

Shiyong *Jingxiyoujihecheng* *Shouce*

实用 精细有机合成手册

段行信 / 编

Shiyong *Jingxiyoujihecheng* *Shouce*

化学工业出版社

实用精细有机合成手册

段行信 编

化学工业出版社
·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

实用精细有机合成手册/段行信编. —北京: 化学工业出版社, 2000. 1
ISBN 7-5025-2618-8

I. 实… II. 段… III. 有机合成-手册 IV. 0621.3-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 34102 号

实用精细有机合成手册

段行信 编

责任编辑: 裴桂芬 王苏平

责任校对: 陶燕华

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 33¹/₂ 字数 775 千字

2000 年 1 月第 1 版 2000 年 1 月北京第 1 次印刷

印 数: 1-5000

ISBN 7-5025-2618-8/TQ·1165

定 价: 66.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

14.517

目 录

第一章 烷烃及芳烃的烷基化	1
一、概述	1
二、烷烃合成 (乌兹反应)	1
三、烯烃及其他 C=C 双键的加氢	4
1. 烯烃的结构对加氢反应的影响	5
2. 催化剂的状态	9
3. 溶剂的影响	10
4. 搅拌及反应温度	11
5. 压力釜的构造及实际操作	11
四、格氏试剂法	12
1. 格氏试剂用水或醇分解	12
2. 格氏试剂和卤代烃反应	13
3. 格氏试剂和硫酸酯、磺酸酯反应	14
五、芳烃的烷基化	15
1. 碳正离子的重排——异构化	15
2. 卤代烃与芳烃的缩合	16
3. 醇与芳烃的缩合	19
4. 烯烃与芳烃的缩合	20
5. 锌汞齐/盐酸还原羰基	22
6. 羰基的联氨还原	25
7. 卤代烃的氢解	26
第二章 烯烃	30
一、概述	30
1. 双键取代基的顺反异构	31
2. 聚合反应	31
二、烯烃的制备	31
1. 醇的分子内脱水及烯烃异构化	32
2. 卤代烃的脱除 HX	35
3. 热消除反应	37
4. 相邻的二卤代物脱去卤原子	39
5. 格氏试剂法	39
第三章 醇	41
一、概述	41
二、醇的制备	41
1. 烯烃的水合	41

2. 卤烃的碱性水解	42
3. 格氏试剂法	43
4. 醛、酮的还原	50
5. 金属与供质子剂作还原剂	56
6. 碳碳双键 (C=C) 的氧化	58
第四章 醛、酮	60
一、概述	60
二、羰基化合物的 α -取代反应	60
三、羰基的加成活性	61
1. 与羟胺加成——肟	61
2. 醛、酮与肟、氨基脲的加成——腙及缩氨基脲	62
3. 醛、酮的水合及醇合	63
4. 醛、酮与 HCN 加成—— α -羟腈	65
四、醛、酮的合成	66
1. 芳烃侧链及醇的直接氧化	66
2. 同碳二卤烃的水解	69
3. β -酮酸酯的水解和脱羧	73
4. 用乌洛托品引入醛基	76
5. 羧酸碱土金属盐的干馏脱羧	78
6. 酰卤或酸酐与芳烃作用—— α -芳酮	80
7. 腈的还原及水解	87
8. 二氧化硒氧化	88
9. 二甲基亚砷氧化	88
第五章 羧酸	91
一、概述	91
1. 羧酸的酸性	91
2. 羧酸的脱羧	91
二、羧酸的制法	94
1. 羧酸衍生物水解法	94
2. 烃的氧化	100
3. 醇的氧化	111
4. 醛的氧化	113
5. 酮的氧化	114
6. 以 CO ₂ 为原料的合成	116
7. 其他方法	118
三、酸酐	120
1. 乙酸酐作脱水剂	121
2. 酰氯和羧酸作用	122
四、酰氯	122
第六章 酯及过氧化物	125

一、概述	125
二、羧酸酯	126
1. 羧酸和醇的酯化反应	126
2. 高沸点酸和高沸点醇的酯化	131
3. 羧酸盐和卤烃作用	132
4. 酸酐和醇、酚的酯化	132
5. 酰氯和醇、酚作用	134
6. 酯交换——羧酸酯和醇反应	135
7. 羧酸和烯的加成	136
8. 腈的醇解	136
9. 聚酯(气相色谱固定液)	139
10. 多元酸的不完全酯	140
三、无机酸酯和其他酯	141
1. 硫酸酯、磺酸酯及亚硫酸酯	141
2. 磷酸酯及亚磷酸酯	142
3. 亚硝酸酯	146
4. 硫氰酸酯及异硫氰酸酯	147
5. 氰酸酯和异氰酸酯	150
四、过氧化物	154
第七章 酰胺	160
一、概述	160
二、酰胺的合成	160
1. 酰氯、酸酐、酯与氨(胺)作用	160
2. 贝克曼重排——酮肟重排	168
3. 腈的部分水解	169
4. 碳酰二胺	169
三、酰胺的水解	173
1. 用苛性钠水解	174
2. 用盐酸水解	175
3. 用不同浓度的硫酸水解	175
4. 用水合肼和其他酰胺交换	177
第八章 腈	179
一、概述	179
二、腈的制备	179
1. 卤代烃的卤原子被—CN基取代	179
2. 酰胺脱水	183
3. 丙烯腈双键的加成——取代丙腈	188
第九章 醚	192
一、概述	192
二、单醚	193

三、混合醚	195
1. 醇的分子间脱水	195
2. 醇(酚)和卤代烃作用	195
3. 原甲酸酯和格氏试剂反应	197
四、不饱和醚	198
1. 乙烯基醚	198
2. β -烯基醚	199
五、环醚	199
1. 环氧乙烷及1,2-环氧丙烷	199
2. 1,4-二氧六环	201
第十章 卤素化合物	202
一、概述	202
二、脂肪族卤化物	203
1. 卤代烷(烯)	203
2. 受其他基团影响的卤代——卤代羧酸、卤代酮、卤代腈	217
三、芳香族卤素化合物	220
1. 芳烃侧链卤代	220
2. 芳核的亲电卤代	224
第十一章 脂肪族磺酸、芳香族磺酸及磺酰氯	237
一、概述	237
1. 被其他原子或基团取代	237
2. 合成中的阻塞作用	237
3. 分离异构物	238
二、脂肪族磺酸	238
1. 硫氰酸酯的氧化	239
2. 硫醇的氧化	240
3. 活泼卤原子被磺酸基取代	241
4. 环氧烷与亚硫酸钠作用	241
5. 烷烃的直接磺化	242
三、芳香族磺酸	242
1. 直接磺化	242
2. 间接磺化	249
四、亚磺酸	249
五、磺酰氯	251
1. 芳香磺酰氯	251
2. 脂肪族磺酰氯	252
六、磺酸钠盐的碱熔(磺酸基被羟基取代)	255
七、磺酸基的水解	258
第十二章 硝基化合物——硝化及亚硝化	260
一、概述	260

二、脂肪族硝基化合物	260
1. 烷烃的直接硝化	260
2. α -卤代羧酸的硝基置换及脱羧	261
3. C-亚硝基的氧化	263
三、芳香族硝基化合物	264
1. 硝化剂	264
2. 取代基对于硝化方位选择性的影响	265
3. 反应温度	266
4. 副反应及注意事项	266
5. 硝化的实施	266
四、杂环化合物的硝化	283
五、亚硝基化合物	285
1. 脂肪族亚硝基化合物	285
2. 酚类的亚硝化	287
3. 芳香叔胺类的 C-亚硝化及仲胺的 N-亚硝化	288
4. C-亚硝基的间接引入	292
第十三章 胺及 N-烃基化	293
一、概述	293
二、芳胺的制取	294
1. 金属——供质子剂还原	294
2. 硫化钠作还原剂	300
3. 催化下使用联氨还原	303
4. 硝基的催化加氢还原	304
三、胺的 N-烃基化	304
1. 卤代烷和胺反应是 N-烃基化常用的方法	304
2. 芳卤烃的亲核取代	308
3. 磷酸酯、硫酸酯作 N-烃基化试剂	310
4. 醇作为 N-烃基化剂	311
5. 胺与环氧乙烷作用	316
6. 醛、酮与胺反应——亚胺的还原	318
7. 硝基及氰基的催化加氢	322
8. 胺、氨与 $C=C$ 双键加成	324
9. 重排	326
第十四章 重氮化及重氮基的变化	329
一、概述	329
二、影响重氮化反应的因素	329
1. 酸的影响	330
2. 反应温度	330
3. 亚硝酸钠	330
4. 芳胺的结构对重氮化反应的影响	330

三、重氮基的取代	333
1. 离子取代反应	333
2. 重氮基的自由基取代	344
四、芳肼	359
1. 用亚硫酸钠还原	359
2. 用氯化亚锡还原	361
五、偶合	361
第十五章 硫化合物	365
一、概述	365
二、硫醇和硫醚	365
1. 硫代乙酸盐与卤代烃作用	365
2. 乙黄原酸钾(钠)与卤代烃作用及水解	366
3. 卤代烃与硫尿作用——S-烃基硫尿及水解	366
4. 硫醚——卤代烃和硫化钠作用	369
5. 硫化氢、硫醇与烯烃的加成	369
6. 硫代磷酸酯及其水解	371
三、硫代羧酸、硫代酰胺和硫酮	372
四、硫氰酸酯、异硫氰酸酯和硫代碳酰胺	376
五、硫酚	383
1. 磺酰氯用金属还原	383
2. 芳香族重氮基的硫取代	384
3. 二硫化物的还原	384
4. 芳卤原子的硫取代	384
六、砷和亚砷	385
七、其他硫化物	386
1. 与二硫化碳加成	386
2. 有机硫化物的氧氯化	388
第十六章 元素有机化合物	390
一、概述	390
二、金属有机化合物的合成	391
1. 金属与烃的反应	391
2. 卤代烃和金属作用	391
3. 格氏试剂及其与卤化金属的作用	392
4. 金属有机化合物与金属交换	395
5. 金属卤化物在络合溶剂中与烃反应	395
三、有机汞化合物	397
1. 格氏试剂法	397
2. 芳核的直接汞化	399
3. 芳亚磺酸的汞取代	401
4. 混式有机汞的负离子交换	401

四、磷、砷、锑、铋的有机物	403
1. 格氏试剂与磷、砷、锑的氯化物反应	403
2. 有机磷、砷的氧化	404
3. 卤代烃在金属钠存在下与金属卤化物反应	405
4. 烃基卤化磷及烃基磷酸酯	405
5. 卤代烃与亚砷酸钠作用	407
6. 芳核上直接引入砷酸基	408
五、有机锡、铅化合物	409
1. 格氏试剂法	409
2. 卤代烃和金属反应	410
六、硼、铝的有机物	412
七、有机锌化合物	413
八、有机硅化合物	415
1. 硅烷	415
2. 烃基氯代硅烷	415
3. 烷氧基硅烷	415
4. 烃基硅烷和其他基团的引入	416
5. 硅醇与多缩硅醇	420
第十七章 杂环化合物	427
一、概述	427
二、氧杂环化合物	428
1. 呋喃及其取代物	428
2. 吡喃及其衍生物	434
三、氮杂环	438
1. 吡咯、苯并吡咯(吲哚)及咪唑	438
2. 吡啶及其衍生物	446
3. 喹啉及其衍生物	451
4. 吡啶	461
5. 吡嗪	463
6. 咪唑	467
7. 嘧啶	471
8. 吩嗪	474
四、硫杂环化合物	475
1. 噻吩	475
2. 其他苯并的硫杂环	478
五、两个不同杂原子的杂环化合物	478
1. 噻唑	478
2. 噁唑	485
3. 吩噻嗪	486
第十八章 缩合	487

一、概述	487
二、脱水缩合	487
1. 醛、酮和活泼甲基、亚甲基的脱水缩合	487
2. 芳烃的氯甲基化	492
3. 羧酸和芳烃的脱水缩合	494
三、脱醇缩合	497
1. 克兰孙缩合—— β -酮酸酯	497
2. 碳负离子和草酸二乙酯的缩合	498
四、加成缩合	502
1. 醛、酮与 HCN 加成	502
2. 安息香缩合—— α -羟基酮	502
3. 碳负离子和 α , β -不饱和羰基化合物加成	502
4. 二烯类的缩合	503
5. 乙炔的加成缩合	504
五、脱氢缩合	505
1. 氧化剂作用下的脱氢缩合	505
2. 催化剂脱氢缩合及三氯化铝作用下的脱氢	507
六、脱卤化氢缩合	508
1. 苛性钠或醇钠为缩合剂	508
2. 氯化铝、氯化锌为缩合剂	509
化合物名称索引	511

第一章 烷烃及芳烃的烷基化

一、概 述

烷烃、芳烃的 C—烷基化及 C=C 不饱和键的催化加氢。

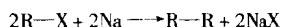
烷烃在有机合成中的用途不大。石油烃的各馏分多为正构烷烃的混合物，由于馏分复杂不易分离；在 70 年代有从石油的重油分中分离出纯净的正十三烷、正十四烷至正十七烷，并且批量生产，含量 G.C. > 99%。但是，多数的正构烷烃，特别是异构烷烃，目前只靠合成或用制备色谱分离得到纯品；或用合成手段制成衍生物，使它与杂质在物理及化学性质上有较大的差异，籍以简单手续分离，然后再复原。

其合成方法：或是形成新的 C—C 键，如乌兹合成、芳烃的烷基化；或是在碳原子上还原（羰基还原及脱去卤原子）以及去掉某些取代基、如失羧；或是醇分子内脱去水生成烯，然后催化加氢。

为了改变产物的性质，也常向取代芳烃的芳核上引入烷基，如用作阻聚剂的叔丁基邻苯二酚、叔丁基对苯二酚、2,6-二叔丁基-4-甲酚等；及作为中间体的异丙苯、二苯甲烷、2,4-二叔戊基酚等等。芳烃的直接引入烷基，是烷基碳正离子的亲电取代反应，当芳核上有推电子取代基占主导时，使烷基化得以进行；过程中，烷基正离子常发生重排，使烷基取代的结果常为异构，丙基以上不能得到正构的烷基化产物，而是得到相当复杂的混合物；因此，在芳核上的正烷基化时，常采用间接方法，如：乌兹合成（碱、避免了异构化）及 α -芳酮的还原。

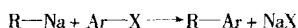
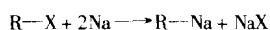
二、烷 烃 合 成（乌兹反应）

乌兹反应是两个相同或不相同的卤代烃用金属钠脱去卤原子，生成碳链加长的烷烃的反应。用单一的卤代烃反应的结果得到单一的、比原来卤代烃碳链加长一倍的烃；用两个不同的卤代烃得到三种不同的烷烃。



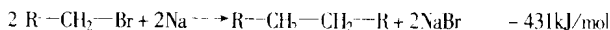
此方法也同样适用于芳烃的烷基化，但是，烷基化以后的芳核虽然芳核上已无卤原子也容易和卤代烃进一步烷基化，反应物的浓度决定进一步烷基取代的比率；尤其在两个有烷基的芳卤烃之间的反应，副反应更为严重。

反应分两步进行，首先卤烃与金属钠生成烃基钠，而后与卤烃进一步反应；生成烃基钠的反应速度决定整个反应速度，烃基钠一经生成，立即与卤烃反应；由于这个原因，使得某些长链的芳烷烃得以乌兹合成，这是小分子的卤代烷比卤代芳烃更容易生成烃基钠。在卤代烃与卤苯的乌兹反应中，卤苯联起来的副产物是很少的，高沸物主要是生成物进一步烷基化的结果。



1107910

乌兹反应是放热相当大的化学反应。



由于放热很大，在反应开始时必须控制好，否则由于反应太猛烈而有可能沸腾起来不易控制。为了控制反应温度，在低碳烷的合成中使用溶剂是必要的，以便于搅拌、防止局部过热；常使用的溶剂是石油烃或苯。

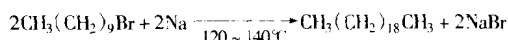
反应速度与反应温度及金属钠的表面积有很大关系。正构卤代烷（伯）随碳链增长而活泼性降低。

沸点高、较大分子的卤代烷进行乌兹反应时，因为分子量大，卤素比率较低，可不用溶剂，生成的烷烃本身就可以当作溶剂；也不必回流，而是把卤烃加热到一定温度（120~160℃）移去热源，用放热维持正常的反应温度140~160℃。将金属钠一块块地加入，沉积的溴化钠包有金属钠，搅拌是必须的、应尽可能把这些固体物搅拌碎，以防止局部温度过高及由于局部溴烃不足而发生烃基的热解及歧化，同时，使形成新鲜的钠表面继续反应；必要时，把包有很少钠的溴化钠滤除。虽此，热裂及歧化也不能完全避免。

反应完毕，为了处理掉未反应的金属钠（钠过量20%），向开口桶中慢慢加入水，因为烃的相对密度小，在上面，只要温度不是太高，在这种条件下，水和金属钠小粒作用也并不危险，开口容器随时逸散掉放出的氢气。分出粗品，用水共煮，然后蒸馏或重结晶。依此方法可以合成一系列偶碳数的烷烃，但由于反应温度受常压的限制，只合成十二个碳以上的烷烃（十二烷、二十烷、二十二烷、二十四烷、三十二烷及三十六烷）在合成正十二烷时，要用上部带夹套的冷却的开口反应器，并按比例交替加入溴代正己烷及金属钠，反应缓和后将生成的溴化钠捞出，以便于搅拌。

仲、叔卤代烷和金属钠作用几乎全部分解，不能进行乌兹反应。

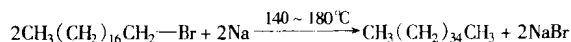
正二十烷分子量^① 282.54，熔点 36.8℃，沸点 343℃，相对密度 d^{20}_D 0.7886，折射率 n_D^{20} 1.4425。



10L搪瓷桶中加入 4.45kg (20mol) 溴代正癸烷，加热至 130℃，控制 120~140℃，将 700g (30, mol) 用苯洗过的金属钠（切成 15g 左右的小块，浸在苯中）用木棒搅动着，将金属钠一块块地加入；每加一块金属钠，待反应基本完成后再加下一次。搅拌一定要搅底部的溴化钠，以防止局部过热裂解；如果搅拌困难（交替加入溴烷和金属钠），在金属钠过量的情况下将生成的溴化钠捞出。加完金属钠以后再搅拌 20min。冷后用水分解，分出上面油层，以热水洗二次。减压分馏，收集 192~198℃ (1.3kPa) 馏分，得 1.5kg (51%)。

精制：1.5kg 煮过的产品中加入 150ml 纯苯，加热溶化；冰箱中放置过夜，离心分离出结晶，得 800g，纯度 99.7% (G.C.)^②。

正三十六烷 分子量 506.98，熔点 76℃，沸点 265℃ (0.13kPa)，相对密度 d^{20}_D 0.764。



5L 烧杯中加入 3.3kg (10mol) 溴代十八烷，加热至 140℃ 停止加热，加入 15g 金属钠充分搅拌，把熔化的金属钠打碎，反应立即开始，有溴化钠（蓝色）生成，反应物温度上升至 160℃，保持 140~180℃（放热，自然冷却）于 3h 左右将总数 288g (12.5mol) 金属钠块渐渐

① 指相对分子质量，下同。

② 指气相色谱法。

加入，每次加入不宜太多，否则反应放热很严重（高温下的热裂解是很严重的，如在 250℃ 反应，只得到相当少的产品），加完后再搅拌 20min，在经常搅动下使温度降至 100℃ 以下，小心倾出部分产物；在搅动下向剩余物（NaBr, Na）中慢慢加水，以分解金属钠及溶解溴化钠；分出上面油层与倾出的产物合并，用热水洗二次，放置过夜。

次日，用 5L 苯溶解，放冷过夜使结晶完全；又次日离心分离母液；如此反复用苯处理三次，干燥后在保温下脱色自然过滤，得纯白色产品 1.25kg（50%）熔点 76~77℃。

芳卤化物和卤代烷进行乌兹反应时，总是生成不同比例的三种产物的混合物。两种不同的卤烃进行乌兹反应时，产物总是比较复杂，首先应该考虑它们分离方便。为了得到较好的反应选择性，应该在允许的条件下使用更低的反应温度，以相当慢的速度将混合卤化物加入，以利于首先生成烷基钠而后与卤苯反应。

乌兹反应为强放热反应，一般为 430.54~447.26kJ/mol，为了防止分子量较小的卤代烃在反应中挥发及搅拌方便，一般需要使用溶剂，苯是稳定性较好和沸点适当的溶剂。为了容易反应，把金属钠制成小颗粒，钠的用量为理论的 110%~115%。由于反应放热相当大，最初的引发反应很重要，首先加入一小部分卤代烃混合物，在一定温度下约 80℃ 下搅拌，直至放热反应开始后再继续滴加其余的卤代烃混合物，不要加得太快，加完后再搅拌 1~2h，最后用醇或水处理反应物。

从两个不同的卤代烃用乌兹方法制备芳烷烃，如果它们的反应速度是相同的，应该生成相同分子数的三种产物；实际上，芳卤烃要稳定的多，芳卤烃在金属钠作用下联起来的反应是三个反应中最慢的。一般正溴烷首先和金属钠反应，然后再和积聚的芳卤烃反应，得到较好产率的芳烷烃。当然也发生一些卤烷之间的乌兹反应以及芳烷烃的进一步烷基化的产物。芳香族化合物甲基化的反应速度见表 1-1。

例如，正戊基苯的合成。溴代正戊烷与溴苯的混合物与苯溶剂中的金属钠反应，得到正戊基苯；从分馏的情况看，除正常产物——正戊基苯外，没有反应的卤烃较少，高沸物也不多。高沸物主要是戊苯进一步烷基化的产物——邻二戊基苯。

如果使用甲苯作溶剂，由于甲苯（溶剂）的浓度占绝对优势，烷基进攻甲苯芳核，主要的反应是甲苯芳核的烷基化。产物中甲苯的邻位烷基化产物（邻正戊基甲苯）比正戊基苯的产物还多。分离产物中：邻正戊基甲苯 65%；正戊基苯 35%。未发现对位和间位产物。见图 1-1 上图。下图是用苯作溶剂从间溴甲苯与溴代正戊烷合成间戊基甲苯的产物比率。

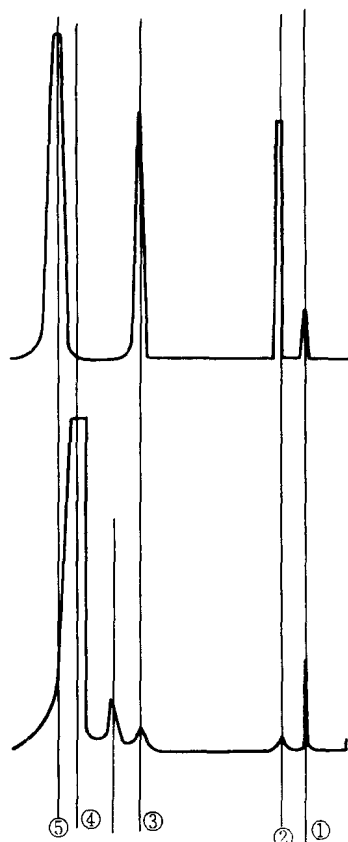


图 1-1 正戊基苯合成产物分布

①—苯；②—甲苯；③—正戊基苯；
④—间戊基甲苯；⑤—邻戊基甲苯

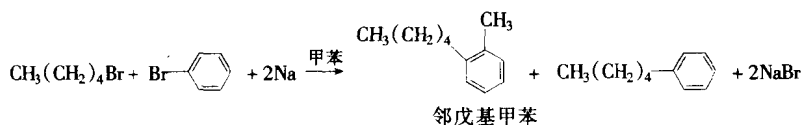
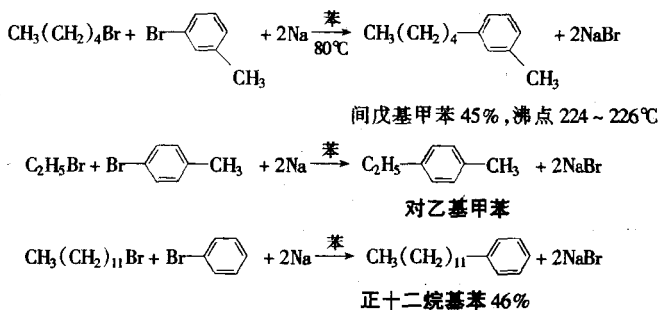


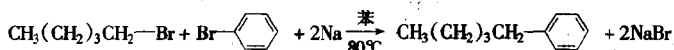
表 1-1 芳香化合物(用过氧化二乙酰)甲基化的相对反应速度

C_6H_6	1	$C_6H_5CH_3$	1.7	$C_6H_5CO_2Et$	5.2
C_6H_5F	2.2	$C_6H_5OCH_3$	0.65	$C_6H_5NO_2$	10
C_6H_5Cl	4.2	C_6H_5CN	12	C_6H_5COph	11
C_6H_5Br	3.6	$C_6H_5COCH_3$	2.4	$C_6H_5C_6H_5$	5

溴代正戊烷与溴苯的混合物和苯中的钠粉反应, 得到正常产物——正戊苯戊基并不是和苯反应, 而是和溴苯在溴的位置上反应的结果。又如: 溴代正戊烷和间溴甲苯在苯溶剂中的钠粉反应, 得到间戊基甲苯, 只很少量的正戊苯(和溶剂苯反应), 如图 1-1。



正戊基苯 分子量 148.25, 沸点 205.4°C, 相对密度 d_4^{20} 0.8585, 折射率 n_D^{20} 1.4878。



5L 三口烧瓶配置机械搅拌、回流冷凝器及分液漏斗。

烧瓶中加入 395g (17mol) 用苯洗过的金属钠小粒及 1.8L 无水苯^①, 搅拌下加热至沸, 先加入约 50ml 如下的混合液以引发反应。

1.1kg (7mol) 溴代苯及 1.05kg (7mol) 溴代正戊烷, 混匀。

引发反应后(从放热及金属钠粒的表面变紫蓝色可以判定已经引发)于 4h 左右将其余的混合液慢慢加入(反应放热可以维持回流)反应物由于大量溴化钠而呈深蓝色, 继续加热保温下搅拌 2h; 搅拌下放冷, 慢慢滴入 400ml 乙醇, 再慢慢滴入 500ml 水; 分取苯层, 水洗三次, 分馏, 收集以下馏分, 100°C 以前为苯馏分; 100 ~ 180°C 为中间馏分; 180 ~ 215°C 为粗品, 产物纯度 > 90%; 215°C 以上馏分, 约 190ml。

粗品作第二次分馏, 收集 196 ~ 208°C 馏分, 再进行分馏。

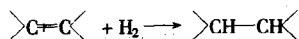
第三次分馏, 收集 204 ~ 207°C 馏分, 得 300g (30%) (G.C.) > 96%, 前馏分再分馏, 可回收 100g; 总收率 40%。

附注

① 苯的用量不能减少, 否则产物更多会进一步烷基化而使产率降低。

三、烯烃及其他 C=C 双键的加氢

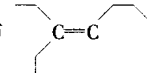
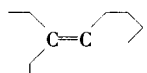
乙烯是最简单的烯烃, 在雷尼镍催化下, 于 100 ~ 130°C 能迅速加氢; 其他烯烃在雷尼镍、钨、钼催化剂存在下, 在室温条件甚至常压即可以进行。为使反应迅速进行, 经常还是在 100 ~ 130°C 及压力条件下进行。烯烃加氢是放热反应。



烯烃加氢的反应速度主要由以下因素决定: ① 烯的结构和空间障碍; ② 催化剂及其状态; ③ 溶剂的影响; ④ 反应温度; ⑤ 搅拌。

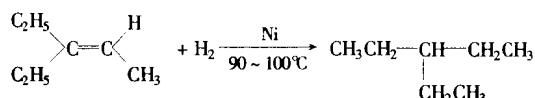
1. 烯烃的结构对加氢反应的影响

烯烃双键两端的取代烷基的数目越多，其加氢就越困难；取代基碳链的支链越多、取代基碳链超过四个碳，也使加氢变得困难；此皆由空间障碍所致。取代程度相同，以相近的反应速度进行加氢。

双键两端的丁基以上的烷基，键角使碳链对于双键有更大的屏蔽作用，它近似于两个取代基的屏蔽作用，使加氢变得困难。如：3-乙基 3 庚烯  能顺利加氢；只比它多一个碳原子的 3-乙基 3 辛烯  的加氢就变得困难多了。

总之，双键的极化程度愈大、空间障碍愈小，就愈容易加氢。

3-乙基戊烷 分子量 100.2，沸点 93.5℃，相对密度 d_4^{20} 0.6982，折射率 n_D^{20} 1.3934。

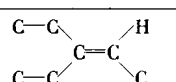
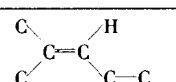
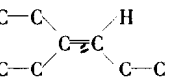
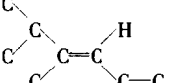
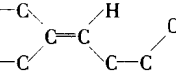
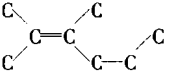
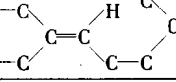
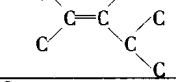
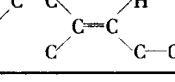
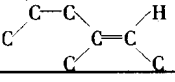


1L 容积的压力釜中加入 150ml (108g, 1.1mol) 3-乙基-2-戊烯、150ml 甲醇及约 15g 雷尼镍，上紧螺栓，依次用氮气、氢气排空；使釜内充氢 5.0MPa 开始摇动及加热，开始的 30s 有约 0.5MP 压降，为溶解氢；而后由于加热，压力上升可达 6.0MP，半小时后加热达 90℃，开始有明显的压降，约 7h 后压力平衡，下降至 1.4 ~ 1.5MP。按计算消耗氢压降 4.6MPa 继续保温 1h，停止加热及摇动，冷至室温后放压、出料。

处理不饱和物，将加氢后的产物用水冲稀，加入少许盐酸以破坏雷尼镍的活性，充分摇荡后分出粗品。在冰水浴中冷却控制 10℃ 以下、慢慢滴入溴素至溴的颜色不再褪去为止（每次加入 2 滴，充分摇动）分去微少水层。然后水浴加热在 40.0 ~ 53.0kPa 减压分馏二次（叔卤原子受热容易脱去 HBr 故先在较低温度下加热分馏以除去溴化物）最后常压分馏，收集 93 ~ 94℃ 馏分，得 77g (70%) 含量 99.5% (G.C.)。

表 1-2 中以相同的条件对下列烯烃加氢，从完成反应的时间比较它们的加氢速度。

表 1-2 烯烃结构与加氢反应速度关系 (100℃)^①

烯烃结构	取代基数目 (以乙烯为母体)	反应完成的 时间/h	烯烃结构	取代基数目 (以乙烯为母体)	反应完成的 时间/h
	3	5		3	4~5
	3	5		3	5
	3	5		4	> 15
	3 (相当 4)	> 15		3	5~6
	3	5~6		3	5~6

^① 以上实例各烯烃的加氢，是在对等体积的甲醇及 10% (质量) 的雷尼镍催化剂，在摇摆式压力釜中，工作压力 2 ~ 5MPa 条件下进行。

共轭二烯是活泼的烯烃，它很容易和1分子氢加成。加成产物的组成与使用催化剂种类有关。例如：2,5-二甲基-2,4-己二烯 $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ 可以使用铂黑、钯黑、雷尼镍为催化剂在常温加氢，分析加氢产物的组分，在选择性方面，强力催化剂的铂黑的选择性最差，它的加氢产物比较复杂；而催化能力差些的雷尼镍的选择性就好得多，产物比较集中在2,3-位上加成；得到90%的2,5-二甲基-2-己烯，加氢催化剂活性比较为：铂黑 > 钯黑 > 雷尼镍；使用不同催化剂和1mol氢加成，其产物组分如表1-3。

与烯烃的双键共轭的苯基，共轭效应超过空间障碍的影响，加氢也很容易；至于多个苯环取代基的情况，空间障碍又大于共轭效应的影响，又使加氢变得困难。如果以3-乙基-2-戊烯比较其苯基取代乙基后的相对加氢速度，见表1-4。又如：邻丙烯基苯酚，空间障碍较小，双键有较大的极化和电子密度，加速速度很快，在室温即能迅速进行。见表1-4。

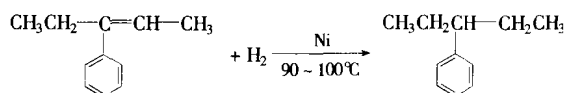
表 1-3 2,5-二甲基-2,4-己二烯在不同催化剂下加氢产物分布

产物的组分	产物/%			产物的组分	产物/%		
	铂	钯	镍		铂	钯	镍
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ (未反应物)	11	0	0	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	63	86	90
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	13	6	9	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	17	7	1

表 1-4 不同烯烃在 Ni 10% 温度 100°C 压力 5MPa 条件加氢反应速度

烯 烃	加氢产物	反应完成 时间/h	烯 烃	加氢产物	反应完成 时间/h
$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{C}-\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}-\text{C} \end{matrix}$	5	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{ph} \\ \diagup \\ \text{C}-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \end{matrix}$	> 15(6)
$\begin{matrix} \text{CH}_3-\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{C}-\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}-\text{C} \\ \text{ph} \end{matrix}$	3	$\begin{matrix} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \end{matrix}$	< 1

3-苯基戊烷 分子量 148.11，沸点 187.5°C，相对密度 d^{15}_0 0.8755，折光率 n^{20}_D 1.4890。



1L 压力釜中加入 150ml (108g, 0.82mol) 3-苯基-2-戊烯、150ml 甲醇及 15g 雷尼镍，上紧螺栓，依次用 N_2 、 H_2 排空；然后充氢 5MPa，开始摇摆并加热，开始的半分钟有 0.5MPa 降压，为溶解氢。而后由于加热，至 90°C 以前压力升高可达 6.0MPa。90°C 开始有明显的降压，约 4h 压力平衡，降至 2.7MPa 再保温 1h，按计算消耗氢压降 3.3MPa 停止加热，冷后出料。

用溴素处理掉烯烃以后，减压分馏，然后常压分馏，收集 185~188°C 馏分，得产品 90g (75%)。