

〔美〕D. A. 蕭萊 著

有机中間物合成

科技卫生出版社

0.621.3
3866

~~54.562~~
~~319~~

有机中間物合成

[美] D. A. 蕭萊著

鄭小陶、黃文蔚、楊繼光 合譯

科技卫生出版社

內 容 提 要

本書收集，常用有机中間物制备方法五百余种主要用以补充“有机合成專集”一書的不足并以选載有机合成典型反应俾使讀者从中窥測有关化合物的制取为目的，書中每节均附有原文出处以便讀者作进一步研究，書末附录索引二种可資讀者檢查之用。

本書可供化学以及有关科学工作者在實驗室里需要合成一些有机化合物时查閱参考之用。

有机中間物合成 PREPARATION OF ORGANIC INTERMEDIATES

原 著 者 [美国] DAVID ALLEN SHIRLEY

原出版者 John Wiley & Sons,
New York City • 1951年版

譯 者 郑小陶 袁文蔚 锡继光 合譯

科技卫生出版社出版

(上海南京西路2004号)

上海市书刊出版业营业許可証出093号

上海市印刷五厂印刷 新华书店上海发行所总經售

开本 787×1092 毫米 1/27 印张 10 2/9 字数 216,000

(原科技版印 4,400 册)

1959年2月第1版 1959年2月第1版第1次印刷

印数 1—3,000

統一書号: 13119·144

定价: (十二) 1.20 元

原 序

本書的編寫，主要是为了使化学工作者需要在實驗室里合成有机化合物时，得到便利。

当需要某一种有机化合物时，总不外乎去購買，如果市上有售的話；或是从其他可以买到的原料来合成。虽然現在市上供应的有机化合物有几千种之多，一个實驗室工作者有时仍会需要一些买不到的，或是价錢太貴的，而是比較簡單的化合物；这样便促使他从比較廉价的原料来制取。关于制备方面的材料，通常大家都是参考“有机合成專集”。如果在“有机合成專集”上未有刊載，則須參閱原始文献。本書收集了五百余种常用有机化合物的制备方法，无疑的在相当程度上扩展了化学工作者在工作上随手可得的參考資料的范围。

一本这种类型的書的效用，主要取决于它的选题。这里簡單地介紹一下本書收集材料的依据。書中收录的化合物，必須符合下列条件：

- 一、該化合物一时买不到，或是价格太昂；
- 二、該化合物的制备方法在“有机合成專集”1~28卷內未有收录；
- 三、該化合物的結構簡單，同时具有活潑的官能团而能用作中間体者，或其制法是普遍有用的有机化学典型反应，其制法可以应用到有关化合物的制备上去。

制备时所采用的原料，都能符合下列条件：一、价廉而容易买到；二、制备方法在“有机合成專集”里已有收录；或三、在本書也已

有收录。

化学家們都知道要做到某些文献記述的實驗結果，常是很不容易的。本書选录的制法既然都是直接从文献上摘录而来，必然也会遇到这样的困难。但是作者相信，如能細心和批判地檢閱文献材料，是完全可以選擇出一个极有可能做到指定結果的操作法的。

本書編写过程中所需秘書費用承杜蘭大学研究委员会捐助，謹致謝忱。M. D. 凱麦隆女士，L. H. 施密特夫人，C. H. 阿尔勃萊达夫人以及余妻蕭雷夫人襄助校閱和底稿打字等工作，亦謹致謝意。

大卫、A. 蕭萊

魯西安那州紐渥連斯城

1951年3月

目 录

(本目录所列化合物制备法中, 包括許多有关的化合物制法在内, 因此, 欲查所有其他化合物的制备法, 可参阅書末所附化合物分子式索引.)

頁数	頁数
N-乙酰基乙二胺..... 1	3-氨基-4-甲基代二苯甲酮..... 12
过氧化二乙酰..... 1	1-氨基-2-甲萘..... 12
3-乙酰基菲..... 2	間-氨基苯腈酸..... 13
丙烯酰胺..... 2	鄰-氨基苯腈酸..... 13
丙烯酸..... 3	β -氨基丙腈..... 14
丙烯酰氯..... 3	2-氨基喹啉..... 14
α -丙烯苯..... 4	6-氨基喹啉..... 15
2-[α -丙烯基]-4-氯苯酚..... 4	8-氨基喹啉..... 15
α -丙烯基溴化鎂..... 5	2-氨基-4,5-二氢噻唑..... 16
α -[α -丙烯]萘..... 5	对-氨基苯硫酚..... 16
α -丙烯-苯醚..... 6	鄰-氨基苯硫酚鹽酸鹽..... 17
异丙醇鋁..... 6	5-氨基环丙烯酰脲..... 17
間-氨基苯乙酮..... 7	二-正-戊硫醚..... 18
2-氨基-5-氯苯甲酸..... 7	硫氰酸-正-戊酯..... 18
对-氨基二甲-代苯胺..... 8	对-甲氧基苯甲烯基苯乙酮..... 19
9-氨基苄..... 8	間-大茴香胺..... 20
3-氨基-4-羥基苯腈酸..... 9	9-蒽甲酸..... 20
2-氨基-5-碘甲苯..... 9	二乙酸亞苄基..... 21
4-氨基异喹啉..... 10	1,2-苯駢蒽..... 21
5-氨基异喹啉..... 10	叠氮化苯甲酰..... 22
8-氨基-4-甲基喹啉..... 11	苯亞硒酸..... 23
3-氨基-4-甲氧基苯乙酮..... 11	苯亞磺酸..... 24

頁数	頁数
苯肼[f] 噁啉	24
苯肼噁啉	25
苯甲酰基乙腈	25
对-苯甲酰基苯甲酸	26
苯胺	26
S-苄基异硫脲鹽酸鹽	27
苄、苯硫醚	27
苄基鈉	28
苄硫醚	28
硫氧化苄	29
1,1'-联萘	29
双-[2-氨基乙]硫醚	30
双-[2-氯乙]硫醚(芥子气)	30
三氟化硼·二水合物	31
5-溴蒽	31
間-溴苯乙酮	32
对-溴- α -丙烯苯	32
間-溴苯甲醚	33
对-溴苯甲醚	33
9-溴蒽	34
鄰-溴苯甲酸	35
对-溴苯甲酸	35
間-溴- α -三氟甲苯	36
对-溴苯甲酰氯	36
过氧化-对-溴苯甲酰	37
1-溴-2-溴甲萘	37
对-溴-叔-丁苯	38
γ -溴丁腈	38
1-溴-4-氯丁烷	39
2-溴-4-氯苯酚	39
1-溴-3-氯丙烷	40
4-溴-3-氯甲苯	40
对-溴代异丙苯	41
鄰-溴-二甲氨基苯	41
1-溴-2,3-二甲苯	42
鄰-溴联苯	43
对-溴代二苯醚	43
2-溴苄	44
β -溴异丙苯	44
4-溴异噁啉	45
1-溴-3-甲-2-丁烯	45
1-溴-2-甲萘	46
2-溴萘	46
1-溴-2-萘酚	47
2-溴-2-硝基丙烷	47
間-溴苯酚	48
2-溴代-9-硫-10-氧杂蒽	49
对-溴苯腈	49
对-溴苯基环己烷	50
β -溴丙酰氯	50
β -溴代苯丙酮	50
β -溴丙苯	51
3-溴代吡啶	51
3-溴代噁啉	52
N-溴代丁二酰亚胺	52
2-溴噻吩	53
5-溴-2-噻吩甲醛	53
鄰-溴苯硫酚	54
11-溴代十一烷酸	54
α -溴代-鄰-二甲苯	55
1-丁烯-3-醇	55
仲-丁苯	56
叔-丁苯	57
次亞氯酸-叔-丁酯	57

頁数	頁数
正-丁基锂.....58	醋酸- γ -氯丙酯.....73
正-丁·苯醚.....58	对-甲苯磺酸- γ -氯丙酯.....74
正-丁基三氯硅烷.....59	2-氯喹啉.....74
正-丁基溴.....59	6-氯喹啉.....75
对-甲苯磺酸-正-丁酯.....60	8-氯喹啉.....75
邻-羧基苯硫代乙酸.....60	N-氯代丁二酰亚胺.....76
三氯乙醇腈.....61	对-氯苯硫酚.....76
5-氯卞.....61	1-苯基-3,3-二氯丙烯-[1].....77
氯丙酮肟醇.....62	多硫化钴氢化催化剂.....77
氯乙醇.....62	2-丁烯醛肟醇.....78
α -氯代苯乙酮.....63	2-丁烯酰氯.....78
3-氯-4-氨基甲苯.....63	2-丁烯醇.....79
对-氯苯磺酰氯.....64	对-氨基苯甲酸.....79
邻-氯代二苯甲酮.....64	邻-氨基联苯.....80
2-氯苯腈噻唑.....65	2-氨基吡啶.....81
对-氯·三氯甲苯.....65	8-氨基喹啉.....81
溴化-邻-氯苄.....65	三聚氰酸.....82
间-氯溴苯.....66	圆戊醇.....82
2-氯-4-溴苯酚.....66	溴代圆戊烷.....83
β -氯乙胺盐酸盐.....67	氯代圆戊烷.....83
α -氯乙苯.....67	二丙酮胺酸性草酸盐.....84
α -氯代二乙醚.....68	二盐酸二氨基丙酮.....85
β -氯乙硫醇.....68	二硫化二-[邻-氨基苯基].....85
对-甲苯磺酸- β -氯乙酯.....69	二-[对-氨基苯]硫醚.....86
2-氯甲苯.....69	β -[二-正-戊氨基]代丙腈.....86
氯甲基-正-丙基醚.....70	3-[二-正-戊氨基]代丙胺.....87
2-氯甲基噻吩.....70	二硫化二-正-戊基.....87
邻-氯亚硝基苯.....71	十一烷酮-[6].....87
对-氯苯· α -丙烯醚.....71	1,2,7,8-二苯蒽蒽.....88
对-氯苯腈酸.....72	5-硫茚.....89
β -氯丙腈.....72	5-二氧化硫茚.....90
β -氯代苯丙酮.....73	对称-二苯丙酮.....90

頁数	頁数
醋酸 1,2-二溴乙酯 90	2,4-二甲苯乙酮 107
2,4-二溴苯酚 91	2,5-二甲苯乙酮 108
2,6-二溴苯酚 91	二甲氨基乙腈 108
α, α' -二溴-间-二甲苯 92	β -二甲氨基乙腈 109
α, α' -二溴-对-二甲苯 93	2,3-二甲苯胺 109
5-壬酮 93	3,4-二甲苯胺 110
二-正-丁汞 94	3,5-二甲苯甲醛 110
二乙氧基二氯乙烷 94	4,4'-二甲苯甲烯基代苯乙酮 111
二氯乙醛 95	2,4-二甲苯甲醛 111
2,4-二氯苯甲醛 95	2,5-二甲苯氯 112
间-二氯苯 96	2,2-二甲代亚乙基亚胺 113
β, β' -二氯二乙胺鹽酸鹽 96	2,4-二甲-5-硝基苯胺 113
α, β' -二氯乙醚 97	2,6-二甲基喹啉 114
9,9-二氯芴 97	4,4'-二硝基联苯 114
3,4-二氯硝基苯 98	2,4-二硝基二苯乙炔 115
α, β -二氯丙酸 98	对-二氧一烯陆圆 115
2,4-二氯甲苯 99	二苯乙醚 116
二乙氨基丙酮 99	二苯重氮甲烷 116
二乙氨基乙腈 100	二苯二氯甲烷 117
对-二乙氨基苯甲醛 100	9,10-二氧杂蒽 117
1-二乙氨基-3-丁酮 101	二苯溴甲烷 118
2-二乙氨基氯乙烷 102	β, β -二苯丙酸 118
二乙氨基代二甲醚 102	二苯亚砷 119
β -二乙氨基丙腈 103	二苯铈 119
3-二乙氨基丙胺 103	α, α' -联吡啶 120
3-二乙氨基-1-氯丙烷 104	二-对-甲苯甲酮 121
9,10-二氢蒽 104	十二烷基二甲胺 121
2,4-二羟基苯甲醛 105	乙基硫磺酰氯 122
二羟基順丁烯二酸 105	无水乙醇 123
2,7-二羟基萘 106	三乙氧基乙烷 123
4,4-二甲氧基安息香 106	β -乙氧基氯乙烷 124
4,4-二甲氧基联苯 107	氨基丙二酸乙酯 124

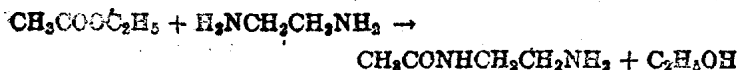
頁数	頁数
苯甲烯基丙二酸乙酯 125	茚酮肟 113
苯甲酰氨基丙二酸乙酯 125	鄰-氟苯甲醚 113
苯磺酸乙酯 126	对-氟苯溴 144
2-乙基苯咪唑 126	对-氟溴苯 144
对-乙苯氯 127	間-氟甲苯 145
苯基丙二酸乙酯 127	氟基甲醇 146
2,2-二乙氧基-1-氯乙烷 128	α -二呋喃基乙二酮 146
3-氯丙基丙二酸乙酯 128	α -二呋喃基(代)乙醇酮 147
丁烯酸乙酯 129	溴化香叶酯 147
环己烷基丙二酸乙酯 129	氨基乙酰胺 148
1-乙-2,5-二甲苯 130	乙醇醛 148
β , β -二苯基- β -羟基丙酸乙酯 130	正-己硫醇 149
碳酸乙二酯 131	1-己炔 150
亚乙基亚胺 132	鄰-羧基苯乙酸 150
甲酰氨基丙二酸乙酯 133	二苯二羟基乙烷(二氢安息香) 151
正-己基丙二酸乙酯 133	鄰-羟基苯乙酮 151
α -羟基异丁酸乙酯 134	間-羧基苯甲酸 152
亚氨基乙酸乙酯鹽酸鹽 135	鄰-羟基苯醇 152
异亚硝基丙二酸乙酯 135	β -羟基苯基-正-丁酮 153
异丙烯基丙二酸乙酯 136	4-羟基二苯甲烷 154
乙酰丙酸乙酯 136	α -萘甲醇 154
2,2-甲基乙酰基代乙酸乙酯 137	2-羟基-4-甲基喹啉 155
β -甲氨基丙酸乙酯 137	对-羟基苯基氯化汞 155
硝基乙酸乙酯 138	对-碘苯甲醚 156
1,1,1-三乙氧基乙烷 138	鄰-碘苯甲酸 156
三乙硫基甲烷 139	鄰-碘联苯 157
乙二酸-乙酯-酰氯 139	2-碘乙醇 157
丙酰基丙酮酸乙酯 140	对-碘硝基苯 158
噻吩-2-甲酸乙酯 140	4-碘-間-二甲苯 159
鄰-甲苯甲酸乙酯 141	鄰-异氰氧基联苯 159
正-戊酸乙酯 141	过氧化双十二烷酰 160
茚酮 142	四醋酸鉛 160

	頁数		頁数
4-甲基噻琳	161	3-硝基-4-氨基联苯	182
dl-2-氨基-4-甲基戊酸	162	1-硝基-2-氨基苯	183
β -巯基乙胺	163	間-硝基苯甲醛	184
对-甲氧基苯乙酮	163	鄰-硝基苯硫氧	184
对-甲氧基苯磺酰氯	164	間-硝基苯磺酰氯	185
对-甲氧基苯乙酸	165	間-硝基苯甲腈	185
6-甲氧基噻琳	166	鄰-硝基苯甲腈	186
对-甲氧基苯硫酚	167	3-硝基-4-溴苯甲醛	187
β -甲基己二酸	168	3-硝基苯噻	188
β -甲基代丁- α -烯腈(1)	169	2-硝基-4-氨基甲酸	189
間-氨基苯甲酸甲酯	169	4-硝基异丙苯	189
3-甲基-1-氨基丁烷	170	2-硝基二苯酚	190
鄰-甲氧基苯甲酸甲酯	170	对-硝基二苯胺	190
9-(4'-甲苯甲烯基)-蒽	171	3-硝基-1,2-二甲苯	191
2-甲基-2-丁烯醛	172	2-硝基二苯硫醚	191
4-甲基苯丁酮	172	鄰位及对位硝基乙苯	192
α -甲基苯丙烯醛	173	对-硝基氯苯	192
3-甲基环戊酮	173	3-硝基-4-羟基苯甲酸	193
α, β -二氯丙酸甲酯	174	5-硝基靛红	194
β -甲氧基丙酸甲酯	174	5-硝基异噻琳	194
2-甲基-4-硝基苯酚	175	8-硝基-4-甲基噻琳	195
2-甲基氮杂环	175	6-硝基-2-巯基苯酚	195
6-甲基噻琳	176	3-硝基-4-甲氧基苯乙酮	196
1-甲基噻琳酮	176	3-硝基-4-甲基代二苯甲酮	196
1-丁烯酮-[3]	177	1-硝基-2-氨基苯	197
一硫代对-苯二酚, 对-巯基苯酚	178	1-硝基-2-氨基乙酸	197
α -萘磺酰氯	179	間-硝基苯乙醚	198
β -萘氧基乙酸	179	間-硝基苯甲酸	198
α -萘甲酰氯	180	鄰-硝基苯甲酸	199
α -萘乙酸	180	鄰-硝基苯腈	200
5-硝基-4-乙酰氨基-1,3-二甲 苯	181	3-硝基苯二甲酰亚胺	201
		5-硝基噻琳	201

頁数	頁数
6-硝基喹啉 202	苯基鈉 222
鄰-亞硝基甲苯 203	苯、对-甲苯甲酮 223
对-硝基苯硫酚 203	鄰-苯二甲醛 223
5-硝基环丙烯酰脲 204	鄰-苯二甲酸-酰胺 224
4-硝基-1,2-二甲氧基苯 204	2,4,6-三硝基苯胺 225
碘代正十八烷 205	2,4,6-三硝基氯苯 225
对称-甲苯二酚 205	鄰-苯二甲酰亞胺鉀 226
对称-甲苯二酚二甲醚 207	2-甲基戊醇-[3]-醛-[1] 226
乙二酰氯 207	3-丙酰代丙酮-[2]-酸-[1] 227
載鈾炭(催化劑) 208	吡啶-4-羧酸 227
載鈾碳酸鈣(催化劑) 208	吡啶-2,3-二羧酸 228
載鈾聚乙炔醇(催化劑) 209	1,4-二氮杂萘 228
9,10-菲醌 209	溶于液氨中的氨基化鈉 229
菲的精制 210	間-羧基苯磺酸鈉 229
9-氮杂菲酮(吡啶酮) 210	$\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -四溴-鄰-二甲苯 230
两苯酚对-噁嗪 211	1,2,2,3-丙烷四羧酸四乙酯 230
苯氧基丙酮 211	Δ^4 -四氫化苯二甲酐 231
9-苯基蒽 212	1,4-二溴丁烷 232
氧化苯胛 123	环硫丁烷 232
2-苯基苯酚噻唑 214	四苯乙烯 233
苯基苯基碘 214	四苯基鉛 233
α -苯丁酸 215	四苯基錫 234
α -苯丁腈 216	硫茛 235
苯基代圓己烷 217	夾二硫蒽; 9,10-二硫杂蒽 236
苯基代双腈胺 217	乙硫羧酸 236
間-苯二乙腈 218	甲基苯基 237
异氰酸苯酯 219	鄰-甲苯硫酚 237
10-苯基-9,10-硫氮杂蒽 219	硫氰酸 238
1-苯[基]-2-丙烯-1-醇 220	对-硫氰基苯胺 239
β -苯丙酰氯 221	β -萘硫酚 239
1-苯基氮杂茂 221	2-噻吩甲醛 240
2-苯代喹啉-4-羧酸 222	2-噻吩羧酸 241

	頁数		頁数
2-噻吩甲酰氯	241	三甲基乙醛	248
氨基硫脲	242	氯化三甲胺	249
对-甲苯亚磺酸	242	1,3-环氧丙烷	249
鄰-(鄰-甲苯酰)-苯甲酸	243	2,4,6-三硝基苯甲醛	250
間-甲苯乙腈	244	三苯乙酸	251
三氯乙酰氯	244	三苯肼	252
1,1,1-三氯-2,2-双-(对-甲苯基)-乙烷	245	三苯膦	253
1,1,1-三氯-2-羟基-3-硝基丙烷	245	三聚苯乙硫酮	253
三氯硅烷	246	环丙烯酰脲	254
亚磷酸三乙酯	246	正-戊腈	255
三乙基硅烷	247	鄰-二甲氧基苯	255
		分子式索引	256

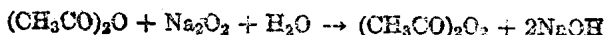
N-乙酰基乙二胺(N-Acetylenethylenediamine)



Aspinall, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 253 (1941).

528 克 (6.0 克分子) 醋酸乙酯和 1550 克 (18.0 克分子) 70% 乙二胺水溶液混合, 靜置数天。待勻和后蒸餾取沸点 $115 \sim 130^\circ / 5 \text{ mm}$ 的餾出部分, 重蒸餾得 365 克 (60%) 乙酰基衍生物, 沸点 $125 \sim 130^\circ / 5 \text{ mm}$ 。产品含痕量乙二胺, 咧啼啉(Lysidine), 和二乙酰基乙二胺。

过氧化二乙酰(Acetyl Peroxide)

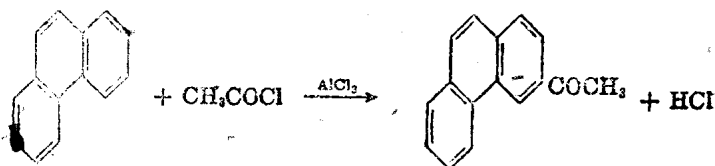


Gambarjan, *Ber.*, **42**, 4010 (1909); Walker, *J. Chem. Soc.*, 1523, 2041.

20 克 (0.196 克分子) 醋酐, 100 毫升乙醚和 10 克 (0.128 克分子) 过氧化钠的混合物冷却至 -15° , 10 分鐘內在激烈攪动下, 加入 35 克細冰屑。加冰时, 起初必須加得极慢。攪拌 10 分鐘后, 分出的醚层在氯化鈣上干燥。溶液在室溫靜置, 俟乙醚完全蒸发后, 將殘留的固体結晶以小量乙醚洗一洗。得产品 9 克 (收获率按过氧化钠計标为 59%), 熔点 $26 \sim 27^\circ$ 。

若在熔点以上急速加热, 过氧化乙酰会以爆炸速度分解, 在普通溫度使用时也要极端謹慎。按 Kuhn 在化学工程通訊 [*Chem. Eng. News.*, **26**, 3197 (1948)] 上所說: 本方法所制得之过氧化乙酰必須在制备后 24 小时以內將其用去, 而且不得在(制备)中途暫停工作。

3-乙酰基菲(3-Acetylphenanthrene)

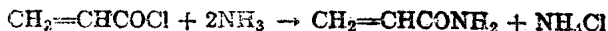


Mosettig and van de Kamp, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 3707 (1930); Bachmann and Beatner, *ibid.*, **58**, 2039 (1936).

无水氯化铝(132 克, 0.99 克分子)徐徐加入 600 克硝基苯内, 将所得之溶液加入 240 克硝基苯和 80 克(0.45 克分子)菲的溶液中。将混合液在冰浴内冷却, 然后一次加入 48 克(0.61 克分子)新鲜蒸馏过的氯化乙酰。在冰浴中放置 30 分钟, 再在室温放置 6~7 小时, 然后倾此反应混合物于过量的碎冰和 80 毫升盐酸中。将这样得到的五批产物合并, 用蒸汽蒸馏除去硝基苯。然后蒸馏取沸点在 $180\sim 214^\circ/4\text{ mm}$ 的馏出部分。以乙醚浸提, 萃取液干燥后蒸去溶剂。在甲醇中重结晶, 得 315 克(65%) 3-乙酰基菲, 熔点 72° 。

在上述乙醚浸提手续中未被溶解之固体物, 可在 2~3 mm 压力下将其蒸馏二次, 所得之固体馏出物在苯中重结晶。得 75 克(15%) 2-乙酰基菲异构体, 熔点 143° 。

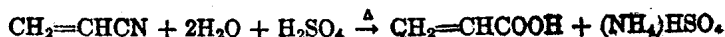
丙烯酰胺(Acrylamide)



Jones, Zomlefer, and Hawkins, *J. Org. Chem.*, **9**, 507 (1944).

100 克(1.11 克分子)丙烯酰氯(第 3 页)溶于一升苯中, 通入干燥氨气泡, 直至酰氯之臭味消失为止。过滤, 沉淀物在热苯中重结晶, 得 62 克丙烯酰胺, 熔点: $84\sim 85^\circ$ 。

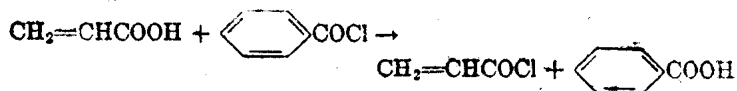
丙烯酸 (Acrylic Acid)



Kassaba, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1227 (1945).

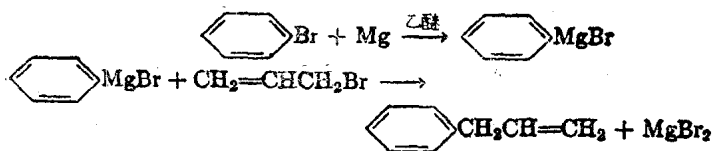
用蒸汽浴徐徐回流加热 1 千克 (18.9 克分子) 丙烯腈 (注意——挥发性毒物), 6 克对苯二酚, 14 克铜粉, 648 克冰和 1012 毫升浓硫酸之混合物。加热要谨慎, 以防放热反应过分激烈 (尤其在第一小时内)。继续加热 48 小时, 然后将混合物冷却, 滤去硫酸氢铵的沉淀。将该粗制的酸滴入稀松地充满细铜丝的蒸馏瓶中, 同时在 250° 温度间接加热进行蒸馏。整个系统保持在约 10 mm 的压力下, 把受器浸在冰内。约可得 1 千克澄清无色馏液; 分析其丙烯酸含量为 86%, 不含硫及氮。

丙烯酰氯 (Acrylyl Chloride)



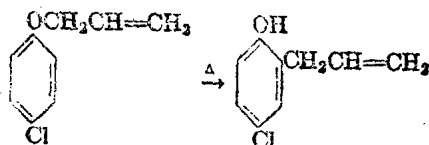
Stempel, Cross, and Mariella, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 2299 (1950).

在附有效能很高的分馏柱的烧瓶内, 加热 216 克 (3.0 克分子) 丙烯酸 (见上) 844 克 (6.0 克分子) 苯甲酰氯和 0.5 克对-苯二酚的混合物。受器内置 0.5 克对-苯二酚, 并浸在冰浴中。以较快的速度蒸馏, 取 85° 以下蒸出的馏液 (主要在 60~70° 间蒸出)。用同一分馏柱蒸馏, 沸点 72~74°/740 mm 馏出部分收集之。如此获得的丙烯酰氯收量为 185~195 克 (68~72%)。

α -丙烯苯(Allylbenzene)

Herrnberg, *Helv. Chim. Acta*, 17, 352 (1934)

按常法 [Org. Syntheses Coll. Vol. 1, 226 (1941)] 用 20 克 (0.82 克原子) 镁锭屑 78.5 克 (0.50 克分子) 溴苯和 350 毫升乙醚制成格氏试剂。然后在 15 分钟内将 57.5 克 (0.475 克分子) 溴代丙烯 [Org. Syntheses Coll. Vol. 1, 27 (1941)] 加入, 如属需要, 可用外界冷却控制反应。将混合物在搅拌回流下加热 1.5 小时, 然后小心地加 100 毫升水, 将其水解。分出乙醚层, 再以乙醚萃取水层, 乙醚溶液合并后, 在无水硫酸钠上干燥。乙醚蒸去后, 将残渣蒸馏, 得 45.8 克 (82%) 丙烯苯, 沸点: $153 \sim 154^\circ / 725 \text{ mm}$ 。

2-[α -丙烯基]-4-氯苯酚 (2-Allyl-4-Chlorophenol)

Chisen and Eideb, *Ann.*, 401, 36 (1913).

在附有回流冷凝管和插入液体中的温度计的烧瓶内置对-氯苯-丙烯醚 (第 71 页), 将该液加热回流直至温度升至 256° (约需 20~25 分钟)。然后蒸馏, 几乎全部在 $256 \sim 260^\circ$ 间蒸出。假如所用的量很大, 回流时间不应超过必要的时间, 并且不应在常压下, 而应该在真空下蒸馏。馏出物放置后凝固, 挤去其中少量的油状