

烷 烃 的 取 代 反 应*

——戊烷、己烷和庚烷的溴化

王葆仁 白家强 郑国琇 刘淑清

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘 要

本文用元素溴、*N*-溴代二乙胺和 *N*-溴代丁二酰亚胺, 对戊烷、己烷和庚烷进行光溴化, 发现这三种溴化剂所得的溴戊烷、溴己烷和溴庚烷, 它们所含异构体的比例都各不相同。其中以 2-位异构体含量最多, 1-位异构体几乎没有。作者等以溴分子的活性与烷基自由基移位进行解释, 并与光照氯化结果相比较, 氯化由于氯比较活泼, 自由基来不及转位, 即与氯反应, 因而 1-位异构体含量多。

早在 1851 年, Brazier 和 Gossleth^[1] 已进行过癸烷的液相光溴化, 但文献上记载的烷烃溴化反应很少。Forman 和 Rowlands^[2] 研究的是在催化剂存在下, C_8-C_{22} 烷在液相中的溴化反应。Schröter^[3] 把甲烷和溴蒸气经过 200° 加热, 得到溴甲烷。Werke 等人^[4] 用过量的溴和甲烷通过 400° 石英管, 得二溴甲烷和溴仿。Kharasch 等人^[5] 在 100° 进行 2, 3-二甲基丁烷的光溴化, 得到主要产物为 2-溴代 2, 3-二甲基丁烷。Hormats 等人^[6] 在 98—152° 进行新戊烷的光溴化, 指出反应遵循自由基链反应机理。Blouri 等人^[7] 利用气相色谱分离庚烷的溴化产物。Shell 公司的工作者^[8] 曾以低于大气压使癸烷在紫外光照射下溴化, 得 66% 产率的混合溴代癸烷。Ijam 等人^[9] 研究 170—220° 煤油馏份的溴化。他们还研究元素溴^[10a] 和 *N*-溴代丁酰亚胺^[10b] 对癸烷, 十一烷和十二烷的溴化, 并水解成醇, 但都未能将混合物组成分离纯化。Minisci^[11] 曾用 *N*-溴代二甲胺溴代庚烷, 分析产物中的组分比例。

我们在研究烷烃的氯化^[12] 同时, 也研究烷烃的溴化反应。我们用各种不同的产生溴自由基的试剂, 对戊烷、己烷和庚烷进行取代反应, 希望在溴原子取代的位置上, 选择性有所不同。

我们首先用元素溴在光照下进行戊烷、己烷、庚烷的溴化。以过量烷烃为溶剂, 产物用气相色谱分析各个溴化物异构体的比例, 结果列于表 1。

在用 *N*-溴代二乙胺为自由基产生剂进行烷烃的溴化时, 发现在如上的条件即在过量烷烃为溶剂并进行光照的情况下, 得到的是二乙胺溴化氢盐白色沉淀。烷烃几乎全部回收, 未发生溴化。估计是进行了下列反应:

本文 1982 年 7 月 21 日收到。

* 本文系“烷烃的取代反应”第三篇报道。

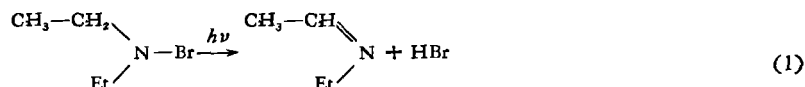
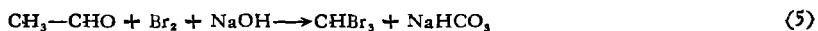
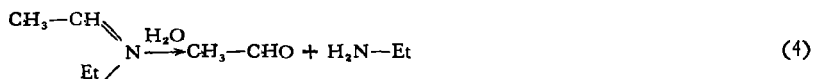


表 1 溴化剂和条件变化,对烷烃光溴化产生的一溴代物异构体比例的影响

烷 烃	溴化剂	反应条件	产物异构体比例%			
			1-位	2-位	3-位	4-位
戊 烷	Br_2	—	—	76.9	23.3	
	$\text{Et}_2\text{N}-\text{Br}$	$\text{H}_2\text{SO}_4-\text{CH}_3\text{COOH}(85:15)$	—	78.8	21.2	
	$\text{Et}_2\text{N}-\text{Br}$	H_2SO_4 , 30%	—	77.5	22.5	
	NBS	—	—	76.9	23.1	
	NBS	CH_2Cl_2	5.1	70.9	24.0	
己 烷	Br_2	空气中	—	60.6	39.4	
	Br_2	氮气中	—	60.8	39.2	
	$\text{Et}_2\text{N}-\text{Br}$	—	—	—	—	
	$\text{Et}_2\text{N}-\text{Br}$	NaOH	—	—	—	
	$\text{Et}_2\text{N}-\text{Br}$	$\text{H}_2\text{SO}_4-\text{CH}_3\text{COOH}(85:15)$	—	60.9	39.1	
	$\text{Et}_2\text{N}-\text{Br}$	H_2SO_4 , 30%	—	60.4	39.6	
	NBS	—	—	60.3	39.7	
庚 烷	Br_2	空气中	—	48.9	32.4	18.7
	Br_2	氮气中	—	49.4	31.8	18.7
	$\text{Et}_2\text{N}-\text{Br}$	$\text{H}_2\text{SO}_4-\text{CH}_3\text{COOH}(85:15)$	—	49.4	31.4	19.2
	$\text{Et}_2\text{N}-\text{Br}$	H_2SO_4 , 30%	—	49.2	32.6	18.2
	$\text{Et}_2\text{N}-\text{Br}$	$\text{CF}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{SO}_4(1:2)$	—	49.2	32.1	19.6
	$\text{Me}_2\text{N}-\text{Br}$	H_2SO_4 , 96%	—	49.0	32.0	19.0
	$(\text{Me}_2\text{N}-\text{Br})$	$(\text{H}_2\text{SO}_4, 96\%)$	(1)	(50.4)	(32.8)	(15.7) ^[11]
	NBS	—	—	48.0	32.8	19.2

如果在碱性介质存在下反应,烷烃也不被溴化。烷烃层中有溴仿存在,证明(1)式中歇夫碱确曾生成:

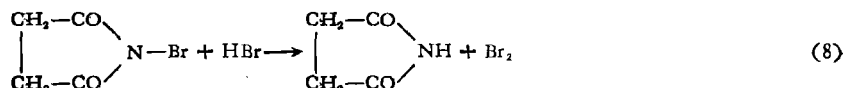
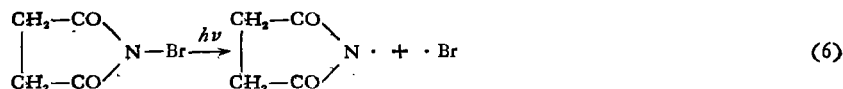


N -溴代二乙胺只有在酸性介质存在下光照,能溴化烷烃,所得产物中异构体的比例与元素溴的反应结果相同,见表1。事实上可能即是通过反应(2),形成了溴元素,再进行光溴化的。

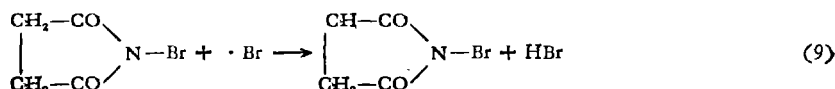
文中还用 N -溴代丁二酰亚胺(NBS)为溴化剂,进行烷烃的光照溴化。结果也与元素溴所得的异构体比例相似。又曾用二氯甲烷为溶剂,也得到稍有不同的结果,列于表1。

以上各种实验均在空气中进行,我们曾重复元素溴对己烷和庚烷的光溴化,在纯氮气下进行反应,结果也没有不同。又曾重复 Minisci 的实验,用 N -溴代二甲胺为溴化剂在96%硫酸中进行光溴化,都得同样结果。这些结果,都列在表1内。此外,光源的改变,烷烃与溴元素克分子比的变化,均不影响产物异构体的比例。

这三种溴化剂对于烷烃的光溴化都得到相同的结果, 一溴代物的各种异构体相互比例都相同, 使我们设想他们的溴化反应, 系按照同样机理进行的。在前面讨论 *N*-溴代二乙胺在酸性介质中系形成了元素溴而后进行光溴化。估计在 *N*-溴代丁二酰亚胺, 也可能同样是先形成了元素溴再进行光溴化:

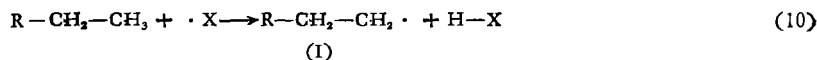


在用 NBS 溴化戊烷的反应中, 两种不同条件导致稍有不同的结果, NBS 几乎完全不溶于戊烷, 但能溶于二氯甲烷, 我们在戊烷中加了二氯甲烷进行光溴化, 在二氯甲烷中 NBS 有足够的溶解度在初期能进行它“固有”溴化反应, 但随着 HBr 的生成, 使 NBS 又按反应 (8) 生成溴元素, 按照溴元素的光溴化机理进行。在纯戊烷中, NBS “固有”(应进行的)溴化作用不能表现出来, 但从反应 (7) 或从下面的反应生成 HBr。

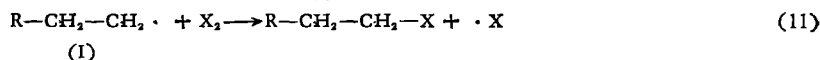


随 HBr 的生成使 NBS 又生成溴元素, 按溴元素的光溴化机理进行。因此结果有差别, 但不大。

从表 1 可以注意到在溴化反应得到的产物中没有 1-位取代物, 其中以 2-位最多。这和氯化结果不同, 在氯化反应中得到相当量的 1-位氯代物, 而没有发现 2-位氯代物占优势, 我们认为这是由于溴比氯活动性小和反应性差的结果。自由基卤代反应由以下链反应完成。



(I)

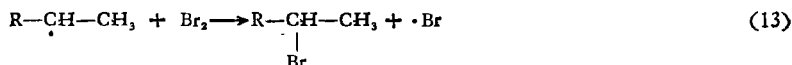


(I)

烷烃分子, 以 1-位最易受自由基攻击, 因为位阻最小, 又有三个 H 原子, 机会较多。形成的 1-位自由基(I)后, 当 X_2 行动比较迅速如氯分子时, 随即发生反应(11), 产生较多的 1-位氯代烷。但如 X_2 为溴分子时, 行动较缓慢, 此时 1-位自由基(伯自由基)将转位为 2-位自由基(仲自由基比伯自由基稳定)(II):



(II)



此时才和溴分子进行反应(13), 因此主要产物是 2-位溴代烷。

一、实验部分

1. 原料

戊烷、己烷、庚烷 均为商品试剂, 气体色谱分析纯度为 99% 左右。

已知样品 1-溴己烷、1-溴庚烷、2-溴戊烷均为商品试剂;2-溴己烷、3-溴己烷是分别用己-2-醇和己-3-醇与溴化氢气体制备的。

***N*-溴代二乙胺** (a) 在装有搅拌器,滴液漏斗和导气管的 250ml 三颈瓶里放入 80ml 己烷(或戊烷、庚烷),加入 25 g 研细的 *N*-溴代丁二酰亚胺(商品),并外用冰水冷却。搅拌维持温度在 7—8°。7.0 g 二乙胺在 20ml 己烷(或戊烷、庚烷)的溶液,在氮气氛中徐徐滴入。滴完后继续搅拌 30 分钟。趁冷迅速过滤,得 *N*-溴代二乙胺溶液。用碘量法测定其中活性溴。

用同样方法,制得 *N*-溴代二甲胺溶液。(b) 250ml 三颈瓶上装搅拌器,滴液漏斗和低温温度计,并外用冰盐浴冷到 -10° 左右。搅拌,加入 25ml 40% 氢氧化钠溶液。当温度降到 -8° 以下时,7ml 元素溴以约每二秒钟一滴的速度滴入,并剧烈搅拌。滴完后在 -5° 以下继续搅拌 30 分钟。再以每秒钟一滴的速度,在 -5° ~ -8° 滴入 20 ml 50% 二乙胺水溶液,并快速搅拌。滴完后继续搅拌 30 分钟,即可直接应用,或用烷烃抽提。活性溴用碘量法测定。

2. 用元素溴进行烷烃的光溴化

在装有搅拌器,滴液漏斗,导气管和温度计的 250ml 四颈瓶中,放入 100ml 烷烃,冷凝管出口以导管通入下水道以除去溴化氢,瓶外用流水冷却。用 500 瓦碘钨灯照光,灯放在水夹套冷凝玻璃筒内,灯距反应瓶心 15cm。20g 元素溴溶于 40ml 同一烷烃中,放在用黑纸包裹的滴液漏斗内,慢慢滴入,速度以颜色变化控制,一般以每 10 秒一滴为宜。滴完后继续搅拌 30 分钟。反应液用水洗一次,5% 碳酸氢钠水溶液洗至无气泡发生,再用水洗到中性。氯化钙干燥,在氮气中蒸去溶剂,减压蒸出一溴代物:戊烷一溴代物,36~38°/57mm,产率 53%;己烷一溴代物,48—57°/50mm,产率 48%;庚烷一溴代物,62—65°/18mm,产率 50%。它们中的异构体比例,用气相色谱测定,见后。

3. 用 *N*-溴代二乙胺进行烷烃的光溴化

(1) 在中性条件下,反应装置同上。从上面制得的 *N*-溴代二乙胺烷烃溶液,放在反应瓶中。在流水冷却和氮气氛下,搅拌照光 30 分钟。此时碘化钾淀粉试纸已检不出活性溴。滤出白色沉淀和棕褐色团块。用无水乙醇洗涤,沉淀全部成为白色。经鉴定为二乙胺溴化氢盐,熔点 214°,文献值 213.5°。滤液经洗涤成中性后,干燥,分馏,除原有烷烃外,无其它馏份。

(2) 在碱性条件下,上面用次亚溴酸钠法制得的 *N*-溴代二乙胺水溶液,加入 50ml 己烷。仪器装置如上。搅拌并照光 30 分钟,分出有机相,洗涤到中性,氯化钙干燥,分馏。除去己烷,余液继续蒸馏,得沸点为 149—151° 馏份 5.0 g。比重 2.904(15°);元素分析,含 Br94.7%,鉴定为溴仿。没有得到溴代烷烃。

(3) 在酸性条件下,80ml *N*-溴代二乙胺(约含 0.05 g 当量活性溴)的己烷(或戊烷、庚烷)溶液,放在如上节装置的 250ml 四颈瓶中,通入缓慢氮气流,搅拌并照光。加入酸液 30ml (H₂SO₄, 30%; 或 H₂SO₄-CH₃COOH, 85:15; 或 CF₃COOH-H₂SO₄, 1:2)。约 5 分钟后,溶液渐变红色,以后又逐渐褪尽。分出有机相、用水、5% 碳酸氢钠水溶液,水依次洗涤到呈中性,用氯化钙干燥后,按照前节用元素溴进行光溴化方法纯化,再用气相色谱测定其中异构体比例。

重复本节实验,用 *N*-溴代二甲胺为溴化剂,有 96% 硫酸存在下进行庚烷的光溴化。

4. 用 *N*-溴代丁二酰亚胺进行烷烃的光溴化

实验装置同上,9 g *N*-溴代丁二酰亚胺(约含 4 g 活性溴)和 80ml 烷烃(或再加 80ml 二氯

甲烷), 放在四颈瓶中, 通入缓慢氮气流, 搅拌, 并照光。溴化反应较慢, 约照光 3 小时, *N*-溴代丁二酰亚胺微粒逐渐由鲜黄变为暗黄。滤去不溶物, 水洗一次。干燥, 按照上法分馏, 所得一溴代物用气相色谱测定异构体比例。

5. 气相色谱法测定一溴代物的比例

一溴代物分离颇不方便, 尤以溴己烷更不容易, 一溴代物对热不稳定, 在气相色谱操作中柱温不宜过高。因此保留时间长, 柱长也须加长。填充剂适于分离溴戊烷和溴庚烷的不适用于溴己烷。经过多次摸索, 找到气相色谱分离的较好条件如下:

溴戊烷: 15% 磷酸三甲酚酯/Chromosorb W AW-DMCS (80—100 目), $6\text{m} \times 3\text{mm}$ 不锈钢柱, 柱温 70° 氦气流速 13ml/min

溴庚烷: 条件同上

溴己烷: 15% 聚乙二醇 400, 4m ; 加 10% 磷酸三甲酚酯, $2\text{m}/\text{chromosorb W AW-DMCS}$ (80—100 目), $(2+4)\text{m} \times 3\text{mm}$ 不锈钢柱, 柱温 40° 。氦气流速 13ml/min

气相色谱图见图 1—3。

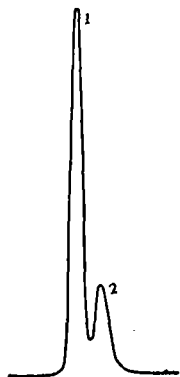


图 1 溴戊烷的色谱图
(1——2-溴戊烷, 2——3-溴戊烷)

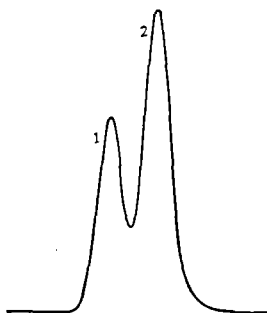


图 2 溴己烷的色谱图
(1——3-溴己烷, 2——2-溴己烷)

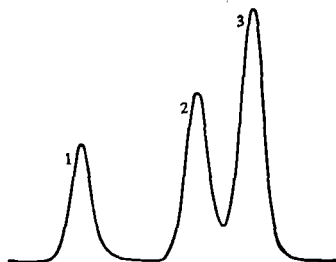


图 3 溴庚烷的色谱图
(1——4-溴庚烷, 2——3-溴庚烷, 3——2-溴庚烷)

参 考 文 献

- [1] Brazier, J. S. & Gossleth, G., *J. Chem. Soc.*, **3**(1851), 228.
- [2] Forman, R. L. & Rowlands, R., *Brit. Pat.*, **1**, 103, 725.
- [3] Schröter, G., *German pat.*, 330, 642' (Nov. 25, 1917).
- [4] Werke, G., et al., *German pat.*, 341, 743. (Jan. 25, 1921).
- [5] Kharasch, M. S., et al., *J. Org. Chem.*, **20**(1955), 682.
- [6] Hormats, E. I. & Artsdalen, E. R., *J. Chem. Phys.*, **19**(1951), 778.
- [7] Blouri, B., et al., *Bull. Soc. Chim. France*, **5**(1962), 477.
- [8] Shell International Research Maat-Schappij, N. V., *Neth. App.*, **6**, 413, 440. (May. 20, 1966).
- [9] Ijam, M. J. & Al-Qatami, S. Y., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **13**(1974), 350.
- [10] Ijam, M. J., et al., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **17**(1978), 2: a. 138; b. 144.
- [11] Minisci, F., *Chim. Ind.*, (Milan), **51**(1969), 280.
- [12] 王葆仁等, 科学通报, **27**(1982), 3:191