

王冠化合物学术讨论会

论文补篇

**
** “在相转移催化剂冠醚的作用下” **
**
** 由脒与二氯卡宾的反应制备重氮甲烷” **
**

(岳阳化工总厂研究院二室)

1980·9

“在相转移催化剂冠醚的作用下由肼

与二氯卡宾的反应制备重氮甲烷”

岳阳化工总厂研究院

官文超、薛志萍、张峰

(一) 前 言

众所周知，重氮甲烷在有机合成^及有机分析中是人们最常用的重要的甲酯化试剂之一。它的酯化率较高（97%左右），早在1921年Ständer和KüPfer报导了 CH_2N_2 能由肼与氯仿和碱在乙醇溶液中制得，尽管肼很便宜，因其收率只25%所以此方法很少被采用。人们常用碱来处理N-甲基N-亚硝基对甲苯磺酰甲胺或N-亚硝基甲胺等来制备 CH_2N_2 ，其收率75%，此法除了成本较高外，还需制备中间体，并需低温暗处贮藏，更主要的是它们是致癌剂，污染环境，影响操作人员的身体健康。

本文介绍的是采用冠醚类催化剂、相转移催化法，由肼、氯仿和碱在乙醚溶液中一步反应合成 CH_2N_2 ，这种方法国外文献虽有报导，其收率仅45%左右，我们分析了反应机理，并对反应条件作了研究与改进，使反应温度降至室温，其收率达75%左右。

(二) 实验部分

反应物:



18冠-6; 二苯並18冠-6

设备仪器:

恒温水浴: DL501型超级恒温水浴一个

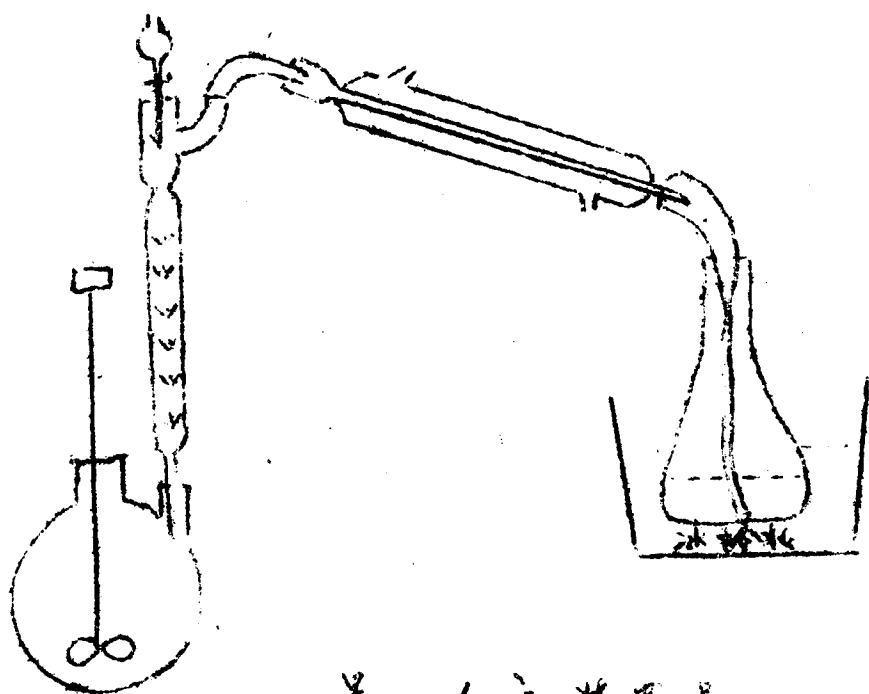
维氏分馏柱一支

搅拌马达: 6531型电动搅拌机200-4000转/分。

双颈园底烧瓶500 ml 一个。

冷凝管, 接受瓶, 水浴锅等。

反应在通风柜内进行。在500 ml的双颈烧瓶中加入反应物, 一颈装上搅拌, 另一颈装上维氏分馏柱。分馏柱的上端接二通接头, 一管口接冷凝器, 再接尾接管, 尾接管下端接一个弯管, 此管几乎插到用冰盐水冷却的500 ml的锥形接受瓶的底部(-12°C 左右) 最初, 接受瓶中装50 ml 乙醚吸收液; 二通管的另一管口接250 ml 滴液漏斗, 为补加新鲜乙醚用。



反应装置图

将反应物 KOH 、 H_2N_2 、 CHCl_3 ，冠醚、乙醚，依次加入到反应瓶中，最后加入 8.5% 水合肼。若催化剂用 18-冠-6，常温下即可进行反应，若用二苯基 18-冠-6，反应控制在 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 进行。反应时剧烈搅拌反应混合物，使反应液缓慢变成浅黄色，约 5 ~ 10 分钟开始起泡沫且反应液颜色也渐渐加深为棕色，馏出物为亮黄色的乙醚溶液。当收集了 100ml 馏出物后，将新^混鲜的乙醚以相同于馏出液的速度从滴液^漏斗中逐渐地加至反应瓶中，反应瓶中醚的体积保持为 100ml 左右。反应继续到馏出液 500 ~ 600 ml 左右时，观察不到进一步变色，即馏出液为无色，则反应结束。 CH_2N_2 的含量用苯甲酸作用，生成苯甲酸酯的反应来测定，并以水合肼来计算其收率。

用二苯重18冠~C6H2TC的反应情况

实验结果后数据列表如下:

次数	反应物及 反应温度	催化剂量	搅拌情况	引发时间	反应总时间	收率	平均 收率
1		$W_{PTC}/W_{H_2O} = 3.8\%$ $M_{PTC}/M_{H_2O} = 0.599\%$	开始搅拌速度小、用853 1型变速马达达<6挡时， 几乎没有反应，后加快搅拌 >7挡，反应迅速。	20分钟	2小时	45.4%	46.3± 3%
2	$KOH: 60g$ $H_2O: 15ml$ $CHCl_3: 22g$ $18\text{-}6: 150ml$ $2\text{-}2\text{-}2: 194g$	$W_{PTC}/W_{H_2O} = 3.8\%$ $M_{PTC}/M_{H_2O} = 0.595\%$	一开始用7-8挡引脱 快，反应一直正常，顺 种。	13分钟	45分钟	49.6%	
3		$W_{PTC}/W_{H_2O} = 3.8\%$ $M_{PTC}/M_{H_2O} = 0.597\%$	反应开始后，搅拌叶片 断了一片，搅拌效果差。 用快挡>7挡。	22分钟	1小时半	43.9%	
4	白灰通44 均在50-60 °C	$W_{PTC}/W_{H_2O} = 3.6\%$ $M_{PTC}/M_{H_2O} = 0.575\%$	开始搅拌时，反应未发生，壁上 后搅拌阻力大，减小，加甘油滑， 发现少量甘油流入反应瓶中，继续 搅拌1小时20分也未见反应进行。				32.4%
5		$W_{PTC}/W_{H_2O} = 4.4\%$ $M_{PTC}/M_{H_2O} = 0.67\%$	搅拌阻力大，加甘油润滑 有少量量流入反应瓶内。不起泡	反应一直 不起泡	1小时20分		

用18冠-6作TC的反应情况

次数	反应物量	催化剂量	搅拌情况	引发时间	反应总时间	反应温度	溶剂	收率	平均收率
1		W _{PTC} /W _吡 =1.2% M _{PTC} /M _吡 =0.28%	搅拌快挡用 7~8挡正 常	7分钟	2小时	50°C	乙醚	76.3%	
2	KOH:80g H ₂ O:20ml	W _{PTC} /W _吡 =1.28% M _{PTC} /M _吡 =0.2% 5.2	搅拌用快挡 7~8挡正 常	2分钟	30分钟	60°C	乙醚	70.9%	75.7±2%
3	CHCl ₃ :48g 乙醚:20ml 80吡:1.7g	W _{PTC} /W _吡 =1.76% M _{PTC} /M _吡 =0.36%	搅拌用7-8 挡搅拌后即 开始反应	搅拌后 立即起 泡沫	25分钟	58°C	乙醚	77.9%	
4		W _{PTC} /W _吡 =1.58% M _{PTC} /M _吡 =0.36%	搅拌7-8挡 正常	10分钟	40分钟后自反 应液内取出CH ₂ N ₂ 蒸出带出CH ₂ N ₂ 后60°C水浴上蒸 20分钟	常温	乙醚	70.04% 7.69%	77.7%
5		W _{PTC} /W _吡 =1.13% M _{PTC} /M _吡 =0.26%	搅拌7-8挡 正常	10分 15	引发后,前5分钟 收集大量的CH ₂ N ₂ 的后蒸出很少。 共提50分钟	60°C	CH ₂ Cl ₂ 二氯甲烷	43.0%	

(三) 实验结果讨论

1. 反应机理:



我们认为其机理可能是属于相转移催化。我们知道，为了使化学反应得以进行，必须使反应物之间相互接近，碰撞並有效碰撞。要使溶于水的胍与疏水的氯仿进行反应，即使将其充分地混合搅拌，也极难进行反应，六十年前 Standinger 和 Klipper 研究了胍与氯仿在乙醇—碱存在下进行反应得 CH_2N_2 ，收率只有 25%，这是因为反应物分别溶于水以及有机相，相互碰撞的几率很少的缘故。当加入了冠醚后，反应则顺利地进行，在常温下以 75% 的收率得到 CH_2N_2 ，这是由于象 18 冠-6 及二苯並 18 冠-6 这样的大环化合物（它们的空腔直径 $2.6\text{\AA} \sim 4.0\text{\AA}$ ）与和其分子中心孔径相适应的 K^+ 、 NH_4^+ 等阳离子能够形成稳定的络合物（ K^+ 、 NH_4^+ 离子直径分别为 $2.66\text{\AA}$ ， $2.84\text{\AA}$ ），此络合物溶于有机溶剂。OH⁻ 冠醚分子中心孔系由醚性氧原子围成，富有亲核性並与阳离子有很强的配位。 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 等位于空腔中心並与其周围的许多氧原子形成 p-电子—离子结构，所以内腔亲水；而 OH⁻、F⁻、CN⁻ 等阴离子伴随之裸露在外並在非质子溶剂中呈非溶剂化状态称“裸负离子”，活性很大，具有高度的亲核性，夺质子性。其外侧是由疏水性“—CH₂—”组成，故外壁亲脂，因而使它显示了它能够多种介质中与多种阳离子发生选择性的络合並溶于极性有机溶剂中，起“离子对萃取”作用。冠醚可将阳离子从水相转移到有机相进行反应，或在两相界面上形成界面的有效反应区进行反应（紧接下页）

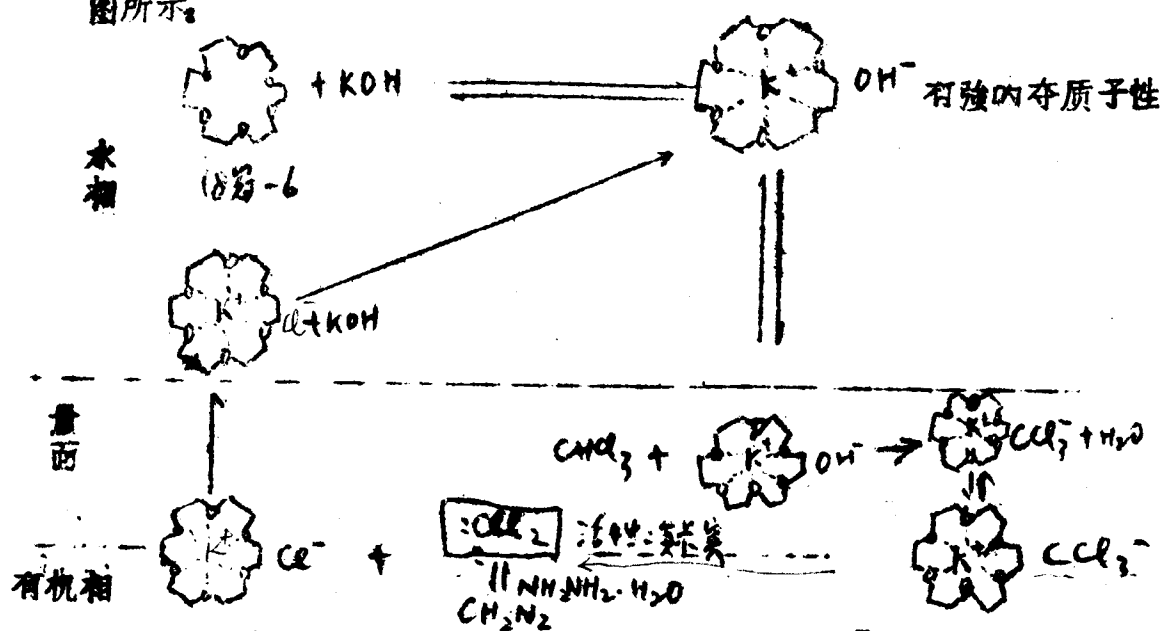
应，生成活性： CCl_2 。实际上冠醚起着搬运作用，因而效率高，用量少，使反应活性能降低，反应条件温和常温常压下即可进行反应，具有模拟酶的功能。这是冠醚化学引起人们兴趣和迅速发展的原因。

由此可见这个反应的机理主要是生成活性二氯卡宾。

冠醚在水相与 KOH 形成  OH^- ，在有机相即乙醚、氯仿相与水相的界面上，其裸 OH^- 是非溶剂化的阴离子，它与 CHCl_3 接触时，有强的夺质子性，夺去 CHCl_3 中的 H^+ 生成水和三氯甲基阴离子 (CCl_3^-) 的盐，此盐在有机相及其界面上极不稳定分解成二氯卡宾 (二氯碳烯)： CCl_2 ，高活性的： CCl_2 与肼反应生成了 CH_2N_2 。

在相转移催化体系中由 CHCl_3 生成： CCl_2 的机理如下

图所示：



2、选用不同的催化剂对此反应条件及收率的影响。

催化剂	反应温度	收 率
18冠-6	室温 (25°C)	75%
二苯并18冠-6	50~60°C	46%

表(1)

由表(1)实验结果看出在此反应中用18冠-6优于用二苯并18

冠-6，这是由于反应主要决定于活性： CCl_2 的生成这一步。

而： CCl_2 的生成又决定于  OH^- 的生成的难易及稳定

性。后者的生成又是与 KOH 的浓度及冠醚与 K^+ 形成络合物的容

易及稳定性有关。

催化剂	空腔直径	K^+ 直径	水溶性 (26°C)
18冠-6	2.6Å-3.2Å	2.66Å	易溶
二苯并18冠-6	4.0Å		0.324g/L

由表(2)可看出：

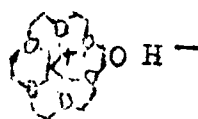
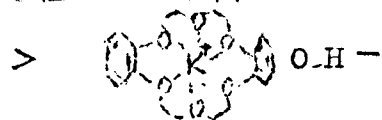
(A) 18冠-6的空腔直径与 K^+ 相适应，易形成络合物并
定，其水溶性也比二苯并18冠-6好。形成

较容易。



(B) 从它相应伴随的 OH^- “裸负离子”的裸露情况看，18
冠-6的空间位阻效应比二苯并18冠-6的小，少两个苯环的空

位阻，所以从裸 OH^- 离子的存在性质强弱看：



所以 18 冠-6 优于二苯并 18 冠-6

3、搅拌速度是相转移催化反应的关键。

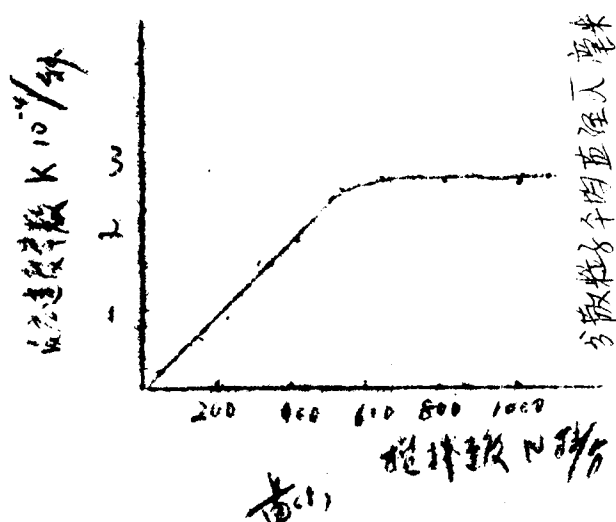
由实验得知，反应的引发速度及反应速度都与搅拌速度有着极重要的关系，当无搅拌及搅拌速度很低时，反应几乎不进行，用

6531 型电动搅拌机，其速度 < 6 档，搅拌 45 分钟 ~ 1 小时反应几乎不进行，当加速搅拌时 (≥ 6 档) 反应立即进行，但再加速

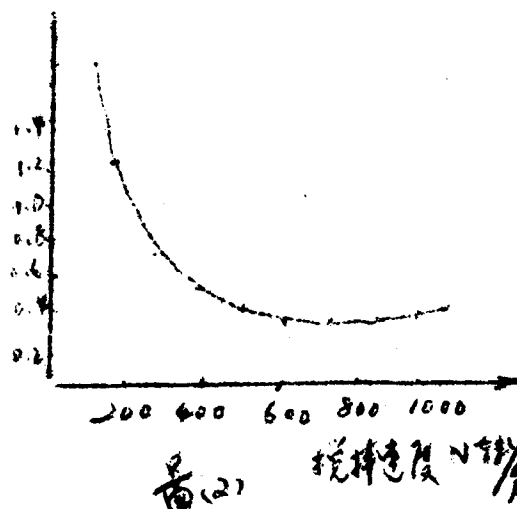
搅拌也未见反应速度有明显地增加，因我们测试条件所限，无法测

出搅拌速度与液滴的平均粒径 OH^- 的关系，据文献报导： CCl_2

的生成速度与搅拌速度有以下关系如图(1)(2)



碳烯生成速度与搅拌速度的关系



分散于水相的有机相粒子的平均直径与搅拌速度的关系

从图(1)看出： CCl_2 的生成速度与搅拌速度 N 的关系：当 $N < 600$ 转/分时， K 与 N 成正比；当 $N > 600$ 转/分时， K 保持恒定。由图(2)可知加 PTC 后液滴的平均分散粒径与搅拌速度 N 的关系：当 $N < 600$ 转/分时液滴的平均粒径 $\bar{d}$ 与 N 成反比；当 $N > 600$ 转/分时，液滴平均粒径 $\bar{d}$ 保持恒定，这种倾向与图(1)相一致。它们说明了在 PTC 反应中搅拌速度起着极为重要的或决定性的作用，这主要是在乙醚、氯仿与水构成的连续相中，加快搅拌速度，有利于 KOH 水相成为粒径少的球滴，分散于有机相中，粒径越小，越分散，越有利于相互间的有效碰撞。在实验中也观察到加速搅拌时起泡沫快，引发快，显示了 PTC 的作用不仅是由于乳化力的结果使两相的界面扩大，更主要是由于冠醚在界面上的运输作用，使生成  CCl_2^- 存在于界面及有机相中，並分介成活性： CCl_2 ，它在泡沫状的界面上形成了有效反应区，使得反应迅速地进行，我们用 18冠-6 在室温下 1 小时内就可完成此试验。

4、 KOH 浓度对反应速度的影响：

文献报导， KOH 浓度越大越有利于反应，因为 KOH 与冠醚生成  OH^- 越容易就越有利于： CCl_2 的生成，而： CCl_2 生成的速度决定着整个反应速度，这可认为 KOH 的合态有较大的夺取质子的活度，另外在生成的  Cl^- 的循环使用时也消耗 KOH 。

5、溶剂的选择对产品纯度、~~产率~~的影响:

在 P T C 反应中, 主要是形成离子对^{ON}及离子对的转移, 因此溶剂对离子对的提取作用和对离子对的溶剂比作用是很重要的。提取率高, 对离子对中阴离子溶剂化^{ON}少者反应良好。P T C 反应中应用的溶剂均为无质子极性很小的溶剂, 由于极性不同对参与反应的活性离子对的结合度也不同, 对裸阴离子的溶剂化大小也不同, 所以在同样的条件下溶剂不同, 产率也不同, 用乙醚收率 75%, 用二氯甲烷收率 43%, 据报导用二氯甲烷代替乙醚, 杂质少于用乙醚的 1/2。

6、用冠醚作 P T C, 特别是 18 冠-6, 使反应温度降至常温, 产率可达 75%, 由于生成活性: C C l₂ 使反应的活化能降低, 并增加了反应的放热, 其自身的反应热可供给乙醚回流带出 C H₂ N₂。

7、实验发现甘油有阻止反应的作用。

(四) 文 献

1. D. T. Sepp K. V. Sherer and Wm. P. Weber

Tetrahedron Lett 1974. 2983.

2. Synthesis 1976. No. 1~2 P182

3. Synthesis 1976. No. 3 P168

4. 有机合成 第二集 A. H. 勃拉特主编

- 5·有机选读 武汉大学·1979·
- 6·原子能参考资料 1977·34
- 7·现代化学译丛 1980·N·P37
- 8·医药工业 1978·No·6·P31

*PTC是相转催化剂(Phase Transfer Catatyst
及相转移催化反应(Phase Transfer Catalysis)的缩

冠醚对稀土元素的萃取

高原 倪加占

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

1967年Pedersen〔1〕首次合成大环冠醚化合物以后,很快成为碱金属及碱土金属的分离试剂及有效的萃取剂〔2-6〕,以后又发表了冠醚用于铜系元素的萃取〔7,8〕,最近王文基等〔9〕研究了二苯并18-冠-6对某些核素的萃取与萃取色层分离。

冠醚与稀土元素络合物的研究已有不少工作〔10-18〕,但比较系统地研究冠醚用于稀土元素的萃取,尚未见到国内外的报导。

我们研究了15-王冠-5 18-王冠-6的衍生物及二苯并24-王冠-8等八种冠醚对单一稀土元素苦味酸盐的萃取行为,初步观察了冠醚的结构,浓度、溶剂种类等对萃取的影响,讨论了萃取机理,测定了相邻的部分稀土元素间的分离因数。

实 验 部 分

稀土苦味酸盐溶液的制备是将99.9%的稀土氧化物溶于苦味酸水溶液制得。萃取试验是取2毫升含冠醚有机相与等体积水相置于平衡管中, $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 恒温振荡30分钟,离心后,用偶氮胂Ⅲ分光

光度法分析两相中稀土含量。

主要结果如下：

一、研究了溶剂和对阴离子对萃取的影响

试验结果指出，选用极性适中的二氯甲烷和甲基异丁酮为溶剂，配制含冠醚有机相进行萃取，则以冠醚浓度对金属离子分配比作图，能得到较好的线性关系。以二苦味酸胺作为对阴离子虽然萃取率较高，但其稀土溶液稳定性较差，故选用苦味酸为对阴离子。

二、不同冠醚对稀土萃取能力的比较

我们比较了三种冠5，四种冠6，一种冠8对稀土的萃取能力，见图1、2。其结果指出对苦味酸铜的萃取能力按下列次序增大。15-冠5 > 苯并15-冠-5 > 4-甲基苯并15-冠-5；18-冠-6 > 苯并18-冠-6 > 二苯并18-冠-6。这种差别可能是由于苯环吸电子效应而使冠醚氧原子的配位能力降低而引起。二环己基18-冠-6 > 二苯并18冠-6，是因环烷烃为饱和烃不像苯环具有很大的吸电子效应。二苯并24-冠-8 > 二苯并18-冠-6。