

有機化合物的反應及其研究方法

第 二 冊

科 學 出 版 社

有機化合物的反應及其研究方法

第 二 冊

Б. А. 阿爾布蜀夫等著

孫 令 衡、惲 魁 宏譯

科 學 出 版 社

1 9 5 4

有機化合物的反應及其研究方法

Реакции и методы исследования
органических соединений

原著者 Б. А. Арбузов и др.

翻譯者 孫 令 衡、 惲 魁 宏

出版者 科 學 出 版 社

北 京 朝 陽 門 大 街 117 號
北京市書刊出版業營業許可證出字第 061 號

印刷者 科 學 出 版 社 上 海 印 刷 廠

總經售 新 華 書 店

1954年12月第 一 版

書號: 0055 印張: 11 5/8

1958年4月第二次印刷

開本: 850×1168 1/32

(滬)2,711—3,822

字數: 239,000

定價: (10) 2.20 元

編 者 序 言

最近的數十年標誌着有機化學的偉大成就，而其科學基礎則大概在十九世紀中葉即已奠定。

在化學這門科學中特別偉大的貢獻是由俄羅斯學者們所作成的；他們對於在有機化學領域內一系列最重要問題的解決也起了領導的作用。有機化合物的結構理論是偉大的俄羅斯學者布特列洛夫所創立的。我們卓越的研究者：A. A. 伏斯克萊辛斯基，H. H. 齊寧，B. B. 馬爾柯夫尼柯夫，A. M. 薩伊澤夫，E. E. 伐克耐爾，H. A. 門舒脫金，M. Г. 庫契洛夫，A. E. 法伏爾斯基，H. Д. 澤林斯基等等的基本工作得到了普遍的推崇。有機化學奠基者的光榮傳統爲人數衆多的蘇維埃有機化學家的集體所保持。

有機合成的成就促進了許多工業部門的迅速發展，並促成各色各樣有機化合物和有機材料的廣泛應用；與此有關的有人造液體燃料，人造纖維，塑料，殺蟲劑，染料，藥物，維生素，抗生素，激素以及其他等等。有機合成的應用範圍繼續在擴張，而到現在已經積聚了巨大數量的實驗資料。在有機化合物研究方法的發展上也同樣獲得了偉大的成就。

但是所有已經存在的知識是靠各種原始文獻資料的書籍，主要是爲數衆多的科學期刊來傳佈的。當準備和進行一種實驗工作時，化學研究者時常需要鑽研這些原始資料，去選取對於

他有興趣的反應或研究方法的有關材料。文獻資料的蒐集，對它們作細緻的研究和系統整理常常不是一件容易的事情，並且需要很多的時間。這種繁重工作常藉利用那些闡明有機化學個別問題的總結性論文而得以減輕。這類總結對於工廠實驗室工作者、研究生、教師、和高等學校的學生，以及無疑地對於在蘇聯許多研究機關中準備從事科學工作的有機實驗者們都是特別有價值的。

有鑒於此，我們就着手出版以“有機化合物的反應及其研究方法”為通稱的文集。文集包括許多牽涉到有機化學中最重要和最有趣問題之總結性論文。

預定每年出版二本到三本文集，每集有十至十五印張的容量。

準備出版的文集並不與性質相類似的以“有機反應”為通稱而流行的翻譯刊物互相重複。但編者認為，上述刊物內對於蘇聯讀者引起特殊興趣的論文題目也可以包括在我們文集的題綱之內。但同時對於祖國化學家的研究工作則將給予特殊的重視，因為在外國的刊物上，這類工作常常是被說明得很不充分的。

編者估計到書中可能有的若干缺點和錯誤，因此所有對於本書疏漏之處提出的意見和指正，將以感激之心予以接受。

內 容 介 紹

本書係根據蘇聯國立化學科技書籍出版社 (Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 1952 年出版的 С. С. 納米脫金院士, В. М. 洛其翁諾夫院士, Н. Н. 梅爾尼柯夫教授主編的“有機化合物的反應及其研究方法” (Реакции и методы исследования органических соединений) 第二輯譯出。

本輯包括四種有機化學反應及研究方法的總結性評述, 即: 鹵衍生物與烯烴的加成反應, 乙氧基代反應, 烷屬與環烷屬化合物的氮磺鹽代作用, 使用絡合的硫酐的磺代作用。每章末都附有研究結果的總結表與文獻索引。本書對於進行研究工作與實際生產都具有特殊的價值。

目 錄

編者序言	i
1. 鹵衍生物與羧烴的加成反應 (布特列洛夫-愛爾契柯夫反應).....Б. А. 阿爾布蜀夫	1
2. 氰乙基化反應 А. П. 契林切夫與 А. Н. 柯斯脫	49
3. 烷屬與環烷屬化合物的氯磺醯代作用..... Э. Э. 伊萬諾夫斯基	233
4. 使用絡合的硫酐的磺代作用..... А. П. 契林切夫與 Л. А. 卡齊采娜	273
在引證的原始文獻中採用的略語	362
人名對照表	365

鹵衍生物與烯烴的加成反應

布特列洛夫－愛爾契柯夫反應

Б. А. 阿爾布蜀夫

1. 概述	3
2. 反應機理	7
3. 副反應	11
4. 應用範圍	16
5. 合成的實例	17
鹵代烷與乙烯的加成作用	17
1-氯-3,3-二甲基丁烷的製備	18
不對稱七氯代丙烷的製備	19
1,1,2,3,3,4,5,5-八氯代戊烯-[1]的製備	19
四氯化碳與辛烯-[1]的反應	20
1,1,1-三氯-3-溴-丁烷的製備 (三氯一溴甲烷與丙 烯的光化學反應)	21
1,1,1-三氯-3-溴-3-苯基丙烷的製備	21
氯化 α -甲氧基苯基與三甲基代乙烯的加成作用 ...	22
一氯代二甲醚與丁二烯的加成作用	23
6. 藉鹵衍生物與烯烴的加成作用製成的化合物的總結(表)	24
原料化合物索引	41
參考文獻	46

1. 概 述

鹵代烷與烯烴的加成反應是在 1877 年由 A. П. 愛爾契柯夫^[1]所發見的。他指出，當碘甲烷與戊烯在氧化鉛存在下起相互作用時，就形成己烯（四甲基代乙烯）和庚烯（2,3,3-三甲基丁烯-(1)）。反應產物曾被他用分析，以及用各種衍生物的製備來作了鑑定。

這種類型的反應的可能性，在更早的時候就已經由 A. M. 布特列洛夫預言過；他和 Ю. 萊爾蒙托夫^[2]研究了異丁烯與碘化甲基以及與碘化叔丁基在氧化鉛存在下的相互反應。

И. Л. 康大柯夫關於醯氯類與乙烯烴類在氯化鋅影響之下，所起的加成反應的研究工作。是在不飽和化合物與鹵衍生物反應研究上的進一步發展^[3]。

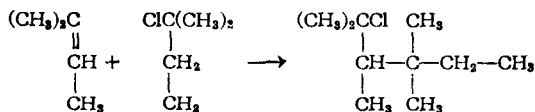
康大柯夫找出：三甲基代乙烯，異丁烯以及丙烯在氯化鋅的存在下，將與乙醯氯加成而形成氯代酮類。後者容易地被剝奪去氯化氫而變為不飽和酮。康大柯夫的這個研究，與他在關於有機酸與烯烴在氯化鋅影響之下的加成作用上所做的研究工作^[3]，有着直接的關聯。

他也已經找出：三甲基代乙烯，異丁烯，2-甲基-丁烯-(1)可與氯化鋅生成結晶性化合物^[4]。按照康大柯夫的判斷，祇有當原始的烯烴能與氯化鋅生成中間化合物時，酸與烯烴的加成作用才會發生。

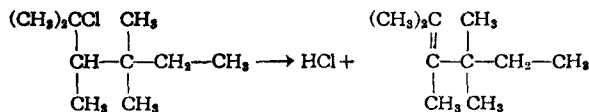
很可能，康大柯夫的研究是與 Г. Г. 古斯塔夫孫的著名的

研究工作有着關聯的，後者涉及鋁的鹵化物與芳族化合物之間有化合物的形成^[5]，並涉及氯化鋁和氯化鋅引起的芳族化合物的異構化作用^[6]，同樣也涉及 A. П. 愛爾契柯夫關於戊烯類在氯化鋅影響下的異構化的研究^[7]。

康大柯夫不但研究了有機酸的鹵化物對於不飽和烴的加成作用，同時也研究了鹵代烷對後者的作用。在 1892 年他實現了在氯化鋅的催化作用之下，氯化叔戊基*與三甲基乙烯的加成作用^[8]。反應的主要產物是 2,3,4,4-四甲基-己烯-(2)，但除此以外，康大柯夫又分離出了飽和的鹵衍生物。他用氯化叔戊基按下式的加成反應來闡明變化的過程：



形成的鹵衍生物容易地失去氯化氫而生成 2,3,4,4-四甲基-己烯-(2)。



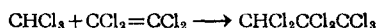
稍遲一些，他又實現了氯化叔萆基與三甲基代乙烯的加成作用^[9]。

1908 年 C. Г. 克拉比文^[10]找出，在氯化鋁的影響之下，

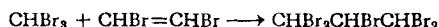
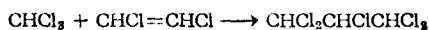
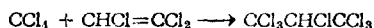
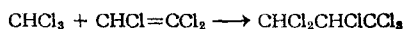
*對有機鹵衍生物的這種命名法與原文相符。譯者認為既簡單又明確；故在類似的例子裏都採用這種譯法 —— 譯者註。

不飽和烴——丙烯，異丁烯，三甲基代乙烯，己烯，庚烯和辛烯——會與乙醯氯起反應而形成不飽和酮，並且這樣就指出了弗立得爾及克拉夫茨反應在脂族中實現的可能性。反應的中間產物是不穩固的加成產物——氯代酮類。

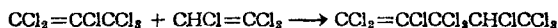
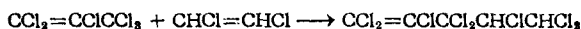
稍後，在 1910 年，又發現了^[11]在無水氯化鋁影響之下，三氯代甲烷會與四氯代乙烯起加成反應而生成七氯代丙烷：



在類似於這樣的情況下實現了下列的加成反應^[12]：

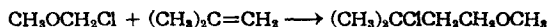


其後，這類反應的應用領域得到了擴展，特別是實現了不飽和多鹵代衍生物與另一不飽和的鹵衍生物的加成反應^[13,14]：



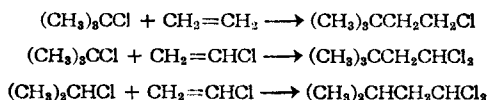
但是要將飽和烴的一鹵代或二鹵代衍生物加合到鹵代烯烴上去却沒有成功。例如，一氯甲烷和二氯甲烷在有氯化鋁存在時是不與鹵代烯烴起反應的^[13]。

在 1936 年確立了^[15]一氯代二甲醚在昇汞（氯化汞）或氯化鋅的影響下，可以與某些烯烴起加成反應：

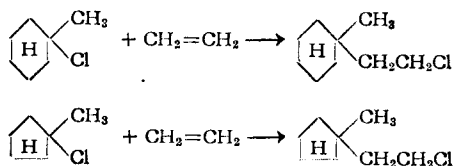


不太久以前^[16]，又找出了這樣一種條件，即在它之下，簡單的

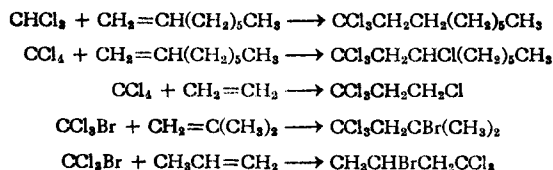
鹵衍生物，例如氯化叔丁基在鋁，三價的鐵，鋅，鉍，或汞的氯化物的影響下，可與乙烯和最簡單的鹵代乙烯起加成作用^[17]：



環烷烴的鹵衍生物在同樣的條件下也能與烯烴起加成作用^{[18]*}：



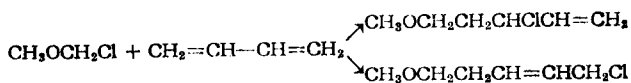
烷烴的多鹵代物與烯烴加成作用的另一種性質的過程是由卡拉施和他的共同工作者^[19-23]在 1945 年所實現的。在過氧化物型的催化劑（過氧化二乙醯基，過氧化二苯甲醯基）的影響下，或者，在許多例子裏，當受了光的影響時，三氯甲烷，四氯化碳，三溴甲烷和三氯一溴甲烷都能對烯烴起加成作用而形成相應的鹵衍生物，例如：



鹵衍生物類不但能對烯烴類，並且也能對二烯烴類起加成作用。

*環中加 H 的符號表示飽和環烴——譯者註。

施得拉烏斯和梯利^[15]，以及 Б. А. 阿爾布蜀夫和 А. Н. 普大維克^[24]，實現了一氯代二甲醚與丁二烯的加成作用（在氯化鋅的影響下），這就引致兩種異構體的甲氧基氯代戊烯：



α , β -二氯代二乙醚與丁二烯也以類似的方式起加成作用^[25]。

烷基鹵化物在催化劑的影響下，也能與丁二烯起加成作用。例如，在氯化鋅的影響下，氯化叔丁基會與丁二烯起加成作用^[26]，而在過氧化物的影響下，則四氯化碳會與丁二烯起加成作用^[27]。

在過氧化物的存在下，鹵代羧酸的酯類也能加合到烯烴上去^[28]。

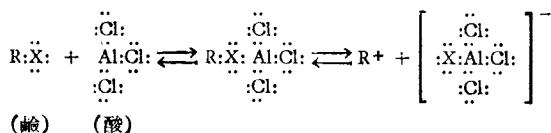
上述簡短的資料指出，利用鹵代烷以及它們的某些衍生物與不同性質的烯烴的加成反應，在合成的目的上，有着根大的可能性。

2. 反應機理

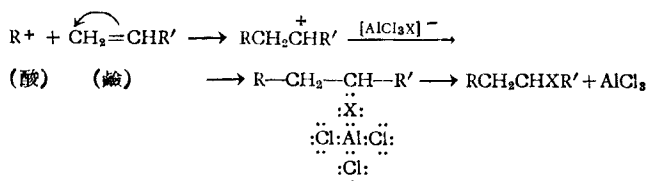
鹵衍生物在鋁，鋅，以及某些其他金屬的氯化物影響之下與烯烴的加成反應的機理，和在過氧化物影響下所發生的反應機理是有所區別的，這就不得不把這兩種情形分別開來加以研究。

鹵衍生物在氯化鋁一類的催化劑影響下與烯烴的加成反應

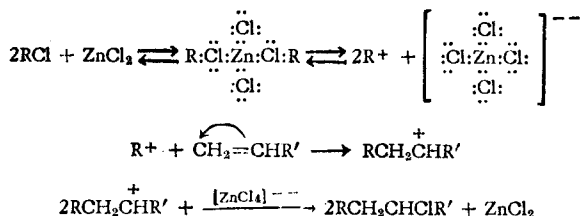
的機理類似於弗立得爾-克拉夫茨二氏的反應機理，並且可以從酸和鹼的電子學說的觀點來加以研究^[29, 30]。



絡合物在離解時形成的陽性鋁離子，當與烯烴加成時，又生成新的鋁離子。後者與帶陰電的 $[\text{AlCl}_3\text{X}]^-$ 離子起作用，形成一種絡合物；這然後剝下氯化鋁而生成鹵衍生物與烯烴加成的最終產物。



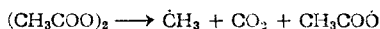
在以氯化鋅作為催化劑的條件下，也可以給出關於反應途徑的類似的解釋^[24] (B. A. 阿爾布蜀夫和 A. H. 普大維克)，這可以表示為下列形式：



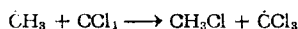
鹵衍生物在過氧化物或光的影響下與烯烴的加成作用，如

卡拉施所指出的^[19]，是按照有游離基參加的鏈式機理進行的。

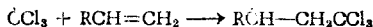
過氧化物在受熱時就分解而形成游離基：



游離基與多鹵化合物起反應，形成其他的游離基，



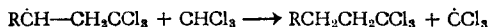
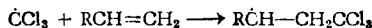
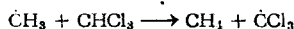
後者與烯烴加成，並給出新的游離基：



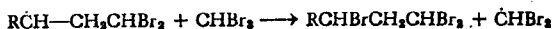
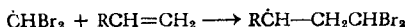
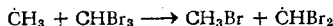
新形成的基，當與多鹵代衍生物起反應時，生成原始多鹵代衍生物與烯烴的加成產物與游離基，後者再繼續進行鏈式反應：



三氯甲烷在過氧化二乙醯基或二苯甲醯基的影響下對烯烴的加成反應，亦以同樣的方式進行：



氫的這種剝離方式，是由培才金關於過氧化二苯甲醯基在三氯甲烷溶液中的分解的實驗^[31]來加以證明的。此時形成了苯而不形成氯代苯。但是對於三溴甲烷而言，在游離基的作用下剝下的却是溴原子，並且反應是按式進行的：

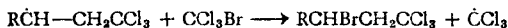
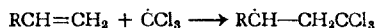
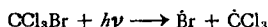
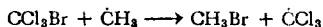


碳-溴鍵的斷裂，所需要的活化能，比碳-氯鍵的斷裂所需要的為小。當能誘起鏈式反應的游離基是由光化分解而得到的時候



這種差別特別顯著。在四溴化碳的例子中，它與烯烴的加成反應，容易地被可見光線所引起，但是在四氯化碳的例子中，就必需用紫外光。

符合於上述情況，三氯一溴甲烷與烯烴的加成作用在過氧化物或光的影響下，很容易地按下式進行：



如同 A. H. 涅斯米揚諾夫, P. X. 菲萊伊特利娜和 Л. И. 澤哈爾金^[68]在三氯一溴甲烷與 1,1,1-三氯丙烴的加成作用的例子上所指出的，在這個反應中會發生游離基的異構化作用。在有過氧化二苯甲醯基的存在下，反應可表示為下式：

