

烷 烃 的 取 代 反 应*

—V. 几种烷烃的光亚硝化

王葆仁 陈 宁 胡汉杰

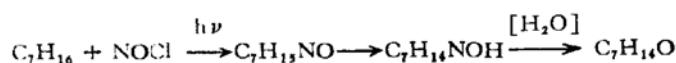
(中国科学院化学研究所,北京)

摘 要

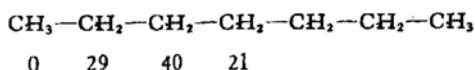
本文报道了从烷烃经光亚硝化直接合成醛肟与酮肟的比较满意的合成与分离分析方法,获得与前人不同的结果,并提出这一反应的机理。所用烷烃为戊烷、己烷、庚烷和辛烷。

为了研究烷烃的取代反应规律,首先要寻找比较适宜的取代反应条件和取代产物的分析分离方法。我们已发表了烷烃氯化^[1-4]和溴化^[5]反应的部分研究成果。本文主要研究了烷烃的光亚硝化反应。

饱和烃的亚硝化研究过去主要集中在环烷方面,特别是环己烷的亚硝化,因为产物环己酮肟,是工业上生产合成纤维尼龙-6的原料。直链烷烃的亚硝化研究,文献上只有少数报道,但历史却很长。早在1919年,Lynn^[6]即已发现亚硝酰氯的庚烷溶液,曝露在日光下,所得的油状物经水解可得庚酮。他认为油状物是庚酮肟:

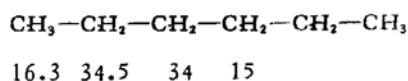


Deschamps^[7]研究烷烃的亚硝化,认为伯位不能进行反应,例如测得庚烷的亚硝化产物的各个位置比例为:

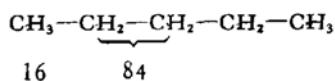


Müller 的早期工作^[8]也认为伯位不能被亚硝化。

Julliard^[9]将庚烷亚硝化,证明伯位可以反应,各个位置的取代比例为:



Müller^[10]后期的工作,也否定了他自己过去伯位不能反应的说法,他进行戊烷的亚硝化,得出各位肟的配比为:

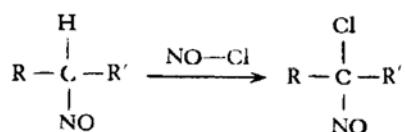


关于亚硝化反应的条件,亚硝化试剂一般均采用亚硝酰氯。关于反应温度,Julliard^[11]曾

本文1985年1月16日收到,1986年5月19日收到修改稿。

* 本文部分工作得到国家科学基金的资助。

在-60℃到60℃宽广范围内进行过试验。根据产物的纯度与产率，认为10—20℃比较适宜。亚硝酰氯浓度对产物影响很大。过量的亚硝酰氯会使产物进一步氯化：



小林良生^[12]，曾研究亚硝酰氯浓度与反应温度对产物产率的共同影响。在10—20℃范围内，亚硝酰氯的浓度以0.5—1%（重量）为好。关于光源问题，过去工作未有定论。参考环己烷的结果，光源大都用紫外灯，但也有人认为波长愈长，产物愈纯。Julliard^[11]曾报道在4000 Å—6000 Å范围内产物分布的情况。Strel'tsova^[13]曾报道产物产率与波长的关系，认为以 $\lambda = 5000$ Å最好。

亚硝基烷烃不稳定，能聚合为二聚体并进一步生成复杂混合物。要在强酸、强碱或带有羟基的极性溶剂作用下异构化为肟^[14]，才能稳定。通常均以1—10倍的氯化氢与亚硝酰氯同时作用于烷烃，产物为肟的盐酸盐。

关于各位取代产物的分析分离方法，Deschamps^[7]与 Müller^[8]都是把光亚硝化所得的油状物用水处理，中和后得到肟，此肟均为酮肟。因而得出伯位不能反应的结论。Müller^[10]后来改用“无水操作”法，将戊烷的亚硝化产物直接在中性氧化铝柱上层析，用乙醚-甲醇混合物(9:1)淋洗，分出肟的混合物。并用核磁谱作定量测定。此法操作不方便，核磁法只能计算醛肟量和各位酮肟总量，而不能区别各位酮肟的量。Julliard^[9]将庚烷的亚硝化产物与水和丙酮反应进行肟交换。此时从伯位产物所得醛被氧化成酸，经由甲醇作用变为甲酯，再用气相色谱分离甲酯与各位酮，算出不同位置的取代比例。此法不仅操作较繁，而且醛经氧化成酸再进行酯化，数据难以准确。

我们经过一些试验，确定了较好的反应条件与产物的分析分离方法。操作如下：

过量的烷烃置于石英反应器中，在高压汞灯照射下，通入一定量的亚硝酰氯与氯化氢混合气(1:10)，维持温度在17—18℃。反应毕，通入氮气30min，以除去未反应的亚硝酰氯。放置后加到冰水中，以20%氢氧化钠溶液中和，维持温度于0—5℃，分出油状物，称重后用气相色谱进行定性定量分析。

我们将戊烷、己烷、庚烷与辛烷，分别按上法进行光亚硝化和分离分析，所得结果，列于表1。

从表1我们可以看到：(1)光亚硝化在己烷、庚烷、辛烷三例中，产率全是定量的。在戊烷的情况下，由于戊烷挥发度高，操作时有大量损失。在计算被亚硝化的戊烷时，损失量也包括在内，因此产率数字大大降低。(2)各实验的精产率(由色谱图中各位肟的峰面积计算)与粗产率相差甚微，说明副产物很少。这些都说明我们所采用的反应操作和分离分析方法是比较合适的。(3)我们还可看到这四种烷烃的光亚硝化，都得到伯位产物——醛肟。它们的存在，系经色质联用所得的质谱图与从合成的已知醛肟的质谱图对比完全相同而得到证明的。Müller所说在水存在下得不到伯位的产物，显然是由于在水解前未首先除去过剩的亚硝酰氯，形成的醛肟为亚硝酸氧化所致。

光亚硝化反应是自由基反应，但不是链锁反应。这已由前人工作所证明。前人测量环烷烃光亚硝化的光量子效率，几乎无一例外地给出 $\phi < 1$ 的结果^[15]。

表 1 各位肟的分配比例和总产率

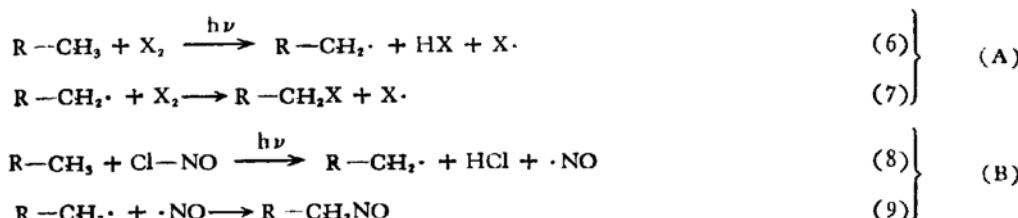
	1-位	2-位	3-位	4-位	总产率(按被亚硝化的烷烃计)	
					粗产率%	精产率 (按色谱计)%
戊 肜	11.4	60.6	28.0		51	48.6
己 肜	9.2	46.0	44.8		100	93.6
庚 肜	8.4	38.7	35.5	17.4	100	97.5
辛 肜	6.9	35.8	28.3	29.0	100	99.0

从表 1 我们还可以看到各位肟的分配比, 以 2-位最多。这与氯化、溴化反应相似。对自由基反应, 考虑到受位阻和碰撞几率两种因素的支配, 应以 1-位产物最多, 但事实不然。因此, 我们怀疑可能是在 1-位反应形成 1-位自由基后, 由于后续反应的速度较慢, 其部分或全部转位成较稳定的 2-位自由基, 之后才进行第二步反应, 因此 2-位取代物比应得者为多。表 2 比较了庚烷的氯化、溴化和亚硝化的结果。

表 2 庚烷自由基取代反应各位产物的分配比

	1-位	2-位	3-位	4-位
氯代 ^[113]	11.4	30.7	30.7	27.3
溴代 ^[12]	±0	49.4	31.8	18.7
亚硝化	8.4	38.7	35.5	17.4

从表 2, 可以看出在溴化反应中, 1-位产物几乎为零; 亚硝化的 1-位产物比氯化的 1-位产物少。比较下列两组反应:



在溴化反应(A 组反应(7))中 X_2 为溴分子, 它的活性和移动速度均比氯化反应中 X_2 为氯分子时为差, 因此反应(7)还未及发生, 1-位自由基 $R-\text{CH}_2\cdot$ 已转位成 2-位自由基, 之后发生反应(7), 产物是 2-位取代物。在 B 组中, 反应(9)应极迅速, 但由于 $\cdot\text{NO}$ 和 $R-\text{CH}_2\cdot$ 浓度均小, 碰撞几率较小, 因此 1-位产物仍较氯化的 1-位产物为少。

实 验 部 分

烷烃的光亚硝化 反应器(图 1)为一具有夹套的桶状石英反应器, 内径为 3cm, 高 24cm,

体积为 170 ml。上装人气导管和迴流冷凝管，冷凝管上端接一玻璃管，导气经一干冰冷冻阱至室外。夹套内外层距为 1 cm，接有入水、出水管。反应器置于另一较大的石英夹套中，也用流水冷却。外夹套用以隔断光源的热辐射，内夹套用以调节反应温度，使之在 17—18℃。光源用 700 W 高压汞灯，灯距外夹套 8 cm。

另装置两个气体发生器，系将 6.9 g 亚硝酸钠的 10 ml 水溶液滴入 40 ml 浓盐酸中。另一个是氯化氢发生器，系将 100 ml 浓硫酸滴入 100 ml 浓盐酸中。所发生的气体分别通过计泡器经由具有三通活塞的 T 形管接到反应器的人气导管。

将烷烃 120 ml 加入反应器中，放一聚四氟乙烯包封的电磁搅拌子。通入氮气和氯化氢气以驱逐氧气并使烷烃被氯化氢气所饱和。这时开始照光和搅拌，徐徐通入亚硝酰氯和氯化氢混合气，维持计泡器数为 1:10。当反应开始后，黄色油状物逐渐形成。控制亚硝酰氯发生速度，约在 6—8 h 通完。继续光照与搅拌并通入氮气 30 min，停止反应并静置后，分出油层，加到 30 ml 冰水中，并在冰水浴中冷却，徐徐滴入 20% 氢氧化钠溶液，维持温度在 5℃ 以下，直到溶液 pH 值为 6—7。静置过夜，分出油层称重，作为粗产物。直接进行气相色谱质谱联用分析。

烷烃层与冷冻中凝聚物合并，用水洗涤一次，无水碳酸钠干燥后，蒸馏，称出回收烷烃重量，计算反应用去的烷烃重量。

色谱条件为 10% (在戊烷实验为 15%) 聚乙二醇-20000/Chromsorb GAW-DMCS (80—100 目)，2 m (在戊烷为 4 m) × 3 mm 不锈钢柱，柱温 110—145℃，氮气流速 10—13 ml/min。

质谱条件为电子能量 70 eV，离子源温度 200℃，界面温度 154℃，加速电压 8 kV。

产物的鉴定，系先合成各种已知的醛肟和酮肟，测定其质谱，与产物色-质联用所测定的各峰质谱图相比较，以断定各峰所代表产物的结构。并以由已知物算出的校正因子，通过归一化方法，用气相色谱定量测定各异构体的百分含量。

本工作中已知物和未知物的质谱，系本所质谱组贺玉珍、徐梦山、卢紫纯等同志协助测定，谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] 王葆仁、胡汉杰、刘淑清，科学通报，27(1982)，3: 191。
- [2] 王葆仁、倪振德、胡汉杰，科学通报，28(1983)，14: 855。
- [3] 王葆仁、胡汉杰、刘淑清、倪振德，科学通报，28(1983)，20: 1243。
- [4] 王葆仁、胡汉杰、刘淑清、王惠芳，科学通报，29(1984)，21: 1298。
- [5] 王葆仁、白家强、郑国绣，中国科学 B 辑，1984，4: 303。
- [6] Lynn, E. V., J. Am. Chem. Soc., 41(1919), 368.

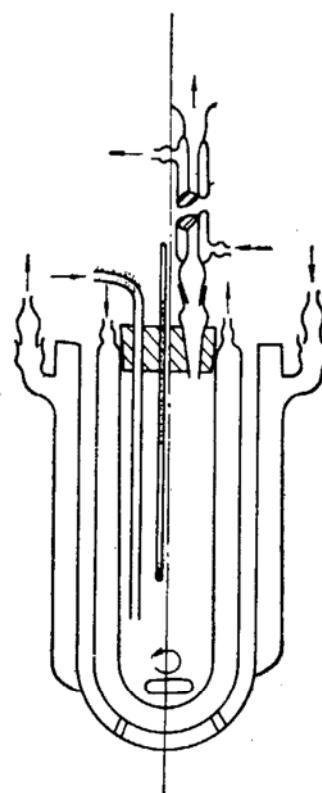


图 1 反应装置图

- [7] Deschamp, A., *Dissertation*, Universite de Paris, 1966.
- [8] Mülle, E., *Pure and Applied Chem.*, 16(1968), 153.
- [9] Juliard, M., *Bull. Soc. Chem. France*, 1973, 3199.
- [10] Müller, E. & Böttcher, A. E., *Chem. Ber.*, 108(1975), 1475.
- [11] Juliard, M., *Bull. Soc. Chem. France*, 1974, 263.
- [12] 小林良生, 石油学会誌, 17(1974), 11: 968.
- [13] Strel'sova, A. A., *U. S. A. Pat.*, 3,498,895, 1967.
- [14] Peter, A. S. Smith, *The Chemistry of Open-chain Organic Nitrogen Compounds*, Vol. II, W. A. Benjamin Inc. New York-Amsterdam, 1966, 362.
- [15] 春官紀穂, 三山創, 日本化学会誌, 7(1979), 951.
- [16] Smit, P. & Den Hertog, H. J., *Rec. Tran. Chim.*, 83(1964), 891.