

# 制备 2,3-环氧蒎烷工艺方法的改进

杜莉娟,杨晓琴,曾 韬

(1. 南京林业大学化学工程学院, 江苏 南京 210037)  
(2. 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] 采用自制高浓度过氧乙酸(88%)作为环氧化剂,以苄基三乙基氯化铵(TEBA)为相转移催化剂(PTC),催化氧化 $\alpha$ -蒎烯环合成2,3-环氧蒎烷. 考察比较了催化剂种类、用量,环氧化剂种类、用量,缚酸剂种类、用量,溶剂种类,反应时间和反应温度对反应结果的影响. 其适宜的工艺条件为: $\alpha$ -蒎烯1 mol,TEBA 1.0 mmol,碳酸钠0.8 mol,以二氯甲烷为溶剂,15℃下滴加过氧乙酸3 mol,滴加结束后再机械搅拌2 h. 实验表明,该方法大大提高了催化效率, $\alpha$ -蒎烯的转化率接近100%,2,3-环氧蒎烷的选择性在97%以上.

[关键词]  $\alpha$ -蒎烯,环氧化,过氧乙酸,相转移催化剂,2,3-环氧蒎烷

[中图分类号] O624.13 [文献标志码] A [文章编号] 1672-1292(2013)02-0075-06

## On Improvement of Process Method of the Preparation of 2,3-epoxy Pinane

Du Lijuan, Yang Xiaoqin, Zeng Tao

(1. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)  
(2. Jiangsu Key Laboratory of Biomass-based Green Fuels and Chemicals of Jiangsu Province, Nanjing 210037, China)

**Abstract:** 2,3-epoxy pinane is synthesized from  $\alpha$ -pinene in the presence of homemade high concentration (88%) peracetic acid ( $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ ) by using benzyl triethyl ammonium chloride (TEBA) as phase transfer catalyst (PTC). The effects of kinds of PTC, TEBA amount, kinds of epoxidizing agent, epoxidizing agent amount, kinds of acid acceptor, acid acceptor amount, kinds of solvent, reaction time and reaction temperature are investigated. The results show that the optimum conditions are as follows: the amount of  $\alpha$ -pinene is 1 mol, TEBA for 1.0 mmol, sodium carbonate for 0.8 mol and the doses of methylene chloride as solvent is 30 mL, then 3 mol homemade high concentration  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  is added dropwise at 15  $^{\circ}\text{C}$ , and mechanical agitation has been kept for 2 h after  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  drips off. The experimental results show that when homemade high concentration  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  is used as the oxidant, benzyl triethyl ammonium chloride (TEBA) as phase transfer catalyst, the efficiency of the catalyst is greatly improved, the conversion of  $\alpha$ -pinene is close to 100% and 2,3-epoxy pinane's yield is more than 97%.

**Key words:**  $\alpha$ -pinene, epoxidation,  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ , phase transfer catalyst, 2,3-epoxy pinane

2,3-环氧蒎烷是一种重要的有机合成中间体,在适当条件下可发生环断裂生成诺蒎酸,用以合成一系列香料和生物活性物质,如性信息素<sup>[1,2]</sup>、保幼激素类似物<sup>[3]</sup>、昆虫驱避剂<sup>[4]</sup>等,具有很好的生物活性. 周立宏<sup>[5]</sup>以2,3-环氧蒎烷为原料,与顺丁烯二酸酐的热引发和微波引发共聚合反应,制备出一种新型不饱和聚酯,这类聚酯在热固性树脂及其复合材料、农用化学品的控释材料方面具有潜在应用.

2,3-环氧蒎烷由 $\alpha$ -蒎烯环氧化制备,工业上常用的环氧化剂有过氧苯甲酸( $\text{C}_6\text{H}_6\text{CO}_3\text{H}$ )、过氧乙酸( $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ )和过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )等. 采用 $\text{C}_6\text{H}_6\text{CO}_3\text{H}$ 为环氧化剂,2,3-环氧蒎烷的得率为80%,生产成本较高;工业上采用40%  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ 作环氧化剂,得率为85%<sup>[6]</sup>;  $\text{H}_2\text{O}_2$ 的氧化能力较弱,直接用于蒎烯的环氧化得率较低<sup>[7]</sup>;刘铸晋等试图用20%的 $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ 作氧化剂,但环氧蒎烷得率很低,仅为60~65%<sup>[8]</sup>.

$\alpha$ -蒎烯的环氧化生产目前一般采用非均相反应,反应速率主要取决于氧化剂阴离子与 $\alpha$ -蒎烯的碰

收稿日期:2012-09-14.

基金项目:国家自然科学基金(30771686)、江苏省高校优势学科建设工程项目(164020639)、江苏省普通高校研究生科研创新计划项目(CXZZ11\_0528)、南京林业大学优秀博士学位论文创新基金(2011YB016).

通讯联系人:曾韬,教授,博士生导师,研究方向:林产化工. E-mail: zengtao@njfu.com.cn

撞几率. 由于非均相体系中反应物相互间接触面积小, 反应速度慢, 产物得率低. 相转移催化剂 (PTC) 的加入可以通过与水相中的环氧化剂相互作用生成中间产物, 然后转入有机相中, 增加有机相中氧化剂阴离子的相对浓度, 提高碰撞几率, 加速反应进程, 从而提高 2,3-环氧蒎烷的得率, 降低生产成本. 本文基于  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  作氧化剂的成熟工业化生产工艺, 采用自制高浓度  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  作氧化剂并参照文献[7]加入苄基三乙基氯化铵 (TEBA) 相转移催化剂, 催化  $\alpha$ -蒎烯环氧化反应, 对制备 2,3-环氧蒎烷的工业化生产方法进行了改进研究, 并探讨了  $\alpha$ -蒎烯的环氧化反应机理.

## 1 实验

### 1.1 试剂和仪器

试剂: $\alpha$ -蒎烯, 广东德庆荣华化工有限公司 (GC 纯度 97.29%); 高浓度  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ , 实验室自制; TEBA、四丁基溴化铵 (TBAB)、四丁基氯化铵 (TBAC) 和聚乙二醇-400 (PEG-400) (AR), 南京化学试剂公司; 其他试剂均为分析纯.

仪器: Agilent 7890A 气质联用仪; SHIMZU GC-14B 气相色谱仪.

### 1.2 实验方法

在三口烧瓶中依次加入 1.0 mol  $\alpha$ -蒎烯、1.0 mmol 相转移催化剂、0.8 mol 碳酸钠和 30 mL 二氯甲烷, 在一定温度下滴加 3 mol 自制  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  ( $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  在使用前先用乙酸钠粉末调至  $\text{pH}=5$  左右), 滴加完毕后在机械搅拌条件下继续反应一定时间. 产物经二氯甲烷萃取、饱和食盐水洗涤、硫代硫酸钠洗涤后加无水硫酸镁干燥, 滤去硫酸镁后用 GC-MS 进行定性分析, 用 GC 进行定量分析<sup>[9]</sup>. 反应方程式如图 1 所示.

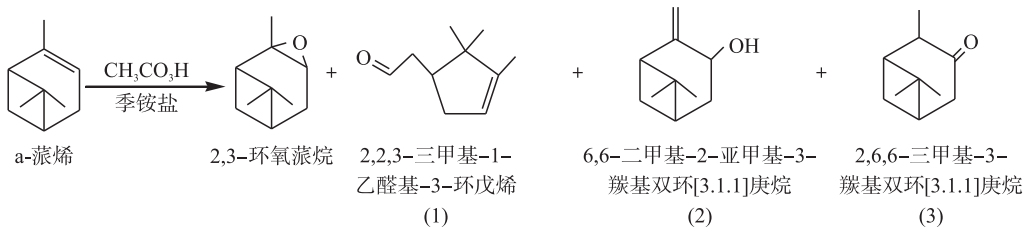


图 1  $\alpha$ -蒎烯环氧化的方程式  
Fig. 1 Equations of  $\alpha$ -pinene epoxidation

### 1.3 $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ 的制备与标定

#### 1.3.1 $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ 的制备

将 1.2 mol 的冰醋酸和适量的浓硫酸 (占冰醋酸和双氧水总量 4%), 冰浴冷却至  $5\sim 10\text{ }^\circ\text{C}$ , 慢慢滴加 1 mol 浓缩过的双氧水, 滴加完毕后撤去冰浴, 在室温下反应 5 h 后停止搅拌, 静止 24 h 后得  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ .

#### 1.3.2 $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ 的标定

取 2 mol  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  样液, 定容于 250 mL 容量瓶中备用. 向 100 mL 碘量瓶中加入 2 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 10%  $\text{MnSO}_4$  3 滴, 取稀释的过氧乙酸试样 5 mL, 用 0.020 7 mol/L  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定至溶液出现粉红色, 在上述粉红色溶液中随即加入 1 g KI 和 3 滴 3% 钼酸铵, 摇匀并用 0.102 2 mol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准液滴定至淡黄色, 加 0.5% 淀粉溶液 3 滴使溶液显蓝色, 继续用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  滴定至蓝色消失, 记录  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准液的总用量. 则过氧乙氧浓度可计算为:

$$\text{过氧乙酸浓度}(\%) = \frac{M \times V \times 0.038\ 03}{W} \times 100\%,$$

式中,  $M$ ,  $V$  为  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标液的浓度/(mol/L) 与体积/mL;  $W$  为碘量瓶中所含过氧乙酸样液体积/mL; 0.038 03 为校正因子.

## 2 结果与讨论

### 2.1 影响 $\alpha$ -蒎烯环氧化反应的因素探讨

#### 2.1.1 氧化剂种类对 $\alpha$ -蒎烯环氧化反应的影响

其他反应条件不变, 分别用自制 35% 高浓度  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ 、市售 20%  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ 、50% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  和 30% 的

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作为氧化剂,考察氧化剂种类对 α-蒎烯环氧化反应的影响. 结果如表 1 所示,用自制的高浓度 CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H 做氧化剂时 α-蒎烯的转化率可达 98.87%,几乎全部转化,环氧蒎烷的选择性达 88.54%;使用市售的 CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H,环氧化选择性只有 62.28%. 当使用浓缩的 30% 和 50% 的双氧水时,转化率分别只有 15.94% 和 18.35%. 故自制高浓度 CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H 为最佳氧化剂.

2.1.2 CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H 用量对 α-蒎烯环氧化反应的影响

其他反应条件不变,用自制高浓度 CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H 作为氧化剂,用量分别为 1.1、1.3、1.5 和 1.7 mol,考察氧化剂用量对 α-蒎烯环氧化反应的影响. 由表 1 可知,随着氧化剂用量增加,α-蒎烯转化率和环氧蒎烷的选择性先升高后降低,当氧化剂用量超过 3 mol 时,环氧蒎烷的选择性明显降低,过量的过氧乙酸会使环氧化物分解成 2,2,3-三甲基-1-乙醛基-3-环戊烯和其他副产物,故 3 mol 应为氧化剂的最佳用量.

2.1.3 相转移催化剂种类对 α-蒎烯环氧化反应的影响

其他反应条件不变,分别用 TEBA、TBAB、TBAC 和 PEG-400 作为相转移催化剂,考察催化剂种类对 α-蒎烯环氧化反应的影响. 以表 1 可以看出,4 种催化剂催化环氧化的选择活性为:TEBA>TBAC>PEG-400>TBAB. TEBA、TBAC、PEG-400 和 TBAB 作为相转移催化剂,都表现出了优异的催化性能,α-蒎烯的转化率均可达到 97% 以上,TBAB 甚至达 99.41%,几乎完全转化. 但各种催化剂对 2,3-环氧蒎烷的选择性有很大差异,TEBA 的环氧化选择性最佳,故本研究选用 TEBA 作为反应的相转移催化剂.

2.1.4 TEBA 用量对 α-蒎烯环氧化反应的影响

其他反应条件不变,TEBA 用量分别为 0.0、0.8、1.0、1.2 和 1.4 mmol,考察 TEBA 用量对 α-蒎烯环氧化反应的影响. 结果如表 1 所示,加入 0.8 mmol TEBA 后,α-蒎烯的转化率可达 99.02%,几乎完全转化,环氧蒎烷的选择性最高可达 90.02%,与不加 TEBA 相比,原料的转化率和产物的选择性都得到了提高. 但是,TEBA 的用量也并非越多越好,随着用量的增加,有机相中 CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的浓度提高,加快反应的进行,反应过程中会生成更多的 CH<sub>3</sub>COOH,CH<sub>3</sub>COOH 会加快 2,3-环氧蒎烷异构化生成更多的副产物,导致 2,3-环氧蒎烷的选择性降低. 故 TEBA 较适宜用量为 1.0 mmol.

2.1.5 缚酸剂种类对 α-蒎烯环氧化反应的影响

其他反应条件不变,分别用 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 KHCO<sub>3</sub> 作缚酸剂,考察缚酸剂种类对 α-蒎烯环氧化反应的影响. 由表 1 知,Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作为缚酸剂时 α-蒎烯转化率和环氧蒎烷的选择性最高. 这是因为在酸性条件下,环氧化物易开环,导致环氧蒎烷选择性降低,同时副产物增加,因此需加入缚酸剂中和 CH<sub>3</sub>COOH,使其形成缓冲体系,其中以 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 为最佳缚酸剂.

2.1.6 缚酸剂用量对 α-蒎烯环氧化反应的影响

其他反应条件不变,缚酸剂用量分别为 0.0、0.6、0.8 和 1.0 mol,考察缚酸剂用量对 α-蒎烯环氧化反应的影响. 在不加 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的情况下,虽然 α-蒎烯的转化率可达 90.67%,但几乎没有环氧蒎烷生成,这是因为环氧化物在酸性条件下易发生开环和异构而生成 2,2,3-三甲基-1-乙醛基-3-环戊烯和其他副产物,导致环氧蒎烷选择性下降. 随着 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 用量的增多,α-蒎烯转化率和环氧蒎烷的选择性提高,但超过 0.8 mol 时,Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 已能完全中和 CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H 环氧化产生的 CH<sub>3</sub>COOH,维持环氧化物的稳定性,保证了较高的选择性,所以 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 较宜用量为 0.8 mol.

2.1.7 溶剂种类对 α-蒎烯环氧化反应的影响

其他反应条件不变,分别用二氯甲烷、氯仿、四氯化碳和甲苯作溶剂,考察溶剂种类对 α-蒎烯环氧化反应的影响. 由表 1 可知,二氯甲烷、氯仿作溶剂时 α-蒎烯转化率较高,环氧化物的选择性也较好,均在 90% 以上. 这是因为环氧化速度主要取决于过氧乙酸在有机相中的浓度大小,浓度越大,环氧化速度越快,故选用极性大的有机溶剂有利于提高过氧乙酸在有机相中的浓度,考虑到氯仿毒性较大,选择二氯甲烷作为最佳溶剂.

2.1.8 反应时间对 α-蒎烯环氧化反应的影响

其他反应条件不变,反应时间分别为 0.5、1、2、3 和 4 h,考察反应时间对 α-蒎烯环氧化反应的影响. 随着时间的增加,α-蒎烯的转化率和环氧蒎烷的选择性都增加,2 h 以后 α-蒎烯的转化率接近 100%,但随着时间的延长会导致环氧蒎烷开环,且考虑到反应时间和效率因素,选择 2 h 作为最佳的反应时间.

--	--	--	--	--	--	--

表 1 单因素对  $\alpha$ -蒎烯环氧化的影响

Table 1 Influence of single factors on  $\alpha$ -pinene epoxidation

单因素		$\alpha$ -蒎烯转化率/%	2,3-环氧蒎烷选择性/%	副产物		
				(1)	(2)	(3)
氧化剂种类	自制 $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$	98.87	88.54	6.27	2.15	3.04
	市售 $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$	42.89	62.28	35.74	0.82	1.16
	30% $\text{H}_2\text{O}_2$	15.94	83.82	0.00	16.18	0.00
	50% $\text{H}_2\text{O}_2$	18.35	86.59	0.00	13.41	0.00
$\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ 浓度/ $w\%$	34.01%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	44.12%	68.11	54.63	27.07	9.32	8.98
	63.22%	89.02	67.41	29.26	2.33	1.00
	70.90%	95.04	71.30	23.09	2.98	2.63
	88.00%	97.04	90.42	5.14	2.55	1.89
$\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ 用量/mol	2.5	89.16	89.03	5.88	2.22	2.87
	3.0	97.42	90.20	5.57	2.00	2.22
	3.5	99.22	66.52	28.38	3.55	1.55
	4.0	97.84	47.01	48.06	3.47	1.46
催化剂种类	TEBA	97.42	90.20	5.57	2.00	2.22
	TBAB	99.41	43.26	49.64	3.84	3.26
	TBAC	97.04	71.30	23.09	2.98	2.63
	PEG-400	98.72	57.66	36.77	3.34	2.23
TEBA 用量/mmol	0.0	93.33	80.26	16.04	2.32	1.38
	0.8	99.02	87.03	9.27	1.86	1.84
	1.0	97.42	90.20	5.57	2.00	2.22
	1.2	93.29	83.15	9.39	3.13	4.33
	1.4	89.02	77.38	16.26	3.03	3.33
缚酸剂种类	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	97.42	90.20	5.57	2.00	2.22
	$\text{NaHCO}_3$	94.53	0.00	93.97	4.57	1.47
	$\text{K}_2\text{CO}_3$	69.61	89.88	4.59	2.53	3.00
	$\text{KHCO}_3$	97.11	52.59	38.26	7.15	2.00
缚酸剂用量/mol	0.0	90.67	0.00	100.00	0.00	0.00
	0.6	90.17	76.32	19.28	2.40	2.01
	0.8	97.42	90.20	5.57	2.00	2.22
	1.0	99.61	90.29	5.16	1.97	2.59
溶剂种类	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	97.42	90.20	5.57	2.00	2.22
	$\text{CHCl}_3$	98.81	90.87	5.00	1.83	2.31
	$\text{CCl}_4$	64.93	93.60	3.68	0.90	1.83
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	68.14	95.95	2.35	0.00	1.69
反应时间/h	0.5	80.23	90.65	4.43	2.37	2.55
	1	91.88	90.19	5.06	2.06	2.75
	2	99.45	90.88	4.80	1.93	2.39
	3	100.00	90.79	4.85	1.81	2.55
	4	100.00	92.48	4.00	1.58	1.94

注:副产物(1)为 2,2,3-三甲基-1-乙醛基-3-环戊烯,(2)为 6,6-二甲基-2-亚甲基-3-羟基双环[3,1,1]庚烷,(3)为 2,6,6-三甲基-3-羟基双环[3,1,1]庚烷.

2.1.9 反应温度对  $\alpha$ -蒎烯环氧化反应的影响

其他反应条件不变,温度分别为 0、15、25 和 40 ℃,考察温度对  $\alpha$ -蒎烯环氧化反应的影响.由表 1 可知,随着温度的升高,环氧蒎烷的选择性依次降低.这是因为高温加速了氧化剂的分解,同时促进了环氧蒎烷的重排和异构等副反应的发生,所以 15 ℃ 为较适宜的反应温度.

2.2 稳定性试验

用最适宜反应条件做稳定性试验,3 次平行试验的转化率分别为 99.51%、99.73% 和 99.64%,选择性分别为 97.12%、97.23% 和 97.56%,稳定性较好.

2.3 α-蒎烯环氧化反应机理探讨

物质在两个互不相溶的非均相体系发生反应时,由于反应物之间难以充分地相互接触,导致反应速度慢,原料利用率低,产率低. 相转移催化剂可通过与反应物相互作用产生中间体化合物,然后转入另一相中再次反应,从而突破互不相溶的两相难以反应的障碍. 鎓盐类是较早广泛使用的一类相转移催化剂,包括季铵盐、季磷盐以及鎓盐.

α-蒎烯环氧化是亲电加成反应,α-蒎烯分子中烯键的 α-碳原子上有一个甲基、一个亚甲基和一个叔碳原子上的氢,共 6 个 C—H δ 键与双键 π-电子发生超共轭作用,故 α-碳原子上电子云密度较高,易与亲电试剂过氧乙酸在微碱性或中性条件下发生亲电环氧化反应. 但是,α-蒎烯不溶于水相,过氧乙酸 (CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H) 不溶于有机相,所以两者只能在水相和有机相的相界面碰撞发生氧化反应,相界面接触面积小,分子发生碰撞的几率小,导致反应速度慢,产率低. 以季铵盐 TEBA [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>] 催化 α-蒎烯环氧化合成 2,3-环氧蒎烷为例,TEBA 作为一种无机盐可溶解于水相中,在相界面处或附近同 CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H 发生离子交换反应,C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>与 CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub><sup>-</sup> 结合生成具有亲油性的 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子对而进入有机相,将非均相反应转变为均相反应,增加了 CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub><sup>-</sup> 与 α-蒎烯的碰撞几率;另外,当 CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub><sup>-</sup> 以 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的形式转移至有机相后,由于 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>中碳原子数较多,中心氮原子的正电荷被包裹得较为严密,使之对 CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub><sup>-</sup> 结合得不太牢固,负离子裸露程度大,自由度也大,反应更易发生,速度大大加快,收率提高. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>与 Cl<sup>-</sup> 离子重新结合生成离子对 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>,穿过相界面返回到水相中,如此反复,如图 2 所示.

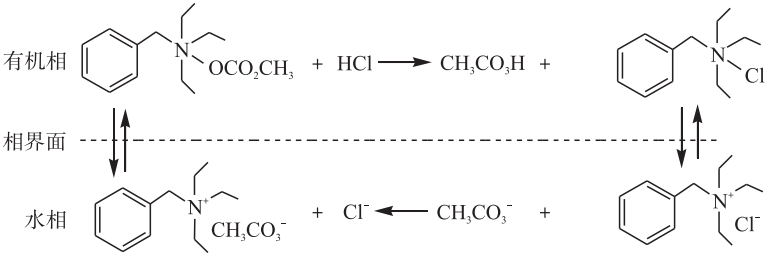


图 2 TEBA 相转移机理  
Fig. 2 Phase transfer mechanism of TEBA

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub><sup>-</sup> 进入到有机相,在有机相中,CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub><sup>-</sup> 作为亲电试剂与亲核溶剂(如二氯甲烷、氯仿等)生成氢键,再进一步与具有亲核性的 α-蒎烯发生亲电加成反应,生成 2,3-环氧蒎烷,反应机理如图 3 所示.

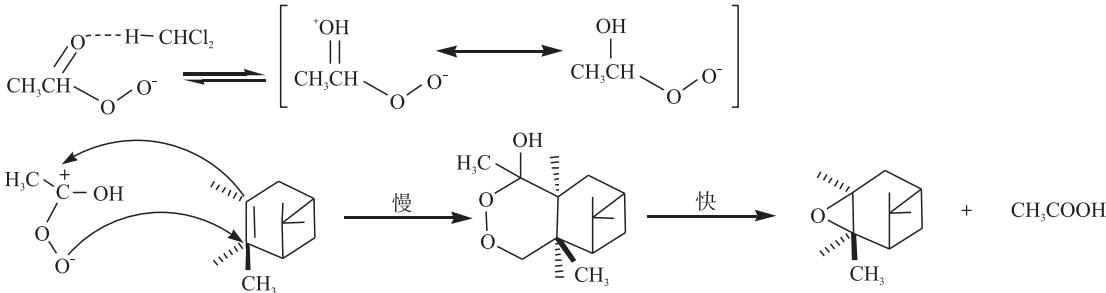


图 3 α-蒎烯的环氧化机理  
Fig. 3 Epoxidation mechanism of α-pinene

3 结语

采用自制高浓度 CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H 为氧化剂,TEBA 为相转移催化剂,催化 α-蒎烯环氧化反应,α-蒎烯的转化率接近 100%,2,3-环氧蒎烷的选择性在 97% 以上. 结果表明,研究大大提高了 α-蒎烯的环氧化效率,对现有产业化工艺方法进行了改进. 适宜的工艺条件为:以自制浓度为 88% 的 CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>H 为氧化剂,与 α-蒎烯(原料)的物质的量之比为 3:1;以 TEBA 作环氧化催化剂,与原料的物质的量之比为 1×10<sup>-3</sup>:1;缚酸

剂为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 与原料的物质的量之比为 0.8:1; 二氯甲烷为溶剂, 反应温度  $15\text{ }^\circ\text{C}$ , 反应时间为 2 h.

### [参考文献](References)

- [1] Dunkelblum E, Zada A, Gross S, et al. Sex pheromone and analogs of the citrus mealybug, *Planococcus citri*: Synthesis and biological activity[J]. IOBC Wprs Bulletin, 2002, 25: 1-9.
- [2] Wolk J L, Goldschmidt Z, Dunkelblum E. A short stereoselective synthesis of (+)-cis-planococyl acetate, sex pheromone of the citrus mealybug *Planococcus citri* (Riso) [J]. Synth, 1986, 4: 347-348.
- [3] Ribas I, Sueiras J, Pazos J M, et al. Juvenoids: I. Synthesis of insect juvenile hormone: III. Related compounds containing the gem dimethyl cyclobutane ring in the central part of the molecule[J]. Rev Agroquim Tecnol Aliment, 1980, 20(3): 347-359.
- [4] 王宗德, 陈金珠, 宋湛谦. 四元环萜类化合物的合成及其驱蚊活性的初步研究[J]. 江西农业大学学报, 2006, 28(3): 347-349.
- Wang Zongde, Chen Jinzhu, Song Zhanqian. Synthesis of four-member ring terpenoids and the preliminary research of the mosquito repellent activity[J]. Journal of Jiangxi Agricultural University, 2006, 28(3): 347-349. (in Chinese)
- [5] 周立宏. 蒎烯环氧化物与顺丁烯二酸的共聚反应及产物特性的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学生物与化学工程学院, 2005.
- Zhou Lihong. Study on the copolymerization of pinene epoxides with maleic anhydride and the characteristic of copolymer [D]. Kunming: College of Biological and Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, 2005. (in Chinese)
- [6] 黄文榜, 李卫东, 孔鸿文.  $\alpha$ -蒎烯的环氧化反应[J]. 化学世界, 1992(2): 67-70.
- Huang Wenbang, Li Weidong, Kong Hongwen. Epoxidation reaction of  $\alpha$ -pinene[J]. Chemical World, 1992(2): 67-70. (in Chinese)
- [7] 张剑锋, 胡岳华, 李晓如, 等. 相转移催化下蒎烯的环氧化反应[J]. 中南工业大学学报, 2001, 32(1): 50-53.
- Zhang Jianfeng, Hu Yuehua, Li Xiaoru, et al. Pinene epoxidation reactions under phase transfer catalysis[J]. Journal of Central South University of Technology, 2001, 32(1): 50-53. (in Chinese)
- [8] 刘铸晋, 李琰基, 李尊良, 等. 新檀香醇的合成[J]. 香料香精化妆品杂志, 1986, 22(1): 22-23.
- Liu Zhu jin, Li zhanji, Li Zunliang, et al. Synthesis of new santalol[J]. Flavors Cosmetics Magazines, 1986, 22(1): 22-23. (in Chinese)
- [9] 尹笃林, 张剑锋, 李谦和. 低浓度  $\text{H}_2\text{O}_2$  环氧化  $\alpha$ -蒎烯的研究[J]. 林产化学与工业, 1995, 15(4): 27-30.
- Yin Dulin, Zhang Jianfeng, Li Qianhe. Research of epoxidation of  $\alpha$ -pinene under low concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$  [J]. Forest and Industrial Chemistry, 1995, 15(4): 27-30. (in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]