

(第二版) 中 卷

有机化工原料大全

魏文德 主编

化学工业出版社

有机化工原料大全

(第二版)

中 卷

魏文德 主编

化学工业出版社

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

有机化工原料大全 中卷/魏文德主编. —2版. —北京:化学工业出版社, 1999.1
ISBN 7-5025-2295-6

I. 有… I. 魏… III. 有机化工-原料-手册 N. TQ204-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 22734 号

有机化工原料大全

(第二版)

中 卷

魏文德 主编

责任编辑: 裴桂芬 丁尚林

责任校对: 马燕珠

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码100029)

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 66 字数 1669 千字

1999 年 1 月第 2 版 1999 年 1 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—4000

ISBN 7-5025-2295-6/TQ·1081

定 价: 120.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换

本卷作者名单

- 马欣 (10.2.18)
马建泰 (8.1.8, 9.2.12, 9.3.2, 9.3.4
~9.3.6, 9.3.8~9.3.10,
9.4.7)
王蕴林 (8.1.5)
王桂林 (8.2.1, 11.7.4, 11.7.5)
王振宇 (10.2.6)
王东燕 (9.7.1, 9.7.2, 9.7.4,
9.7.5)
王海军 (9.4.1~9.4.6)
王征 (10.2.17)
区定秀 (7.1.14)
文小林 (9.8.1~9.8.3)
叶达恩 (10.1.1)
朱丽 (10.1.19)
朱世永 (9.5)
白庚辛 (10.1.2)
包文淦 (10.2.9, 10.2.10)
孙斌 (10.1.18)
李云华 (9.6.1~9.6.5)
李光辉 (11.7.1, 11.7.2)
李晓强 (8.2.2)
李家玲 (10.1.17)
刘增路 (9.7.3, 9.7.8)
刘光宏 (8.1.4)
刘剑平 (8.2.2)
安静 (10.1.2)
任家荣 (8.1.8, 9.2.12, 9.3.2, 9.3.4
~9.3.6, 9.3.8~9.3.10,
9.4.7)
苏中兴 (8.3)
吴相洪 (11.7.3)
吴巍 (10.1.20)
宋显纲 (11.2.1)
邱立勤 (10.1.17)
余鼎声 (11.3.1~11.3.4)
张青 (10.2.14)
张天胜 (10.1.8, 10.2.1, 10.2.2,
10.2.5)
张国华 (8.2.5, 8.2.6)
张福元 (9.2.18)
张利强 (10.2.16)
张钟文 (10.1.3)
张镜吾 (10.2.3)
张兵 (7.1.9~7.1.12)
张从容 (7.1.13)
陆海燕 (10.1.9, 10.1.10, 10.2.4)
陈大义 (8.1.3)
陈文闯 (10.2.15)
林百平 (8.2.9~8.2.11)
林滨 (10.1.6)
罗格梅 (10.1.7)
周霞 (9.6.6~9.6.8)
周启始 (8.1.6, 8.1.7)
郑美凤 (9.3.3)
单洪青 (7.1.1~7.1.4)
武文洁 (10.1.11, 10.2.7, 10.2.8)
赵虹 (8.2.3, 8.2.12)
胡小玲 (9.2.9, 9.2.10, 9.2.13,
9.2.17)
郭燕来 (10.1.16)
郭浩然 (8.1.5)
段庆华 (10.1.5, 10.1.12, 10.2.19)
徐未 (10.1.14)

姚国欣 (7.1.6, 7.1.7)	梁宇翔 (10.1.13)
姚培洪 (7.2.1~7.2.3, 8.1.1, 8.1.2, 8.1.9, 9.3.1)	彭 辉 (10.1.15)
施祖培 (11.2.2, 11.4.1, 11.4.2, 11.8)	蒋文定 (7.1.5, 7.1.8, 8.2.4, 8.2.7)
徐春昱 (11.7.6~11.7.8)	惠从善 (9.1, 9.2.1, 9.2.3~9.2.17)
祝秀英 (11.5.1~11.5.3)	童立山 (11.6.1, 11.6.2)
黄燕民 (10.1.4)	虞亚川 (9.1, 9.2.1, 9.2.3~9.2.17)
黄凤兴 (9.2.2)	米镇涛 (10.1.17)
	魏淑珍 (10.2.12, 10.2.13)

本卷第一版作者名单

王静康	田林均	田 峰	叶达恩	白庚辛	邝伟元	宋显纲
冯其标	朱世永	刘光宏	刘震先	关兴亚	孙文温	李云华
李兴兴	李隆章	吴征慧	余鼎声	沈景余	张钟文	张铭澄
张镜吾	陆强敏	陈 欣	杨旭清	杨融光	郑美凤	周启昭
郑宁来	施鑫其	施金昌	施祖培	姚逸民	贺从权	郭绣薇
凌雅君	黄孝进	黄材家	缪雪如			

前 言

有机化工原料是生产塑料、橡胶、合成纤维，以及农药、医药、染料、涂料、感光材料、香精和香料、日用化学品、电子化学品等有机化工产品的基本原料。有机化工原料的品种多、产量大、用途广泛、生产工艺比较复杂，技术更新快，现已发展成为化学工业中的重要行业。她既是石油化工、天然气化工、煤化工和农林副产物加工利用等领域的重要组成部分，又是这些领域发展的基础。所以，世界各主要工业国家都十分重视有机化工原料工业的发展。中国化工学会石油化学会有见及此，于80年代初委托魏文德同志邀请国内从事有机化工原料方面工作的专家、学者和其他有识之士组成了《有机化工原料大全》编辑委员会组织编写了本书第一版。本书第一版自1989年陆续问世以来，受到了各方面读者的很大欢迎，许多专家、学者也给予了赞赏。鉴于十年来有机化工原料的工艺技术，工程技术，催化技术发展很快，品种日益增多，用途也有扩展，原书部分内容已趋陈旧。为此，中国化工学会石油化工专业委员会和化工出版社与魏文德同志等第一版编委会部分编委研究决定修订出版第二版。

全书作为有机化工专业方面通用性、综合性的工具书。书中全面系统地介绍了有机化学工业的沿革、现状和发展趋势，原料资源，各种有机化工原料的工业生产技术、应用知识和有关基础理论。力求做到全面、准确和实用。

本书第二版是在第一版基础上修订。除对原品种进行了改写，增补新的内容外；还对近年精细化工等领域所涉及的重要有机化工原料增补了近百个新品种，并收录至90年代文献资料。同时将第一版的四卷本改为三卷。本版作者除尽量由第一版作者参加外，还根据需要增加了有机化工原料领域新崛起的年青专家。

在本书即将出版之际，编委会谨向参加本书第一版工作的编委和作者致以诚挚的谢意，感谢他们提供了基础资料，为本版的编写和出版工作创造了有利条件。

由于编委会成员水平有限，时间也较为紧迫，书中不免会存在错误或不当之处，敬希专家和读者给予指正。

《有机化工原料大全》第二版编委会

一九九八年三月

内 容 提 要

全书是在原第一版基础上对内容进行了较大补充、更新，并收入了90年代最新资料和文献，使之具有较高学术水平和实用价值。全书分上、中、下三卷出版。

全书是有机化工原料行业的专业性百科全书。书中除论述有机化工原料工业的发展历史、原料资源和相关基础理论外，还结合工业生产对500余种重要有机化工原料的开发研究，物化性质，生产工艺，毒性、安全和贮运，环保及应用技术作了全面并有一定深度的介绍。

本书为中卷，内容包括：①脂肪醚和环氧化合物，②脂肪族羰基化合物，③脂肪族羧酸及其衍生物，④脂肪族含氮、含硫化合物，⑤脂环化合物。

本书可供从事有机化工原料行业的科研、设计和生产等部门的工程技术人员及大专院校相关专业师生阅读参考。

编辑委员会

主 编 魏文德

副主编 白庚辛 林文新 吴棣华 张 键 王 杰 陈忠珏

编 委 (按姓氏笔划排列)

马 奎 包文滢 刘希尧 李 靖 李小明 陈大义

杨旭清 段启伟 郭永康 贺英侃 高 榕 黄凤兴

惠从善 舒新华

第一版 编辑委员会

主 编 魏文德

副主编 朱启亨 张 式 胡 媵 林文新 朱曾惠

委 员 (按姓氏笔划排序)

王 杰	王仁杰	包文滌	白庚辛	孙文温	刘衍余
陈大义	李定一	张铭澄	陆强敏	陆德芳	庞 礼
周启昭	贺从权	贺英侃	高 榕	黄立钧	夏求真
裴桂芬	缪雪如	蔡惠林			

各卷执行主编

第一卷	胡 媵	夏求真	白庚辛
第二卷	张 式	张铭澄	孙文温
第三卷	贺英侃	高 榕	王 杰
第四卷	陆强敏	包文滌	陈大义

有机化工原料大全（第二版）总目录

上 卷

- 1 绪论
- 2 有机化学工业的原料
- 3 有机化工原料工业中的催化技术和催化剂
- 4 脂肪烃
- 5 脂肪族含卤化合物
- 6 脂肪醇

中 卷

- 7 脂肪醚和环氧化合物
- 8 脂肪族羰基化合物
- 9 脂肪族羧酸及其衍生物
- 10 脂肪族含氮、含硫化合物
- 11 脂环化合物

下 卷

- 12 芳香烃
- 13 芳香族卤化物、醇、酚、醚、醛和酮
- 14 芳香族羧酸及其衍生物
- 15 芳香族含氮、含硫化合物
- 16 杂环化合物
- 17 元素有机化合物

目 录

7 脂肪醚和环氧化合物	(1)	8.2.7 4-甲基-3-戊烯-2-酮	(228)
7.1 脂肪醚	(1)	8.2.8 双乙烯酮	(230)
7.1.1 概述	(1)	8.2.9 过氧化甲乙酮	(234)
7.1.2 甲醚	(6)	8.2.10 双丙酮醇	(235)
7.1.3 乙醚	(13)	8.2.11 丙酮氰醇	(237)
7.1.4 丙醚	(18)	8.2.12 二元酮	(241)
7.1.5 氯甲醚	(19)	8.3 金属羰基化合物	(249)
7.1.6 甲基叔丁基醚	(20)	9 脂肪族羧酸及其衍生物	(269)
7.1.7 甲基叔戊基醚	(36)	9.1 概述	(269)
7.1.8 二异丙醚	(48)	9.2 脂肪族一元酸	(277)
7.1.9 乙烯基醚	(50)	9.2.1 甲酸	(277)
7.1.10 乙二醇醚	(51)	9.2.2 乙酸	(284)
7.1.11 丙二醇醚	(57)	9.2.3 丙酸	(314)
7.1.12 α -烯丙基甘油醚	(59)	9.2.4 丁酸	(320)
7.1.13 脂肪醇聚氧乙烯醚	(59)	9.2.5 戊酸	(324)
7.1.14 环氧氯醚	(63)	9.2.6 己酸和 2-乙基丁酸	(327)
7.2 环氧化合物	(67)	9.2.7 庚酸	(330)
7.2.1 环氧乙烷	(68)	9.2.8 2-乙基己酸	(332)
7.2.2 环氧丙烷	(83)	9.2.9 壬酸	(335)
7.2.3 缩水甘油	(99)	9.2.10 癸酸	(337)
8 脂肪族羰基化合物	(108)	9.2.11 月桂酸	(340)
8.1 脂肪醛	(108)	9.2.12 软脂酸	(343)
8.1.1 概述	(108)	9.2.13 硬脂酸	(345)
8.1.2 甲醛	(115)	9.2.14 三氯乙酸	(349)
8.1.3 乙醛	(125)	9.2.15 丁酸酐	(352)
8.1.4 丙醛	(140)	9.2.16 乙醛酸	(355)
8.1.5 丁醛	(146)	9.2.17 乙酰丙酸	(360)
8.1.6 其他脂肪族单醛	(169)	9.2.18 松香酸	(364)
8.1.7 脂肪族二元醛	(174)	9.3 不饱和酸	(365)
8.1.8 丙烯醛	(184)	9.3.1 丙烯酸和丙烯酸酯	(365)
8.1.9 丁烯醛	(191)	9.3.2 丁烯酸	(377)
8.2 脂肪酮	(196)	9.3.3 顺丁烯二酸酐、顺丁烯二酸 和反丁烯二酸	(381)
8.2.1 概述	(196)	9.3.4 甲基丙烯酸及其酯	(402)
8.2.2 丙酮	(203)	9.3.5 丙炔酸	(411)
8.2.3 甲乙酮	(212)	9.3.6 丁炔酸	(412)
8.2.4 3-丁烯-2-酮	(220)	9.3.7 10-十一碳烯酸	(413)
8.2.5 乙酰丙酮	(221)	9.3.8 油酸	(418)
8.2.6 甲基异丁基酮	(224)		

9.3.9	亚油酸	(419)	10.1.10	乙酰胺	(707)
9.3.10	山梨酸	(420)	10.1.11	丙烯酰胺	(709)
9.4	羧基酸	(425)	10.1.12	乙腈	(717)
9.4.1	羟基乙酸	(427)	10.1.13	丙烯腈	(726)
9.4.2	乳酸	(432)	10.1.14	己二腈	(748)
9.4.3	羟基丁酸	(441)	10.1.15	羟胺	(759)
9.4.4	苹果酸	(445)	10.1.16	氰醇	(770)
9.4.5	酒石酸	(449)	10.1.17	胍	(777)
9.4.6	柠檬酸	(455)	10.1.18	乙醇胺	(793)
9.4.7	12-羟基硬脂酸	(462)	10.1.19	异丙醇胺	(803)
9.5	高级脂肪酸及其衍生物	(463)	10.1.20	氰乙酸及其酯	(810)
9.6	脂肪族二元酸及其酯	(494)	10.2	含硫化合物	(813)
9.6.1	概述	(494)	10.2.1	硫醇	(813)
9.6.2	草酸(乙二酸)及其酯	(498)	10.2.2	硫醚	(823)
9.6.3	丙二酸及其酯	(512)	10.2.3	巯基乙酸	(827)
9.6.4	丁二酸	(519)	10.2.4	氯磺酸	(832)
9.6.5	戊二酸	(527)	10.2.5	氨基磺酸	(835)
9.6.6	己二酸	(531)	10.2.6	磺酰氯	(842)
9.6.7	癸二酸和其他二元酸	(536)	10.2.7	磺酰胺	(846)
9.6.8	衣康酸	(543)	10.2.8	硫脲	(851)
9.7	脂肪族羧酸衍生物	(547)	10.2.9	环丁砜	(854)
9.7.1	甲酸酯和乙酸酯	(547)	10.2.10	二甲基亚砜	(866)
9.7.2	丙、丁、戊酸酯	(557)	10.2.11	巯基乙醇	(873)
9.7.3	乙酸酐	(562)	10.2.12	二甲基二硫	(876)
9.7.4	乙酸乙烯酯	(571)	10.2.13	硫代双乙醇	(881)
9.7.5	尼龙66盐	(578)	10.2.14	黄原酸钠	(883)
9.7.6	乙酰基乙酸及其酯	(583)	10.2.15	二硫化碳	(888)
9.7.7	原甲酸乙酯	(588)	10.2.16	氧硫化碳	(899)
9.7.8	过氧酸	(590)	10.2.17	甲磺酰氯	(904)
9.8	无机酸酯	(595)	10.2.18	十五烷基磺酰氯	(908)
9.8.1	碳酸酯	(595)	10.2.19	烷基磺酸钡	(912)
9.8.2	磷酸酯	(603)	11	脂环化合物	(915)
9.8.3	硫酸酯	(612)	11.1	概论	(915)
10	脂肪族含氮、含硫化合物	(618)	11.2	环烷烃	(917)
10.1	含氮化合物	(618)	11.2.1	概述	(917)
10.1.1	脂肪族硝基化合物	(618)	11.2.2	环己烷	(918)
10.1.2	低级脂肪胺	(636)	11.3	环烯烃	(930)
10.1.3	高级脂肪胺	(648)	11.3.1	环戊烯	(931)
10.1.4	乙二胺	(661)	11.3.2	环戊二烯和双环戊二烯	(935)
10.1.5	丙二胺	(671)	11.3.3	环辛二烯	(943)
10.1.6	己二胺	(676)	11.3.4	环十二碳三烯	(949)
10.1.7	六亚甲基四胺	(686)	11.4	环己醇和环己酮	(955)
10.1.8	多乙烯多胺	(695)	11.4.1	环己醇	(955)
10.1.9	甲酰胺	(699)	11.4.2	环己酮	(968)

11.5 环烷酸及其衍生物.....	(978)	11.7.2 哌嗪	(1000)
11.5.1 环烷酸	(978)	11.7.3 哌啶	(1003)
11.5.2 环戊基乙酸.....	(982)	11.7.4 六亚甲基亚胺	(1007)
11.5.3 环烷酸盐	(983)	11.7.5 三亚乙基二胺	(1009)
11.6 脂环族内酯	(987)	11.7.6 环乙亚胺	(1010)
11.6.1 γ -丁内酯	(987)	11.7.7 二环己胺	(1017)
11.6.2 ϵ -己内酯	(994)	11.7.8 亚硝基二环己胺	(1019)
11.7 环胺	(995)	11.8 己内酰胺	(1020)
11.7.1 吗啉	(995)		

7 脂肪醚和环氧化合物

7.1 脂肪醚

7.1.1 概述

醚可以看作是两分子醇失去一分子水而形成的失水化合物，也可以看作是醇的羟基中的氢原子被烷基取代所得到的化合物。脂肪醚的结构通式为 $R-O-R'$ ，其中 R 和 R' 是脂基， R 和 R' 可以相同，亦可以不同。 R 和 R' 相同时，即 $R-O-R$ ，称为对称醚或单醚； R 和 R' 不同时，称为不对称醚或混醚。

醚的系统命名法是按烃类衍生物方式命名的，即把较大的烃基作为母体，而把另一个烃基（一般为烷基）和氧合并看作取代基（称为烷氧基）而命名。但这种命名法只用于复杂结构醚的命名，结构简单的醚通常用习惯命名法命名，即按氧原子两端所连接的脂基而命名的。在单醚命名时，可根据所含的烃基名称来直接命名。

例如：	化合物结构式	习惯命名	系统命名
	$CH_3OC_2H_5$	甲基乙基醚	甲氧基乙烷
	$C_2H_5OC_2H_5$	二乙醚	乙氧基乙烷
	$CH_3OCH_2CH_2CH_3$	甲基丙基醚	甲氧基丙烷

醚也有结构异构体，或称为位置异构体，因这种异构体分子式相同，但氧的位置不同，例如：



7.1.1.1 物理性质^[1,2]

通常，醚具有令人愉快的气味。除甲醚（沸点 -23.7°C ）和甲基乙基醚（沸点 7.6°C ）为气体外，其他醚大多为无色透明易流动的液体，其相对密度小于 1.0，是中性的易挥发的化合物。大多数脂肪醚仅微溶或完全不溶于水，当与水混合时分为两相，醚浮于水的上层。但醚极易溶于有机溶剂，醚本身也能溶解多种有机物，是性能良好的有机溶剂。

醚分子间不发生缔合作用，因而低分子量醚类要较与其分子量相同的醇更易挥发，其沸点也低得多。例如，甲醚的沸点为 -23.7°C ，乙醇的沸点为 78.4°C ；乙醚的沸点为 34.5°C ，正丁醇的沸点为 117.7°C 。烷基较大（大于丁基）时，具有相当分子量及几何结构的烃化物的沸点又趋于接近。表 7.1.1-1 是一些典型醚化物的物理性质。

表 7.1.1-1 一些重要脂肪族醚的物理性质

名称	结构式	沸点, $^\circ\text{C}$	相对密度 d_4^{20}	折射率 n_D^{20}
饱和醚				
甲醚	$(CH_3)_2O$	-23.7		
乙醚	$(C_2H_5)_2O$	34.5	0.7148	1.3527
正丙醚	$(n-C_3H_7)_2O$	90.5	0.7360	1.3809
异丙醚	$[(CH_3)_2CH]_2O$	68.5	0.7257	1.3682

续表

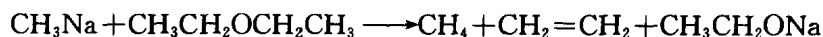
名称	结构式	沸点, °C	相对密度 d_4^{20}	折射率 n_D^{20}
正丁醚	$(n-C_4H_9)_2O$	142.0	0.7704	1.3981
异丁醚	$[(CH_3)_2CHCH_2]_2O$	123.0	0.7612 ¹⁵	
正戊醚	$(n-C_5H_{11})_2O$	188.0	0.7849 ¹⁵	1.4119
异戊醚	$[(CH_3)_2CHCH_2CH_2]_2O$	173.0	0.7777	1.4085
甲基丙基醚	$n-C_3H_7OCH_3$	38.9	0.7380	1.3579
甲基丁基醚	$n-C_4H_9OCH_3$	70.5	0.7443	1.3736
甲基叔丁基醚	$(CH_3)_3COCH_3$	55.1	0.7406	1.3690
双氯甲基醚	$(ClCH_2)_2O$	105	1.3150	1.4346
1-氯乙基醚	$CH_3CHClOC_2H_5$	28	0.9495	1.4021 ^{28.5}
2-氯乙基醚	$ClCH_2CH_2OC_2H_5$	106	0.9945	1.4120
不饱和醚				
二乙烯基醚	$(CH_2=CH)_2O$	28~31	0.7670 ²⁵	
乙烯基甲基醚	$CH_2=CHOCH_3$	5~6	0.7511	
乙烯基乙基醚	$CH_2=HOC_2H_5$	35.0	0.7533	1.3739 ²⁵
乙烯基正丁基醚	$n-C_4H_9OCH=CH_2$	93.5	0.7735 ²⁵	1.3997 ²⁵
二烯丙基醚	$(CH_2=CHCH_2)_2O$	95.0	0.8053	1.4165

7.1.1.2 化学性质

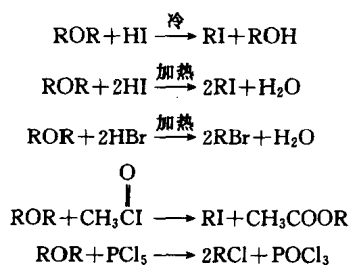
醚对稀酸、强碱和格氏试剂等不起作用, 性质较醇稳定得多, 其化学活性与对应的烷烃相似, 为不活泼的有机化合物。

(1) 碳氧键断裂

在常温下, 醚不会与碱金属(包括金属钠)反应, 它对碱也很稳定。利用这一性质, 某些工业醚化物(如乙醚)可通过金属钠的处理来取得干品。但醚可与个别强碱性试剂发生反应, 特别是与某些碱金属的烷基化合物反应并发生裂解。如:



另外一些强酸也会引起 C—O 键的断裂, 特别是硝酸、氢碘酸、酰卤或五卤化磷。其中氢碘酸在低温下即可与醚反应生成碘烷及醇类。下列为醚与各种酸作用的反应式。



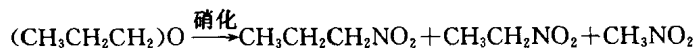
当混醚与氢碘酸反应时, 其所含的低级烷基生成碘烷, 而高级烷基则转化为醇类。如下列甲基乙基醚与氢碘酸作用生成碘甲烷及乙醇。



利用此反应可测定醚中的甲氧及乙氧基。例如在 $CH_3OC_4H_9 + HI \xrightarrow{\text{冷}} CH_3I + C_4H_9OH$ 反应中, 上述醚内甲氧基的数量即可根据反应生成的碘甲烷与沉淀剂硝酸银反应而得的碘化银的质量来加以确定。该法经改良后则是将碘烷转化为游离碘, 然后用标准硫代硫酸钠溶液滴定, 即可准确地测得甲氧或乙氧基的数量。

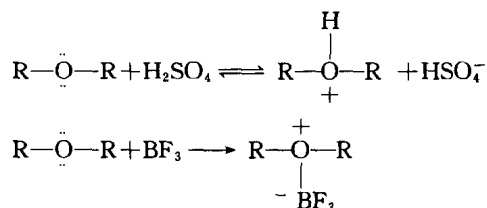
氢溴酸和盐酸也可以进行上述反应, 但因二者没有氢碘酸活泼, 需用浓酸和较高的反应温度。醚与氢溴酸的反应可作为难挥发甲氧基化合物进行脱甲基反应的常用方法。

醚在气相下可被硝化为硝烷同系物：



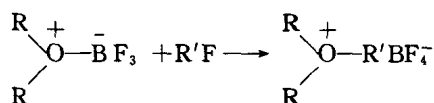
(2) 氧鎊盐

醚由于氧原子上带有孤电子对，是一个弱碱，能与浓硫酸、盐酸或路易斯酸（如三氟化硼）形成不稳定的氧鎊盐。



氧鎊盐具有盐类的性质，它与铵盐相似，但只存在于低温和浓酸条件下，当稀释氧鎊盐溶液时，可以重新得到醚，但若稀释时冷却程度不够，则将有一部分氧鎊盐水解而生成醇类。利用醚易生成氧鎊盐的性质，可把醚从烷烃或卤代烷的混合物中分离出来。

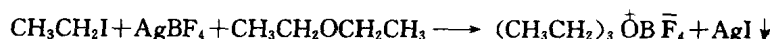
醚与三氟化硼形成的氧鎊盐和氟代烷反应，还可以形成叔氧鎊盐，如下式所示：



这种叔氧鎊盐极易分解出烷基正离子，并与亲核试剂反应，所以是一种很有用的烷基化试剂，例如：

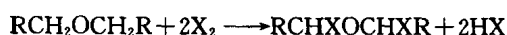
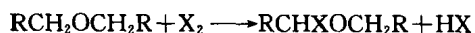


这种叔氧鎊盐也可以用下列反应制成：



(3) 卤化反应

醚与氯及溴可发生卤化反应，其反应速度较相应的烷烃快得多，在对反应条件加以控制的情况下，醚的卤化反应可停留在生成一元取代物或 α, α -二卤衍生物阶段。



醚卤化的中间产物通常为 α -卤代醚。 α -卤原子具有很高的活性。在卤代醚中，当取代卤原子逐渐远离氧原子时，其活性也随之下降。

(4) 生成络合物

醚可与无机卤化物诸如溴化汞、溴化镁、三氯化铝、氟化硼及格氏试剂（Grignard reagents）等形成相当稳定的可溶性络合物。如三氟化硼-醚化物可用于酰化反应及烷基化反应，并可在聚合反应、脱水反应、缩聚反应中作催化剂。

(5) 自动氧化

醚与空气长期接触或长期受紫外线照射后会发生自动氧化而形成过氧化物，此种过氧化物不易挥发，但又极不稳定，是爆炸性极强的高聚物。因而当蒸馏残存于塔釜中的残醚时，往往会发生猛烈爆炸。此时醚的过氧化物由于进行自由基反应而强烈分解。因而，醚的蒸馏塔中的残液在反复蒸馏时应及时排放，并切忌使塔釜蒸得太干。为了从根本上防止上述危险的发生，在进行粗醚精制时，可先用某些还原剂（如硫酸亚铁或亚硫酸钠）进行预处理，以破坏存在于粗醚中的过氧化物。乙醚、异丙醚等常用醚在贮存时间过长，暴露在空气和光线下，

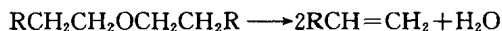
特别易形成过氧化物。

(6) 氧化

醚较分子量相同的醇及烯基团更易氧化，并与对应的醇有相同的氧化产物。当醚在强烈的氧化条件下反应时，会发生分子裂解并生成与裂解烃基相对应的醛或羧酸。

(7) 脱水反应

在氧化铝催化剂或某些结晶硅酸铝（分子筛）存在的条件下，醚可发生气相脱水反应而生成烯烃。



7.1.1.3 醚的制备^[3]

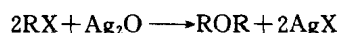
常用脂肪醚的制备方法有以下几种。

(1) 威廉逊合成法

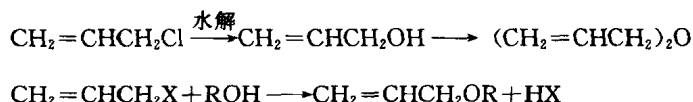
这是醇钠和卤代烷的反应，是由英国化学家威廉逊 (A. W. Williamson) 于 1850 年发现的。



这个方法既可制对称醚，也可以制混醚，而特别适于制备混醚。同时此反应也证明了醚的结构，从而澄清了当时对于醇和醚在化学结构上的混乱概念。工业上制备乙基纤维素醚或其他纤维素醚皆可利用此方法，但由于原料价格的原因，加之此反应要求控制在无水条件下进行，因此本合成法在工业上的应用受到很大限制。在威廉逊合成法中，也可使用金属氧化物，如用氧化银来代替醇钠，以合成对称醚。

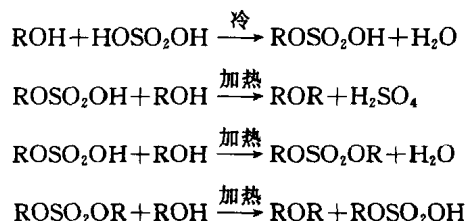


与威廉逊合成法有联系的另一方法是，卤代烷与醇在碱性溶液中水解也可以制得对称醚和混醚。例如，烯丙基醚可很容易地直接由烯丙基氯在碱溶液中水解而得，而烯丙基混醚则可由烯丙基卤化物与醇及碱反应而制得，也可从烯丙基醇与烷基化剂（卤代烷）反应而制得：



(2) 醇类催化脱水

此为最悠久也是最常用的制备对称醚的方法。将醇与脱水剂共热，在不高的温度下，即可脱水而制得醚。如用浓硫酸作为脱水剂时，共热至一定温度后，则发生下列反应：



脱水反应的第一步是先生成硫酸烷基酯或二烷基硫酸酯，然后在加热条件下硫酸酯与另一分子醇作用而生成醚，并同时生成一分子硫酸。

此方法一般仅用于生产较低级的对称醚，如乙醚。而对于较高分子量的醇（分子量大于丙醇），尤其是仲醇和叔醇，由于它们很易进一步脱水成烯烃，因此该工艺效果不甚理想而很少被采用。此外，由于硫酸不仅具有脱水作用，同时其本身也是强氧化剂，因此醇在脱水制取醚的同时，往往还生成少量氧化物，为了避免发生副反应，有时可用磷酸来代替硫酸。但这只适于从脂肪醇原料制取醚。应用氧化铝为脱水剂时，可以在气相条件下于 240~260℃ 进行