

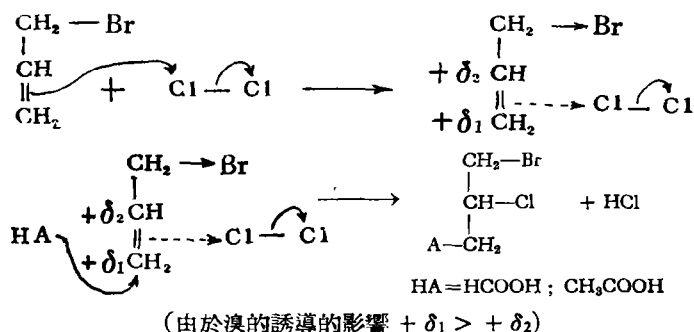
在各種不同試劑存在下鹵素對烯烴 衍生物的加成反應

I. 甲酸、乙酸與氯對 1-溴丙烯-2 的加成反應*

黃 化 民

(東北師範大學化學系)

在鹵素與烯烴或其衍生物進行加成反應時,如有第三種成分存在,則這種成分可以加到雙鍵中去。許多學者曾對這一類型的反應進行過研究,如 Francis^[1] 用溴、硝酸鉀溶液與乙烯的反應; Gomberg^[2] 用氯水與乙烯的反應; Jackson^[3] 等用鹵、甲醇與烯烴衍生物的反應; Irwin 等^[4] 更廣泛地用鹵與各種不同烯烴衍生物在各種不同試劑存在下進行的反應; Титов 等^[5-8] 用鹵、各種酸與不同烯烴進行的反應等;其他如 Weber^[9], Canant^[10], Арбузов^[11] 等都做過工作。結果都得到了相應的有第三種成分的鹵代衍生物。關於這類反應的歷程也曾提出了許多不同的說法: Canant 等^[10] 提出鹵素與第三種成分首先反應,然後再對雙鍵進行加成; Ingold 等^[12,13] 認為鹵素首先加到雙鍵處生成碳的正性基; Kimball 等^[14] 提出鹵素首先與雙鍵形成環狀陽離子; Dewar 等^[15,16] 提出鹵素首先與雙鍵形成 π -締合; Титов^[5] 等詳細地研究了形成 π -締合的問題,並提出了可靠的論據。作者依據鹵素首先能與雙鍵生成 π -締合的理論,認為酸、氯對 1-溴丙烯-2 的反應應按下式進行:



* 1956 年八月四日收到。

反應的結果，用乙酸時得到了 γ -溴 β -氯丙基乙酸酯 (I)；用甲酸時得到了 γ -溴 β -氯丙基甲酸酯 (II) 及 β -溴 β' -氯異丙基甲酸酯 (III)。對於 III 生成條件尚待研究。上述的 I, II, III 三化合物根據目前已見到的文獻，似尚未經合成。

實 驗 部 分

γ -溴 β -氯丙基乙酸酯 ($\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$, I)

取一三口燒瓶，放入冰醋酸 80 毫升，燒瓶的一個口上按裝分液漏斗，其中放入 41 克 1-溴丙烯-2，中間口裝迴流冷凝管並附攪拌器，另一口與氯發生裝置相連。實驗開始時即開始攪拌，同時通入氯，由分液漏斗滴入 1-溴丙烯-2。全部的 1-溴丙烯-2 約在一小時左右加完，加完後再通氯十五分鐘。反應進行中有熱放出，全部操作過程在通風櫥內進行。反應終了後向反應燒瓶中加水 200 毫升，液分兩層，分出下層，反覆用水洗，最後用少量的 5% 氫氧化鈉溶液洗兩次。分出下層，用氯化鈣乾燥。把生成物在減壓下分餾，取 32.5 毫米 122—124° 者，產量約 11 克。

分析： $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{BrCl}$ (I)

計算值%： BrCl , 53.54;

MR_D , 39.56

實驗值%： BrCl , 52.51, 53.02; d_4^{27} , 1.5384; n_D^{27} , 1.4742; MR_D , 39.35

機能團位置的確定：產品 I 與碘化鈉的丙酮溶液反應，有明顯的碘析出，這說明兩個鹵原子是相鄰的。

γ -溴 β -氯丙基甲酸酯 ($\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$, II)

β -溴 β' -氯異丙基甲酸酯 ($\text{Br}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$, III)

如上之裝置放入 70 毫升甲酸^{*}，41 克 1-溴丙烯-2，並通入氯氣。反應終了後液分兩層，分出下層，加水 200 毫升於上層，液分兩層，分出下層，將兩個下層合併，反覆用水洗，最後用少量的 5% 氫氧化鈉溶液洗二、三次，分出下層，用氯化鈣乾燥後減壓分餾，取沸點 68—69°/17 毫米者為 (III)，約 6 克；69—70°/6 毫米者為 (II)，約 6 克。

分析： $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{BrCl}$ (II)

計算值%： BrCl , 57.26;

MR_D , 34.95

實驗值%： BrCl , 57.24; d_4^{26} , 1.698; n_D^{26} , 1.495; MR_D , 34.46

* 甲酸係由北京化學試劑研究所購來的，實驗時重蒸餾一次。

分析： $C_4H_6O_2BrCl$ (III)

計算值%： BrCl, 57.26;

MR_D , 34.95

實驗值%： BrCl, 55.42; d_4^{26} , 1.677; n_D^{26} , 1.506; MR_D , 35.67

機能團位置的確定：產品 II 與丙酮的碘化鈉溶液反應，有明顯的碘析出，這說明兩個鹵原子是相鄰的；產品 III 與上述試劑反應後，無碘析出，這說明兩個鹵原子的位置不是相鄰的。

摘 要

由甲酸及乙酸與氯對 1-溴丙烯-2 的加成反應，結果得到了三個新化合物，即 γ -溴 β -氯丙基乙酸酯， γ -溴 β -氯丙基甲酸酯與 β -溴 β' -氯異丙基甲酸酯。

參 考 文 獻

- [1] A. W. Francis, *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 2344 (1925).
- [2] M. Gomberg, *ibid.* **41**, 1414, (1919).
- [3] E. L. Jackson, *ibid.* **48**, 2166 (1926).
- [4] C. F. Irwin and G. F. Hennion, *ibid.* **63**, 858 (1941).
- [5] А. И. Титов и Ф. Л. Макляев, *ЖОХ* **24**, 1624 (1954).
- [6] А. И. Титов и Ф. Л. Макляев, *ibid.* **24**, 1631 (1954).
- [7] А. И. Титов и Ф. Л. Макляев, *ibid.* **24**, 1860 (1954).
- [8] А. И. Титов и Ф. Л. Макляев, *ibid.* **25**, 744 (1955).
- [9] F. C. Weber, G. F. Hennion and R. R. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 1457 (1939).
- [10] J. B. Conant and E. L. Jackson, *ibid.* **46**, 1727 (1924).
- [11] Б. А. Арбузов и Зороастрова, *Изв. АН СССР, ОХН* **2**, 113 (1945).
- [12] H. Burton and C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* 912 (1928).
- [13] C. K. Ingold, *Chem. Reviews* **15**, 225 (1934).
- [14] I. Roberts and G. E. Kimball, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 947 (1937).
- [15] M. J. S. Dewar, *J. Chem. Soc.* 406 (1946).
- [16] M. J. S. Dewar, *ibid.* 777 (1946).

РЕАКЦИЯ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ГАЛОИДА К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРАХ I. РЕАКЦИЯ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ХЛОРА И КАРБОНОВОГО КИСЛОТА К БРОМИСТОМУ АЛЛИЛУ.

ХУАН ХУА-МИН

(Химический Факультет Северо-восточного Педагогического Университета)

ИЗВЛЕЧЕНИЕ

При взаимодействии бромистого аллила и хлора, кислота ($HCOOH$; CH_3COOH) получается γ -бром β -хлор пропилацетат [I], γ -бром β -хлор пропилформиат [II] и β -бром β' -хлор изопропирформиат [III].