錫夔

(美国华盛顿大学, 中国科学院化学研究所)

著者試圖以下列步驟合成二环辛四烯 (pentalene)^[1]:



烯醇 (II) 氫化^[2] 为醇 (III), 改用 Adams 催化剂, 产率可提高到 97%。用高錳酸鉀为氧化剂, 可以將 (III) 直接氧化为二酸 (IV)。若用發烟硝酸为氧化剂, 則产率低, 并且不稳定。由 III 的銀鹽 (V) 用溴处理得二溴环二辛烷 (VI)。曾試用氮杂萘, 叔丁醇, 乙醇——氫氧化鈉为脫溴氫酸的試剂来处理二溴环二辛烷, 未获成功。

实 驗 部 分

(1) 四氫-外-二聚环戊二烯醇-[9] (III)

烯醇是用 Bruson 等方法^[2] 制成的。用 Adams 催化剂代替鎳作触媒, 在 25 磅压力, 不加热条件下可以改进 Bruson 等方法以制备醇 (III)。产品为白色低熔点固体, 沸点 82—84°/1mm, 产率 97%。Bruson 等方法沸点 120—123°/13 mm, 产率 86%。

(2) [3.3.0] 二环辛烷-二羧酸-[2, 4] (IV)

先將醇 (III) (45.6 克) 与氫氧化鈉水溶液 (0.75 N, 900 毫升) 使成悬浮液, 在攪拌下慢慢加入高錳酸鉀 (247 克), 历五、六小时, 加完后在室温下繼續攪拌过夜, 然后用冰浴冷却, 加稀硫酸酸化, 再在攪拌与冷却下通入二氧化硫直至二氧化錳全部溶解。置

* 1957 年正月卅日收到。本文为著者 (蔣) 博士論文的一部分。

反应瓶于冰箱内过夜，濾出白色含無机鹽的固体混合物。用乙醚溶解产物，過濾，减压蒸去乙醚后得白色結晶粗产品，用 350—400 毫升沸水重結晶，得 31 克 (IV)，产率 52%，三次实验产率为 50—52%。熔点 178—180°，再重結晶一次，熔点 182.5—184°。

分析：C₁₀H₄O₄ 的皂化当量

計算值 %：99.1

实验值 %：99.9

(3) 銀鹽 (V)

悬浮 116.3 克对二酸 (IV) 于 600 克水。以 2*N* 氢氧化鈉水溶液中和，過濾。在快速攪拌下將 200 毫升硝酸銀(硝酸銀 223 克)一次加于濾液中，續攪一小时，濾出銀鹽，先后用 2 升水与 500 毫升甲醇洗滌，在真空下將銀鹽用五氧化二磷作干燥剂保持在 100° 过夜，然后將銀鹽磨細，再在上述条件下干燥四十小时得产物 240 克，产率 99%。

(4) 二溴二环辛烷 (VI)

在絕對干燥的条件下，將上述銀鹽徐徐加于溴 (1.28 克分子) 的四氯化碳溶液 (1.28 升) 中，不断攪拌。开始时用 50—60° 水浴加热，促使反应开始，加完后迴流加热 (90° 油浴) 繼續攪拌一小时，冷却，濾去溴化銀。用 5% 碳酸氫鈉水溶液洗二次，再用水洗二次，最后用硫酸鎂干燥之。减压(干燥氮气)蒸去溶剂，得 105 克粗产品，經减压(干氮)分餾，得無色液体 78.7 克产率 52%，沸点 78—82°/0.15mm, $n_D^{25.7}$ 1.5510。再真空分餾得分析样品，沸点 71—72°/0.04 mm, $n_D^{20.2}$ 1.5532。

分析：C₈H₁₂Br₂

計算值 %：C, 35.85; H, 4.51; Br, 59.64

实验值 %：C, 35.71; H, 4.60; Br, 60.00

参 考 文 献

- [1] V. H. Paul, *Chem. Technik* **8**, 189 (1956).
- [2] H. A. Bruson and T. W. Riener, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 723 (1945).

THE ATTEMPTED DEHYDROBROMINATION OF 2, 4-DIBROMOBICYCLO (3. 3. 0) OCTANE

HYP J. DAUBEN, JR. and STANLEY HSI-KWEI JIANG

(*University of Washington, Seattle, U. S. A.; Institute of Chemistry, Academia Sinica, Peking*)

ABSTRACT

In an attempt to obtain pentalene a synthetic route starting with dicyclopentadiene (see text) was investigated. 9, 10-Dihydro-exo-dicyclopentadiene-9-ol^[2] (II) was hydrogenated by an improved procedure to tetrahydro-exo-dicyclopentadiene-9-ol (III); and a condition for the single step oxidation of (III) to bicyclo (3.3.0) octane-2, 4-dicarboxylic acid (IV, 50—52%) was found. Brominative decarboxylation of its silver salt yielded the corresponding dibromooctane (VI, b. p. 71—72°/0.04 mm, n_D^{20} 1.5532, 52%). However, the dehydrobromination of (VI) to the diene (VII) could not be achieved by the use of quinoline, alcoholic potassium hydroxide, or potassium *t*-butoxide.