

脂肪族氟化合物

A. M. 勒符雷斯 等著

黃耀曾 田遇霖 戴行义 等譯

科学出版社

1963

A. M. Lovelace, D. A. Rausch and W. Postelnek

ALIPHATIC FLUORINE COMPOUNDS

(ACS Monograph Series)

Reinhold Publishing Corporation

1958

內 容 簡 介

本书对各类脂肪族氟化合物的制备方法和性质作了较详细的叙述,并将1955年以前已知的大部分脂肪族氟化合物分类列表附于有关章节之后。因此对从事有机化学尤其是氟化学方面的研究工作者极有参考价值,可作为经常查阅该一领域中有关物质的制备方法和性质的手册。

本书为美国化学会专著丛书之一。

参加本书翻译工作者有:黄耀曾、田遇霖、戴行义、林文德、陈国敦、张毓凰、周庚元、李锦堂和洪熙君等同志。

脂 肪 族 氟 化 合 物

A. M. 勒符雷斯 等著

黄耀曾 田遇霖 戴行义 等译

*

科学出版社出版 (北京朝阳门大街117号)

北京市书刊出版业营业许可出字第061号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总经售

*

1963年6月第一版

书号:2737 字数:286,000

1963年6月第一次印刷

开本:850×1168 1/32

(京) 0001—2,200

印张:11 3/16

定价:1.80元

原 序

本书对各类脂肪族氟化合物的制备和性质作了全面性的叙述。本书的内容是从制备有机化学的观点来阐述的,并且是按照与经典有机化学相类似的次序排列的。每一章专门讲述一类氟有机化合物,例如烷烃、烯烃、醇等。首章叙述在有机化合物引入氟原子的各种氟化的方法和过程。并在可能范围内记述氟原子对于各类化合物的化学和物理性质的影响。对于含氟有机化合物及其相应的碳氢同型物之间在反应性能和性质上的异同也予以指明。对这一领域中的最近进展给以特别的重视;并提及了有机氟化合物在工业或商业方面应用的重要性。

本书中每章末都附有参考文献和记述化合物物理性质的表格。表格的使用说明请参阅第 xviii 页。我们曾广泛地参考了从 Moissan 时代起直至 1955 年的化学文献,在某些地方还引用了 1956 年及 1957 年初所发表的资料,然而并非每一有关资料都包括在参考文献中,也不是每一已知的氟有机化合物都列入表内。但是在这一领域中绝大部分具有代表性的工作都已收集在本书中。

从 Moissan 时代直到第二次世界大战发生时,氟化学方面仅有一般的进展。然而在这一时期中由于发现某些碳氟化合物(Freons, Genetrons)具有作为冷冻剂的极为理想的物理、化学和生理特性,就刺激了氟化学的研究。第二次大战期间,为了寻求具有不平常化学稳定性和热稳定性的特殊材料的要求,刺激了碳氟化合物研究的迅速进展。这些有机氟化合物所具有的特征是继续强调研究这一领域的原因。近十年来许多碳氟化合物的产品广泛地被应用作为分散喷射剂、润湿剂、织物处理剂、药物中间体、润滑剂、弹性体、粘合剂、封闭材料、塑料、薄膜材料、保护膜和灭火剂等。

某些含氟的原料和中间体是化学工作者可从市场上购得的。

如代表性的氯氟-或溴氟-甲烷和乙烷等即是以商品名 Freon (杜邦公司)和 Genetron (联合化学制品公司)銷售的。此外,这类原料也可由 Pennsalt 化学公司和联合碳化物公司化学部购得。少数含氟烯类如三氟氯乙烯也有出售。Minnesota 矿业制造公司产銷某些全氟羧酸。尚有一些含氟有机化合物可能从某些专门的化学公司得到供应。

化学家們在初次从事有机氟化学的研究时,应该熟悉在处理和使用碳氟化物以及氟化氢时的危害性。通常关于如何安全地使用这类物质的必要資料可以向出售厂商索取。

在許多場合中碳氟化合物可靠的分析方法需要采用特殊技术。Simons 編著的“氟化学”^{*}一书中有 P. J. Elving, C. A. Horton 和 H. H. Willard 所写的关于这方面全面总结性文章。

本书作者对 Ohio 大学 A. L. Henne 教授、Iowa 州立大学 H. Gilman 教授、Colorado 大学 J. D. Park 教授、Dow Corning 公司 O. R. Pierce 博士和 Florida 大学 P. Tarrent, R. Dresdner 和 J. A. Young 教授等表示深切的感謝,由于他們审閱了文稿的各部分,并給予适当的建議以及其他宝贵的意見。作者也对 Mellon 学院 C. H. Ruof 博士和 M. H. Wilt 博士批判性地校閱全部文稿表示非常感謝。

Alan M. Lovelace

Douglas A. Rausch

William Postelnek

1957 年 8 月

^{*} J. H. Simons 編著 “Fluorine Chemistry” (氟化学) 第二卷, 紐約 Academic 出版公司(1954)。

附 表 說 明

本书每章附有按官能团分类的氟化合物表。大多数情况仅是结构已经肯定的化合物才列入表内。根据一般通用的或原始文献所采用的名称。化合物“制备方法”系表示书内所讨论一般反应的适当章节。每章所述制备方法按序编号，编号的首数代表章次，后二数表示这一方法在该章内的次序。

每一表内所有化合物都以其经验式按美国化学文摘(*Chemical Abstract*)所采用的编排次序而排列。如果同一经验式可代表几种结构，则在经验式的下面分别予以表明。

化合物产率系根据原文所报导的实际产率，或指出产率范围。参考文献系指叙述制备该化合物的文章，并仅表示该章所附文献目录而言。

每一化合物附有已知的物理常数。所有沸点、熔点和凝固点都以摄氏计，而压力以毫米水银柱计。折射率(n_D)系在给定温度 $t^\circ\text{C}$ 时用钠光测定的。密度(d_4)是以 4°C 的水为标准而在 $t^\circ\text{C}$ 时测定的。折射率和密度如系同一温度(t°)时测定，则在右行(t°)中表出。如果测定密度的温度不同，则在密度之下另附括弧加以注明。

目 录

第一章 氟化	1
引言	1
101 法 IA 族元素氟化物;钾	2
102 法 IB 族元素的氟化物;铜、银和金	2
103 法 IIA 族元素的氟化物;钙	4
104 法 IIB 族元素的氟化物;汞和铍	4
105 法 III 族元素的氟化物;铝、铈和硼	5
106 法 IV 族元素的氟化物;硅、锡和铅	6
107 法 V 族元素的氟化物;锑、铋和砷	7
108 法 过渡元素的氟化物;钴、铁、铬、锰和钛	9
109 法 氟化氢和不饱和化合物的反应;加成和取代	11
110 法 氟化氢取代	14
111 法 电化学方法	16
112 法 直接氟化	19
113 法 氟化卤	22
参考文献	24
第二章 烷烃	30
引言	30
201 法 卤素对不饱和化合物的加成	31
202 法 卤化氢对不饱和化合物的加成	32
203 法 直接卤化	34
204 法 卤素互换	35
205 法 自由基催化剂使烷烃衍生物加成到烯烃上	35
206 法 借 Lewis 酸催化剂使烷烃衍生物加成到烯烃上	38
207 法 酸、酸盐、酰卤、酐的脱羧反应	38
208 法 对甲基苯磺酸酯 (tosylates) 和其他酯类的分解	40
209 法 Wurtz 型缩合	41

210 法	烯烃的二聚合	41
211 法	卤素的还原	42
212 法	不饱和化合物的还原	43
213 法	以次卤酸盐使酰胺脱氨基	43
214 法	热解作用	43
215 法	歧化作用	44
216 法	醇类和酮类的卤化作用	44
217 法	醚类的裂解	45
218 法	重氮化合物和季铵氟化物的分解	45
	参考文献	90
第三章 烯烃和炔烃		98
	引言	98
301 法	脱卤化氢反应	98
302 法	脱卤反应	101
303 法	醇的脱水	103
304 法	卤化氢对炔的合成反应	103
305 法	酯的热裂反应	103
306 法	含氟羧酸盐的脱羧反应	104
307 法	自由基加成反应	104
308 法	歧化反应	105
309 法	热裂反应	105
310 法	烯烃和金属有机化合物的反应	106
311 法	烯烃的二聚反应	107
	参考文献	127
第四章 醇		132
	引言	132
401 法	酯和金属有机化合物的反应	133
402 法	醛、酮、环氧醚、酰氯与金属有机化合物的反应	134
403 法	酸、酯、酰氯、醛和酮的化学还原反应	135
404 法	酯酸、酐、酮和酰胺的催化还原	136
405 法	醇对烯烃的自由基加成反应	136
406 法	环氧醚和氟化氢的反应	137
407 法	卤代烷的水解	137

408 法	环氧醚的水解	137
409 法	酯的水解	138
410 法	Grignard 试剂的氧化	138
参考文献		146
第五章 醚		148
引言		148
501 法	醇和烯烃的反应	148
502 法	醇和卤代烷的反应	151
503 法	醚的氯化	151
504 法	烯烃与烯醚的二元成环共聚	152
505 法	环氧化反应	153
506 法	卤素交换反应	153
507 法	二元醇的脱水	154
508 法	醇与聚甲醛(paraformaldehyde)的反应	154
509 法	重氢甲烷对醇的反应	154
510 法	酮的三元环化	154
511 法	醇和环氧化物的反应	154
512 法	烷基硫酸酯或磺酸酯的反应	155
513 法	氟化氢对环氧化物的加成	156
参考文献		170
第六章 酮、醛和缩醛		172
引言		172
酮 类		
601 法	碱催化缩合	172
602 法	酯和金属有机化合物的反应	173
603 法	酰卤和有机金属化合物的反应	174
604 法	腈和 Grignard 试剂的反应	174
605 法	酸、酸盐对金属有机物的反应	174
606 法	酮的卤化反应	175
607 法	仲醇的氧化	176
608 法	烯烃的氧化	176
609 法	醛对烯烃的加成	176
610 法	酯和金属钠的反应	176

611 法	烯炔同乙烯酮的二元共聚	177
612 法	酮酸钠盐的脱羧反应	177
613 法	β -双酮的还原	177
614 法	烯醚的还原	177
615 法	烯酯和烯酮的水解	177
616 法	β -羧基酮的脱水	177
617 法	缩酮的水解	177
618 法	氢烯炔的水解	178

醛和缩醛类

619 法	酸、酰卤、酯和腈的还原	178
620 法	醇和烷烃的氧化	178
621 法	醛和醇的反应	179
622 法	烯炔和不饱和醛的二元共聚	179
623 法	Grignard 试剂对原甲酸酯的作用	179
624 法	酰胺 (carboxolamides) 的还原	179
625 法	烯醚的还原	179
参考文献		188

第七章 羧酸..... 191

引言		191
701 法	酰胺、腈、酯及酰卤的水解	191
702 法	含氟烯炔的氧化	193
703 法	卤代烷的水解	194
704 法	醇的氧化	194
705 法	碳氟化合物的氧化	194
706 法	电解氟化	195
707 法	金属有机化合物的碳酸化	195
708 法	烯炔的甲醛加成	196
709 法	醚的水解和氧化	196
710 法	三氮苯 (triazines) 的水解	196
711 法	烯炔的水化	196
712 法	碱催化缩合作用	197
713 法	Diels-Alder 缩合.....	197
714 法	重氮化合物的分解	197

715 法	过氧化物催化的偶合	197
716 法	内酰胺的断裂	197
717 法	氨基酸的合成	198
参考文献		205
第八章 酰卤和酸酐		208
引言		208
酰 卤		
801 法	无机酰卤与羧酸作用	208
802 法	卤化磷与羧酸盐的作用	209
803 法	羧酸与苯甲酸酰卤作用	209
804 法	酰卤与卤化氢或无机卤化物的反应	209
805 法	用氯化铝断裂醚	209
806 法	烯烃和烷烃的氧化	210
807 法	酸酐与溴化钠的反应	210
808 法	三氟乙酸钠的热裂	210
809 法	四氟化碳与一氧化碳和氯化铝的相互作用	211
酐		
810 法	羧酸的脱水	211
811 法	酰卤与羧酸或其盐类的作用	211
812 法	羧酸银盐的热裂	211
813 法	酸酐与羧酸反应	211
参考文献		215
第九章 酯		217
引言		217
901 法	酰卤与醇的反应	217
902 法	酸或酸的盐类与醇的反应	218
903 法	酸酐与醇的反应	219
904 法	酸对烯烃和炔烃的加成作用	219
905 法	羧酸盐与卤代烷烃的相互作用	220
906 法	α, α -二氟醚的水解	220
907 法	丙二酸酯的合成	221
908 法	Claisen 缩合	221
909 法	Реформатский 合成	222

910 法	重氮化合物与酸和醇的反应	223
911 法	酯交换反应	224
912 法	烯烴和不飽和酯的二共聚反应	224
913 法	三氮苯 (triazines) 的醇解	224
914 法	Grignard 試剂与碳酸烷酯 (alkyl carbonates) 反应	224
915 法	醛或醚的水合物与酐的反应	225
916 法	酯与二甲基碲的反应	225
	参考文献	240
第十章	氮化合物-I	244
	引言	244
	酰 胺	
1001 法	氨或胺和酯的相互作用	244
1002 法	氨或胺和酰卤的相互作用	245
1003 法	氨或胺和酸酐的相互作用	245
1004 法	胺对氟烯烴的加成	245
1005 法	脲的水解	245
1006 法	氨或胺对全氟烷基酮的分裂	246
1007 法	N-溴代全氟酰胺对烯烴的加成	246
1008 法	重氮酮的氨解和重排	246
	亚 酰 胺	
1009 法	二酰胺的环化	246
	N-卤代酰胺和亚酰胺	
1010 法	酰胺和亚酰胺的卤化	247
	脘	
1011 法	氨和全氟脘的相互作用	247
	脲	
1012 法	异脲的水解	247
1013 法	巴比妥酸衍生物的合成	247
1014 法	取代的乙内酰脲 (hydantoins) 的合成	248
	氨基甲酸酯 (urethanes)	
1015 法	氨或胺和氯代碳酸酯的酰化	248
1016 法	氯化氫对异氰酸酯的加成	248
1017 法	氨基甲酸酯的酰化	248

1018 法	氨基甲酸酯和醚的相互作用	248
--------	--------------	-----

脞

1019 法	酰胺的脱水	248
1020 法	氨和氟烯烃的加成	249
1021 法	氢氰酸对醛和酮的加成	249
1022 法	卤代丙烯和氰化钠的相互作用	249
1023 法	乙脞化	249

酮脞化合物

1024 法	酰卤和金属氰化物的相互作用	250
--------	---------------	-----

异氰酸酯

1025 法	光气和胺的相互作用	250
1026 法	酰迭氮(acyl azides)的分解	250

硫氰酸酯

1027 法	硫氰酸钾和溴代烷的作用	250
--------	-------------	-----

α -酮硫代氰酸酯

1028 法	酰卤和硫氰酸银的相互作用	251
参考文献		263

第十一章 氮化合物-II

引言		265
----	--	-----

胺

1101 法	酰胺的还原	266
1102 法	卤代烷的氨解	266
1103 法	脞的还原	267
1104 法	硝基化合物的还原	267
1105 法	胺和烯烃、炔烃的加成	267
1106 法	次卤酸盐和酰胺的作用	268
1107 法	迭氮化合物的分解	268
1108 法	叔胺的合成	269
1109 法	脞的还原	269
1110 法	氟化氢和碳氮烯烃的加成	269
1111 法	取代酰胺的水解	269
1112 法	胺和环氧乙烷的反应	269
1113 法	胺和醇的相互作用	269

嵌 氮 烯 烴

- 1114 法 叔胺的裂解 270
- 1115 法 氟碳氨基甲酰氟 (fluorocarbon carbonyl fluorides) 的裂解
..... 270
- 1116 法 氧氮杂环烷的裂解 270

季 胺 盐

- 1117 法 叔胺和卤代烷的相互作用 270

三 氮 杂 苯

- 1118 法 氨和烯烴的反应 271
- 1119 法 腈和脒的三聚反应 271

偶 氮 化 合 物

- 1120 法 亚硝酸和胺的作用 272
- 1121 法 重氮甲烷和酰卤的相互作用 272

亚硝基化合物

- 1122 法 氧化氮和氟烷基碘代物的反应 272
- 1123 法 亚硝酸酐和全氟羧酸银的作用 273
- 1124 法 亚硝酸和胺的作用 273

硝基化合物和亚硝酸酯

- 1125 法 烷烴的硝化 273
- 1126 法 亚硝基烷的氧化 273
- 1127 法 亚硝酸酐和硝酸酐对烯烴加成反应 274
- 1128 法 N_2O_4 加成到烯烴或碘代烷的反应 274
- 1129 法 硝基烷和醛、酮以及不饱和酯的缩合反应 274
- 1130 法 硝基烯烴的加成反应 275
- 1131 法 亚硝酸和醇的作用 275

- 参考文献 286

第十二章 有机金属与有机非金属化合物 288

- 引言 288

锂 化 合 物

- 1201 法 金属交换 (transmetallation) 288

镁 化 合 物

- 1202 法 氟碳卤化物和镁的反应 289

锌 化 合 物

1203 法	氟碳卤化物和铟的反应	290
1204 法	氟碳卤化物和 R_3ZnI 的反应	290

汞 化 合 物

1205 法	氟碳碘化物和汞的反应	291
1206 法	氟碳汞碘化物的反应	291
1207 法	氟碳汞碘化物和汞齐的反应	291
1208 法	双(三氟甲基)汞的反应	292

镉 化 合 物

硅 化 合 物

1209 法	氟碳卤化物和硅的反应	292
1210 法	硅烷对氟代烯烃的加成	293
1211 法	氟碳卤化物对乙烯基硅烷的加成	293
1212 法	有机金属化合物和硅卤化物或硅烷氧化物的反应	294
1213 法	氟代烯烃和烯基硅烷的环二聚反应	294

磷 化 合 物

1214 法	氟碳碘化物和磷的反应	295
1215 法	全氟羧酸银盐同磷与碘的反应	295
1216 法	氟碳磷与磷碘化物的水解	295
1217 法	全氟烷基磷碘化物的氢化	296
1218 法	氟碳磷的卤化	296
1219 法	氟碳磷碘化物的偶合	296
1220 法	氟碳磷的氧化	296
1221 法	氟碳磷碘化物和氰化银的反应	296
1222 法	磷酸酯和氟代烯烃的反应	296

砷 化 合 物

1223 法	氟碳碘化物和砷的反应	297
1224 法	氟碳砷与砷碘化物的水解	297
1225 法	氟碳砷碘化物的氧化	297
1226 法	氟碳砷碘化物的氢化	297
1227 法	氟碳砷的卤化	298
1228 法	氟碳砷碘化物的偶合	298
1229 法	氟碳砷碘化物的烷基化	298
1230 法	氟碳砷碘化物和银盐的反应	298

銻化合物

碲化合物

参考文献·····	308
-----------	-----

第十三章 硫化化合物·····	310
-----------------	-----

引言·····	310
---------	-----

硫 醚

1301 法 氟碳碘化物与硫的相互作用·····	310
1302 法 硫醚与二硫醚的反应·····	311
1303 法 硫醇对烯烃的加成·····	311
1304 法 卤代烷与硫醇钠的反应·····	312
1305 法 五氟化碘对二硫化碳的作用·····	312
1306 法 一氯化硫或烷基氯化硫对烯烃的加成·····	312

硫化合物的氟化产物

1307 法 二硫化碳的氟化·····	313
1308 法 硫醇、硫醚及硫代酸的氟化·····	313

亚碲和碲

1309 法 Grignard 试剂对烷基碲酰氟的加成·····	314
1310 法 硫醚氧化·····	315

硫 醇

1311 法 卤代氟烷与硫氢化钠的反应·····	315
1312 法 硫酯的水解·····	315
1313 法 硫代氟烷基汞的分解·····	315

硫 酯

1314 法 硫醇与酰卤的反应·····	316
1315 法 硫醇与酸酐的反应·····	316
1316 法 硫代羧酸对烯烃的加成·····	316
1317 法 硫代羧酸盐与卤代烷的反应·····	316
1318 法 不饱和硫醚的氧化·····	316

烷基碲酸

1319 法 亚碲酸钠或亚碲酸氢钠对烯烃的加成·····	317
1320 法 氟代烷基碲基汞的氧化·····	317

烷 碲 酰 氟

1321 法 五氯化磷对烷碲酸的作用·····	317
-------------------------	-----

第一章 氟 化

引 言

本章叙述在有机化合物中引入氟原子特别是形成碳氟键的方法和过程。后面几章大都叙述各种有机氟化合物的反应。三种主要方法曾用来制备有机氟化物：(1)应用金属氟化物，(2)应用氟化氢，(3)应用元素氟。

金属氟化物的应用可包括有机卤化物的取代或是氢的直接置换。较重要的金属氟化物的活性总结如下表：

周期表族	金属氟化物	有机卤化物的取代	氢的直接置换
IA	KF	+	
IB	CuF AgF AgF ₂	+	+
IIA	CaF ₂	+	
IIB	HgF HgF ₂	+	+
III	TlF	+	
IV	SnF ₄ PbF ₄	+	+
V	SbF ₃ SbF ₃ Cl ₃ SbF ₅	+	
过渡元素	TiF ₄ CrF ₃ MnF ₃ FeF ₃ CoF ₃	+	+

虽然本表中没有包括镍，但它是制造氟化反应器的重要材料，而且

可能是形成的氟化镍在氟化反应中起了某种作用。

氟化氢可能是目前制备有机氟化物的最重要的试剂，它被广泛地应用于含氟有机化合物的工业制备中。它用来和金属盐或金属氧化物作用制备活性金属氟化物，用以对有机卤化合物进行氟化，对不饱和化合物的加成和应用于电化学氟化方法中。

元素氟用来直接氟化各种有机化合物或用以制备各种活性金属氟化物如三氟化钴或三氟化锰。

101 法 IA 族元素氟化物；钾

氟化钾和单氯有机化合物及单溴化合物间的取代反应产生单氟有机化合物。此外，氟化钾和烷基甲苯磺酸酯 (alkyl tosylates) 或二甲基砷作用产生单氟烷烃(参考 208 法)。各类有机卤化合物曾用氟化钾取代氟化，一氯、二氯和溴化烷烃可转变为氟化物^[37,71,72,113,114,169]。含卤醇^[112,114,129,170]、酯^[16,70,71,169,187]、醚^[70,72,170]和酰胺^[41]曾经相似地予以氟化。氯代甲酸乙酯和甲酯转变为相应的氟代甲酸酯^[70,169]。

应用氟化钾为氟化剂曾试验过各种条件。有机卤化合物和无水氟化钾在无水甘油或次乙二醇(ethylene glycol)中加热，一般产生合理产率的烷基氟化物，反应温度从氟化 $\text{CH}_2\text{BrCO}_2\text{CH}_3$ ^[169] 采用的 50° 迄至氟化正 $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{Cl}$ ^[70] 采用的 150° 到 200° 。可是最优反应条件的研究并未曾报导过。高压釜和日常实验室玻璃仪器均曾被用作反应器。

用这一方法企图使 4-氯丁醇和它的酯氟化，当反应在 120° 进行的时候，均导致四氢呋喃的生成。可是，在较低温度下，得到低产率的氟化醇^[172]。

其他碱金属的氟化物作为氟化剂的应用，从文献资料看来，并不显见。

102 法 IB 族元素的氟化物；铜、银和金

氟化铜很少作为氟化剂应用，它仅有历史性的意义。Midgley