烷烃的取代反应

——几种烷烃在纯硫酸存在下的光氯化

王葆仁　胡汉杰　刘淑清　倪振德

（中国科学院化学研究所，北京）

前文[1]我们曾报道异戊烷在三氟醋酸（TFAA）——硫酸（90:10）溶液中，进行光氯化的结果．出于意料的是，产物中只有伯位和仲位的氯代异戊烷而没有叔位取代物．我们认为这是由于叔位氯化物在三氟醋酸和硫酸存在下，当形成时立即转化，部分变成三氟醋酸异戊酯，部分变成异戊烯或其聚合物．

我们所以采用 TFAA-H_2SO_4 为溶剂，是由于烷烃能溶解成为均相溶液，反应容易控制．Deno[2] 在研究不同空间阻碍的 N-氯代二烷基胺对烷烃的氯化反应时，曾用 30% 硫酸为非均相介质，也取得良好的结果．因而我们试用 100% 硫酸为介质（非均相），在强烈的搅拌下，进行异戊烷的光氯化．我们得到更为意外的结果，产物为纯粹的伯位氯代异戊烷，没有仲位和叔位异构体．

我们相信，这个结果是由于仲位和叔位氯代异戊烷在形成后即被强酸所破坏，而伯位异构体比较稳定，因而能够保存下来．Deno[3] 在研究不同位置取代的氯辛酸时，知道它们对硫酸的稳定性各有不同．解释是由于羧基的诱导效应．烷烃的各种位置氯代物，这时不存在有明显诱导效应的基团，是否对强酸的稳定性也有不同，我们进行了各种氯代烷烃对 100% 硫酸稳定性的测验．其结果是伯位氯代烷基本上不发生变化，而仲位和叔位氯代烷迅速消失．

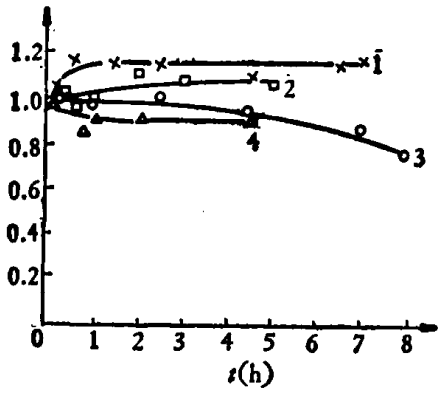


图 1　伯位氯代烷在纯硫酸中的稳定性（20℃）

（p- 氯化异戊烷主要是 4-位，有少量1-位）

1. 1-Cl-n-hexane;　2. 1-Cl-n-heptane;
3. p-Cl-isopentane;　4. 1-Cl-n-butane

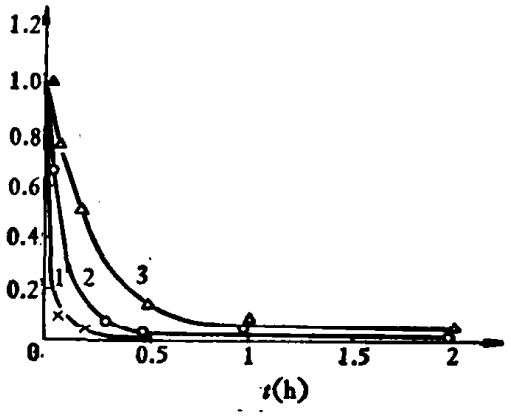


图 2　仲位氯代烷在硫酸中的稳定性（20℃）

（s-氯代正己烷，主要是 2-位，有少量3-位）

1. s-Cl-n-hexane;　2. s-Cl-isopentane;
3. s-Cl-n-butane

本文 1982 年 7 月 10 日收到．

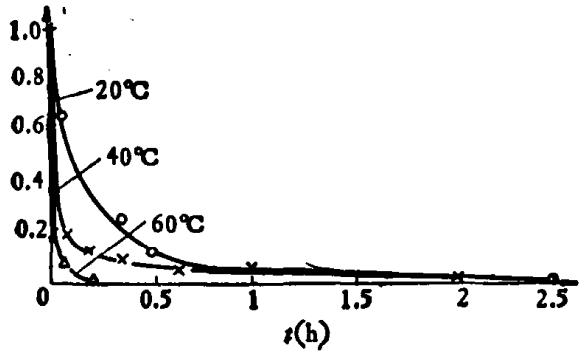


图 3　叔位氯代异戊烷在硫酸中的稳定性

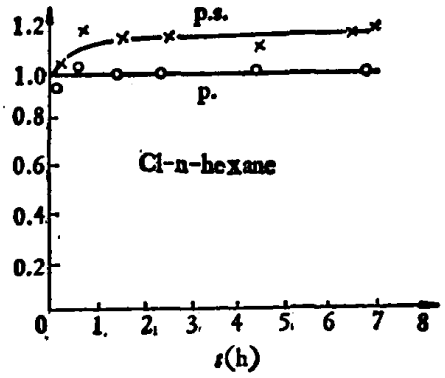


图 4　在仲-氯代正己烷存在下，伯-氯代正己烷在硫酸中量的变化(20℃)

我们取 1 体积氯代烷(加入少量己烷作为色谱内标)和 3 体积 100% 硫酸，在恒温槽内剧烈搅拌．按时从油层取样 0.5ml，加到冰水中，分出油层，用 1ml 饱和碳酸氢钠水溶液洗到中性．油层用无水碳酸钠干燥后，以气相色谱仪分析．由色谱图计算氯代烷的存留量．(初始量以 1.0 计)．色谱填充料为 QF-1/chromosorb G AW-DMCS.

实验结果见于下列四个图．图 1 是各种伯位氯代烷的测试结果，其中 1-氯代正己烷和 1-氯代正庚烷不但没有减少，反而有所增加．这是由于在它们中都加入等量仲位异构体进行测试．这种情况，从图 4 看得更清楚．图 2 为各种仲位氯代烷的测试结果，其中仲-氯代正己烷主要是 2-位的，其中含有极少量 3-位的，不易除去，但不影响仲位取代氯代烷不稳定性的测试．图 3 是叔位氯代异戊烷的测试结果．

从上面几个图，我们可以看出伯位氯代烷在用 100% 硫酸处理时，基本上没有变化．仲位和叔位的则迅速减少，约在 1—2 小时后(常温)即几乎全部消失．有兴趣的是在有仲-氯代己烷存在时，伯-氯代己烷的量，经处理后，不但不减少，反而增多．我们认为仲-位和叔-位氯代烷与硫酸的作用，可用下式表示：

$$R-\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-CH_2-R' + H_2SO_4 \longrightarrow R-\underset{\underset{OSO_3H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-CH_2-R' + HCl, \tag{1}$$

$$R-\underset{\underset{OSO_3H}{|}}{CH}-CH_2-R' \longrightarrow R-CH=CH-R' + H_2SO_4, \tag{2}$$

$$R-CH=CH-R' + HCl \longrightarrow \underset{(I)}{R-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_2-R'} + \underset{(II)}{R-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-R'}, \tag{3}$$

式(1)所得硫酸单酯，在水洗时即被除去．式(2)形成的烯，在气体色谱检测时，当然不在氯代烷峰内．式(3)氯化氢与烯加成，有两种可能．在 R′ 等于 H 时，加成产物，主要当然是(I)，也形成一些(II)．但(I)又将与硫酸作用，而(II)虽少，因不与硫酸反应，而逐渐有所积累．因此在仲位异构体存在时，伯位氯代烷经硫酸处理后反而增多．这种现象，在伯位氯代正庚烷也同样出现．

在上面基础上，我们设计了在 100% 硫酸存在下，用氯气进行烷烃的光氯化，直接制备伯位氯代烷的新合成方法：

取烷烃 1 克分子，用 100% 硫酸 200ml，放在 500ml 三口瓶中。瓶上装迴流冷凝管、搅拌器和导气管，瓶外用流水冷却。用 500 瓦碘钨灯照射，灯距瓶中心约 15 厘米。搅拌下通入氯气 0.7 克分子的缓慢气流。于 1 小时通气完毕后，继续照光、搅拌 1 小时，之后再搅拌 1 小时。分出油层，用饱和碳酸氢钠水溶液洗到中性，无水碳酸钠干燥过夜。精馏得产物。

用这个方法，从相应的烷烃，制得 1-氯代正戊烷、1-氯代正己烷和 1-氯代正庚烷，均不含仲位异构物。详情已经用通讯报道过[4]，其结果列于表 1。

这一方法，产率虽然不高，但原料价廉易得，操作方便，能一步制得 1-氯代高级烷，产物纯粹，是一个值得推荐的方法。

表 1　从烷烃在 100% 硫酸存在下光氯化制得的氯代烷

氯代烷	产率 %	沸点 ℃	比重 d_4	折光指数 n_D^{25}
1-氯代正戊烷	20.4	102—103.5	24℃ 0.8589	1.4096
1-氯代正己烷	13.4	132—133.5	30℃ 0.8678	1.4172
1-氯代正庚烷	23.9	160—161.5	28℃ 0.8709	1.4284

根据本文及前文[1]的结果，我们还可以建议一种简便的对伯、仲、叔位氯代烷的定性鉴别方法。即叔-氯代烷可被三氟醋酸-硫酸（80:20）所转化，仲-氯代烷不被它转化，但可被 100% 硫酸所转化，而伯-氯代烷对这两种试剂均不被转化。用气相色谱检测，极为方便。

参　考　文　献

[1] 王葆仁、倪振德、胡汉杰，科学通报，28(1983)，14：855.

[2] Deno, N. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **93** (1971), 2065.

[3] Deno, N. C., *J. Org. Chem.*, **40** (1975), 380.

[4] 王葆仁、胡汉杰、刘淑清，科学通报，**27** (1982)，3：191.