

中国科学院 应用化学研究所集刊

第四集

(有机化学及高分子化学专号)

科学出版社

中国科学院应用化学研究所集刊

第四集

(有机化学及高分子化学专号)

編輯者 中国科学院应用化学研究所

出版者 科 学 出 版 社
北京朝阳门大街 117 号
北京市书刊出版业营业登记证出字第 061 号

印刷者 中 国 科 学 院 印 刷 厂

总經售 新 华 书 店

1960 年 4 月第 一 版	书号: 2173 字数: 227,000
1960 年 4 月第一次印刷	开本: 787×1092 1/16
(京) 0001—6,000	印张: 9 7/8 插页: 1

統一书号: 13031·1357

定 价: 1.40 元

54.7
140
4:2

中国科学院应用化学研究所集刊

第四集

(有机化学及高分子化学专号)

目 录

3483/15

有机化学部分

过氧苯甲酸与油酸的反应动力学和反应机理·····	楊文襄	李斌才 (1)
碳氢化合物的自动氧化——Ⅱ. 异丙苯过氧化氢的热分解机理·····	胡振亚	黃葆同 (10)
生漆研究——Ⅱ. 利川毛坝大木漆的色层分离·····	刘国智	黃葆同 (18)
生漆研究——Ⅲ. 漆酶及其存在下的漆酚氧化机理·····	黃葆同 宋秀峯	沙人玉 (23)
生漆研究——Ⅳ. 漆酚模型化合物的氧化产物结构·····	沈之荃 刘国智	黃葆同 (29)
异丙醇在氧化鎂上的催化轉化——Ⅰ. 异丙醇在氧化鎂上的催化反应动力 学·····	查国揚	(35)
异丙醇在氧化鎂上的催化轉化——Ⅱ. 氧化鎂的晶体结构与其催化活性間 的关系·····	查国揚	(44)
不同方法制备的氧化铝在乙醇脱水中的催化活性·····	吳 越	謝筱帆 (49)
丁烷及丁烷-丁烯混合气体的催化脱氢·····	顧其順	謝筱帆 (57)
糠醛的气相催化氧化·····	赵清越 胡良榮 譚碧芳	刘达夫 (65)

高分子化学部分

乳化剂的性質及用量对苯乙烯乳液聚合反应速率的影响·····	张庆余 孙家珍 陈 捷	高国經 (67)
引发剂和乳化剂用量与苯乙烯乳液聚合速度的关系·····	张庆余 陈 捷 袁上泰	王庆純 (73)
卤化鈉对苯乙烯乳液聚合反应速率的影响·····	孙家珍	高国經 (80)
二硫化双甲硫醚异丙酯对氯丁二烯乳液聚合之調节作用·····	許寒生	赵立桐 (87)
氯丁二烯与丙烯腈之乳液共聚合·····	許寒生	潘恩黎 (94)
以四氯化鈦和三乙基鋁为催化剂的对-氯苯乙烯的聚合·····	黃繼雅	(100)
三乙基鋁的制备和分析·····	黃繼雅	(104)
聚硫A橡胶之制备·····	許寒生	于宝善 (110)
用过氧苯甲酸测定高聚物的内双键·····	楊文襄 肖毓崑	李斌才 (117)
丁二烯-苯乙烯共聚物中苯乙烯含量的紫外光譜測定·····	袁祖文 楊超雄	朱晉鋁 (123)
天然橡胶的結晶过程: 結晶温度与熔融温度的影响·····	李仍元	錢保功 (127)

不同調节量的丁苯-S ₃ 型橡胶的热氧增塑过程·····	任守經	陈捷	高国經	(133)
丁腈橡胶耐寒耐油胶料的配炼試驗·····	邓启金	李仍元	江家奇	陈忠汉 (138)
聚乙烯的紫外光光敏交联·····	錢保功	姜炳政	侯恩鑑	(145)
橡胶气密性試驗方法·····	江家奇	陈忠汉	邓启金	(150)

**ТРУДЫ ИНСТИТУТА ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ АКАДЕМИИ
НАУК КИТАЯ
№. IV**

(ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ)

Содержание

Часть по органической химии

Кинетика и механизм реакции пербензойной кислоты с олеиновой кислотой	Иян Вень-сян, Ли Бин-цай	(1)
Автоокисление углеводов		
I. Механизм термического распада гидроперекиси кумола	Ху Чэнь-я, Хуан Бао-тунь	(10)
Исследование природного лака		
II. Разделение диметилловых эфиров фенольных компонентов природного лака хроматографическим методом.....	Лю Куо-чжи, Хуан Бао-тунь	(18)
Исследование природного лака		
III. Лакказ и механизм окисления фенольных компонентов лака в его присутствии.....	Хуан Бао-тунь, Сун Сю-фэн, Ша Жэнь-юй	(23)
Исследование природного лака		
IV. Структуры продуктов окисления модельных соединений фенольных компонентов лака... Шен Чжй-чюан, Лю Куо-чжй, Хуан Бао-тунь		(29)
I. Кинетика каталитического превращения изопропанола на окиси магния.....	Ча Куо-ян	(35)
Каталитическое превращение изопропанола		
II. Зависимость кристаллического состояния окиси магния от его каталитической активности.....	Ча Куо-ян	(44)
Исследование теории подбора катализаторов. I. Активность окиси алюминия приготовленной разными методами в процессе дегидратации этилового спирта.....	У Юэ Се, Сяо-фань	(49)
Каталитическая дегидрогенизация бутана и бутан-бутеновых смесей.....	Гу Ци-шунь, Се Сяо-фань	(57)
Каталитическое окисление фурфурола в газовой фазе	Чжао Цин-юе, Ху Лян-жун, Тан Пи-фан, Лю Да-фу	(65)

Часть по химии высокомолекулярных соединений

Влияние природы и количества эмульгаторов на скорость эмульсионной полимеризации стирола	Чжан Цин-юй, Сунь Цзя-чжэнь, Чэнь Цзе, Гао Го-цзин	(67)
--	--	--------

Влияние Количества инициатора и эмульгатора на скорость эмульсионной полимеризации стирола	
..... Чжан Цин-юй, Чэнь Цзе, Юань Шан-тай, Ван Цин-чунь	(73)
Влияние галогенида натрия на скорость эмульсионной полимеризации	
..... Сунь Цзя-чжэнь, Гао Го-цзин	(80)
Действие регулирования дипроксидов в процессе полимеризации хлоропрена в эмульсиях	
..... Сюй Хань-шэн, Чжао Ли-тун	(87)
Эмульсионная Сополимеризация хлорпрена и акрилонитрила	
..... Сюй Хань-шэн, Пань Энь-ли	(94)
Полимеризация <i>n</i> -хлорстирола с четыреххлористым титаном и триэтилалюминием	
..... Хуан Ти-я	(100)
Получение и анализ триэтилалюминия	
..... Хуан Ти-я	(104)
Получение тиокола А	
..... Сюй Хань-шэн, Юй Бао-шань	(110)
Определение Внутренней двойной связи полимеров пербензойной кислотой	
..... Иян Вень-сян, Шэ Юй-кунь, Ли Бин-цай	(117)
Определение содержания стирола в бутадиев-стирольном каучуке	
..... Цю Цзу-вэнь, Иян Чо-сюн, Чжу Цзинь-чан	(123)
Влияние температуры кристаллизации и плавления на процесс кристаллизации натурального каучука	
..... Ли Жэн-юань, Цянь Бао-гун	(127)
Процесс термопластизации типа GR-S3 полученного с применением различного количества дипроксидов	
..... Жэнь Шоу-цзин, Чэнь Цзе, Гао Го-цзин	(133)
Эксперимент получения морозостойкой и маслостойкой смеси из Буна- <i>N</i> мастикой	
..... Дэн Ци-цзинь, Ли Жэн-юань, Цзян Цзя-ци, Чэнь Чжун-хань	(138)
Сенсибилизированное ультрафиолетовым светом сшивание полиэтилена	
..... Цянь Бао-гун, Чжан Пин-чен, Хоу Энь-чжен	(145)
Метод для определения газонепроницаемости каучуков	
..... Цзян Цзя-ци, Чэнь Чжун-хань, Дэн Ци-цзинь	(150)

COLLECTED PAPERS OF THE INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY

No. IV

(ORGANIC AND HIGH POLYMER CHEMISTRY)

CONTENTS

Organic Chemistry Section

Kinetics and Mechanism of the Reaction Between Perbenzoic Acid and Oleic Acid	Yang Wen-Shang and Lee Bin-Tsoi (1)
Autoxidation of Hydrocarbons	
II. Mechanism of the Thermal Decomposition of Cumene Hydroperoxide	Hu Cheng-Ya and Huang Pao-Tung (10)
Studies on Natural Lacquers	
II. Chromatographic Separation of Dimethyl Ether of Urushiol from a Native Lacquer	Liu Kuo-Chi and Huang Pao-Tung (18)
Studies on Natural Lacquers	
III. Laccase and the Mechanism of the Oxidation of Urushiol in Its Presence	Huang Pao-Tung, Soong Shiu-Feng and Sha Jen-Yu (23)
Studies on Natural Lacquers	
IV. Structures of the Oxidation Products of the Model Compounds of Urushiol	Sheng Tse-Chuan, Liu Kuo-Chi and Huang Pao-Tung (29)
Catalytic Transformation of Isopropyl Alcohol on Magnesium Oxide. I. Kinetics of Catalytic Transformation of Isopropyl Alcohol on Magnesium Oxide	Cha Kuo-Yang (35)
Catalytic Transformation of Isopropyl Alcohol on Magnesium Oxide. II. Relationship between the Crystalline State of Magnesium Oxide and Its Catalytic Activity	Cha Kuo-Yang (44)
Studies on the Principles of Catalyst Selection. I. The Activity of Alumina Catalysts Prepared by Various Methods in the Dehydration of Ethanol	Wu Yuo and Hsieh Hsiao-Fan (49)
Catalytic Dehydrogenation of Butane and Butane-Butene Mixtures	Ky Chi-Shun and Hsieh Hsiao-Fan (57)
The Catalytic Oxidation of Furfural	Chao, Chen-Yuo, Hu Liang-Yung, Tang Pi-Fong and Liu Da-Fu (65)

High Polymer Chemistry Section

Effect of the Nature and Amount of Emulsifier on the Rate of Emulsion Polymerization of Styrene	Chang Ching-Yu, Sun Chia-Tsung, Cheng Tsieh and Kao Ko-Ching (67)
Relationship between the Amounts of Initiator and Emulsifier and the Rate of	

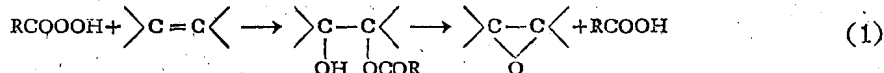
Emulsion Polymerization of Styrene.....	
.....Chang Ching-Yu, Cheng Tsieh, Yuan Shang-Tai and Wang Ching-Chun	(73)
Effect of Sodium Halides on the Rate of Emulsion Polymerization of Styrene	
..... Sun Chia-Tsung and Kao Ko-Ching	(80)
The Regulating Effect of Diisopropyl Xanthogen on Emulsion Polymerization of 2-Chlorobutadiene	
.....Hsu Han-Sun and Chao Li-Tung	(87)
Emulsion Copolymerization of 2-Chlorobutadiene and Acrylonitrile.....	
..... Hsu Han-Sun and Pan En-Li	(94)
Polymerization of <i>p</i> -Chlorostyrene with Titanium Tetrachloride and Triethylaluminum	
..... Huang Chi-Ya	(100)
Preparation and Analysis of Triethylaluminum	
..... Huang Chi-Ya	(104)
The Preparation of Thiokol A	
..... Hsu Han-Sun and Yu Pao-Shang	(110)
Determination of Internal Double Bonds in High Polymers with Perbenzoic Acid...	
..... Yang Wen-Shang, Hsiao Yu-Kun and Lee Bin-Tsoi	(117)
Spectrophotometric Determination of Styrene Content in Butadiene-Styrene Copolymers	
..... Chiu Tsu-Wen, Yang Chao-Chun and Chu Tsing-Chong	(123)
The Course of Crystallization in Hevea Rubber: The Effect of Crystallization Temperature and Fusion Temperature	
..... Li Jeng-Yuan and Chien Pao-Kung	(127)
The Process of Thermal Plasticization of Buna-S3 Rubber Prepared with Various Amounts of Polymerization Modifiers	
..... Jeng Shou-Ching, Cheng Tsieh and Kao Ko-Ching	(133)
An Experimental Study of the Compounding of Cold-and-Oil-Resistant Stock of Nitrile Rubber	
.....Teng Chi-Ching, Li Jeng-Yuan, Chiang Chia-Chi and Cheng Chung-Han	(138)
Crosslinking of Polyethylene by Ultraviolet Irradiation	
..... Chien Pao-Kung, Chiang Ping-Cheng and Hou En-Chien	(145)
A Method for Testing Gas Permeability of Rubber	
..... Chiang Chia-Chi, Cheng Chung-Han and Teng Chi-Ching	(150)

过氧苯甲酸与油酸的反应动力学 和反应机理

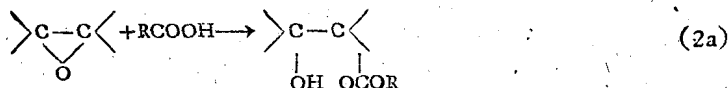
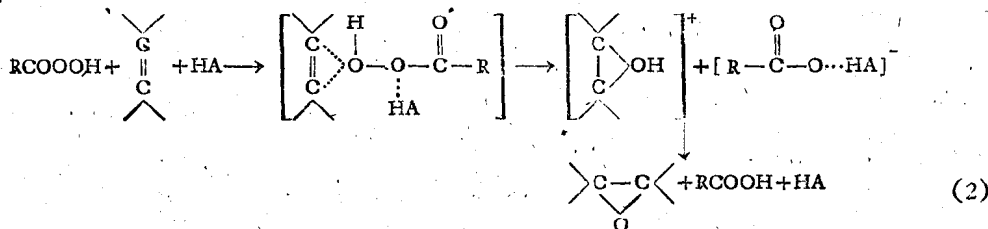
楊文襄 李斌才

过氧苯甲酸与烯属化合物的反应早在 1909 年就为 Prillschajew^[1] 所发现, 随后 Pummerer, Narnetkin, Muskat^[2,3] 等又作了进一步的研究。Bösesken^[5] 曾較詳尽地研究了过乙酸对各种烯烴的反应动力学。至于过氧苯甲酸对烯属化合物的反应动力学, Kolthoff, Saffer, Eimer^[6] 等虽曾有过研究, 但数据不多, 且只是在一个温度下测定反应速度常数, 因而沒有活化能的数据。由于这一类反应已应用到有机分析来测定內双鍵含量, 值得作深入一步的研究。本工作测定过氧苯甲酸和油酸在不同温度下的反应速度常数, 同时使用不同成分的苯-氯仿混合物作溶剂以观察溶剂极性对反应速度的影响。

有机过氧酸对碳双鍵的反应是亲电子反应, 因为双鍵上推电子取代基加速反应而抽电子取代基則压制反应^[4]。至于反应机理, 前人所提出者各不相同, 特别是对于产物的生成, 意見不一致。Muskat^[3] 和 Kolthoff^[6] 认为先生成羟基酯, 然后分解为环氧化合物:



而 Swern^[14] 則提出先通过离子生成环氧化合物, 后者再和有机酸作用然后生成羟基酯:



本工作对反应产物进行分离和分析, 研究了不同反应条件对反应产物的影响, 結合反应动力学的結果, 对反应机理作深入一步的討論。

一、反应动力学

(一) 实验方法

反应是在恆温下进行, 所用恆温槽温度控制在 $\pm 0.02^\circ\text{C}$ 以內。所用各种试剂的制备方法和規格如下:

反应所用的溶剂是苯、氯仿、苯-氯仿混合物。苯采用分析純的, 一般分析純氯仿都

含有 0.6—1% 乙醇,經採用下述方法精制:每磅依次用蒸餾水、100 毫升濃硫酸、蒸餾水、100 毫升 0.5N 氫氧化鈉、兩次 100 毫升蒸餾水洗滌;經無水硫酸鈉干燥後再蒸餾,收集 60—61°C 部分,充氮後保存待用。

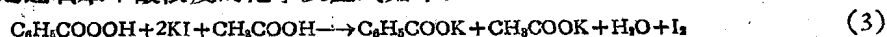
過氧苯甲酸是按照 Braun^[7] 的方法用过氧化二苯甲酰和甲醇鈉製備,製備過程中所用的溶劑苯是分析純的,氯仿也是分析純的且按上述方法精制。製得的過氧苯甲酸溶液無色透明,充氮氣保存於冰箱中,用時稀釋到 0.3M。

油酸,用溴化法測得不飽和度是理論值的 99.75%;用氫氧化鈉甲醇溶液測定其酸價是 141.3, 141.2, 計算值是 141.64; n_D^{20} 1.4622, 手冊中 n_D^{18} 1.463, n_D^{20} 1.4582。

(二) 實驗步驟

在干淨並充有氮氣的 100 毫升容量瓶中,精確稱取油酸約 0.6 克,用溶劑稀釋到 75—85 毫升,放入恆溫槽中。裝有 0.3M 過氧苯甲酸溶液的瓶子亦事先放入同一恆溫槽中,等到溫度達到平衡後,用移液管吸取過氧苯甲酸溶液 10 毫升放入上述已裝有油酸溶液的容量瓶中,記下時間,迅速用溶劑稀釋到刻度,搖勻,再記下時間,作為反應開始的時間。經過一定時間後,用移液管從容量瓶中吸取反應溶液 5 毫升,放入干淨的小錐形瓶,加入 5 毫升 10% 碘化鉀溶液,同時記下時間作為反應終止的時間。再加入 10 毫升 10% 乙酸溶液,然後用標定好的硫代硫酸鈉溶液滴定釋出的碘,以淀粉溶液為指示劑。由滴定結果可算出未反應的過氧苯甲酸的濃度。滴定能用估計到 0.005 毫升的 10 毫升半微量滴定管。

每次試驗都吸取過氧苯甲酸原溶液 5 毫升放入碘化鉀溶液中,加入乙酸溶液後用硫代硫酸鈉溶液滴定以測定過氧苯甲酸溶液的濃度,從而算出過氧苯甲酸在反應溶液中的起始濃度。測定過氧苯甲酸濃度的化學反應式如下:



上述試驗都是在僅有燈光的暗室中進行,以免日光對試劑有影響。

(三) 數據的處理和討論

前人^[5,6]研究有機過氧酸對烯屬化合物的反應都證明它是二級反應。二級反應方程式是:

$$k_t = \frac{2.303}{(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (5)$$

式中 a 和 b 分別是過氧基甲酸和油酸的起始濃度。 x 是在時間 t 內已反應的過氧苯甲酸濃度。以各次實驗在不同時間 t 下測得的 x 值按上式算出的 k 值基本上是常數,因而證明這反應是二級反應。茲將對其中一個試驗的數據處理結果作例,列於表 1。

其他各次試驗的數據處理方法與表 1 同,不作表列出。但將按方程式(5)右方算出的數值對時間作圖列出,基本上都得到直線(見圖 1)說明這反應是二級反應。

按上述表 1 的方法求出在不同溫度和不同溶劑成分下的反應速度常數列於表 2。

從表 2 中取同一溶劑成分下不同反應溫度的速度常數 k , 以 $1 + \log k$ 對 $1/T$ 作圖,可得到一直線(圖 2)。由直線的斜率按 Arrhenius 方程式 $\left(\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_{exp}}{RT^2}\right)$ 求出經驗活化能 E_{exp} 。然後再用 Eyring 的速率方程式(用於溶液)^[7]。

$$k = e \frac{kT}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-E_{exp}/RT}$$

表 1 試驗数据处理的一例

溶剂: 苯

反应温度: $10.00 \pm 0.02^\circ\text{C}$

$a = 0.02970$ 克分子/升

$b = 0.02014$ 克分子/升

$$k_t = 240.8 \log 0.6781 \frac{0.02971 - x}{0.02014 - x}$$

反应时间 (分)	硫代硫酸钠溶液 消耗量(毫升)*	未反应的过氧苯 甲酸浓度 ($a - x$) 克分子/升	已反应的过氧 苯甲酸浓度 x 克分子/升	k_t	k (升/克分子/分)	已反应的油酸 (%)
25	2.905	0.02248	0.00722	17.31	0.678	35.8
44	2.670	0.02065	0.00905	24.42	0.555	44.9
59.5	2.445	0.01891	0.01079	32.99	0.554	53.5
77	2.220	0.01726	0.01244	43.29	0.562	61.7
108	2.015	0.01559	0.01411	58.68	0.543	70.0
133	1.890	0.01463	0.01507	70.22	0.528	74.8
163	1.765	0.01365	0.01605	85.41	0.524	79.6
183	1.695	0.01311	0.01659	95.98	0.516	82.4
213.5	1.575	0.01219	0.01751	119.7	0.561	87.0
245	1.545	0.01195	0.01775	127.7	0.521	88.1
平均 0.535 ± 0.017						

* 硫代硫酸钠溶液浓度是 $0.07707N$ 。每次吸取进行分析的反应溶液的精确体积是 4.978 毫升。

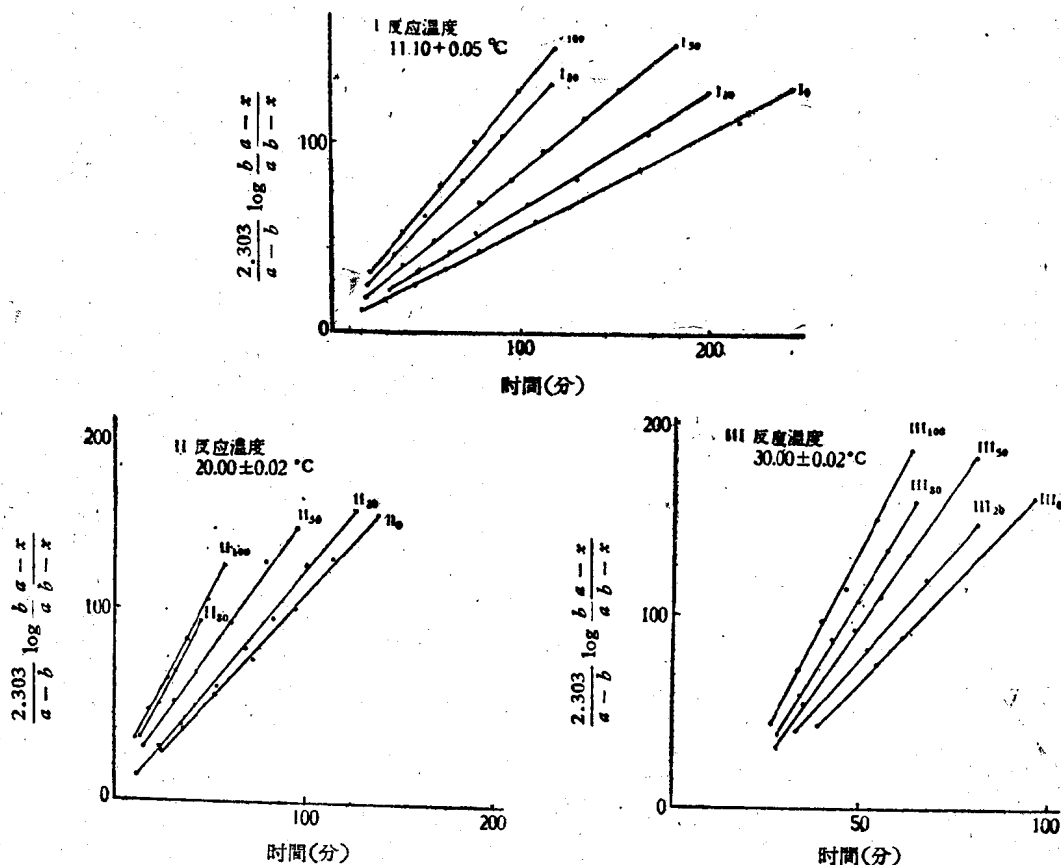


图 1 不同反应温度和不同溶剂成分按二级反应处理结果
罗马字下的注是溶剂中氯仿含量, I_0 的反应温度是 $10.00 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 。

表2 不同反应温度和不同溶剂成分的反应速度常数

反应温度 °C	反应物浓度 (克分子/升)	溶 剂*	k 平均 (升/克分子/分)	实验进行到 油酸反应量 (%)	附 注
10.00±0.02	$a = 0.02970$ $b = 0.02014$	100% B	0.535±0.017	88.2	
20.00±0.02	$a = 0.02950$ $b = 0.02075$	100% B	1.07±0.03	90.4	
30.00±0.02	$a = 0.02917$ $b = 0.02381$	100% B	1.88±0.05	87.7	
30.00±0.02	$a = 0.03155$ $b = 0.02182$	100% B	1.88±0.04	86.5	有苯甲酸0.1014克 于反应溶液中
11.10±0.05	$a = 0.03115$ $b = 0.02362$	80% B 20% C	0.655±0.04	86.6	
20.00±0.02	$a = 0.03094$ $b = 0.02273$	80% B 20% C	1.15±0.03	90.5	
30.00±0.02	$a = 0.03126$ $b = 0.02176$	80% B 20% C	2.28±0.03	91.0	
11.10±0.05	$a = 0.03124$ $b = 0.02433$	50% B 50% C	0.860±0.03	89.5	
20.00±0.02	$a = 0.03106$ $b = 0.02311$	50% B 50% C	1.53±0.04	87.5	
30.00±0.02	$a = 0.03074$ $b = 0.02400$	50% B 50% C	2.78±0.05	91.5	
11.10±0.05	$a = 0.03114$ $b = 0.02414$	20% B 80% C	1.19±0.05	87.0	300分钟后,反应液 用AgNO ₃ 试,无Cl ⁻
20.00±0.02	$a = 0.03237$ $b = 0.02316$	20% B 80% C	2.09±0.04	83.0	360分钟后,反应 液用AgNO ₃ 试, 无Cl ⁻
25.00±0.02	$a = 0.03127$ $b = 0.02379$	20% B 80% C	2.69±0.13	80.0	
30.00±0.02	$a = 0.03064$ $b = 0.02359$	20% B 80% C	3.29±0.06	90.4	163分钟后,取出样 品用AgNO ₃ 试,无 Cl ⁻
11.10±0.05	$a = 0.03127$ $b = 0.02417$	100% C	1.30±0.04	89.2	252分钟后,取出反 应液用AgNO ₃ 试, 无Cl ⁻ ,470分钟后 仍无Cl ⁻
20.00±0.02	$a = 0.03250$ $b = 0.02288$	100% C	2.26±0.14	88.2	234分钟后取出反 应液用AgNO ₃ 试, 无Cl ⁻ ,480分钟后 则有少许白色沉淀
30.00±0.02	$a = 0.03113$ $b = 0.02350$	100% C	4.19±0.22	92.5	

* 混合溶剂的比数为容积比。B代表苯, C代表氯仿。附注中鉴定氯离子不存在表示氯仿没有分解。

求活化熵,結果如下:

溶 剂	E_{exp} (千卡) 活化能	$10^\circ\text{C} - \Delta S^\ddagger$ (卡/度-克分子)	$20^\circ\text{C} - \Delta S^\ddagger$	$30^\circ\text{C} - \Delta S^\ddagger$
I 100% B	11.0	31.0	31.0	31.6
II 80% B—20% C	11.3	29.7	29.8	29.0
III 50% B—50% C	10.8	30.8	30.9	31.1
IV 20% B—80% C	9.85	33.5	33.6	33.8
V 100% C	10.6	30.8	31.0	31.0

有氯仿存在时活化能略低,但不显著,这說明在这些溶剂中进行反应时并未发生显明不同的溶剂效应。在氯仿中反应进行得比在苯中快,这亦可由純氯仿中活化能小些而得以合理地說明。

在所进行的实验中活化熵变化不大。但是所得的值都是負的。这表明可能在反应中形成偶极矩大的絡合物^[1]。

二、反应产物的分离和鑑定

(一)加三氯醋酸对反应产物的影响

在 100 毫升容量瓶中称取油酸 0.9426 克,加入氯仿約 70 毫升,0.3M 过氧苯甲酸 15 毫升,过量 34%,再加入三氯醋酸 5 克,用少許氯仿洗入容量瓶中。在 20°C 下反应 6 小时。将反应溶液注入碘化鉀溶液中,用分液漏斗搖勻以破坏过量的过氧苯甲酸。释出的碘則用硫代硫酸鈉溶液洗除。分出的氯仿层用热水洗九次以除去苯甲酸和三氯醋酸直到最后水层不呈酸性为止。得到氯仿层用无水硫酸鈉干燥,用氮气赶去氯仿。得到殘渣溶于丙酮后再蒸去丙酮,得到白色粘状物,再用蒸餾水洗三次以洗去可能还存有的三氯醋酸。再溶于丙酮并用氮气赶去丙酮,在 $20-40^\circ\text{C}$ 的真空烘箱中干燥至恆重,得产物 1.68 克,取一部分产物溶于氯仿中用分配色譜法进行分离。分配色譜所用的硅胶系按 Martin^[8] 的方法制备,选取 80—100 孔目的粒度作为吸附剂。每次用 5 克硅胶按照 Marvel^[9] 的方法在 25 毫升滴定管中配制硅胶柱。取一部分上述产物的氯仿溶液用标定的砒溶液滴定以求出其中羧基的总浓度,然后再准确吸取 1 毫升放入硅胶柱中,按照 Marvel^[9] 的方法进行显譜,显譜液是丁醇和氯仿的混合物,其丁醇含量列于色譜图中。冲出液每 2 毫升收集一次,以酚紅为指示剂滴定其中的羧基。然后作出色譜图。

由图3(a)可見加进大量三氯醋酸后反应产物亦只有两种:組分 I 占 89%,組分 II 占 4.8%。繼續冲洗,最后用 10% 乙醇-氯仿冲洗亦未有第三者出現。为了要鑑定組分 I 和組分 II,再吸取产物的氯仿溶液 1.5 毫升,同上进行第二次分配色譜分离,但冲出液不进行滴定,而是根据图 3(a)分別收集組分 I 和組分 II。各組分用氮气赶去氯仿后,溶于丙酮中再蒸去丙酮,在真空烘箱中烘干。組分 I 得 0.045 克,用 0.0150N NaOH 滴定用去 10.07 毫升,中和当量为 297.9,而油酸环氧化物中和当量的計算值是 298.4。

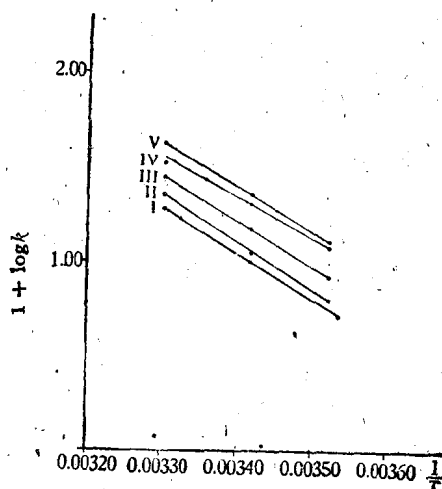
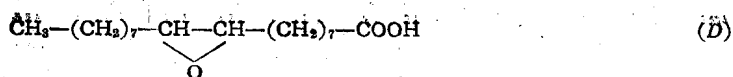
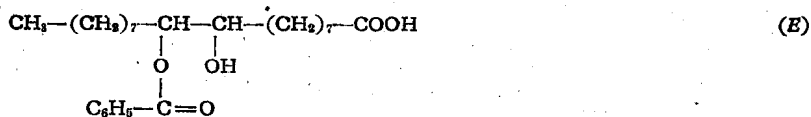


图 2 計算活化能的直綫



组分 II 得 0.0047 克, 消耗 0.0150N NaOH 0.77 毫升, 中和当量 408. 羟基苯甲酸酯中和当量的计算值是 420.



而相应的羟基三氯乙酸酯 $> \text{C}(\text{OCOCCl}_3)-\text{C}(\text{OH})<$ 的中和当量是 440. 此外, 组分 II 在色谱图上出现的位置和未加三氯醋酸的反应产物分离出的组分 II 出现的位置相同 [比较图 3(a) 和 (b) 与 (c)], 故组分 II 只能是羟基苯甲酸酯, 不是羟基三氯醋酸酯.

(二) 不外加任何物质, 在 20°C 和 -20°C 下反应产物的分离

进行反应的方法和产物分离的方法和上一节所述者相同. 用油酸 1.0519 克, 0.32M

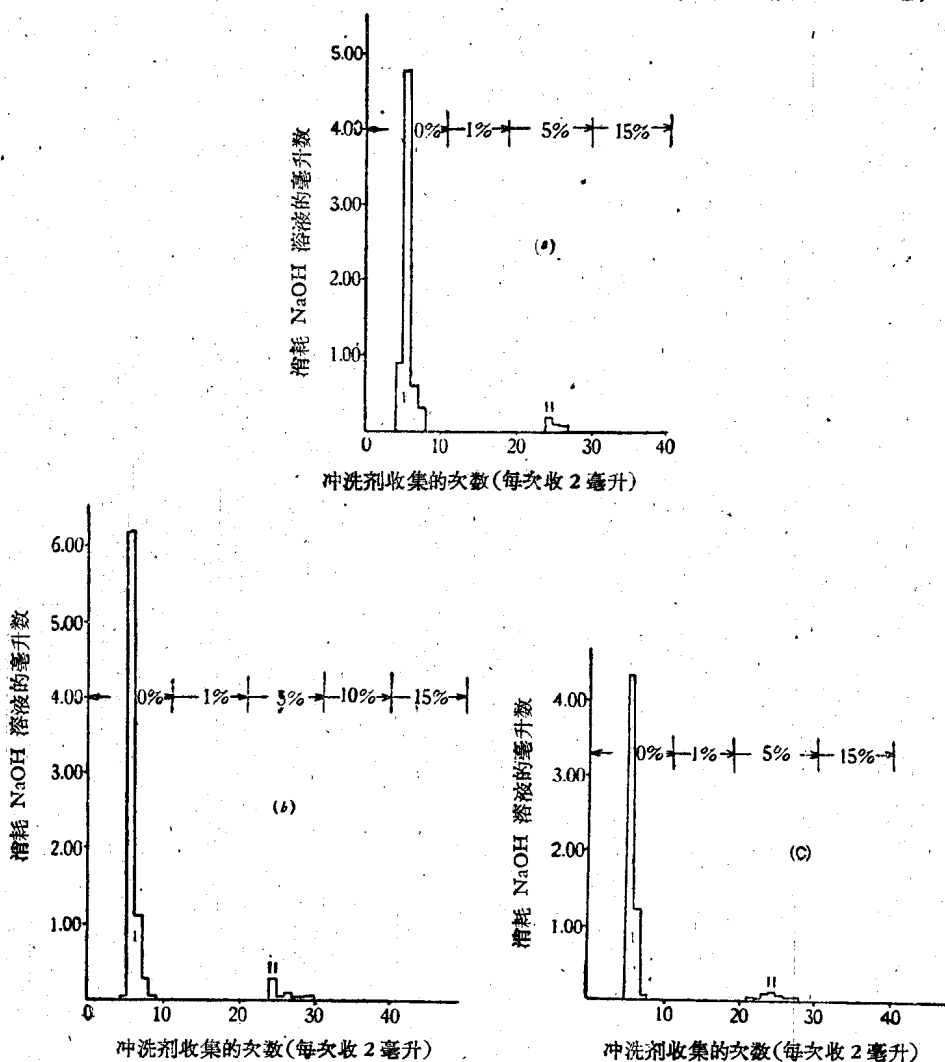


图3 产物分离结果

(a) 过氧苯甲酸+油酸+三氯醋酸(20°C); (b) 过氧苯甲酸+油酸(20°C). 组分 II 有一陷下部分是由于取 1 毫升滴定之故, 并非出现另一产物; (c) 过氧苯甲酸+油酸(-20°C).

过氧苯甲酸溶液 15 毫升(过量 29%)和氯仿 60 毫升在 20℃ 下反应 4.75 小时, 分离出产物 1.274 克。溶于氯仿中用分配色谱分离的结果列于图 3(b)。

油酸 0.714 克, 氯仿 90 毫升, 0.3M 过氧苯甲酸溶液 10 毫升(过量 19%)在一 20℃ 下反应三天, 用分配色谱将产物分离的结果列于图 3(c)。

图 3(b) 和 (c) 都是分出的两种产物, 出现位置和图 3(a) 的两种产物相同, 即油酸环氧化物和羟基苯甲酸酯。图 3(b) 组分 I 占 85.9%, 组分 II 占 5.3%; 图 3(c) 组分 I 占 87%, 组分 II 5.6%; 这说明在不同反应温度下得到两种产物的比例是相近的。

(三) 油酸环氧化物和苯甲酸是否作用

首先用大量分配色谱将纯的油酸环氧化物分离出来。从上述第一节分出的 1.68 克产物中取 0.49 克溶于氯仿中进行大量分配色谱。用 50 克硅胶按 Marvel^[9] 的方法制成直径 4 厘米高 17.5 厘米的硅胶柱。将产物的氯仿溶液加进柱中进行显谱。冲出液每 20 毫升收集一次, 取其中的 2 毫升进行滴定以制作色谱图, 其余 18 毫升则保留。得到的色谱图和图 3(a) 相同。分别将组分 I 和组分 II 下各冲出液合并。将组分 I 下的合并冲出液用氮气赶去氯仿后, 加丙酮蒸干并在真空烘箱烘干, 得到固体 0.369 克。测定中和当量的结果是 298.3, 298.1; 分子量 297.7, 289.0。油酸环氧化物中和当量是 298.4, 分子量是 298.4。

用 10 毫升容量瓶称取分离出来的油酸环氧化物 0.07535 克, 苯甲酸 0.04105 克, 用氯仿溶解并稀释至刻度。将溶液置于 20℃ 恒温槽中。在起始时即吸取 2 毫升, 直接进行分配色谱。4.5 小时后再取 2 毫升进行分配色谱。得到的色谱图示于图 4(a) 和 (b), 结果都只出现一个峰, 其位置和油酸环氧化物, 同时亦和苯甲酸相同, 回收率分别是 99.2% 和 100%, 并没有羟基苯甲酸酯出现。由此可见在 20℃ 下苯甲酸并不能与油酸环氧化物作用以生成羟基酯。

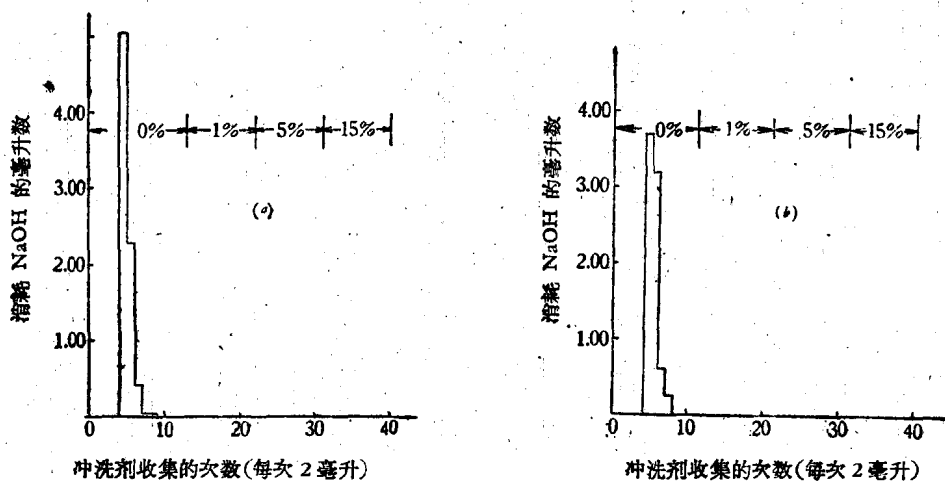


图 4 苯甲酸和油酸环氧化物是否作用

(a) 开始时取样; (b) 4.5 小时后取样。

三、反应机理的讨论

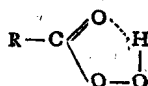
α -羟基酯 $>C(OH)-C(OCOR)<$ 是相当稳定的物质, 需要加热到 100℃ 以上才分解为环氧化物^[2a]。本工作又证明在 20℃ 和 -20℃ 下进行反应得到环氧化物和羟基酯两

种产物的比例还是一样[图 3(b) 和 (c)], 因此, Muskat^[3] 和 Kolthoff^[6] 所提出先生成羟基酯然后再分解为还氧化物的反应机理是不合理的。

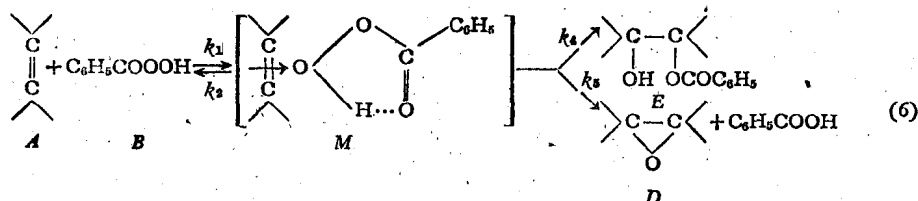
苯甲酸和油酸环氧化物在室温下并不能互相作用生成羟基酯(图 4); 在反应溶液中加入大量的较强的三氯乙酸也不生成羟基三氯乙酸酯[图 3(a)], 故羟基酯并非由生成的环氧化物再和苯甲酸作用而生成。

这样, 环氧化物和羟基酯两种产物只能够是同时生成。

这一反应是二级反应, 需要一定的活化能, 同时生成两种产物; 前人的工作^[4]又说明这一类反应是亲电子反应, 故可以认为过氧苯甲酸分子和油酸分子直接互相碰撞而反应, 先生成不稳定的 π 络合物作为中间体, 后者再分解为产物。这一中间体的结构当然和过氧苯甲酸的结构有关, Giguere^[12] 和 Swern^[13] 曾先后用红外线、X 射线、分子量测定等方法证明过氧有机酸的结构如下:



特点是羰基和氢原子间存在着分子内部的氢键, 故中间体的结构应当和反应式 (6) 中的 M 相近。



设反应按(6)进行, 即由 M 直接分解为两种产物 E 和 D, 很易导出二级反应的结果:

$$-\frac{dA}{dt} = k_1 AB - k_2 M$$

M 为不稳定的中间体, 可以假定它的浓度不变(静态假说)。

$$k_1 AB = k_2 M + (k_4 + k_5) M$$

$$M = \frac{k_1}{k_4 + k_5 + k_2} AB$$

$$\therefore -\frac{dA}{dt} = k_1 AB - \frac{k_1 \cdot k_2}{k_4 + k_5 + k_2} AB = KAB \quad (7)$$

羟基酯 E 不必通过离子, 直接由中间体 M 生成是没有疑问的, 因为在反应溶液中加入大量三氯乙酸并不生成羟基三氯乙酸酯。

在 Swern 所提出的机理中的外加酸 HA[反应式(2)]是不必要的, 因为没有外加酸反应同样进行。

总之, 过氧苯甲酸和油酸的反应是两种分子直接碰撞而进行的, 同时生成环氧化合物和羟基苯甲酸酯两种产物。这两种产物则又是直接由 π -络合物中间体生成。

参 考 文 献

- [1] Prilshajew, N., *Ber.* **42**, 4811 (1909).
- [2] Pummerer, R., *Ber.* **55**, 3458 (1922); **62**, 2636 (1930); Nametkin, S., *J. Prakt. Chem.* **112**, 169 (1926); **115**, 56 (1927).
- [3] Muskat, I. E. and Herrman, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2001 (1932).
- [4] Swern, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1692 (1947).
- [5] Böseken, J. and Stuurman, J., *Rec. trav. chim.* **56**, 1034 (1937).
- [6] Kolthoff, I. M., Lee, T. S. and Mairs, M. A., *J. Polymer Sci.*, **2**, 199, 208 (1947); Saffer, A. and Johnson, B. L., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 538 (1948); Eimer, E., *Ann.*, **567**, 116 (1950).
- [7] Braun, G. in Gilman, H., "Organic Syntheses" Coll. Vol. **1**, 2nd Ed., p. 431, John Wiley & Sons, Inc., New York (1941).
- [8] Martin, A. J. P. and Synge, R. M. L., *Biochem. J.*, **35**, 1358 (1941).
- [9] Marvel, C. S. and Rands, R. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2642 (1950).
- [10] Glasstone, S., Laidler, K. J. and Eyring, H., "The Theory of Rate Process" 1st Ed., p. 199, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York (1941).
- [11] Laidler, K. J., *J. de Chim. Phys.*, **54**, 485 (1957).
- [12] Giguere, P. A. and Olmos, A. W., *Can. J. Chem.*, **30**, 821 (1952).
- [13] Swern, D. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5537 (1955).
- [14] Swern, D., *ibid*, **70**, 1235 (1948).