

# 壳脑酸衍生物卤化反应的动力学 研究和产物结构的鉴定

邹耀洪

王林祥

哈成勇

(常熟高等专科学校)

(无锡轻工业学院)

(南京林产化工研究所)

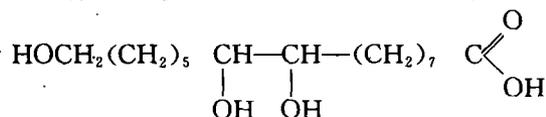
**摘要** 用紫色胶树脂环状萜烯酸的代表壳脑酸的衍生物模拟了紫胶漂白过程中紫胶树脂与含卤化合物的反应。跟踪壳脑酸二甲酯与溴反应的结果表明,壳脑酸与次氯酸钠的反应是游离氯对碳碳双键的加成反应,室温下即可快速发生,反应的主要产物是 $\alpha, \beta$ -二溴壳脑酸二甲酯。脱卤处理的产物是 $\beta$ -溴壳脑酸二甲酯。这表明 $\alpha$ 位卤素比 $\beta$ 位卤素容易脱落,是破坏漂白胶贮存性的根本原因。 $\alpha$ 位卤素脱去后, $\beta$ 位卤素上的孤对电子与碳碳双键的 $\pi$ 电子产生 $p-\pi$ 共轭,使之在通常条件下难以脱去。从而揭示了紫胶漂白过程中通过脱卤延长其贮存性的内在原因。

**关键词** 紫胶;壳脑酸二甲酯;加成反应;活化能; $\alpha$ 位卤素;贮存性

紫胶是紫胶虫的分泌物,是一种天然树脂,它有许多其它树脂无法完全达到的优良特性。漂白胶是世界上耗量最大的紫胶产品,它是以前紫胶为原料,经含卤化合物或卤素(通常是次氯酸钠或氯气)漂白,使紫胶颜色变浅后的产品,它在许多行业中有着广泛的应用。由于漂白的同时,游离氯会与紫胶树脂反应,成为键合在树脂上的结合氯,在以后的贮存期内,结合氯会以HCl的形式脱落下来,催化树脂的聚合,使之最终失去使用价值<sup>[1]</sup>。这样使漂白胶只能存放三个月左右。为了克服这个致命弱点,80年代初国内有人研究成功了一种紫胶漂白加工新技术,可把接在树脂上的结合氯在漂白加工过程中除去,从而使漂白胶的贮存期延长到4年左右。

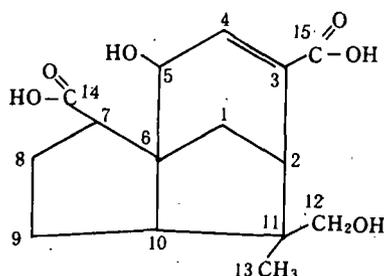
紫胶树脂由长链脂肪酸和环状萜烯酸1:1以酯-醚键相连而成,分离紫胶树脂水解产物,可得到二者的代表产物:

(1) 紫胶桐酸(9,10,16,-三羟基十六碳酸)



收稿日期:1992-09-16

## (2) 壳脑酸



紫胶树脂结合氯绝大部分是进入紫胶中壳脑酸上的,且结合氯分为两类:一类是不稳定的,另一类是稳定的,同时只须在紫胶漂白加工过程中脱去不稳定氯,就可延长漂白胶的贮存期<sup>[2]</sup>。

为了弄清用次氯酸钠漂白紫胶时,为什么游离氯必然会进入树脂,成为树脂的结合氯,从而危害漂白胶的贮存性,弄清结合氯为什么分为稳定与不稳定两种,以及脱去不稳定的结合氯后,稳定的结合氯不再危害漂白胶的贮存性和结合氯稳定的原因。本文用紫胶水解产物分离获得的壳脑酸的衍生物,模拟漂白紫胶过程,对壳脑酸与含卤化合物的反应进行了动力学研究,同时还研究了反应产物的结构,从而揭示了紫胶漂白过程中脱卤的实质。

## 1 实验

由于 NaClO 与壳脑酸的反应实际上是游离氯与壳脑酸的反应,因此有必要探讨氯直接与壳脑酸的反应(漂白紫胶时也有采用氯气直接通入紫胶碱溶液中进行漂白的)。但由于氯活性较大,且氯直接与壳脑酸反应时副反应也会发生,难以进行动力学研究。故采用氯的同族元素性质较稳定的溴与壳脑酸的衍生物反应。因为紫胶的壳脑酸部分中与双键共轭的那个羟基是与紫胶酮酸第 9 位羟基酯化结合的,所以本研究采用壳脑酸二甲酯与溴进行反应。壳脑酸二甲酯中的另一个羟基虽也被酯化,与紫胶中壳脑酸的第二个羧基为游离羧基不同,但该羧基与本研究的反应中心——碳碳双键相距甚远,故对反应影响不大。

为监测反应体系中壳脑酸衍生物含量的变化,本文采用测定 230.2nm 处吸光度来测定体系中壳脑酸二甲酯的含量。反应开始后每隔一段时间,抽取一定量的反应液,稀释比色,根据所得的吸光度,用 Beer-Lambert 定律核算得到壳脑酸二甲酯的浓度,并与起始浓度对比,可得某一时刻的转化率,在此基础上确定反应级数并得到反应速度常数以及反应的表现活化能等动力学数据。由于 Br<sub>2</sub> 的紫外吸收位置干扰壳脑酸二甲酯的吸收,必须用适当的还原剂把 Br<sub>2</sub> 还原成 Br<sup>-</sup>。经过筛选,选用了在空气中稳定,能溶于甲醇而又不会影响双键的还原剂——KBH<sub>4</sub> 来还原 Br<sub>2</sub>,达到了消除 Br<sub>2</sub> 吸收干扰的目的。

### 1.1 主要仪器与试剂

超级恒温水浴 501 型

UV-240 型紫外光谱仪

IR-440 红外光谱仪

FX-90Q 核磁共振仪

Finngan-Mat 4600 质谱仪

壳脑酸二甲酯(制备)

其余试剂均为分析纯。

## 1.2 实验步骤

**1.2.1 壳脑酸二甲酯与溴的反应** 取壳脑酸二甲酯若干溶于一定量甲醇中,密封后置于恒温水浴中恒温,加入已恒温的一定浓度  $\text{Br}_2$ -甲醇溶液。计时,每隔一段时间抽取一定量的反应液,稀释后比色,稀释液中含一定量的  $\text{KBH}_4$ 。反应条件  $\text{Br}_2$ -甲醇试剂,1.00ml,30℃,40℃,50℃; $\text{Br}_2$ -甲醇试剂,0.50ml,30℃。

**1.2.2 壳脑酸二甲酯加溴产物及该产物的脱溴产物的制备** 取 0.4g 壳脑酸二甲酯,溶于 25ml 乙酸中,加入 0.2ml 溴于甘油浴上加热回流 1h,减压抽去乙酸及未反应的溴。产物为黄色无定型固体,经 TLC 检测为二个斑点,溶剂 A,乙醇:氯仿:乙酸=2:1:0.06,  $R_f=0.71, 0.77$ ; 溶剂 B,苯:乙醇=9:1,  $R_f=0.68, 0.78$  ( $R_f$  值大的斑点大且颜色深,应是主产物)。经制备薄层层析,刮下  $R_f=0.78$ (溶剂 B)的条纹(碘蒸气显色),装入直径 1.0cm 玻璃柱内,以无水乙醇洗脱,收集洗脱液,室温减压抽干溶剂,产物为淡黄色不定型固体,TLC 为单斑点。

取上述精制产物一半脱溴处理,同上经制备薄层。TLC 检测结果:溶剂 A,乙醇:氯仿:乙酸=2:1:0.06,  $R_f=0.70$ ; 溶剂 C,乙醇:氯仿=2:1,  $R_f=0.23$ 。产物为不定型白色粉末,200℃分解。

将上述壳脑酸二甲酯加溴产物及该产物脱溴产物进行四谱(UV, IR, NMR, MS)分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应级数的确定

用两种不同浓度的  $\text{Br}_2$ -甲醇溶液与壳脑酸二甲酯在 30℃ 反应以确定反应级数。将得到的数据代入二级反应的速度方程  $K = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$  数据见表 1, 表 2。

表 1 壳脑酸二甲酯与溴反应数据(30℃)

反应时间 (min)	吸光度	转化率 (%)	生成物浓度 ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	壳脑酸二甲酯 浓度 ( $a-x\text{mol L}^{-1}$ )	溴浓度 ( $b-x\text{mol L}^{-1}$ )	$\ln \frac{a-x}{b-x}$	速度常数 K ( $\text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
0	0.737						
10	0.704	4.48	$1.13 \times 10^{-4}$	$2.83 \times 10^{-3}$	$1.83 \times 10^{-2}$	-1.87	$2.57 \times 10^{-1}$
30	0.656	11.0	$3.26 \times 10^{-4}$	$2.64 \times 10^{-3}$	$1.18 \times 10^{-2}$	-1.92	$2.13 \times 10^{-1}$
60	0.585	20.6	$6.11 \times 10^{-4}$	$2.35 \times 10^{-3}$	$1.78 \times 10^{-2}$	-2.02	$2.13 \times 10^{-1}$
160	0.404	45.2	$1.34 \times 10^{-3}$	$1.62 \times 10^{-3}$	$1.71 \times 10^{-2}$	-2.35	$2.13 \times 10^{-1}$
280	0.263	64.3	$1.91 \times 10^{-3}$	$1.06 \times 10^{-3}$	$1.65 \times 10^{-2}$	-2.75	$2.13 \times 10^{-1}$

注 1) 壳脑酸二甲酯初浓度= $2.96 \times 10^{-3} \text{mol L}^{-1}$

2) 溴初浓度= $1.84 \times 10^{-2} \text{mol L}^{-1}$

第一个数据误差偏大应剔除,速度常数平均值  $\bar{K}=2.13 \times 10^{-1} \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$ 。可以看出按二级反应方程得到的  $K$  为常数,故该反应为二级反应。

表 2 壳脑酸二甲酯与溴反应数据(30℃)

反应时间 (min)	吸光度	转化率 (%)	生成物浓度 ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	壳脑酸二甲酯 浓度 ( $a-x\text{mol L}^{-1}$ )	溴浓度 ( $b-x\text{mol L}^{-1}$ )	$\ln \frac{a-x}{b-x}$	速度常数 $K$ ( $\text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
0	0.805						
10	0.790	1.86	$5.85 \times 10^{-5}$	$3.09 \times 10^{-3}$	$9.14 \times 10^{-3}$	-1.08	$2.15 \times 10^{-1}$
30	0.760	5.59	$1.76 \times 10^{-4}$	$2.97 \times 10^{-3}$	$9.02 \times 10^{-3}$	-1.11	$2.14 \times 10^{-1}$
70	0.704	12.6	$3.95 \times 10^{-4}$	$2.75 \times 10^{-3}$	$8.80 \times 10^{-3}$	-1.16	$2.14 \times 10^{-1}$
130	0.628	22.0	$6.92 \times 10^{-4}$	$2.46 \times 10^{-3}$	$8.51 \times 10^{-3}$	-1.24	$2.17 \times 10^{-1}$
190	0.569	29.3	$9.23 \times 10^{-4}$	$2.23 \times 10^{-3}$	$8.28 \times 10^{-3}$	-1.31	$2.10 \times 10^{-1}$
266	0.506	37.1	$1.17 \times 10^{-3}$	$1.98 \times 10^{-3}$	$8.03 \times 10^{-3}$	-1.40	$2.04 \times 10^{-1}$
428	0.381	52.7	$1.66 \times 10^{-3}$	$1.49 \times 10^{-3}$	$7.54 \times 10^{-3}$	-1.62	$2.12 \times 10^{-1}$

 注 1) 壳脑酸二甲酯初浓度 =  $3.15 \times 10^{-3} \text{mol L}^{-1}$ 

 2) 溴初浓度 =  $9.20 \times 10^{-2} \text{mol L}^{-1}$ 

表 2 数据同样说明按二级反应方程得到的  $K$  为同一常数, 故该反应可以确定为二级反应。

## 2.2 反应活化能的测定

根据阿累尼乌斯方程  $\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{Ea}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right)$ , 测定  $T_1, T_2$  二个温度下的速度常数  $K_1, K_2$ , 便可计算得到活化能  $E$ . 反应在  $30^\circ\text{C}$  的速度常数已测得, 再测定  $40^\circ\text{C}$  和  $50^\circ\text{C}$  反应的速度常数, 可以得到反应的平均活化能。见表 3, 表 4。

表 3 壳脑酸二甲酯与溴反应数据(40℃)

反应时间 (min)	吸光度	转化率 (%)	生成物浓度 ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	壳脑酸二甲酯 浓度 ( $a-x\text{mol L}^{-1}$ )	溴浓度 ( $b-x\text{mol L}^{-1}$ )	$\ln \frac{a-x}{b-x}$	速度常数 $K$ ( $\text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
0	0.974						
5	0.931	4.42	$1.39 \times 10^{-4}$	$3.01 \times 10^{-3}$	$1.83 \times 10^{-2}$	-1.80	$4.92 \times 10^{-1}$
20	0.816	16.2	$5.11 \times 10^{-4}$	$2.64 \times 10^{-3}$	$1.79 \times 10^{-2}$	-1.91	$4.88 \times 10^{-1}$
50	0.631	35.2	$1.11 \times 10^{-3}$	$2.04 \times 10^{-3}$	$1.73 \times 10^{-2}$	-2.14	$4.88 \times 10^{-1}$
110	0.385	60.5	$1.90 \times 10^{-3}$	$1.25 \times 10^{-3}$	$1.65 \times 10^{-2}$	-2.58	$4.88 \times 10^{-1}$

 注 1) 壳脑酸二甲酯初浓度 =  $3.15 \times 10^{-3} \text{mol L}^{-1}$ 

 2) 溴初浓度 =  $1.84 \times 10^{-2} \text{mol L}^{-1}$ 

 3) 速度常数平均值  $\bar{K} = 4.89 \times 10^{-1} (\text{min}^{-1})$ 

表 4 壳脑酸二甲酯与溴反应数据(50℃)

反应时间 (min)	吸光度	转化率 (%)	生成物浓度 ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	壳脑酸二甲酯 浓度 ( $a-x\text{mol L}^{-1}$ )	溴浓度 ( $b-x\text{mol L}^{-1}$ )	$\ln \frac{a-x}{b-x}$	速度常数 $K$ ( $\text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
0	0.881						
5	0.797	9.53	$3.00 \times 10^{-4}$	$2.85 \times 10^{-3}$	$1.81 \times 10^{-2}$	-1.85	1.10
20	0.595	32.5	$1.02 \times 10^{-3}$	$2.13 \times 10^{-3}$	$1.74 \times 10^{-2}$	-2.10	1.10
50	0.341	61.3	$1.93 \times 10^{-3}$	$1.22 \times 10^{-3}$	$1.65 \times 10^{-2}$	-2.60	1.10
110	0.117	80.7	$2.73 \times 10^{-3}$	$0.42 \times 10^{-3}$	$1.57 \times 10^{-2}$	-3.62	1.11

1) 壳脑酸二甲酯初浓度 =  $3.15 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

2) 溴初浓度 =  $1.84 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

3) 速度常数平均值  $K = 1.10 \text{ min}^{-1}$

将  $30^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$  的三个速度常数两两代入阿累尼乌斯公式, 得到三个活化能  $6.55 \times 10^4$ ,  $6.68 \times 10^4$ ,  $6.81 \times 10^4$  ( $\text{J mol}^{-1}$ ), 取其平均值得该反应的活化能  $E_a = 6.68 \times 10^4$  ( $\text{J mol}^{-1}$ ). 从该反应的活化能大小可判定该反应属于室温下便可以发生的反应, 由此可推断, 以  $\text{NaClO}$  或氯气对紫胶进行漂白时, 即使在室温下进行, 氯也会进入紫胶树脂。

## 2.3 产物结构鉴定

**2.3.1 壳脑酸二甲酯加溴产物** 不结晶淡黄色固体  $\lambda_{\text{max}} = 202.5 \text{ nm}$ , 表明该化合物除羧基外不含其它不饱和键。

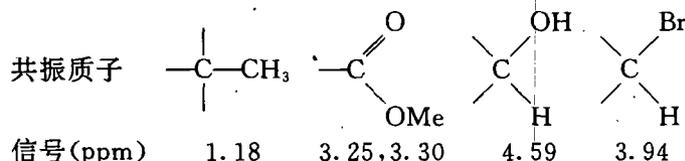
MS: 488, 486, 484 ( $\text{M}^+$ , 显示化合物含二个溴), 405, 403 (离子含一个溴), 371, 352, 277, 252, 233 (基峰), 189.

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3450 ( $\text{V}_{\text{OH}}$ ), 2950 ( $\text{V}_{\text{CH}_2}$ ), 1780, 1770 ( $\text{V}_{\text{C=O}}$ ), 1080 ( $\text{V}_{\text{C-O}}$ ), 530 ( $\text{V}_{\text{C-Br}}$ ). 说明分子骨架为壳脑酸结构且含有溴。

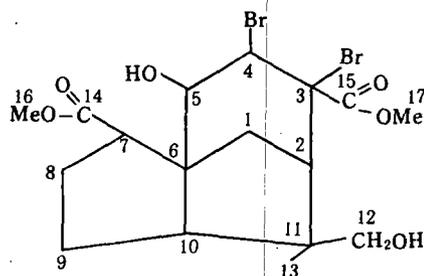
$^{13}\text{C-NMR}$  谱信号归属如下

碳原子编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
共振信号 (ppm)	28.6	51.8	91.0	83.7	85.3	63.8	52.8	46.1	29.8
碳原子编号	10	11	12	13	14	15	16	17	
共振信号 (ppm)	47.6	52.0	64.3	22.1	171.6	177.6	50.9	50.9	

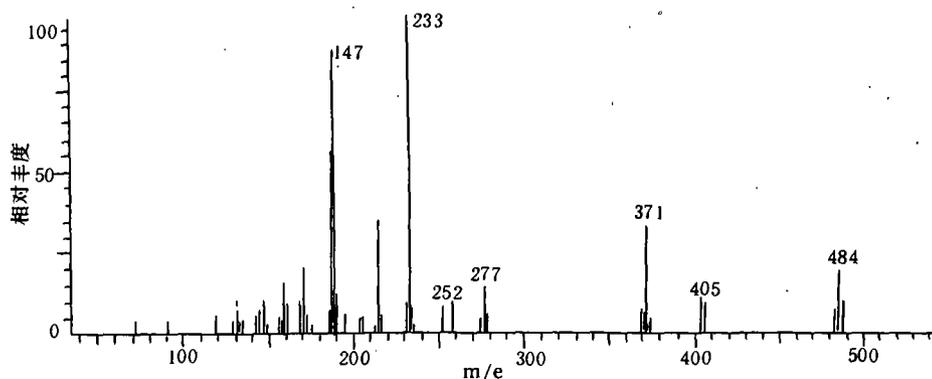
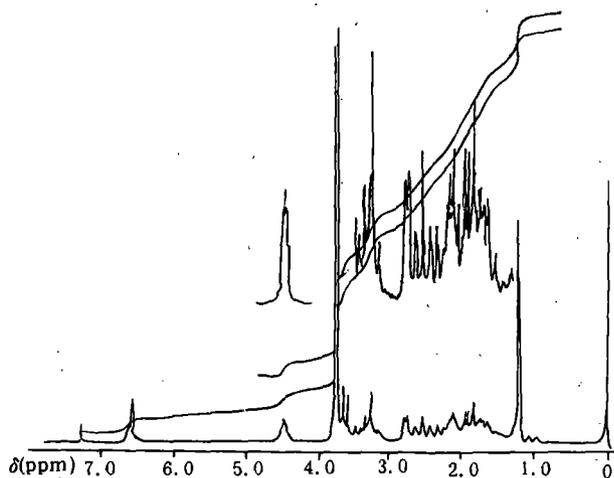
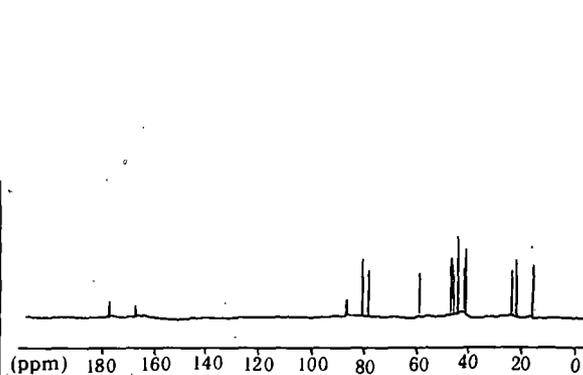
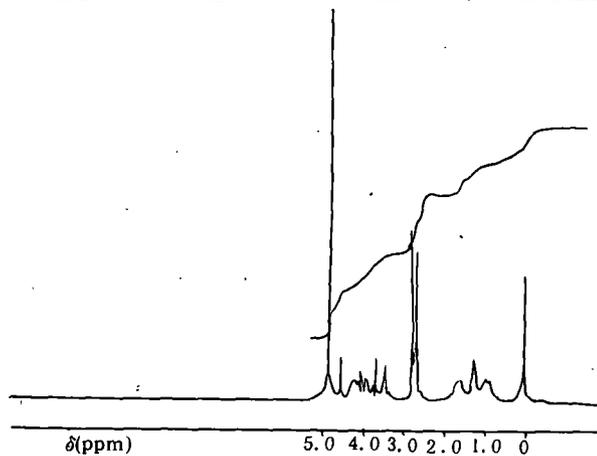
$^1\text{H-NMR}$



经四谱分析, 该产物为  $\alpha, \beta$ -二溴壳脑酸二甲酯:



证实溴是以碳碳双键加成方式进入壳脑酸二甲酯的。

图1  $\alpha,\beta$ -二溴壳脑酸二甲酯的质谱图图2 壳脑酸二甲酯的 $^1\text{H}$  NMR谱图3  $\alpha,\beta$ -二溴壳脑酸二甲酯的 $^{13}\text{C}$  NMR谱图4  $\alpha,\beta$ -二溴壳脑酸二甲酯的 $^1\text{H}$  NMR谱

**2.3.2  $\alpha,\beta$ -二溴壳脑酸二甲酯的脱溴产物** 该化合物为不定型的白色粉末,  $200^\circ\text{C}$ 分解,  $\lambda_{\text{max}} = 259.3\text{nm}$ ,显示分子中有不饱和键存在。壳脑酸二甲酯在  $230.2\text{nm}$  有吸收,与之对比,紫外吸收红移了  $29.1\text{nm}$ 。按照 Woodward 关于  $\alpha,\beta$ -不饱和羰基化合物的紫外吸收规则<sup>[5]</sup>,当

在  $\beta$  位接一个 Br, 可使该化合物的紫外吸收红移 30nm, 而在  $\alpha$  位接一个 Br, 化合物的紫外吸收要红移 25nm, 故这个 29.1nm 的红移是在壳脑酸二甲酯中羧基的  $\beta$  位接上一个 Br 造成的。

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3480 ( $\text{V}_{\text{OH}}$ ), 2950 ( $\text{V}_{\text{CH}_2}$ ), 1770, 1740 ( $\text{V}_{\text{C=O}}$ ), 1610 ( $\text{V}_{\text{C=C}}$ ), 1080 ( $\text{V}_{\text{C-O}}$ ), 530 ( $\text{V}_{\text{C-Br}}$ ). 壳脑酸二甲酯中  $\text{C}=\text{C}$  双键振动在  $1645\text{cm}^{-1}$  处。如碳碳双键接上象 Br 一类的重原子后, 其振动峰会向低波数移动<sup>[4]</sup>, 现该化合物碳碳双键振动在  $1610\text{cm}^{-1}$  处, 证实碳碳双键上接上了 Br。

$^{13}\text{C}$ -NMR 谱信号归属如下

碳原子编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
共振信号(ppm)	29.4	49.1	135.5	122.9	85.0	64.7	54.0	48.7	30.7
碳原子编号	10	11	12	13	14	15	16	17	
共振信号(ppm)	49.1	37.6	65.0	22.2	177.0	176.3	50.5	50.5	

在  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱中有一在 122.9ppm 处共振的烯碳, 而该碳在壳脑酸二甲酯的  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱中的共振位置在 139.9ppm。共振位置移向高场, 说明该碳原子上的电荷增加, 抗磁性增强。这是 Br 上的孤对电子参与共轭造成的,  $\text{C}_4$  直接与 Br 相连, Br 上的孤对电子参与共轭时,  $\text{C}_4$  上电子云密度增大, 而  $\text{C}_3$  上电子云密度变化不大, 仍在 135.5ppm 处共振。

结合  $^1\text{H}$ -NMR 谱可判断该产物为  $\beta$ -二溴壳脑酸二甲酯

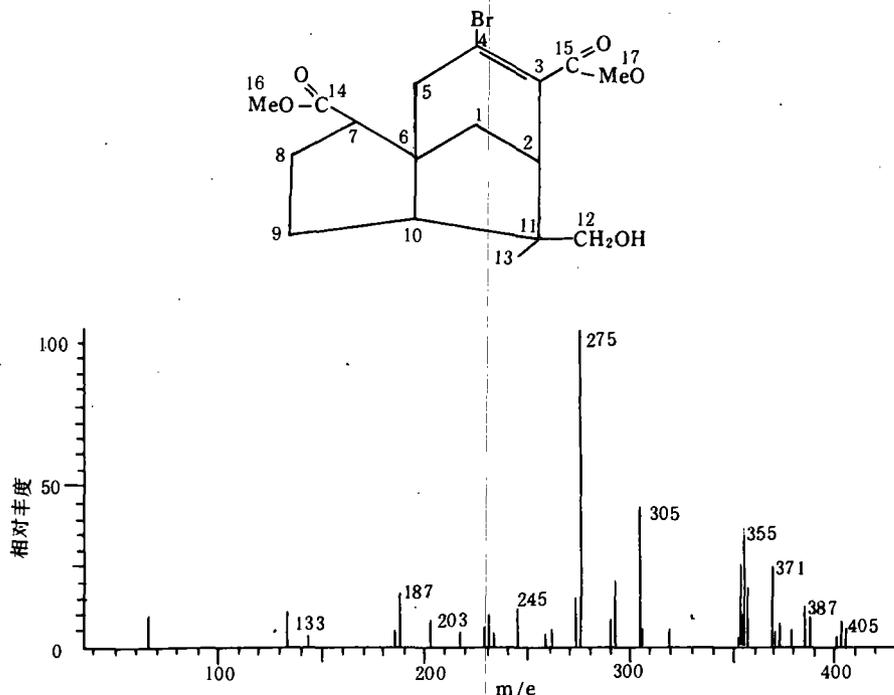
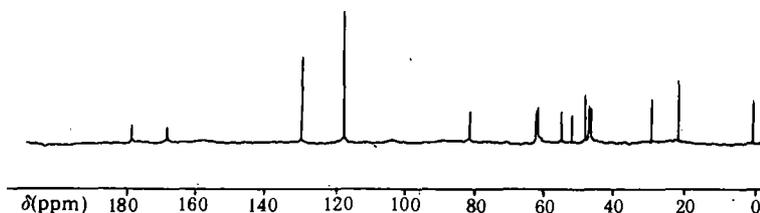
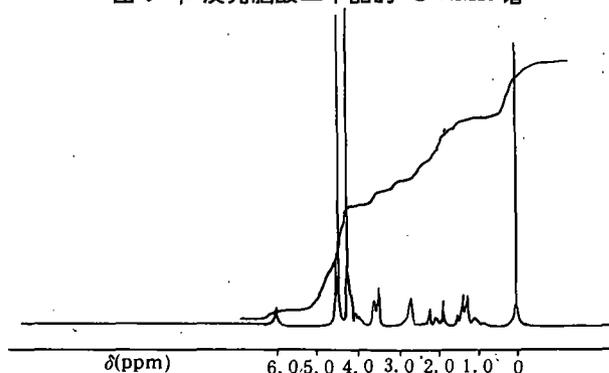
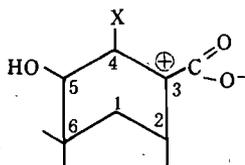


图5  $\beta$ -溴壳脑酸二甲酯的质谱图

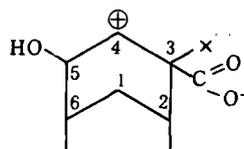
图6  $\beta$ -溴壳脑酸二甲酯的 $^{13}\text{C}$ -NMR谱图7  $\beta$ -溴壳脑酸二甲酯的 $^1\text{H}$ -NMR谱

从壳脑酸二甲酯的加溴产物的合成条件可知该反应较温和,如加氯时,条件还可温和。因此在漂白紫胶时,含氯化合物在破坏色素的同时必然以加成的方式进入树脂的双键。

从脱溴产物的结构看,脱卤过程中, $\alpha$ 位卤素脱落了,恢复了原有的双键, $\beta$ 位卤素仍在,这说明 $\beta$ 位卤素比 $\alpha$ 位卤素稳定。其原因有二,第一, $\text{C}_3$ 上同时连有二个吸电子基(羧基和溴),使 $\text{C-X}$ (卤素)键的键能下降,在一定条件下,它与邻位 $\text{C}_4$ 上的氢原子以 $\text{HX}$ 的形式脱离树脂并催化树脂的聚合,从而使漂白胶难以贮存。第二,在三环并合的分子中发生双分子消除反应( $\text{E}_2$ )是困难的,该脱卤反应只可能是单分子消除反应( $\text{E}_1$ )。(1),(2)分别为 $\alpha$ 位卤素和 $\beta$ 位卤素脱去后生成的碳正离子中间体



(1)



(2)

(1)的正电荷与羧基共轭,正电荷可以被分散,使该中间体稳定。而(2)中的正电荷周围有三个吸电子基团而没有分散正电荷的基团,故(2)很不稳定。这样脱去 $\beta$ 位卤素生成(2)

的  $E_1$  反应也就极少。因此  $\alpha$  位卤素不稳定易脱去,而  $\beta$  位卤素相对稳定不易脱去。

$\alpha$  位上的结合氯易脱去,这是危害漂白胶贮存性的根源,把它脱去后,即可延长漂白胶的贮存性。一旦  $\alpha$  位卤素脱去,双键生成, $\beta$  位卤素便与该双键发生  $p-\pi$  共轭,从而缩短了 C-X 键的键长,增加了 C-X 键的键能,使  $\beta$  位卤素不易从树脂上脱落下来。这些稳定的结合氯已不会影响漂白胶的贮存性。

### 3 结 论

(1) 溴与壳脑酸二甲酯反应的活化能为  $66.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,在室温下便可发生。因此用 NaClO 或氯气漂白紫胶时,游离氯必然会进入树脂,成为树脂的结合氯,从而损害漂白胶的贮存性。

(2) 从溴与壳脑酸二甲酯的反应体系中分离出的主产物为  $\alpha, \beta$ -二溴壳脑酸二甲酯。从而证明接在树脂上的结合氯绝大部分是经过碳碳双键加成反应进入紫胶树脂环状萜烯双键上的。

(3)  $\alpha, \beta$ -二溴壳脑酸二甲酯的脱溴产物为  $\beta$ -溴壳脑酸二甲酯,这证明  $\alpha$  位卤素为不稳定卤素,它的不稳定性是漂白胶贮存期变短的根本原因。 $\alpha$  位卤素被脱去后, $\beta$  位卤素直接与碳碳双键相连,卤素上的孤对电子与双键产生  $p-\pi$  共轭,缩短了碳卤键的键长,增加了其键能,使  $\beta$  位卤素能比较稳定存在,从而不会危害漂白胶的贮存性。同时也说明漂白胶树脂上的不稳定的结合氯是连在环状萜烯酸  $C_{15}$  羧基的  $\alpha$  位,稳定的结合氯则连在环状萜烯酸  $C_{15}$  羧基的  $\beta$  位。

#### 参 考 文 献

- 1 Nagel W et al. Wiss Veroff Siemens, 1927; 6: 235
- 2 王定选等. 林产化学与工业, 1987; 1
- 3 西尔弗斯坦 R M 等著. 有机化合物光谱鉴定. 科学出版社, 1982
- 4 中西香尔等著. 红外光谱分析 100 例. 科学出版社, 1984

## Kinetics Studies on the Derivative of Laksholic Acid Halogention and Identification on Its Product Structures

Zou Yaohong

Wang Linxiang

Ha Chengyong

(Changshu College)

(Wuxi Inst. of Light Ind.)

(Che. Ins. of Forest Pro.)

**Abstract** The reaction between lac resin and halogen derivatives in the process of bleaching are simulated with dimethyl shellolate which is the representative of terpene acids in lac resin. The results obtained by tracing the reactions of bromine with dimethyl shellolate show that the reaction is an additive reaction of bromine to double bond, which takes place quickly even at room temperature and the activation energy of which is  $66.8 \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Dimethyl  $\alpha, \beta$ -dibromshellolate is the main product. The obtained debrominated product dimethyl  $\beta$ -bromshellolate demonstrates that  $\alpha$ -halogen, being harmful to the storage of bleached lac, is easier split off from dihalogenated shellolate than  $\beta$ -halogen. After splitting of  $\alpha$ -halogen, the conjugation between the lone pair electrons of  $\beta$ -halogen and  $\pi$  electrons of double bond stabilizes the  $\beta$ -halogen and makes it difficult to split off in common conditions.

**Key-words** Lac resin; Dimethyl shellolate; Additive reaction; Activation energy;  $\alpha$ -halogen; Storage