



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105693569 A

(43) 申请公布日 2016. 06. 22

(21) 申请号 201610008447. 2

(22) 申请日 2016. 01. 06

(71) 申请人 江苏理工学院

地址 213016 江苏省常州市钟楼区中吴大道
1801 号

(72) 发明人 王雅珍 郑纯智 林伟

(74) 专利代理机构 北京市惠诚律师事务所
11353

代理人 刘洋

(51) Int. Cl.

C07C 315/04(2006. 01)

C07C 317/24(2006. 01)

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

3-[4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酰基]二环
[3. 2. 1]-2, 4-辛二酮的合成方法

(57) 摘要

3-[4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酰基]二环
[3. 2. 1]-辛烷-2, 4-二酮是合成稻田除草剂的
中间体, 本发明公开了一种合成 3-[4-(甲基磺酰
基)-2-氯苯甲酰基]二环 [3. 2. 1]-辛烷-2, 4-
二酮的方法, 其包括以下步骤: 以降冰片烯为原料,
经过二氯卡宾的加成和扩环反应、水解反应生成
3-氯二环 [3. 2. 1]-3-辛烯-2-醇; 随后烯丙醇氧
化、制得 α , β -不饱和酮; 接着在催化剂作用下
和氢氧化钠反应, 得到二环 [3. 2. 1] 辛烷-2, 4-
二酮, 最后再发生酰基化反应得到目标产物。所用
的原料和试剂廉价易得, 合成方法简单也行, 反应
条件温和。

1. 一种3-[4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酰基]二环[3.2.1]-2,4-辛二酮的合成方法,包括以下步骤:

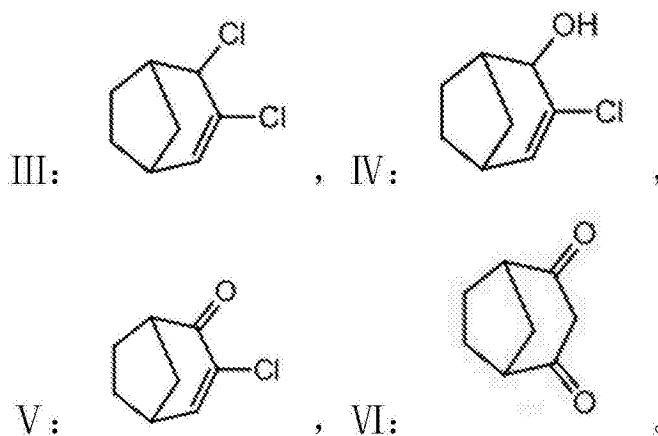
1) 以降冰片烯为起始主原料,降冰片烯在碱存在下,与氯仿反应,得3,4-二氯二环[3.2.1]-2-辛烯(式III);

2) 3,4-二氯二环[3.2.1]-2-辛烯的烯丙基氯水解,得3-氯二环[3.2.1]-3-辛烯-2-醇(式IV);

3) 将3-氯二环[3.2.1]-3-辛烯-2-醇的烯丙醇在氧化剂作用下氧化,得3-氯二环[3.2.1]-3-辛烯-2-酮(式V);

4) 将3-氯二环[3.2.1]-3-辛烯-2-酮在催化剂的作用下和碱反应,得二环[3.2.1]-2,4-二酮(式VI);

5) 将二环[3.2.1]-2,4-二酮和4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酰氯反应,得目标产物3-[4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酰基]二环[3.2.1]-2,4-辛二酮;



2. 如权利要求1所述的3-[4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酰基]二环[3.2.1]-2,4-辛二酮的合成方法,其特征在于:所述步骤1)为:以降冰片烯为起始主原料,降冰片烯在碱存在、季铵盐相转移催化作用下,与氯仿反应,反应温度为0-100℃,得3,4-二氯二环[3.2.1]-2-辛烯,所述降冰片烯与氯仿的摩尔比为1:1-4,所述降冰片烯与季铵盐的摩尔比为100:0.1-1,所述降冰片烯与碱的摩尔比为1:1-4。

3. 如权利要求1或2所述的3-[4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酰基]二环[3.2.1]-2,4-辛二酮的合成方法,其特征在于:所述步骤1)中的碱为碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、碱金属醇盐或碱金属氨化物。

4. 如权利要求3所述的3-[4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酰基]二环[3.2.1]-2,4-辛二酮的合成方法,其特征在于:所述步骤1)中的碱为NaOH、KOH或甲醇钠,季铵盐为苄基三甲基氯化铵、苄基三乙基氯化铵或三辛基甲基氯化铵。

5. 如权利要求1所述的3-[4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酰基]二环[3.2.1]-2,4-辛二酮的合成方法,其特征在于:所述步骤2)中3,4-二氯二环[3.2.1]-2-辛烯的烯丙基氯在碱存在的条件下水解,所述碱为碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物,所述3,4-二氯二环[3.2.1]-2-辛烯与碱的摩尔比为1:1-4。

6. 如权利要求1所述的3-[4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酰基]二环[3.2.1]-2,4-辛二酮的合成方法,其特征在于:所述步骤3)中的氧化剂为金属氧化物、二甲亚砷、氧气、琼斯试剂

或盐类。

7. 如权利要求1所述的3-[4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酰基]二环[3.2.1]-2,4-辛二酮的合成方法,其特征在于:所述步骤4)中的催化剂为氰化钾或氰化钠,所述3-氯二环[3.2.1]-3-辛烯-2-酮与催化剂的摩尔比为100:1-10。

8. 如权利要求1所述的3-[4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酰基]二环[3.2.1]-2,4-辛二酮的合成方法,其特征在于:所述步骤4)中的碱为碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物,所述3-氯二环[3.2.1]-3-辛烯-2-酮与碱的摩尔比为1:1-5。

9. 如权利要求1所述的3-[4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酰基]二环[3.2.1]-2,4-辛二酮的合成方法,其特征在于:所述步骤5)为将二环[3.2.1]-2,4-二酮和4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酰氯在路易斯酸和溶剂存在的条件下反应,得目标产物3-[4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酰基]二环[3.2.1]-2,4-辛二酮,所述路易斯酸为三氯化铝、三氯化铁、氯化锌或三氟化硼,所述溶剂为1,2-二氯乙烷、氯仿或二氯甲烷。

10. 如权利要求9所述的3-[4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酰基]二环[3.2.1]-2,4-辛二酮的合成方法,其特征在于:所述步骤5)中二环[3.2.1]-2,4-二酮与4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酰氯的摩尔比为1:1-3,二环[3.2.1]-2,4-二酮与路易斯酸的摩尔比为1:1-5。

3-[4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酰基]二环[3.2.1]-2,4-辛二酮的合成方法

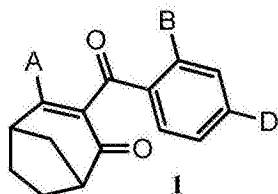
技术领域

[0001] 本发明涉及一种3-[4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酰基]二环[3.2.1]-2,4-辛二酮的合成方法,属于化工和化学医药领域。

背景技术

[0002] 2-取代苯甲酰基-1,3-环己二酮化合物具有一定的除草活性(US 5006158, CN85109770),3-(炔硫基)-2-苯甲酰基环己-2-酮和取代的芳基双环二酮可作为除草活性化合物(US 4762551, EP0338992)。但是,这些化合物对水稻具有很高的植物毒性,它们难以作为稻田除草剂使用。与上述的二酮类化合物具有除草活性相比,取代的苯甲酰基环烯酮1对生长在水稻田中的一年生和多年生杂草都有着相当高的除草活性,而对水稻植株显示出了很低的植物毒性(CN1105023A),在土壤中有较好的移动性和水溶性(CN1105023A, JP 10109972 A, AU 672058 B2, JP 07082240 A)。

[0003]



[0004] A:RS-,RSO₂-,RO-;B:X,NO₂,R,RSO₂-;D:X,RSO₂-.

[0005] CN1105023A公开了3-[4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酰基]双环[3.2.1]-辛烷-2,4-二酮是合成稻田除草剂1的中间体,而双环[3.2.1]辛烷-2,4-二酮又是合成3-[4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酰基]双环[3.2.1]-辛烷-2,4-二酮的重要中间体(W00194339A1, W00166522A1)。目前合成双环[3.2.1]辛烷-2,4-二酮有下列方法:以降冰片烷酮作起始原料合成双环[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(JP 10265441(A), JP 10265415);以环戊二烯二聚体为原料,经过6步反应得到双环[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(CN1450044A);也有以二环[3.2.1]-2-辛烯为原料合成双环[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(WO 2005105717);还有文献以环戊二烯、1,2,3,3-四氯环丙烯和乙二醇为原料,经过6步反应合成(Tetrahedron Lett., 2013, 54(6): 557-561);以1,1,2,2,3-五氯环丙烷和环戊二烯为原料,经过一系列反应,先得到双环[3.2.1]-6-辛烯-2,4-二酮,再催化加氢合成化合物双环[3.2.1]辛烷-2,4-二酮(WO2005123667)。这些方法要么原料价格较高,要么合成步骤多,因此这些方法看起来不经济。本发明以廉价易得的降冰片烯为原料,经过简单的4步反应,先合成双环[3.2.1]辛烷-2,4-二酮,然后和4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酰氯发生酰化反应,合成了3-[4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酰基]双环[3.2.1]-辛烷-2,4-二酮。

发明内容

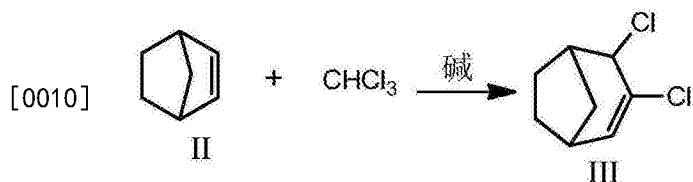
[0006] 本发明的目的在于提供一种3-[4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酰基]二环[3.2.1]-2,4-辛二酮的合成方法,该方法原料价格低廉,合成步骤少,并且反应条件温和,收率高,对环

境污染少,适于工业化生产。

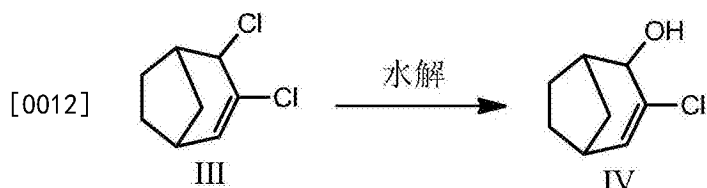
[0007] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:

[0008] 一种3-[4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酰基]二环[3.2.1]-2,4-辛二酮的合成方法,包括以下步骤:

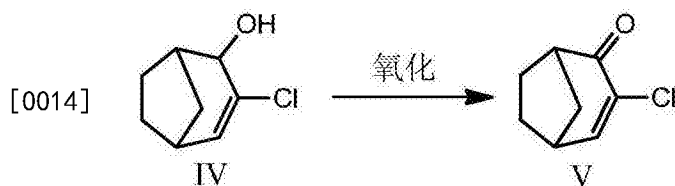
[0009] 1)以降冰片烯为起始主原料,降冰片烯在碱存在下,与氯仿反应,得3,4-二氯二环[3.2.1]-2-辛烯(式III);



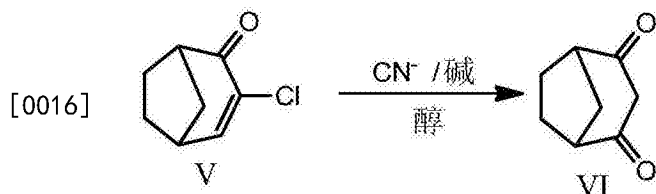
[0011] 2)3,4-二氯二环[3.2.1]-2-辛烯的烯丙基氯水解,得3-氯二环[3.2.1]-3-辛烯-2-醇(式IV);



[0013] 3)将3-氯二环[3.2.1]-3-辛烯-2-醇的烯丙醇在氧化剂作用下氧化,得3-氯二环[3.2.1]-3-辛烯-2-酮(式V);

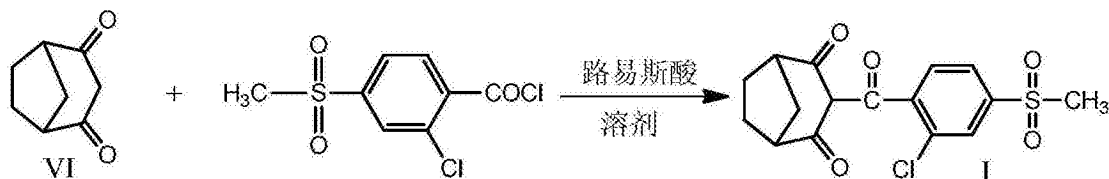


[0015] 4)将3-氯二环[3.2.1]-3-辛烯-2-酮在催化剂的作用下和碱反应,得二环[3.2.1]-2,4-二酮(式VI);



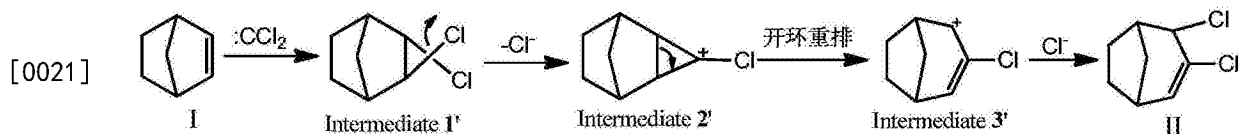
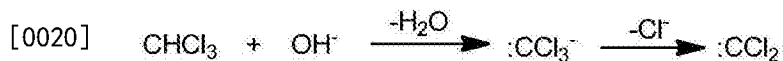
[0017] 5)将二环[3.2.1]-2,4-二酮和4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酰氯反应,得目标产物3-[4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酰基]二环[3.2.1]-2,4-辛二酮;

[0018]



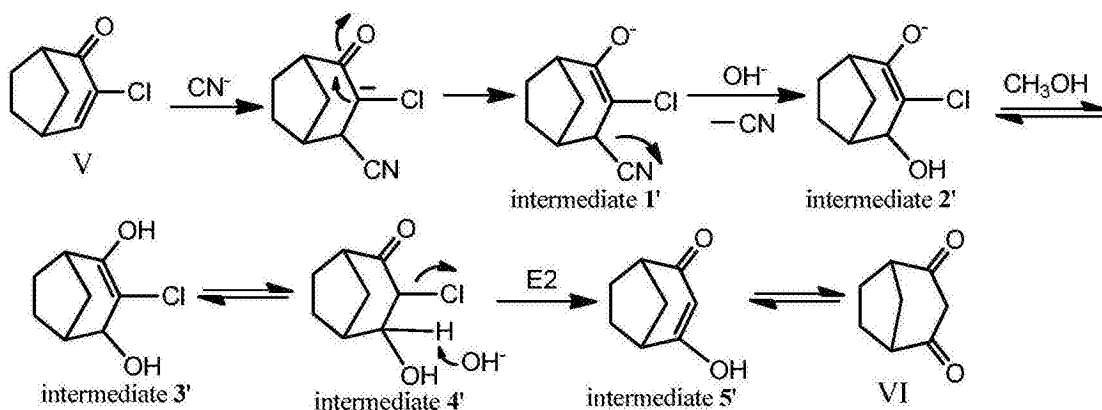
[0019] 其中,步骤1)中经历如下反应机理:二氯卡宾和降冰片烯发生加成反应,形成的三元环中间体1'脱掉氯离子,得到碳正离子2',然后三元环开环,发生重排反应,形成更稳定

的碳正离子3'，最后碳正离子3'和氯离子结合得到化合物II。

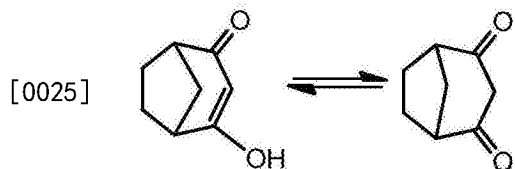


[0022] 化合物V转化成化合物VI经历如下可能的反应机理：首先氰基负离子和 α, β -不饱和酮V发生1,4加成反应，生成中间体1'，中间体1'属于烯丙型的腈类化合物，和氢氧化钠发生亲核取代反应，得到氧负离子中间体2'，接受甲醇中的一个质子，形成烯醇型的中间体3'，互变异构转化成中间体4'，在碱的作用下，发生E2消除反应，形成烯醇型的中间体5'，互变异构转化成酮式产物VI。

[0023]

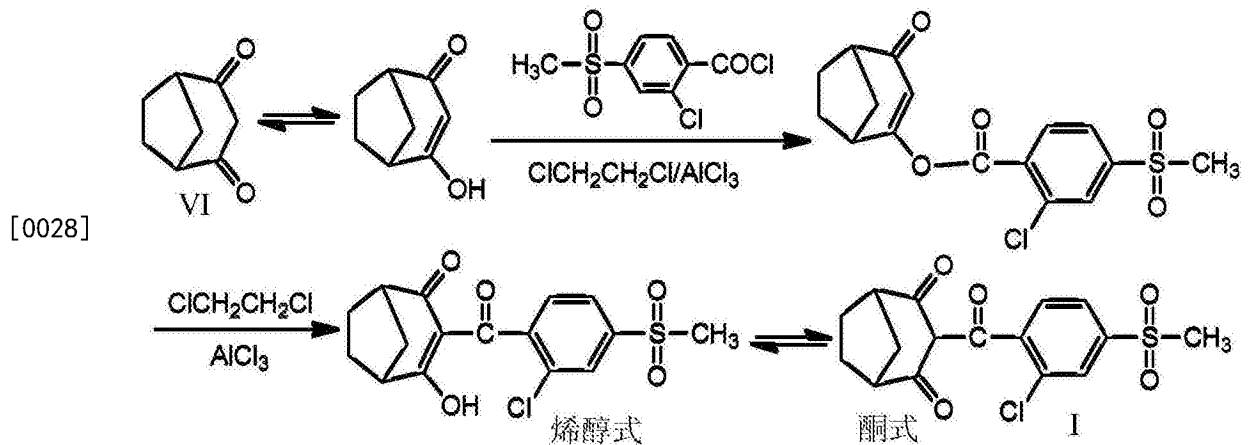


[0024] VI属于1,3-二酮类化合物，亚甲基受二个羰基的共同影响，具有较强的酸性，存在互变异构现象。



[0026] 核磁共振氢谱既有酮式的吸收峰，也有烯醇式的吸收峰。从核磁共振氢谱吸收峰的面积比看，在 CDCl_3 中酮式约占93%，烯醇式约占7%。如果VI以酮式存在，碳谱只有5个峰，如果只以烯醇式存在，碳谱只有8个峰，而测定的结果碳谱有13个峰，碳谱也说明VI是酮式和烯醇式的动态平衡。

[0027] 步骤5)：化合物I的合成优选无水三氯化铝作催化剂，1,2-二氯乙烷作溶剂。化合物VI的酮式首先转化成烯醇式，然后4-甲磺酰基-2-氯苯甲酰氯和烯醇式中的醇羟基在无水三氯化铝催化下，发生酰基化反应，得到羧酸酯，最后在水三氯化铝催化下发生类似Fries重排的反应，得到的烯醇通过互变异构转化成化合物I。



[0029] 化合物I如果以酮式结构存在,那么和三个羰基相连的次甲基的吸收峰化学位移预计在4.5-5.0ppm。由于在此处没有吸收峰,说明化合物I在 CDCl_3 溶剂中没有酮式结构,而全部是烯醇式结构。碳谱吸收峰是16个,也证明目标产物是以烯醇式结构存在。和桥头手性碳原子相连的三个亚甲基都是不等价质子,化学位移不同,这三个亚甲基都以多重峰的形式出现。

[0030] 具体地,所述步骤1)为:以降冰片烯为起始主原料,降冰片烯在碱存在、季铵盐相转移催化作用下,与氯仿反应,反应温度为0-100 $^{\circ}\text{C}$,得3,4-二氯双环[3.2.1]-2-辛烯,所述降冰片烯与氯仿的摩尔比为1:1-4,所述降冰片烯与季铵盐的摩尔比为100:0.1-1,所述降冰片烯与碱的摩尔比为1:1-4。

[0031] 作为优选,所述步骤1)中的碱为碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、碱金属醇盐或碱金属氨化物。

[0032] 作为优选,所述步骤1)中的碱为 NaOH 、 KOH 或甲醇钠,季铵盐为苄基三甲基氯化铵、苄基三乙基氯化铵或三辛基甲基氯化铵。

[0033] 具体地,所述步骤2)中3,4-二氯双环[3.2.1]-2-辛烯的烯丙基氯在碱存在的条件下水解,所述碱为碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物,所述3,4-二氯双环[3.2.1]-2-辛烯与碱的摩尔比为1:1-4。

[0034] 作为优选,所述步骤3)中的氧化剂为金属氧化物、二甲亚砷、氧气、琼斯试剂或盐类。

[0035] 作为优选,所述步骤4)中的催化剂为氰化钾或氰化钠,所述3-氯双环[3.2.1]-3-辛烯-2-酮与催化剂的摩尔比为100:1-10。

[0036] 作为优选,所述步骤4)中的碱为碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物,所述3-氯双环[3.2.1]-3-辛烯-2-酮与碱的摩尔比为1:1-5。

[0037] 具体地,所述步骤5)为将双环[3.2.1]-2,4-二酮和4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酰氯在路易斯酸和溶剂存在的条件下反应,得目标产物3-[4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酰基]二环[3.2.1]-2,4-辛二酮,所述路易斯酸为三氯化铝、三氯化铁、二氯化锌或三氟化硼,所述溶剂为1,2-二氯乙烷、氯仿或二氯甲烷。

[0038] 作为优选,所述步骤5)中双环[3.2.1]-2,4-二酮与4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酰氯的摩尔比为1:1-3,双环[3.2.1]-2,4-二酮与路易斯酸的摩尔比为1:1-5。

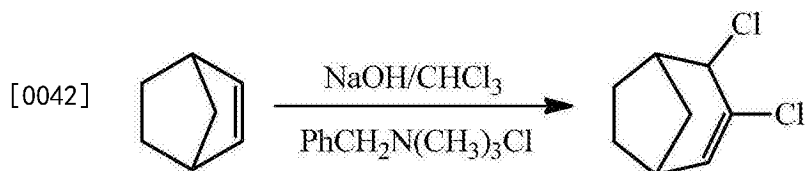
[0039] 本发明的有益效果是:本发明提供的一种3-[4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酰基]二

环[3.2.1]-2,4-辛二酮的合成方法,该方法原料价格低廉,合成步骤少,并且反应条件温和,收率高,对环境污染少,适于工业化生产。

具体实施方式

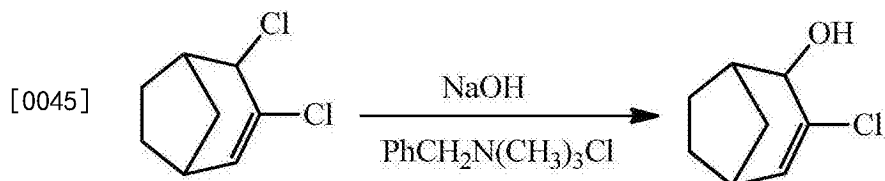
[0040] 实施例1

[0041] 1. 3,4-二氯双环[3.2.1]-2-辛烯的合成



[0043] 降冰片烯80.0g(0.848mol)溶解在406.8g(3.408mol)氯仿和8mL乙醇中,再加1.6g(0.0084mol)苄基三甲基氯化铵,加热到50℃,电动搅拌下滴加50%氢氧化钠水溶液272g(3.4mol),加完之后,混合物在50℃搅拌反应3小时,薄层检测反应进程(展开剂:石油醚)。混合物倒入300g冰水中,乙酸乙酯萃取(400mL×2)。有机层用300mL水洗涤1次,无水硫酸钠干燥,浓缩至干。得到油状产物122g,产率81.2%。没有进一步纯化直接进行下一步反应。¹H-NMR(400MHz,CDCl₃,δ/ppm):6.14(d,J=7.2Hz,1H,=CH),4.22(d,J=2.8Hz,1H,CHCl),2.74~2.62(m,2H,CH₂),2.07~1.95(m,2H,CH₂),1.73~1.69(m,2H,CH₂),1.45~1.32(m,2H,CH₂)。

[0044] 2. 3-氯双环[3.2.1]-3-辛烯-2-醇的合成



[0046] 氢氧化钠105.2g(2.63mol)溶解在1080mL水中,加3,4-二氯双环[3.2.1]-2-辛烯116.4g(0.657mol)和苄基三甲基氯化铵154mg,加热回流过夜,薄层检测反应进程(展开剂:二氯甲烷)。冷却至室温,混合物用二氯甲烷萃取(450mL×2),有机层用300mL水洗涤一次,无水硫酸钠干燥,蒸馏除掉溶剂,得到橙色油状液体产物96.92g,产率93%。¹H-NMR(400MHz,CDCl₃,δ/ppm):6.12(d,J=7.0Hz,1H,=CH),3.76(d,J=3.2Hz,1H,CHOH),2.66~2.45(m,2H,2CH),2.26(s,1H,OH),2.58~2.00(m,4H,2CH₂),1.40~1.24(m,2H,CH₂)。

[0047] 3. 3-氯双环[3.2.1]-3-辛烯-2-酮的合成

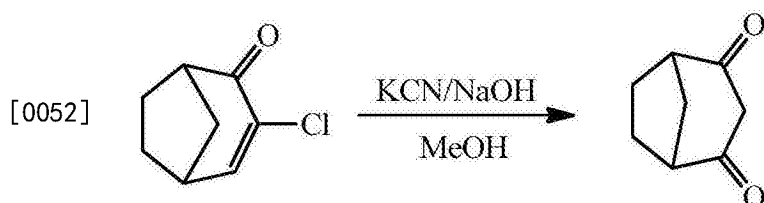


[0049] 方法一(二氧化锰氧化法):3-氯双环[3.2.1]-3-辛烯-2-醇93.6g(0.594mol)溶解在1800mL氯仿中,加活性二氧化锰664.2g(7.65mol),室温搅拌4天。然后再加180g(2.07mol)二氧化锰,搅拌回流8小时,薄层检测反应进程(展开剂:石油醚/乙酸乙酯=5/1)。抽滤,滤饼再用300mL氯仿洗涤一次,滤液旋蒸除掉溶剂,得到产物72g,产率77.4%。熔

点35-36℃。¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, δ/ppm): 7.37(d, J=7.2Hz, 1H, =CH), 3.19(t, J=6.0Hz, 1H, CH), 3.02(d, J=6.0Hz, 1H, CH), 2.10~1.61(m, 6H, 3CH₂)。

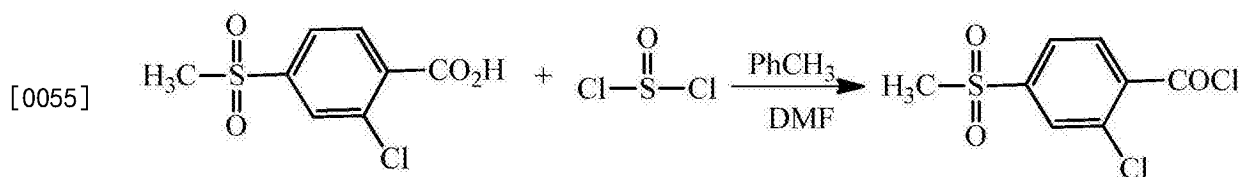
[0050] 方法二(二甲亚砷氧化法):在-60℃下将6.4g(0.08mol)二甲亚砷的25mL二氯甲烷溶液滴加到亚硫酸氯8.25g(0.07mol)的125mL二氯甲烷溶液中。10min后,加入10g(0.063mol)3-氯双环[3.2.1]-3-辛烯-2-醇的50mL二氯甲烷溶液,加完后将混合物在此温度下搅拌15min。然后在-60℃下加入32g(0.315mol)三乙胺,将混合物缓慢温热到室温。加入100mL水,搅拌下用2N盐酸调节pH=1,分出有机层,在用100mL水洗涤一次,有机层用无水硫酸钠干燥,滤液旋蒸除掉溶剂,得到产物8.99g,产率91.2%。m.p.35.2-36.1℃。核磁数据和方法一相同。

[0051] 4. 双环[3.2.1]-2,4-二酮的合成



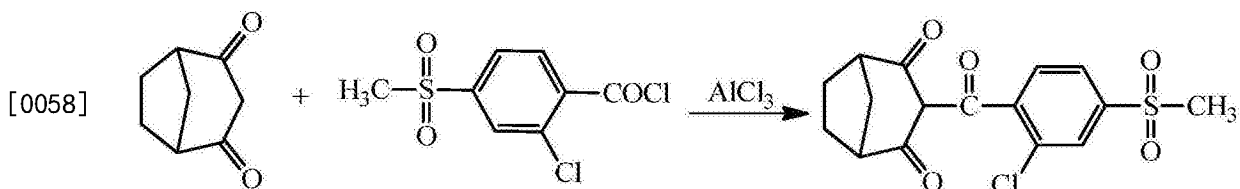
[0053] 3-氯双环[3.2.1]-3-辛烯-2-酮61g(0.39mol)溶解在500mL甲醇中,加氰化钾1.25g(0.02mol, 5mol%)和50%的氢氧化钠溶液109g(1.365mol),加热回流3小时,薄层检测反应进程(展开剂:石油醚/乙酸乙酯=3/2)。减压浓缩除掉溶剂,加5%的稀盐酸直到pH=3~4,用乙酸乙酯萃取(500mL×2)。有机层用无水硫酸钠干燥,减压浓缩得到浅褐色固体粗产物,乙酸乙酯重结晶,得到纯产物45.5g,产率84.4%。熔点128-129.5℃。HPLC测定的面积百分率(纯度)为97.96%。¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, δ/ppm): 双酮式: 3.32(d, J=19.6Hz, 1H, COCH₂CO), 3.17(d, J=19.6Hz, 1H, COCH₂CO), 3.04(s, 2H, 2CH), 2.22~2.13(m, 2H, CH₂), 2.09~1.86(m, 4H, 2CH₂)。酮-烯醇式(解析信号): 5.12(s, 1H, =CH), 2.87(s, 2H, 2CH), 1.75~1.73(m, 4H, 2CH₂), 1.59~1.56(m, 2H, CH₂); ¹³C-NMR(100MHz, CDCl₃, δ/ppm): 203.4, 200.8, 197.4, 99.9, 51.4, 49.6, 45.6, 39.5, 38.7, 31.9, 31.3, 27.9, 26.1。

[0054] 5. 4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酰氯的合成



[0056] 四颈瓶加化合物4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酸100g(0.426mol),加500mL甲苯(室温不能全溶),搅拌下加催化量的二甲基甲酰胺2mL。安装气体吸收装置,冷却到0℃,慢慢滴加亚硫酸氯100g(0.84mol),滴加需要3h,滴加过程中保持温度在5℃以下。滴加完之后,慢慢加热到50℃(混合物逐渐澄清,最后形成澄清溶液),反应24h,薄层检测反应进程(展开剂:乙酸乙酯)。旋蒸除掉溶剂和过量的亚硫酸氯,得到残余物105g,产率97%,没有进一步纯化,直接用于下一步反应。

[0057] 6. 3-[2-氯-4-(甲基磺酰基)苯甲酰基]二环[3.2.1]-2,4-辛二酮的合成



[0059] 220mL 1,2-二氯乙烷中加入无水三氯化铝粉末30.8g(0.23mol)搅拌30分钟(1,2-二氯乙烷和无水三氯化铝混合后,溶液变成黄色),然后加入4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酰氯19.23g(0.076mol)(出现黄色沉淀),继续搅拌30分钟。然后加入双环[3.2.1]-2,4-二酮10.5g(0.076mol),加热反应器,使内部温度升至58℃(加入双环[3.2.1]-2,4-二酮之后,沉淀逐渐溶解,变成澄清溶液,呈酱油颜色)。继续搅拌3小时,薄层检测反应进程(展开剂:乙酸乙酯)。反应结束后,冷至室温,并继续用冰水冷却后,搅拌下滴入6N盐酸178mL。分出有机层,水层用1,2-二氯乙烷110mL萃取。合并有机层后,减压浓缩去溶剂,然后加入甲醇120mL后加热溶解(瓶内温度62℃),然后把6N盐酸22mL在15分钟内滴入。在62℃搅拌1小时,室温搅拌过夜。把析出的目的物抽滤,固体用甲醇/水=25:1重结晶得到产物24g产物,收率89%。HPLC测定的面积百分率(纯度)为98.42%。¹H-NMR(400MHz,CDCl₃,δ/ppm):7.96(s,1H,Ar-H),7.90(d,J=8Hz,1H,Ar-H),7.39(d,J=8Hz,1H,Ar-H),3.18(t,1H,J=5.0Hz,CH),3.09(s,3H,CH₃),2.92(t,J=5.6Hz,1H,CH),2.27~2.05(m,4H,2CH₂),1.80~1.76(m,2H,CH₂);¹³C-NMR(100MHz,CDCl₃,δ/ppm):204.8,193.0,187.8,145.3,140.5,133.8,131.1,130.2,125.0,116.6,49.5,47.7,43.9,30.4,27.5,21.4。

[0060] 各实施例与实施例1基本相同,不同之处在于表1。

[0061]

组分	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7
降冰片烯 (mol)	1	1	1	1	1	1
氯仿 (mol)	1	2	4	3	1	3
相转移催化 剂 (mol)	苄基三甲基氯化	0.007	0.003			
	苄基三乙基氯化			0.01	0.005	
	三辛基甲基氯化					0.01
三辛基甲基氯化					0.01	0.005
反应温度 (°C)	50	40	70	60	30	20
步骤1) 中碱 (mol)	氢氧化钾	1			3	
	氢氧化钠		2			
	氢氧化镁					1
	甲醇钠			4		
步骤1) 产率 (%)	75.1	79.3	83.4	80.6	72.9	80.8
3,4-二氯双环[3.2.1]-2-辛烯	1	1	1	1	1	1
步骤2) 中碱 (mol)	氢氧化钠	2				3
	氢氧化钾		4	3	2	
	氢氧化镁					
步骤2) 产率 (%)	91.5	94.1	93.4	92.7	92.3	89.9
3-氯双环[3.2.1]-3-辛烯-2-醇	1	1	1	1	1	1
氧化剂 (mol)	二氧化锰	8				
	二甲亚砜		1.5			
	氧气				3	
	琼斯试剂			1.5		2
步骤3) 产率 (%)	76.1	92.8	85.9	77.6	89.2	93.5
3-氯双环[3.2.1]-3-辛烯-2-酮	1	1	1	1	1	1
步骤4) 中催 化剂 (mol)	氰化钾	0.01		0.1	0.08	0.06
	氰化钠		0.05			
步骤4) 中碱 (mol)	氢氧化钠			1	4	
	氢氧化钾	3.5				5
	氢氧化镁		2			
步骤4) 产率 (%)	78.8	75.6	80.4	85.7	82.5	79.3
双环[3.2.1]-2,4-二酮 (mol)	1	1	1	1	1	1
4-(甲基磺酰基)-2-氯苯甲酰氯	2	3	1	1.5	2.5	2
路易斯酸 (mol)	三氯化铝	5			4	
	三氯化铁			1		
	二氯化锌					2
	三氯化硼		2			
溶剂 (mol)	1,2-二氯乙烷	足量			足量	足量
	氯仿		足量			足量
	二氯甲烷			足量		
步骤5) 产率 (%)	92	83.7	80.8	90.4	82.9	84.3

[0062] 以本发明的理想实施例为启示,通过上述的说明内容,相关工作人员完全可以在不偏离本项发明技术思想的范围内,进行多样的变更以及修改。本项发明的技术性范围并不局限于说明书上的内容,必须要根据权利要求范围来确定其技术性范围。