

二氯卡賓與一些單萜烯的反應

龍康侯 許台庄

(化學系)

摘要

二氯卡賓可以順利地與 α -蒎烯、二戊烯及蒎烯反應，加成產物的產率在62—70%之間。這些加成物在文獻中都未見過報導。

由二戊烯可以得到一元的及二元的兩種穩定的加成物，並通過紅外光譜和降解反應證明第一個二氯卡賓是加在環上的雙鍵。蒎烯的二氯卡賓加成物對溴—四氯化碳溶液表現飽和，但能使高錳酸鉀溶液褪色。由 α -蒎烯也可得到一種恒定沸點的加成物，但經放置後易於分解，並變黑變粘。 α -蒎烯加成物中的氯原子具有高度的活性，可用來進行進一步的化學轉變。和氫氧化鉀—80%乙醇溶液一起迴流得到一種脫氯產物，沸點77—78°/2毫米(此化合物仍含有一個不活潑的氯原子)。

以鈉與上述的加成物在二甲苯中迴流可使加成物中的氯定量地脫去。用此法測定加成物中的氯含量，得到了滿意的結果。

二氯卡賓和烯類化合物加成，可得到1,1-二氯代環丙烷的衍生物，反應較為順利，產率也較好。但據W. von E. Doering⁽¹⁾報導， β -蒎烯和二氯卡賓反應很正常，產率為50%，而由 α -蒎烯則只得到沸點範圍寬大(63—84°C/2毫米)的，不飽和的且不穩定的加成物。除此之外，其他萜烯類化合物與二氯卡賓的加成反應未見報導過。

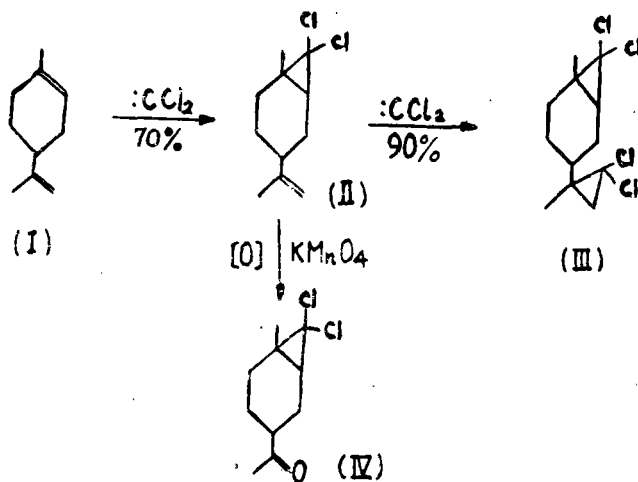
一般說來，飽二鹵代三環中的鹵素較為穩定，而氯代物又較溴代物穩定。但由於加成產率較好，反應順利，因此對加成物的進一步轉變的研究是很有意義的。這方面目前已有有一些報導⁽²⁾，例如“二氯代物可用於環的擴大。二溴代物的研究較多，除環的擴大外，用鈉—乙醇⁽¹⁾或氫化鋰鋁⁽³⁾可順利地將溴代物還原，與金屬鈉、鎂或丁基鋰作用可得到聚集二烯類化合物⁽⁴⁾，與硝酸銀作用得到溴代的丙烯醇。但相應的氯代物很難進行類似的反應，甚至不能進行⁽⁵⁾。

1965年2月20日收到

这些化学转变引起了我们的兴趣，因而企图合成一些氯卡宾和萜烯的加成物，从而观察它们的稳定性和化学转变的可能性，寻找通过二氯卡宾的加成物以合成一些新型化合物的途径。我们以 α -蒎烯，二戊烯及蒎烯作为研究的对象，应用 W.E. Parham 和 E.E. Schweizer 所提出的三氯代乙酸乙酯和无水甲醇钠的反应以获得二氯卡宾。

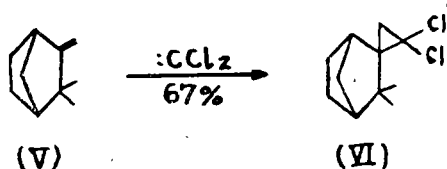
W.E. Parham 等利用商业无水甲醇钠，我们由甲醇和钠制备无水的固体甲醇钠（操作见实验部分）。与 W.E. Parham 等报导的情况不同的是将三氯代乙酸乙酯加到甲醇钠，烯及石油醚（沸点 37—55°C）的混合液时，有大量的热放出。如若一次加入半量就足以使反应液沸腾，因此只好慢慢地将酯滴加到反应混合物中。此外，我们也观察到反应时间可以适当地缩短，如 α -蒎烯和二氯卡宾的反应自八小时减到四小时，产率未见下降。特别对于一些在碱性介质或光照下不甚稳定的加成物，缩短反应时间是有利的。

与预期的结果一样，自二戊烯 (I) 可得到一元的 (II) 及二元的 (III) 两种加成物，沸点分别为 86—88°/2 毫米，134—136°/2 毫米。一元加成物具有烯的性质，两者都很稳定。若控制二氯卡宾和二戊烯的克分子数之比为 1:1，则得到 70% 的一元加成物和 5% 的二元加成物。增大卡宾用量至 2:1，则得到 66% 的一元加成物和 26% 的二元加成物。纯的一元加成物再与卡宾作用，可得到 90% 以上的二元加成物。这些结果充分地说明了反应是分步进行的。许多工作者⁽⁷⁾都曾证明二氯卡宾对烯的加成是亲电性的。因此，多元取代的双键的反应性能较高。但两个不同类型的非共轭的双键处在同一分子中的例子尚未报导过。为了确定一元加成物的结构，用高锰酸钾进行氧化，得到中性的羰基化合物，未经分离直接做成 2,4-二硝基苯腙，熔点 136.5—137°C，元素分析证明氧化产物为 1-甲基，4-乙酰基，7·7-二氯代双环 [4.1.0] 庚烷 (IV)。同时 (II) 的红外吸收光谱在 887 cm^{-1} 和 1650 cm^{-1} 有



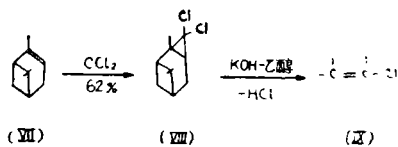
吸收峯，表明分子中仍保留着末端雙鍵， 1030cm^{-1} 的峰是三元環的特徵吸收。
(II)的紅外吸收光譜表明已無雙鍵， 1030cm^{-1} 有顯著的三元環特徵吸收。因此我們認為第一個二氯卡賓是加在環上的雙鍵，亦即加在多元取代的雙鍵上。

由蒎烯(V)也能得到穩定的無色加成物VI，產率為67%。加成物經放置後，沸點無變化，加 AgNO_3 有少量白色沉淀生成，可使 KMnO_4 -丙酮溶液褪色， $\text{Br}_2\text{-CCl}_4$ 則不褪色。元素分析與克分子折光值都與理論值有一定偏差，估計其中雜有少許雜質。將加成物用氫氧化鉀-80%乙醇溶液處理，回收的產物表明系較純的蒎烯加成物：加 AgNO_3 無沉淀生成，溴-四氯化碳溶液不褪色，但仍能使高錳酸鉀溶液褪色，元素分析和克分子折光值符合理論值。能使高錳酸鉀褪色說明此化合物有被氧化的可能性。產物的紅外吸收光譜表明蒎烯的雙鍵吸收(1650cm^{-1})消失，並出現三元環的特徵吸收(1030cm^{-1})



由 α -蒎烯(VII)亦能獲得恒定沸點的無色加成物(VIII)(沸點 $98.5-100^\circ/3$ 毫米)產率62%，元素分析與克分子折光接近理論值，表明確能得到正常的加成產物。於產物中加硝酸銀有大量氯化銀沉淀生成，使溴-四氯化碳溶液褪色，高錳酸鉀-丙酮溶液完全脫色，產物溶于

丙酮與水的混合溶劑中呈強酸性。這些現象都表明了產物易於分解，同時放出氯化氫。如該反應混合物放置過久或將純產物儲存幾日後就會“變質”，產物的沸點範圍顯著變大($88-100^\circ/2.5$ 毫米，未能全部蒸出)。產物經長期放置則變黑並有膠狀物沉澱出現。我們估計W. von. E. Doering所報導的結果可能與反應物的未能及時處理或因反應未曾在氮氣流下進行有關。加成物和氫氧化鉀-80%乙醇溶液作用，立即析出結晶(氯化鉀)，經加熱迴流半小時後，得到沸點 $77-78^\circ/2$ 毫米的淡黃色產物(IX)。這個脫氯產物加硝酸銀醇溶液無沉澱生成，但可使高錳酸鉀-丙酮及溴-四氯化碳溶液褪色，氯含量為19.80%。這些結果表明 α -蒎烯的加成產物與氫氧化鉀的醇溶液作用可以脫去一個氯原子，留下的那一個氯原子很穩定，而脫氯產物又是不飽和的化合物，因此推測脫氯產物可能具有氯乙烯型的結構。 α -蒎烯加成物中的兩個氯原子之一具有高度的活性，這是不同於其他單蒎烯的二氯卡賓加成物，而和烯類的二溴卡賓加成物有些類似⁽⁵⁾。關於 α -蒎烯加成物的其它化學轉變以及脫氯產物(IX)的結構有待進一步的探討。



總之，二戊烯，蒎烯及 α -蒎烯都能順利地和二氯卡賓進行反應，產率在62—

70%之間。其中二戊烯的两个加成物和**蒎烯**的加成物很稳定,而在 α -蒎烯加成物中的氯原子具有高度的活性,可以进行化学转变,因而可以预料通过二氯卡宾的加成自 α -蒎烯可以合成一些新的化合物。

据文献报导,胞二氯代三元环中的氯原子极其稳定。1,1-二氯代环丙烷在140°也不与金属钠反应,加热到160—165°即分解成暗灰色的物质⁽⁸⁾。在工作中由于需要测定各加成物的氯含量,我们采用了化合物和金属钠在二甲苯中迴流的方法,结果表明卤素可被定量地脱去。为了进一步追究与钠反应后的产物,曾在氮气流下以甲苯或二甲苯为溶剂使7.7-二氯代双环〔4·10〕庚烷与钠反应,结果得到了沸点118—132°/4毫米极粘稠的产物。硅胶薄层层析表明了含有三个以上的烯,从中我们已分离到一种无色结晶,熔点78.5—79°C,经元素分析及分子量测定,确定其分子式为C₁₄H₂₀,估计是由两个分子去氯后的碳架经重排,缩合而成的。关于与金属钠所发生的缩合反应正在继续进行研究。

实 驗 部 份*

三氯代乙酸乙酯:

由三氯代乙酸和过量的无水乙醇在浓硫酸催化下加热迴流八小时制得。产率68—73%,沸点165—166°,53.5—54.5/10毫米(文献值⁽⁶⁾58—59°/13毫米)

无水的固体甲醇钠:

在1升园底烧瓶中,加入500毫升无水甲醇(用甲醇钠脱水,分餾)。装上冷凝管,管口接有氯化钙干燥管。园底瓶用冰盐浴冷却,从瓶口分批加入切去外皮的金属钠(每次约4克),直到新加入的金属钠不再起反应为止(约60—70克金属钠)。在氮气流下,水泵减压蒸去绝大部分未反应的甲醇,然后在油泵减压下(10毫米)加热到190—200°(油浴),保持3小时。得到白色大块状的甲醇钠,冷后经搖动即成粉末状。保存在干燥器内备用。

二氯卡宾和环己烯的反应:

于250毫升的三口反应瓶内加入130毫升石油醚(沸点37—55°,按常法提纯)及12.4克(0.15克分子)的环己烯(用金属处理过的)。通入经焦性没食子酸碱溶液纯化过的氮气约十分钟后,迅速加入17.6克无水甲醇钠(0.32克分子)。继续通氮气,反应瓶外面用冰盐浴冷却,并开动汞封攪拌器,待溶液冷到-5°后,自分液漏斗中滴加三氯代乙酸乙酯57.2克(0.30克分子)。滴加时尽量保持温度不超过5°,约需半小时加完。继续在氮气流下攪拌八小时,保持温度在0°到5°之間。反应完毕后,放置过夜。次日加入150毫升的水,分出有机层。用石油醚萃取水相两次(每次60毫升),合并有机相,用无水硫酸镁干燥。过滤,蒸去溶剂,并用水泵减压抽去

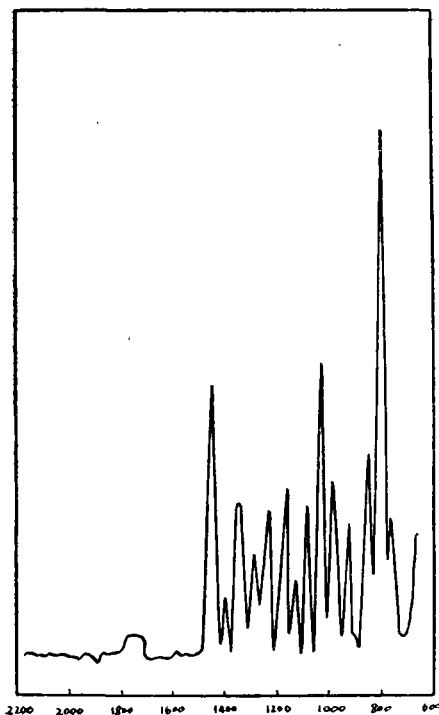
*熔点与沸点均未校正。紅外吸收光谱用英国Unicam SP 100型紅外線分光光度計测定。

低沸点副产物。殘液則用油泵減压蒸餾，得18.2克(73.5%，按环己稀計算)7.7-二氯代双环[4.1.0]庚烷，沸点87—88°/20毫米， n_D^{25} 1.5006， d_4^{25} 1.2101(文献值^[1]分别为78—79°/15毫米， n_D^{23} 1.5014， d_4^{23} 1.2115)。

分析： $C_7H_{10}Cl_2$

計算值：Cl 43.0%， MR 40.5

实验值：Cl 43.0%， MR 40.2



图一 7.7-二氯代双环[4.1.0]庚烷的紅外吸收光譜

紅外吸收光譜：

三元环吸收： $\bar{\nu}$ 液体1030厘米⁻¹

C—H 键吸收(面內变角)：

$\bar{\nu}$ 液体1450厘米⁻¹

二氯卡宾与二戊烯的反应：

(1)二氯卡宾与二戊烯的克分子数之比为1:1，操作与环己烯的情况相同。将57.3克(0.30克分子)的三氯代乙酸乙酯滴加于120毫升石油醚，40克(0.30克分子，沸点78—80°， d_4^{20} 0.8437， n_D^{27} 1.4728)，二戊烯及21.6克(0.40克分子)甲醇鈉的混合物中。連續反应八小时。在氮气流下減压蒸餾，得沸点，为75—79°/17毫米的餾份11.8克，系未反应的二戊烯；沸点86—88°/2毫米无色的二戊烯一元加成物(Ⅱ)32.0克(产率70%，按消耗的二戊烯計算)；沸点134—136°/2毫米的淡黄色粘稠产物4.0克(产率5%)，系二戊烯的二元加成物(Ⅲ)。

分析： $C_{11}H_{16}Cl_2$ (Ⅱ)

計算值：Cl 32.4% MR 58.6

实验值：Cl 31.9%， $n_D^{26.5}$ 1.5044， $d_4^{26.5}$ 1.0992 MR 59.0

分析： $C_{12}H_{16}Cl_4$ (Ⅲ)

計算值：Cl 46.95%

实验值：Cl 46.6%， $n_D^{29.5}$ 1.5230， $d_4^{29.5}$ 1.2916，MR 71.9

(2)二氯卡宾与二戊烯的克分子数之比为2:1；

用二戊烯20.4克(0.15克分子),无水甲醇钠18.0克(0.33克分子)和三氯代乙酸乙酯57.5克(0.30克分子)反应后,回收二戊烯2.0克,一元加成物19.6克(产率66%,按消耗掉的二戊烯计算),二元加成物10.7克(产率26%)。

(3)二戊烯一元加成物和二氯卡宾的反应:

取一元加成物15.4克(0.07克分子),甲醇钠8.0克(0.15克分子)和三氯代乙酸乙酯25.0克(0.13克分子)进行反应。得到沸点为 $135=137^{\circ}/2.5$ 毫米的淡黄色粘稠产物19.0克,物理常数和上述二戊烯的二元加成物相同,产率为90%。

所得的一元加成物加硝酸银乙醇溶液呈极微混浊,能使高锰酸钾-丙酮和溴-四氯化碳溶液迅速褪色。二戊烯的二元加成物对以上三个反应均呈阴性。两者和空气长期接触后略微变浊,但经蒸馏易于提纯。

红外吸收光谱:

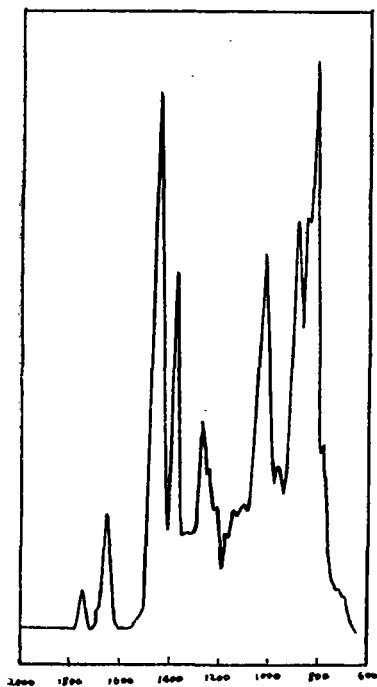


图 2 二戊烯与二氯卡宾的一元加成物的红外吸收光谱

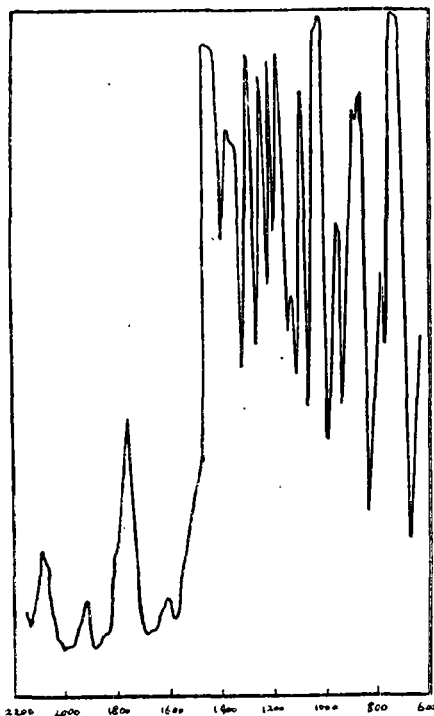


图 3 二戊烯与二氯卡宾的二元加成物的红外吸收光谱

一元加成物(II):三元环吸收: $\bar{\nu}$ 液体 1030 厘米⁻¹, 尾端双键吸收: $\bar{\nu}$ 液体 1650 厘米⁻¹, 890 厘米⁻¹, C-H 吸收: $\bar{\nu}$ 液体 1450 厘米⁻¹, 1380 厘米⁻¹

二元加成物(III):三元环吸收: $\bar{\nu}$ 液体 1030 厘米⁻¹, C-H 吸收: $\bar{\nu}$ 液体 1450 厘米⁻¹, 1380 厘米⁻¹ 相应于二戊烯的双键吸收消失。

1-甲基, 4-异丙烯基, 7·7-二氯代双环[4.1.]庚烷(II)的氧化:

在三口反应瓶中加入丙酮(用高锰酸钾迴流处理过的)350毫升和15.8克(0.072克分子)的二戊烯一元加成物,于冰浴中冷至0—5°C,在攪拌下分批加入高锰酸钾粉末32.0克(0.20克分子),于24小时内加完。继续反应48小时。然后在室温下攪拌至紫红色褪去。抽滤,除去二氧化锰沉淀,用丙酮洗涤三次。蒸去丙酮得红棕色油状物,以5%氢氧化钠溶液振摇,然后用乙醚萃取。萃取液以无水硫酸镁干燥,蒸去乙醚,得红棕色油状物,有明显的羰基反应。2,4-二硝基苯胺,熔点136.5—137°C(以乙醇—水—乙酸乙酯重结晶)。

分析: C₁₆ H₁₈ N₄ O₄ Cl₂

计算值: C 47.89%, H 4.52%

实验值: C 47.67%, H 4.56%

上述羰基化合物的缩氨基衍生物不溶于水及有机溶剂,熔点240°C(分解)。

如使反应在室温进行,亦可得到同样的氧化产物。

二氯卡宾和茨烯的反应:

操作与前相同。用茨烯21.8克(0.16克分子),无水甲醇钠20.6克(0.38克分子)和三氯代乙酸乙酯61.5克(0.32克分子)反应。在氮气流下减压蒸馏,得沸点为54°/17毫米的馏份4.0克,系未反应的茨烯;沸点为90—91°/25毫米的无色加成产物()19.3克(产率67.1%,按消耗的茨烯计算)。(VI)加硝酸银醇溶液产生少许氯化银沉淀,溴—四氯化碳溶液不褪色,高锰酸钾—丙酮溶液慢慢褪色。

将18.4克上述所得的茨烯加成物和6.2克氢氧化钾,150毫升80%乙醇一起加热迴流。半小时后加入大量的水,并用硫酸酸化,分出油层。油层经无水硫酸镁干燥,蒸馏得83—84°/1.5毫米的无色产物13.8克,蒸馏后无残液。提纯后的加成物加硝酸银无沉淀生成,溴—四氯化碳溶液不褪色,但仍能使高锰酸钾溶液慢慢褪色。

分析: C₁₁ H₁₆ Cl₂,

计算值: Cl 32.4% MR57.0

实验值: Cl 32.7%, $n_D^{20.5}$ 1.5084, $d_4^{20.5}$ 1.1532, MR56.7

紅外吸收光譜

三元环吸收: $\bar{\nu}$ 液体 1036 厘米^{-1}

C-H 吸收: $\bar{\nu}$ 液体 1450 厘米^{-1} , 1380 厘米^{-1} ,

苜烯的双键吸收 1650 厘米^{-1} 消失。

二氯卡宾和 α -蒎烯的反应:

操作步骤同前。 α -蒎烯 34.6 克 (0.25 克 分子, 沸点 $157-15.8^\circ$, $n_D^{25} 1.4640$, $d_4^{20} 0.8563$, $[\alpha]_D - 18.7^\circ$), 无水甲醇钠 18.2 克 (0.34 克 分子) 和 60 克 三氯代乙酸乙酯 (0.31 克 分子) 反应四小时。反应完毕后, 立即进行处理, 有机相用无水硫酸镁干燥二小时。在氮气流下, 用水泵减压蒸去溶剂, 未反应的 α -蒎烯及低沸点副产物。然后用油泵进行减压蒸馏, 得无色的 α -蒎烯加成物 (VIII) 33.8 克 (产率 62% , 按 α -蒎烯的用量计算, 未反应的 α -蒎烯没有回收), 沸点 $98.5-100^\circ/3 \text{ 毫米}$ 。

分析: $\text{C}_{11} \text{H}_{16} \text{Cl}_2$

计算值: Cl 32.4%

实验值: Cl 31.2% , $n_D^{29.5} 1.5183$, $d_4^{29.5} 1.1405$, MR 57.4

加成物 (VIII) 加硝酸银-乙醇溶液有大量氯化银沉淀生成, 能使溴-四氯化碳溶液褪色, 使高锰酸钾-丙酮完全脱色, 而不产生二氧化锰沉淀, 产物溶于丙酮和水的混合溶液呈强酸性。放置六天后产物仍为无色透明, 但蒸馏时沸点范围扩大, $88-100^\circ/2.5 \text{ 毫米}$ (未能全部蒸出)。产物经长期放置则变成棕色, 甚至黑色, 同时容器壁上出现黑色胶絮状沉积。

如若把反应液放置二天后再进行处理, 则加成物的沸点范围很大 ($96-106^\circ/2.5 \text{ 毫米}$, 其中以 $101-103^\circ$ 为主)。

α -蒎烯加成物 (VIII) 的脱氯反应:

将 19.0 克 (VIII) ($90-94^\circ\text{C}/2.4 \text{ 毫米}$, (VIII) 经放置, 次日蒸馏所得) 和 11.0 克 氢氧化钾, 150 毫升 80% 乙醇一起加热回流半小时。冷却后析出大量白色结晶 (氯化钾), 加入大量的水并用硫酸酸化。分出油层, 用水洗涤二次。油层用无水硫酸镁干燥, 蒸馏得极淡黄色的液体 (IX) 12.0 克 , 沸点 $77-78^\circ/2 \text{ 毫米}$, $n_D^{27.5} 1.5232$, $d_4^{26.5} 1.0414$ 。

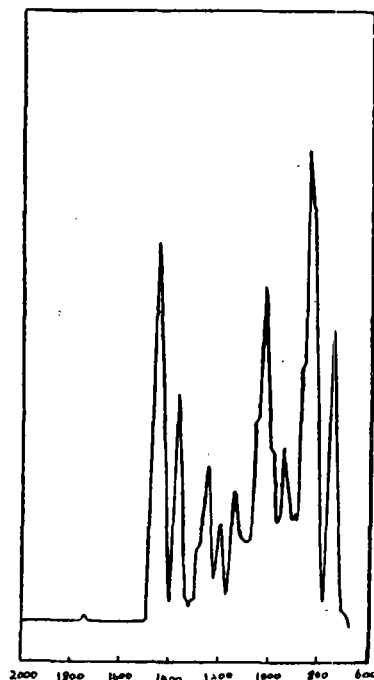


图 4 α -蒎烯与二氯卡宾加成物的红外吸收光谱。

分析: $C_{11}H_{15}Cl$ (假設脫去一個氯化氫分子)

計算值: Cl 19.40%

實驗值: Cl 19.80%

此脫氯產物加硝酸銀乙醇溶液沒有沉淀生成, 溴一四氯化碳及高錳酸鉀一丙酮溶液很快褪色。

二氯卡賓加成物中氯含量的測定:

在一裝有一支40厘米長的玻管的50毫升園底瓶中, 加入20毫升二甲苯(用金屬鈉迴流處理過的), 約0.15克樣品(~0.0015克原子氯)和0.4—0.5克(0.02克原子)切去外皮的小粒狀金屬鈉。于油浴中加熱迴流二小時(控制浴溫在150°左右)。待稍冷後滴入0.3—0.5毫升無水乙醇, 以純化鈉的表面, 再迴流一小時。冷卻後先用95%乙醇, 接着用水分解過量的金屬鈉。然後加入20毫升水, 將溶液小心地轉移到小分液漏斗中, 分出水層, 將有機相用0.1n硝酸70毫升分三次提取。合併水層, 加入17毫升6n硝酸, 按佛爾哈德法測定氯的含量。將近終點時濾去沉淀, 以利于終點的觀察。

本報告碳, 氫分析系微量分析室李考錚同志測定。紅外吸收光譜由本校紅外光譜室楊景鵬, 吳澤熙兩同志代測, 特此致謝。

参 考 文 献

- [1] W. von E. Doering and A. K. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 76 6162(1954)
- [2] E. Chinoporos, Chem. Revs. 63 235 (1963)
- [3] E. Funakubo et al, Tetrahedron Letters 1962. No. 12, 539.
- [4] L. Skatteboel, Acta. Chem. Scand. 17 1683—93 (1963)
- [5] P. S. Skell, J. Am. Chem. Soc. 80 2024 (1958)
- [6] W. E. Parham, E. E. Schweizer, J. org. Chem. 24 1773 (1959)
- [7] P. S. Skell and A. Y. Garner, J. Am. Chem. Soc. 78 5430 (1956)
W. Von E. Doering and W. A. Henderson,
J. Am. Chem. Soc. 80 5274 (1958)
O. M. Нефедов, М. Н. Манаков и А. А. Ивашенко Изв.
АН. СССР. Отд. Хим. Н. 1962 1242
- [8] Gustarson, J. Prakt. Chem. (2) 42. 496 (1890) Beilstein Organische Chemie Vol. 5. 17

Reaction of Some Monoterpenes with Dichlorocarbene

Lung Kan-Hou, Hsu Tai-chuang

Abstract

Dichloro-carbene, produced from ethyl trichloro-acetate and anhydrous sodium methoxide, reacted readily with α - pinene, dipentene and camphene, forming a series of new adducts. The yields of such adducts were about 62–70% (based on the weight of the terpenes used).

From dipentene, two stable adducts – by the addition of one mole and two moles of dichloro-carbene on one mole of dipentene respectively – have been obtained. The primary adduct (II), resulted from the addition of one mole dichloro carbene on one mole dipentene, was a colorless liquid, b_{2mm} 86–88°C, $n_d^{26.5}$ 1.5044, $d_4^{26.5}$ 1.0992, MR 59.0, Cl 31.9% (calcd. MR 58.6, Cl 32.4% based on $C_{11}H_{16}Cl_2$). Yield: 70%. On treating I with a second mole of dichloro-carbene, a pale yellow viscous product (III) (90%) with $b_{2.5mm}$ 135–137°, $n_d^{29.5}$ 1.5230, $d_4^{29.5}$ 1.2916, MR 71.4, Cl 46.6% (calcd. MR 71.9, Cl 46.95% based on $C_{12}H_{16}Cl_4$) was obtained. On treating 2 moles of dichlorocarbene with 1 mole of dipentene, a mixture of II (66%) and III (26%) was obtained. Evidently, III was the product formed by the addition of 2 moles dichloro-carbene on one mole dipentene. From the infra red spectrum and the oxidative degradation of II with potassium permanganate, it was concluded that in II, dichlorocarbene was added to the double bond of the ring in dipentene.

The product (67.1%) obtained from the addition of dichlorocarbene to camphene showed no unsaturation by treating with bromine in tetrachloromethane, but could be oxidized by potassium permanganate. It was a colorless liquid (VI) $b_{2.5mm}$ 90–91°, $n_d^{28.5}$ 1.5084, $d_4^{28.5}$ 1.1532, MR 56.7 Cl 32.7% (calcd. MR 57.0, Cl 32.4% based on $C_{11}H_{16}Cl_2$). Its infra red spectrum indicated the disappearance of the double bond and the presence of a three-membered ring.

From α - pinene, one adduct was obtained. It was a colorless liquid (VIII), b_{3mm} 98.5–100°, $n_D^{29.5}$ 1.5183, $d_4^{29.5}$ 1.1405, MR 58.2, Cl 31.2%

(calcd. MR 57.4 Cl 32.4% based on $C_{11}H_{16}Cl_2$). It decomposed easily and turned dark and viscous upon standing. On treating it with alcoholic potash (80% ethyl alcohol) under refluxing, a pale yellow liquid (IX), b_{2mm} 77–78°, $n_D^{27.5}$ 1.5232, $d_4^{26.5}$ 1.0414, Cl 19.8% (calcd. 19.4% based on $C_{11}H_{15}Cl$ by supposing that one HCl was split off) resulted. Hence this more stable and partially dechlorinated product was supposed to be the result of splitting off one HCl from the adduct of α -pinene and dichloro carbene by means of alcoholic potash.

Small pieces of sodium suspended in xylene could react with the fore-mentioned addition products of dichloro-carbene and the terpenes, and even with 7,7-dichloro-bicyclo-[4.1.0]-heptane (adduct of dichlorocarbene and cyclohexene) by refluxing at the bath temperature of 150°C. This reaction was utilized for determining the chlorine contents of the addition products and gave satisfactory results. Furthermore, in case of 7,7-dichloro-bicyclo-[4.1.0]-heptane after refluxing with Na in xylene, a white crystalline product, m. p. 78.5–79°C, having a molecular formula $C_{14}H_{20}$, was obtained. Its structure is still under investigation.