

有機化合物的反應及其研究方法

第 三 冊

B. M. 羅吉翁諾夫

B. A. 卡桑斯基 主編

H. H. 米爾尼柯夫

戴 乾 圖 等譯

科 學 出 版 社

1 9 5 8

В. М. РОДИОНОВ, В. А. КАЗАНСКИЙ,

Н. Н. МЕЛЬНИКОВ

РЕАКЦИИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ГОСХИМИЗДАТ, 1954

內 容 簡 介

本書是根據蘇聯重要有機化學參考書之一：“有機化合物的反應及其研究方法”第三輯（國立化學科技書籍出版社，1954年出版）譯出。

本書是關於有機化學中最重要反應和研究方法的總結性論文彙集，不論在理論的闡述或資料的整理方面，都有着許多優點。它也特別注意介紹了俄國和蘇聯化學學派的研究成果。許多蘇聯的著名學者，親自參與了本書若干評論的寫作（如В. Л. 阿爾布卓夫院士，И. Л. 克努尼揚茨院士等）。

本冊包括四篇重要反應的評論，即：阿爾布卓夫重排反應、涅斯米揚諾夫反應、貝克滿重排反應和柳卡爾特反應。

有機化合物的反應及其研究方法（三）

В. М. 羅吉翁諾夫 等著

戴 乾 園 等譯

科學出版社出版（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

商務印書館上海印刷廠印刷 新華書店總經售

1958年10月第一版

1959年7月第二次印刷

（號）2,085—8,394

書號：1414 字數：276,000

開本：787×1092 1/27

印張：12 20/27

定價：（10）2.00元

原書編者序言

有機化學的科學基礎，大約在十九世紀中葉便已奠定；而近數十年來，標誌着有機化學的巨大成就。

化學中特別重大的貢獻，是由俄羅斯學者作成的；在有機化學領域中，他們對於一系列最重要問題的探討，起了主導作用。有機化合物結構理論是偉大的俄羅斯學者，亞歷山大·米哈依洛維奇·布特列洛夫創立的。我們卓越的研究家：A. A. 沃斯克雷辛斯基、H. H. 齊寧、B. B. 馬爾柯夫尼可夫、A. M. 扎依采夫、M. H. 康諾瓦洛夫、E. E. 瓦格涅爾、H. A. 門舒特金、M. Γ. 庫切羅夫、A. E. 法沃爾斯基、H. Д. 澤林斯基等等的宏偉工作，得到了舉世公認。人數衆多的蘇維埃有機化學家集體，繼承着有機化學奠基者們的光榮傳統。

有機合成的成就，促進了許多工業部門的迅速發展，和各色各樣有機化合物及有機材料的廣泛應用；與之有關的有：人造液體燃料、合成纖維、塑料、殺蟲殺菌劑、染料、藥物、維生素、抗生素、激素等等。有機合成的應用範圍，不斷地擴展，至今已累積了龐大數量的實驗資料。在有機化合物研究方法的發展上，同樣也取得了極大的成就。

但是，全部已有的報道，分散在各種各樣的原始文獻篇幅中，主要是分散在數目巨大的科學雜誌中。當化學研究者準備和進行一種實驗工作時，總是需要鑽研這些原始資料，以便選擇他們有興趣的反應與研究方法的有關資料。文獻資料的蒐集，及其深究和系統化，一般並非輕而易舉的事，並且需要許多時間。使用闡明着有機化學個別問題的評介性論文，將減輕這種工作。這類評論，對於工廠實驗室的工作者、研究生、高等學校的教師和學生，是特別有價值的；無疑地，對於在蘇聯許多科學研究機關進行科學工作的有機實驗者們，也是特別有價值的。

有鑒於此，乃着手出版總稱為“有機化合物的反應及研究方法”

的彙集。彙集是由涉及有機化學中最重要和最有興趣的評介性專題論文所組成。

發行中的彙集，不與總稱為“有機反應”而問世的翻譯出版物重覆。不過，編者認為：上述出版物中，某些對蘇聯讀者非常有興趣的題材，也可列入我們彙集的題目綱要中。同時，應特別重視祖國化學家的工作；因為這些工作，往往在外國的出版物中，闡明得十分不夠。

編者估計到書中可能有着某些缺點和錯誤；因此，編者將懷着深深的謝意，接受對於書中疏忽之處的一切意見和指教。

目 錄

原書編者序言.....	i
1. Б. А. 阿爾布卓夫: 阿爾布卓夫重排反應	1
2. Л. Г. 瑪卡蘿娃: 涅斯米揚諾夫反應	95
3. И. Л. 克努尼揚茨和 Б. П. 法布雷契烈: 貝克滿重排反應...	157
4. Б. М. 波戈斯洛夫斯基: 柳卡爾特反應	271
人名對照表.....	334

阿爾布卓夫重排反應

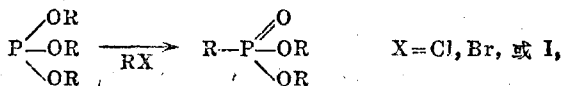
Б. А. 阿爾布卓夫

1. 緒言	3
2. 阿爾布卓夫重排作用的應用範圍	5
3. 含有其他功能基的鹵代衍生物的應用	7
4. 在其它無機酸酯上推廣阿爾布卓夫重排反應的嘗試	10
5. 副反應	10
6. 進行重排作用的實例	13
亞磷酸三乙酯重排為甲基膦酸二乙酯	13
亞磷酸三甲酯重排為三氣甲基膦酸二甲酯	13
亞磷酸三乙酯重排為三氣甲基膦酸二乙酯	14
苯次膦酸甲酯重排為苯基甲基膦酸甲酯	14
苯基次膦酸正丙酯重排為苯基丙基膦酸正丙酯	14
亞磷酸三正丁酯重排為乙硫膦酸正丁酯	14
亞磷酸三乙酯重排為乙硫膦酸乙酯	15
苯基硫代次膦酸二乙酯重排為苯基乙基硫代膦酸乙酯	15
亞磷酸三乙酯重排為三聯苯甲基膦酸乙酯	15
亞磷酸三乙酯重排為三次甲基二膦酸四乙酯	16
3-溴丙基膦酸的製備	16
2-甲氧基-5-醛基苯甲基膦酸乙酯的製備	17
三乙硅烷基膦酸二乙酯的製備	17
三甲碘化錫與亞磷酸三甲酯作用製備 $(\text{CH}_3)_3\text{SnP}(=\text{O})(\text{OCH}_3)_2$	17
亞磷酸三乙酯與二乙二碘化錫作用製備 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}[P(=\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_2$	18
苯基正丁基溴化砷與亞磷酸三乙酯作用製備 $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{AsP}(=\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	18
7. 關於運用阿爾布卓夫重排反應的文獻資料一覽表	20
I. 一元鹵素衍生物	20
II. 不飽和鹵素衍生物	48
III. 鹵代醚	50
IV. 鹵代酸酯	54
V. 酸鹵類	58
VI. 二鹵及多鹵代衍生物	62
VII. 具有雜環基的鹵素衍生物	72
VIII. 具有不同官能基的鹵素衍生物	74
IX. 元素有機化合物的鹵素衍生物	78
X. 鹵素和稀酸	84
化學式索引表	87
參考文獻	92

1. 緒 言

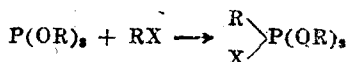
1906年亞歷山大·艾爾米寧格道維奇·阿爾布卓夫(Александр Ерминингельдович Арбузов)^[1]在研究亞磷酸及其酯類的結構時，發現中性的亞磷酸酯 $P(OR)_3$ 。在含有相同R基的鹵代烷影響下，即異構化成一烷基磷酸酯。

通常阿爾布卓夫重排反應的通式可以方程式表示之：

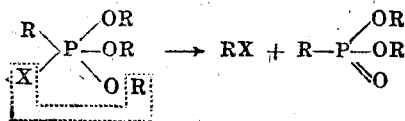


爲了引起中性的亞磷酸酯發生相應磷酸酯的異構化作用；不需很大的鹵代烷。鹵代烷在異構化反應中，主要是催化作用的，因爲將亞磷酸酯加熱到甚至 200° 以上也不能引起它的變化。

阿爾布卓夫異構化作用的過程曾提出下面的形式。鹵代烷加成到亞磷酸酯的三價磷原子上：

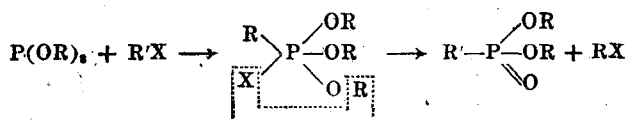


所得到的五價磷衍生物按下式丟失鹵代烷而分解：



分離出來的鹵代烷又加成到亞磷酸酯的分子上；形成的化合物又裂解出鹵代烷等等。結果亞磷酸酯(三價磷的衍生物)即異構化爲磷酸酯(五價磷的衍生物)。

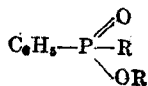
此種關於阿爾布卓夫異構化作用進程的觀念，當在含有和亞磷酸酯中烷基R不同的R'基的鹵代烷影響下，進行異構化時，得到了證實。製得的磷酸酯並非原來的亞磷酸酯的異構物：



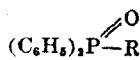
爲了減少亞磷酸酯因反應中分離出來的鹵代烷 RX 的影響而異構化的可能性；該種情況下，需要用等分子量的，或者過量的鹵代烷 $R'X$ 。

反應因鹵代烷在亞磷酸酯上的加成形成不穩定的中間產物，而分兩個階段進行，這一點已被 A. E. 阿爾布卓夫證實。他在加熱分解碘甲烷與亞磷酸苯酯（製備參看^[2]）的加成產物時，得到碘苯和甲基磷酸苯酯。

A. E. 阿爾布卓夫進一步指出^[3]，不僅中性的亞磷酸酯，而且其他含有 $>P-OR$ 基的化合物，都具備這種重排性能。譬如通式爲 $C_6H_5P(OR)_2$ 和 $(C_6H_5)_2POR$ 的酯（這裏 R 是脂肪基），在鹵代烷 RX 的影響下，也能異構化成五價磷的衍生物。前者成酯 (I)，後者成氧化磷 (II)。



(I)



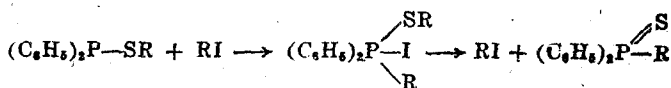
(II)

在具有烷氧基的磷原子上存在着苯基時，使重排速度增加。如在 20° 時碘乙烷與苯次磷酸酯作用異構化速度爲碘乙烷與亞磷酸三乙酯作用速度的 5 倍。而二苯次磷酸酯則爲其 13 倍^[4]。

對於二苯次磷酸酯的重排反應，進行得如此的快；以致最初 A. E. 阿爾布卓夫以甲醇的醇鎂與氯化二苯磷作用製備二苯次磷酸甲酯時沒有成功。作爲原來形成的二苯次磷酸甲酯的異構化產物只製得了氧化二苯甲磷^[5]。

在二苯次磷酸苯甲酯的製備時，也曾得到類似的結果^[5]。

$>P-OR$ 基中的氧爲硫所置換 ($>P-S-R$)，化合物的重排性能並不消失。如 A. E. 阿爾布卓夫曾經發現，硫代酯類 $(C_6H_5)_2 \cdot PSR$ 在鹵代烷影響下重排爲五價磷的衍生物：



但在這裏，過程進行較不順利，並為副反應所複雜化。

$\text{P}(\text{OR})_3$ 型的亞磷酸酯異構化的速度，在其他條件相同時，為存在於鹵代烷中的鹵原子特性所決定。以碘代烷作用時反應進行最快，氯代烷時最慢，而溴代烷的速度處於兩者之間。存在於酯 $\text{P}(\text{OR})_3$ 中的基，同樣也影響重排速度，較輕的基具有最大的異構化速度。

2. 阿爾布卓夫重排作用的應用範圍

正如上面所指出的，含有 $>\text{P}-\text{OR}$ 或 $>\text{PSR}$ 基的化合物（此處 R 是脂肪基），具有阿爾布卓夫重排作用的性能。例如：中性的亞磷酸酯、苯次膦酸酯、二苯次膦酸酯、二苯硫代次膦酸酯。但是，像 A. E. 阿爾布卓夫所曾發現的，無論是碘甲烷或者是苯氯甲烷，甚至在加熱到 200° ，經歷 12 小時；也不能與 H. A. 門舒特金 (H. A. Мешуткин) 的醯氯 $\text{CH}_3 \cdot \text{OPCl}_2$ 作用。

第一級鹵代烷，從溴甲烷和碘甲烷開始，至溴代十四烷止^[7,9]，和含 $>\text{P}-\text{OR}$ 原子團的有機衍生物作用時，都會引起阿爾布卓夫重排反應。

第二級鹵代衍生物不引起重排作用。如亞磷酸三乙酯與溴代環己烷，以及 2-溴辛烷加熱至 160° ，並未引起重排作用^[7]。

第三級鹵代烷中，只有三苯氯甲烷（亞磷酸三甲酯的情況下）和三苯溴甲烷^[9]，及其衍生物^[10]才與亞磷酸酯，二苯次膦酸酯^[9,11]，焦亞磷酸酯反應^[12]。

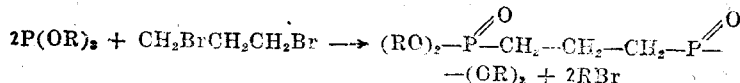
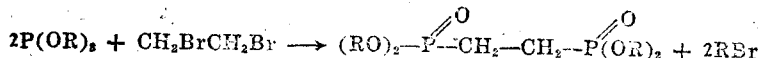
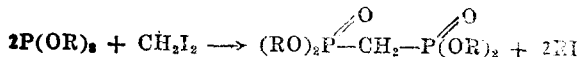
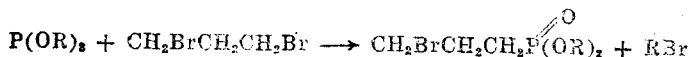
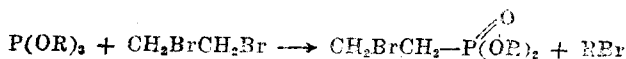
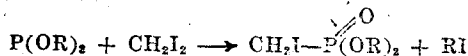
鹵素在苯環上的芳香族鹵代衍生物，顯然不能激發亞磷酸酯的重排作用。如亞磷酸三苯酯與碘苯加熱至 200° ，歷 14 小時，並加熱至 270° 歷 4 小時，並未觀察到有重排反應^[13]發生。

二苯次亞膦酸苯酯與碘苯加熱達 200° 歷 14 小時，並達 270° 歷 4 小時，曾分離出少量的物質；按其常數與氧化三苯膦頗為接近。這也許表明酯 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POC}_6\text{H}_5$ 在這樣劇烈條件的異構化。但這些資

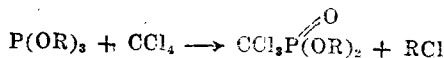
料尙待確定。

在二鹵代衍生物的情況下；含有第一級鹵原子和 第二級鹵原子者，僅第一級鹵原子反應。第二級鹵原子以鹵化氫的形式裂解出去，並形成雙鍵。

若二鹵衍生物含有兩個第一級鹵原子，則隨着反應的條件，可以形成鹵代烷基磷酸酯^[7,14-16]或者多次甲基二磷酸酯^[7]：

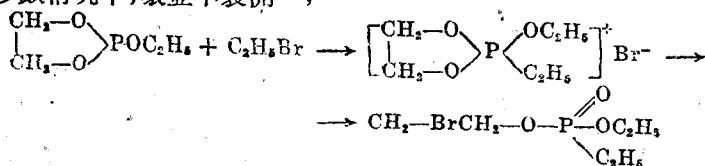


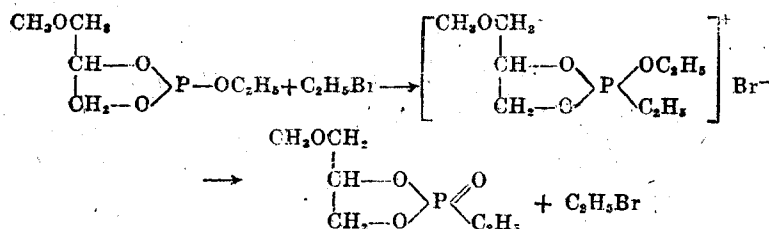
對於三鹵代衍生物，亞磷酸酯重排反應在文獻中沒有記錄過：Г. X. 卡梅 (Г. X. Камай) 和 Л. П. 葉果羅娃 (Л. П. Егорова)^[17] 企圖實現氯仿與亞磷酸三乙酯和三丙酯的相互作用，沒有得到肯定的結果。可是如 Г. X. 卡梅所首先證明的，四氯化碳^[17,18] 易於與亞磷酸酯類反應，而形成三氯甲基磷酸酯類：



此反應後來亦被推廣到苯次磷酸酯類和二苯次磷酸酯類上^[11,19]。

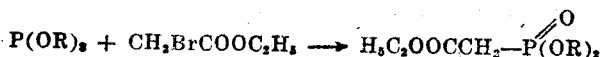
鹵代烷同亞磷酸環酯作用時，重排反應有時可打開環進行，但在大多數情況下，環並不裂開^[20]：





3. 含有其他功能基的鹵代衍生物的應用

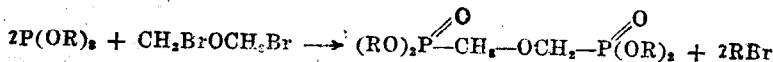
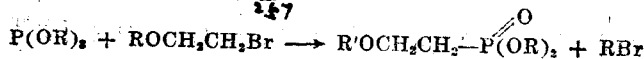
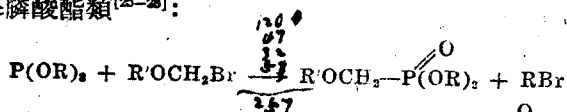
1914 年 A. E. 阿爾布卓夫和 A. A. 都寧^[21] (A. A. Дунин) 曾經指出, 亞磷酸酯與鹵代酸酯的反應像與鹵代烷的反應一樣, 反應結果生成磷酸酯類:



氯碳酸酯類, 以及一元和二元的 α - 和 β -鹵代酸類也進行反應^[22].

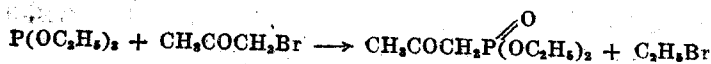
鹵代酸酯類同樣也和苯磷酸酯類^[23]和苯基硫代磷酸酯類^[24]發生反應.

醚類的鹵代物同樣也和亞磷酸三烷基酯類發生反應, 形成烷氧基磷酸酯類^[25-28]:

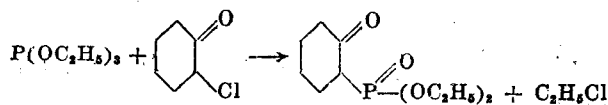


苯次磷酸酯與鹵代醚的反應與此類似.

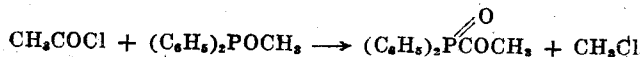
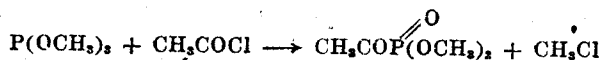
同樣鹵代酮也和烷基亞磷酸酯類反應. 反應結果得到相當的酮磷酸酯類^[30]:



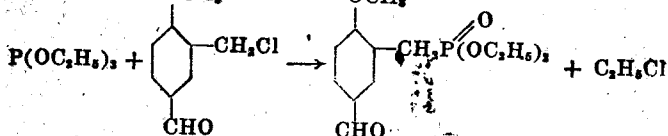
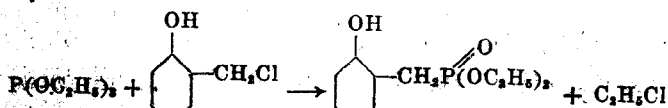
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ 與 $\text{-C}_6\text{H}_4\text{OP(OC}_2\text{H}_5)_3$ $\rightarrow$ $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{P(OC}_2\text{H}_5)_3$ 與 $\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$
重排作用同樣也可以在環酮的 α -鹵代衍生物作用時發生^[31]:



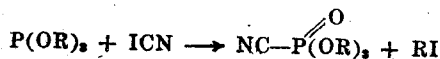
如 М. И. 卡巴契尼克 (М. И. Кабачник) 和 П. А. 羅西斯卡雅 (П. А. Российская)^[32] 發現鹵化醯與中性的亞磷酸酯類相互作用, 形成 α -酮基磷酸酯類 (同樣參看^[11])



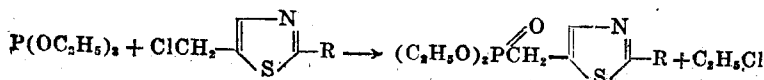
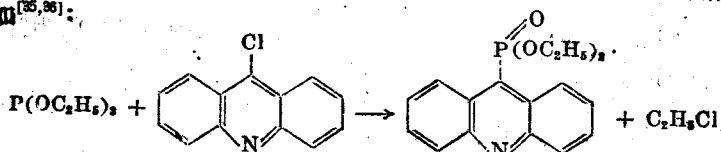
亞磷酸三烷基酯與含有各種功能基的芳香族氯甲基衍生物相互作用, 證明可以實現在苯核上含有羥基, 醛基和硝基的苯甲基磷酸酯的合成^[33]:



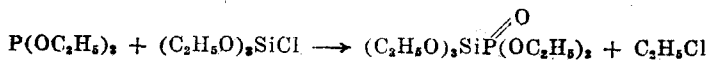
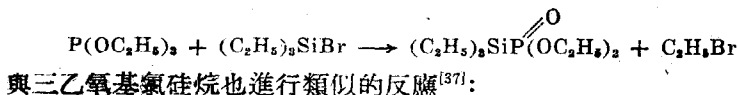
碘化氰與亞磷酸三烷基酯作用, 導向氰基磷酸酯類的生成^[34].



阿爾布卓夫重排作用, 同樣能夠用來製備含有雜環基的磷酸酯, 例如^[35, 36]:

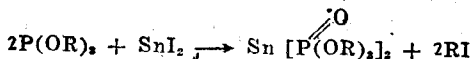
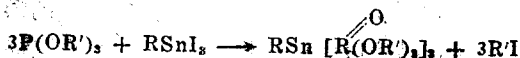
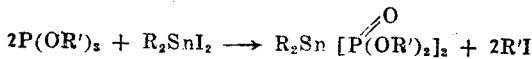
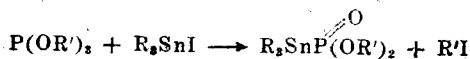


在所含鹵素不在碳原子上的鹵代衍生物的作用下，同樣能使三烷基亞磷酸酯重排。例如三乙基溴硅烷與亞磷酸三乙酯反應，生成三乙硅烷基磷酸酯^[37]：

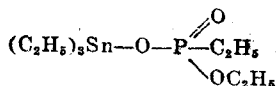


瑪拉特斯塔 (Malatesta) 提供出^[93]另一種合成三乙硅烷基磷酸酯的方式。

亞磷酸三烷基酯能與在錫原子上具有鹵原子的有機錫化物反應。這些化合物相互作用的結果即得到烷基錫磷酸化合物^[38, 39]：

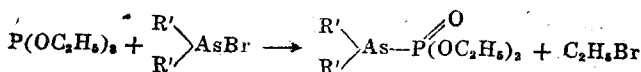


瑪拉特斯塔及其共同工作者認為^[99]，藉這些反應所製得的化合物，具有 $\text{P}-\text{O}-\text{Sn}$ 鍵，例如：



這些化合物的結構尚需進一步研究。

藉類似的方法，Г. X. 卡梅和 О. Н. 別洛羅索娃 (О. Н. Белоросова)^[40]，曾合成了二烷基膦基磷酸酯類：



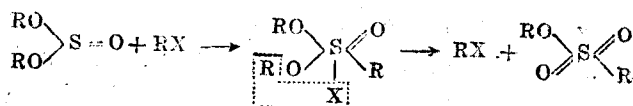
三苯溴化錫和三苯碘化鉛不能與亞磷酸三烷基酯發生作用。在給它們加熱時，只發生歧化作用而形成四苯錫和相應的四苯鉛^[38]。

藉鹵代硝基飽和烴與亞磷酸酯作用，企圖製備硝基膦酸酯；由於硝基化合物的氧化作用，沒有得到肯定的結果。由亞磷酸三乙酯與硝基溴代甲烷，硝基溴代乙烷，及 α, α -二溴苯硝基甲烷的作用產物中僅僅只分離出磷酸乙酯^[41]。

4. 在其它無機酸酯上推廣阿爾布卓夫重排反應的嘗試

A. E. 阿爾布卓夫^[42]曾提供過亞硫酸酯與鹵代烷在加熱時的異構化試驗。

可以預料得到，亞硫酸酯將按下式異構化：



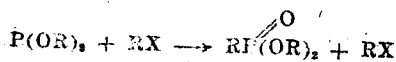
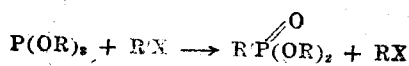
但試驗表明，僅亞硫酸甲酯與碘甲烷在達 $115-120^\circ$ 的長時期加熱時，才部分地異構化成甲磺酸甲酯。其他相同的酯類和碘代烷類加熱，則沒有變化。亞磺酸酯類和亞硝酸戊酯的異構化實驗同樣地失敗了。

Г. X. 卡梅進行過的以亞砷酸酯類與鹵代烷加熱異構化為烷基砷酸酯類^[43]的試驗，和芳香基，二芳香基亞砷酸酯類^[44]與鹵代烷^[45]加熱異構化的實驗，並未得到過肯定的結果。

正如 Я. Ф. 柯米沙羅夫 (Я. Ф. Комиссаров), А. С. 索羅柯烏莫夫 (А. С. Сорокоумов), А. Я. 瑪列葉娃 (А. Я. Малеева) 所已證明的；烷基膦酸酯在加熱時，發生它的逆向的異構化作用，而生成亞砷酸酯^[45]。

5. 副反應

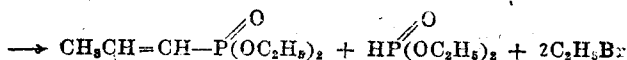
在含有與亞磷酸酯中不同烷基的鹵代烷作用下，析離出來的鹵代烷 RX 可以引起原來亞磷酸酯的異構化：



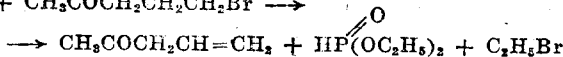
假若析離出的鹵代烷，比用於反應者更為活潑；那末，由它所參與的異構化將會成為反應的主導方向。為了抑制這些副反應，必須應用更多量的鹵代烷；此外假若 RX 比 $R'X$ 更易揮發，那末可以用這樣的方法使反應進行，即使 RX 自反應體系中蒸餾出來。

在鹵代衍生物中除含有第一級鹵原子外含第二級或第三級鹵原子時，可以脫去鹵化氫而形成不飽和化合物^[7]。

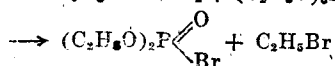
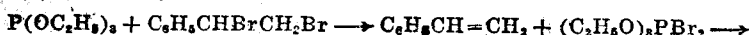
析離的鹵化氫與第二分子的亞磷酸酯反應，得到亞磷酸二乙酯和溴乙烷：



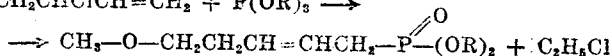
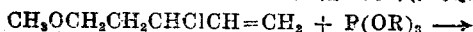
在 γ -溴丙基甲基酮作用下^[81]，同樣可以觀察到溴化氫的作用。



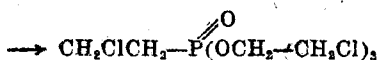
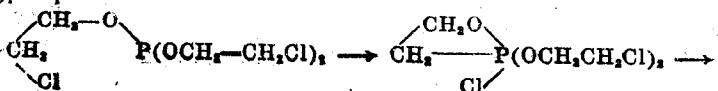
亞磷酸酯在個別情況下，本身可以作為奪取鹵素的試劑，而轉變成五價磷的衍生物^[46]：

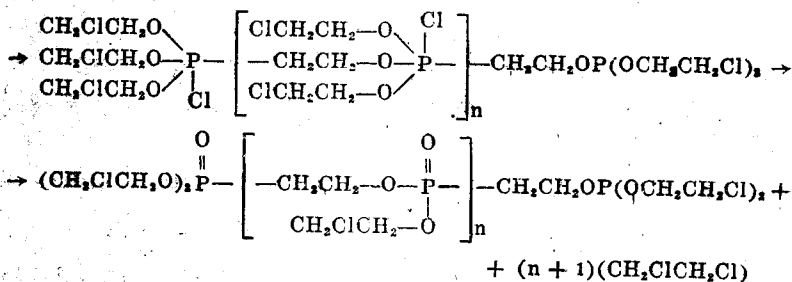
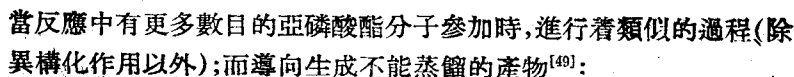


使用丙烯基型的鹵代衍生物時，可能有丙烯基重排作用發生，如第二甲氧基氯戊烯與亞磷酸三甲酯或三乙酯作用，僅得到不多數量的甲氧戊烯基磷酸酯^[47]。這相當於初用的氯化物異構物的反應。

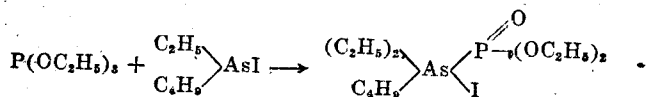


中性的鹵代亞磷酸酯，在加熱或者蒸餾時，可能發生分子內部的重排作用^[48]，或者可依靠兩分子（或更多的）亞磷酸酯的相互作用而發生重排^[49]：





I. X. 卡梅和 O. H. 別洛羅索娃^[40]在製備二甲膦基磷酸酯時，觀察到了鉍鹽的形成。鉍鹽是析離的鹵代烷在三價砷原子上加成得到的：



正如前面已經指出的,在 $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2^{[50]}$ 和 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSC}_2\text{H}_5^{[51]}$ 型的化合物上,也觀察到阿爾布卓夫重排作用。但如 М. И. 卡巴契尼克、А. Ф. 狄文斯基 (А. Ф. Дивинский), В. В. 舍多靈柯 (В. В. Сидоренко)^[52] 所曾指出的,在硫的衍生物的場合,依靠於硫衍生物的形成及其進一步裂解而使反應朝另一種方向進行。

鹵代烷作用於三元硫代亞磷酸酯時得到以下產物：