

丙烯酸

IRVING WALTCHER 原著

科学出版社

丙 烯 腈

目 錄

一、导言	1
二、制造	1
I. 实验室合成	1
1. 由环氧乙烷合成	1
2. 由氯乙醇合成	2
II. 工业制备	3
1. 由3-羟基丙腈制备	3
2. 由氢氰酸与乙炔制备	3
3. 由2-羟基丙腈制备	4
4. 由丙烯-[2]-胺制备	5
5. 由2-氯丙腈制备	5
6. 由脂肪族醛与氨制备	5
7. 由丙醛肟制备	5
三、精制与分析	5
I. 精制方法	5
II. 分析方法	6
1. 总氮量	6
2. 腈氮量	6
四、储运及注意事项	6
五、物理性质	7
I. 物理常数	8
II. 含有丙烯腈的二元共沸物	8
III. 蒸汽压	9

IV. 溶解度	9
V. 光譜数据	9
六、化学反应	10
I. 卤化氫的加成	11
II. 氰化氫的加成	11
III. 与醇及酚的反应	11
IV. 与肟的反应	12
V. 硫化氫及硫醇的加成	12
VI. 氨及胺的加成	13
VII. 与炔类的反应	13
VIII. 醛的加成	14
IX. 酮的加成	14
X. 与硝基化合物的反应	15
XI. 水解	15
XII. 与氯的反应	15
XIII. 碱金屬亞硫酸氫鹽的加成	15
XIV. 三卤甲烷(卤仿)的加成	16
XV. 氫化反应	16
XVI. 提尔斯-阿尔特 (Diels-Alder) 反应——二烯合成	16
七、聚合反应	17
I. 热聚合	17
II. 催化的本体聚合	17
III. 催化的溶液聚合	18
IV. 光聚合	18
V. 乳液聚合	18
八、文献	20

丙 烯 腈

I. 發尔徹 (Irving Waltcher)

一、导 言

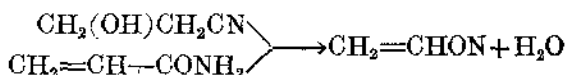
丙烯腈是一种相当新的化学中间體，它的利用，也仅是过去八年至十年的事，在这短短的时期中，在精細有机化学藥品与高聚物兩方面，丙烯腈已佔有很重要的地位。

丙烯腈含有一个与氰基鍵軔合的烯鍵，所以具有很大的活潑性。因此除了两个官能团的一般反应外，丙烯腈能与含有活性氢原子的許多化合物起反应。这就是熟知的氰乙基化反应，在下面化学反应节中將詳加敘述。

丙烯腈的乙烯基連接於極性的氰基，使之成为一种非常活潑的單体，因此它能与很多其他單体共聚而生成多样性質的产物。

二、制 造

1893年莫利氏 (Moureu)^[50] 首先制备和鑑定了丙烯腈，他將丙烯酰胺或 3-羟基丙腈脱水来制备丙烯腈，用五氧化二磷作脱水剂。



后一反应是美国在工業上制造丙烯腈的主要方法的根据；將与其他制造方法一併在下面討論。

I. 实验室合成

1. 由环氧乙烷合成

突雷特夫 (Terent'ev) 和維諾格多夫 (Vinogradova)^[56] 曾敘述由环氧乙烷制丙烯腈的高产率的实验室方法。

以 600 克氰化鉀溶於 700 毫升水中，將此溶液慢慢加入於 5 升的燒瓶中，此燒瓶內已先放置有 1140 克 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶於 2 升水的溶液。此項操作須歷時 15—20 分鐘，每次加入溶液後應行冷卻，然後將冷卻的環氧乙烷成細流慢慢加入，同時不斷振盪和冷卻。將燒瓶蓋緊，繼續冷卻，並間歇振盪之。15—30 分鐘後出現氫氧化鎂沉淀，表示反應已開始，此時可能需要在反應混合物中加入碎冰，以控制反應的進行。將此混合物放置 12 小時，然後用 50% 的硫酸中和之。濾出硫酸鹽沉淀，並用乙酸乙酯洗滌。濾液在水浴上蒸發濃縮後，用乙酸乙酯提取七次至十次，將提取液合併，蒸除乙酸乙酯，其剩餘物採用減壓蒸餾，所得產率為 85—90% 的 3-羥基丙腈，產率系根據氰化鉀計算。將 50—100 克 3-羥基丙腈與 10% 重量的錫粉加熱，使之脫水。錫粉的制法系先用鋅粉處理氯化亞錫的濃溶液，沉淀出來的錫粉用乙酸處理以溶去未反應的鋅，過濾後，用酒精洗滌，干燥即得。進行脫水時，同時蒸除其水分，即得丙烯腈，其產率為 75—85%。所得粗製品，用氫氧化鉀干燥後，再行蒸餾即得純丙烯腈。

2. 由氯乙醇合成

科寧斯柏格(Koningsberger)和索羅門(Salomon)^[48]曾敘述由氯乙醇製備丙烯腈的方法。他們根據范登堡格(van der Burg)製備 3-羥基丙腈的方法^[58]，將 200 克氯乙醇在 400 毫升乙醇中與 125 克的粉狀氰化鈉回流六小時，冷卻後濾除氯化鈉再蒸去乙醇。剩餘之液體經減壓蒸餾加以精制可得產率為 75% 的 3-羥基丙腈，其沸點在 12 毫米時為 107—109°C，在 760 毫米時則為 227—228°C。

這幾位實驗者發現酸性硫酸鈉是應用於實驗室中最方便的脫水催化劑。他們採用以下方法：於 100 毫升的圓底燒瓶上，裝置一個短的分餾柱及一個刻度的漏斗，將 1 克酸性硫酸鈉與 20 毫升 3-羥基丙腈放入燒瓶中。用金屬浴加熱至 250°C。反應開始時進行緩慢，但當反應速度增快時，浴內溫度須降低至 230°C。丙烯腈與水分通過分餾柱蒸出柱的頂端溫度保持在 80—95°C。蒸汽經冷凝後收集在一個刻度的量筒中。由漏斗逐漸加入更多的 3-羥基丙腈至反應燒瓶中，以補充蒸出的水與丙烯腈。用 1 克酸性硫酸鈉即可製出大量的

丙烯腈。这一操作可以随时停止和繼續进行，無需再添加脫水催化剂。餾出液分为兩層，用少量硫酸鈉处理，使部分溶解在水內的丙烯腈得以鹽析出来。將粗制品与水層分开，先后用稀硫酸、稀氫氧化鈉、飽和硫酸鈉溶液洗滌，最后在無水碳酸鉀上干燥之。所得丙烯腈再用分餾法加以精制，其平均产率为 65%。

II. 工業設備

1. 由 3-羥基丙腈制备：

工業上制造丙烯腈所用原料以 3-羥基丙腈較為相宜，因为它是液体而且加热即分解成丙烯腈及水，同时沒有与丙烯腈沸点接近的副产物生成，因而易於精制。脫水可在液相或气相中进行，应用多种催化剂均能促进分解速度。

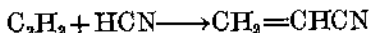
脫水反应可在惰性溶剂存在时及温度为 220—350°C 之間进行，（最好在 251—255°C 之間）。溶剂应对反应無作用，並以在高温下稳定者为宜。石油餾分、二苯乙烷及精制矿物油均适用。所用催化剂为碱性金屬化合物，如氫氧化鈣^[19]、任何一种磷酸銨或其混合物^[4]、或其他脫水催化剂。催化剂或者是悬浮在液体中，或者是承載於惰性载体上，其用量系根据其表面情形而定，一般为液体重量的 2—50%。

气相脫水可將 3-羥基丙腈蒸气通过活性氧化鋁进行之^[34]。

3-羥基丙腈脫水生成物为丙烯腈的共沸物和水。可用分餾法进行精制，即得不含水的成品，其純度頗高，可作一般合成之用。

2. 由 氫氰酸 与 乙炔 制备：

丙烯腈在工業上可由氫氰酸与乙炔借液相催化剂或气相催化作用制成



液相反应採用氯化亞銅含有以鹽酸酸化的氯化銨水溶液作催化剂。有一方法^[23]將反应在室温下进行，催化剂用 2—5% 氯化亞銅的氯化銨（用量为氯化亞銅的 50%）溶液。一个生产大量丙烯腈的德国工厂所用的方法詳述於美国商業部技术服务处（The Office of Technical Services, U. S. Department of Commerce）的报告中^[18]，

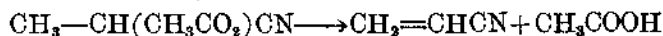
所用的催化剂为 26% 氯化亞銅及当量的氯化銨的水溶液，並用鹽酸調节其 pH 值为 1。此項催化剂在 600 小时内，每一磅溶解的銅可制成 20 磅丙烯腈。用鋅將銅沉淀再轉变为氯化亞銅可以使催化剂再生。

当反应进行时，在催化轉化器內保持三分之二容量的催化剂溶液，温度为 70°C 以上，以分子比为 10:1 的乙炔与氢氰酸由轉化器底部通入。丙烯腈、未反应的乙炔及氢氰酸则由轉化器的上部逸出，用水以逆流法冲洗，未經反应的物質則重复使用之。水溶液內含 1.5% 丙烯腈，在分餾塔內用直接水蒸气加以处理，可得 80% 的粗制丙烯腈。然后用三段分餾塔进行分餾，使与副产物分开，其中包括乙醛、氯乙烯、2-氯丁二烯-[1,3]、2-羟基丙腈、氰基丁二烯、乙烯基乙炔及二乙烯基乙炔。純度为 99% 的精制品的产率为 80%。

丙烯腈可採用气相催化法制造。將相同体积的乙炔和氢氰酸混合物在 400—500°C 通过碱金屬氰化物，此項氰化物系承载於木炭、焦炭、活性氧化鋁或其他载体^[16]。产率頗低，但在使用稀释气体时，可得到較高产率。另一方法^[24]系將热解甲烷及氨所得的氢氰酸与乙炔混合物，连同未經反应的作为稀释剂的气体，在 400—500°C 下，一併通过催化剂而得丙烯腈，催化剂是承载於多孔性载体的氰化鈉。在 500—600°C 通入反应物及稀释剂时更通入少量 (1—2%) 水蒸气^[31]或氢^[32]能增加此法的轉化率和催化剂寿命。起始轉化率可达 90—95%，若不加这些气体其轉化率仅为 70—80%。

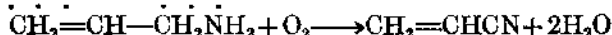
3. 由 2-羟基丙腈制备：

2-羟基丙腈是 3-羟基丙腈的同分異構物，但在催化剂存在下加热，2-羟基丙腈即分解成乙醛和氢氰酸，而不是丙烯腈和水。用有机酸酯化其羟基，所得的酯在热解温度 400—600°C 易揮發並分解成丙烯腈。



此項热处理極易进行，乙酸 2-氰乙酯蒸气连同惰性稀释气体如氮或二氧化碳，一併通过已热的反应管。为了增加加热面积，反应管内可填充石英、硅膠或石墨^[16]。

4. 由丙烯-[2]-胺制备:



丙烯-[2]-胺的氧化可將反应物用惰性气体高度稀释后,約在 500°C 通过金属銀催化剂。所用的氧可較丙烯-[2]-胺稍过量,据报告其轉化率可高达 90%^[48]。

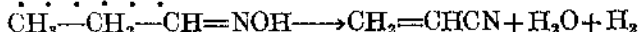
5. 由 2-氯丙腈制备:

由 2-氯丙腈 (CH_3CHClCN) 制备丙烯腈,先將其加热至 575—625°C 即異構化成为 3-氯丙腈 ($\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CN}$),經冷凝后再用碱溶液脫除氯化氢,产率为 62.3%^[54]。

6. 由脂肪族醛与氨制备:

法格納 (Wagner)^[59]將丙醛和氨的混合物通过一种脫水脫氢催化剂而得丙烯腈,产率頗好。此項催化剂系由 30% 氧化鉻沉积在 70% 活性氧化铝上制成,反应在 1100°F 和每平方吋 5 磅压力下進行。

7. 由丙醛腈制备:



將丙醛腈蒸气於 800°F 通过脫水脫氢催化剂,接触时间为 1—5 秒,即發生如上反应。产物通入水中冷却,丙烯腈和同时生成的丙腈經回收与分餾即得成品,丙腈可重复使用。所用的催化剂是含有氧化鉻的鉄鋁氧石 (bauxite)^[25]。

三、精制与分析

工業用丙烯腈是一种稳定無色的流动液体,可保存在安全罐或帶塞的玻璃瓶中历数月之久,它是一种高純度的有机化学藥品,可直接应用於許多方面。丙烯腈中所含微量杂质,如酸性物質、醛类、氢氰酸及不揮發性物質等,对用於制造合成橡胶时能發生干扰。此項杂质的容許含量已規定於其技术規格中。

I. 精制方法

在貯存丙烯腈时,常常加有少量阻化剂,因此用以进行聚合时,就必须將此項杂质除去,通常採用急驟蒸餾以除去之。若須除尽其

中所有微量阻化剂，則必須按阻化剂的性質用稀酸或稀碱洗滌，然后用氯化鈣或其他适当干燥剂干燥之，最后將此液体进行蒸餾。因丙烯腈能部分溶解於水，当洗滌时若不小心則易导致較多的損失。

氧化鉄能干扰在酸性介質中进行的乳液聚合，因此保存在鉄制容器中的單体，在聚合之前必須將鉄的化合物濾去。

若需最高純度丙烯腈，可將工業用丙烯腈在高效能分餾塔中进行分餾，仅收集中間餾分，其沸点范围应在 0.1°C 以內。

II. 分析方法

1. 总氮量：採用标准克捷达耳(Kjeldahl)方法，將裝有已知量丙烯腈的玻璃小球在硫酸液面下打碎測定之^[20]。

2. 腈氮量(nitrile nitrogen)：

用过量的稀氫氧化鈉溶液与丙烯腈共煮使腈基水解，釋出的氨用标准酸滴定之。虽然此法不适用于測定揮發性的腈，如丙烯腈，但可用改良的方法測定之。將一小塊鈉放置燒瓶內，使与 100 毫升乙醇反应，丙烯腈試样放在小玻璃球內加入之，然后盖好燒瓶靜置一小时。这样丙烯腈的極大部分或全部能起反应，生成較高沸点的乙氧基丙腈，然后採用水解法进行分析^[20]。

四、儲运及注意事項

丙烯腈在常温常压下为液体，因此它可以像貯存水、汽油、粗油等一样安全地貯存在同样的容器內，但对此單体的特性：如它的毒性、在有过氧化物存在时的不稳定性及其燃烧性等，在操作及儲运时必须加以注意。

丙烯腈为一种毒性物質，曾用动物作口服試驗得到証明。虽然尚未見报告过人身严重中毒的病例，但毒物学家^[22,23]曾建議，在每天工作八小时的工場空气中丙烯腈最大濃度不得超过百万分之二十。据最近的研究，容許的濃度可高达百万分之 200^[47]。虽然如此，我們应当注意各种安全措施以避免与丙烯腈蒸气接触（其嗅味与氮苯在稀溶液的嗅味相似，由此可以覺察），工作人員的身体，也应避免与此液体直接接触。

若欲將丙烯腈長期儲存，必須注意丙烯腈有生成高聚物的傾向，丙烯腈僅在有過氧化物存在時發生聚合作用，僅僅在空氣中曝露時雖不能產生過氧化物，但單體中的少量雜質則極易導致產生催化性的過氧化物。此種變化不論發生在實驗室或在工廠中，都會引起不良後果，因為聚丙烯腈為一種固體高聚物，不溶於單體，在容器內結成大塊，不僅使原料變成無用，同時尚需花費勞動將此種塊狀固體除去。

下列阻化劑曾被採用以防止其聚合：對苯二酚、苯醌、芳香族硝基化合物、蔥、氮苯、甲替苯胺、苯連三酚 (pyrogallol)、 β -萘胺、對稱二苯肼 (hydrazobenzene)、9,10-菲醌 (phenanthroquinone)、溴、碘、苦味酸、苯替萘胺-[2] (β -phenylnaphtylamine)、萘二酚-[1,5] (1,5-dihydroxynapthalene)、磷甲氧基苯酚、2,4,6-三硝基苯胺 (picramide)、二硝基苯及 1,2-二氨基丙烷^[29]。

除了阻化劑的穩定作用外，若單體儲存在約 0°C ，實際上不顯示有高聚物生成^[29]。為了使少量雜質氧化生成的過氧化物減少到最低限度起見，容器內應保持相當高的液面，使液面上的空間愈少愈好。容器必須清潔乾燥，在裝料之前，最好用惰性氣體如乾燥的天然氣或氮沖刷之，這樣亦可避免爆炸的危險。與空氣生成爆炸混合物的限度其容積比為 3.05% 至 17.0% $\pm 0.5\%$ ^[41]。

大量丙烯腈可以經濟地貯存在圓筒狀、平底圓頂或圓錐頂的容器內，無須絕熱裝置。軟鋼、不銹鋼或鍍錫的金屬均可用以製造容器。銅、鉛、鎂和鋁以及它們的合金均不適用，因為它們能催化和加速單體的化學變化。

五、物理性質

得維斯 (Davis) 和偉德滿 (Wiedeman)^[20] 曾綜述純丙烯腈的物理性質，下面的數據是從他們的論文中摘出的。

I. 物理常数

表 I

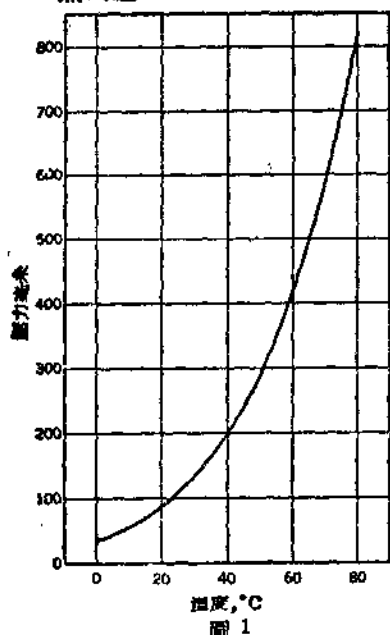
分子式	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$
分子量	53.03
沸点, 在 760 毫米, °C	77.3
冰点, °C	-83 ~ -84
沸点变化/毫米, °C	0.043
(在大气压力下)	
密度, 在 25°C	0.8004
在 20°C	0.8060
折光率 n_D^{20}	1.3911
折光率 n_D^{25}	1.3884
闪点, °C	0.±2.5
介电常数	38
在 33.5 兆週	
偶極距($\mu \times 10^{18}$)	3.88
聚合热, 千卡/克分子	17.3±0.5
燃烧热, 千卡/克	420.5
比热, 卡/克	0.50±0.03
汽化潜热, 卡/克分子	7800
与空气形成的爆炸	
混合物, 容积%	3.05 至 17.0±0.5

II. 含有丙烯腈的二元共沸物

表 II

	沸 点, °C ^[33]		% 重 量 ^[33]	
	其他成份	共 沸 物	丙 烯 腈	其他成份
水	100	70.5至70.7	87.5	12.5
苯	80.7	73.3	47	53
異丙醇	82.5	71.7	56	44
氯代三甲基硅甲烷	57.5	57	7	93

III. 蒸汽压

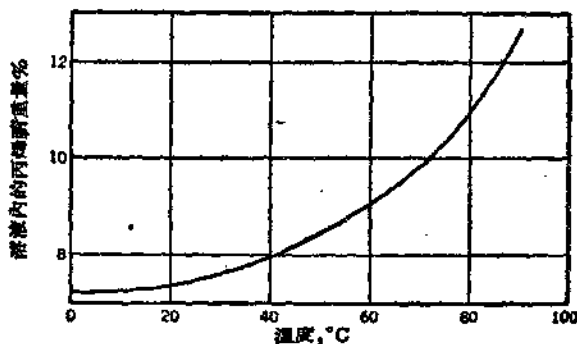


IV. 溶解度

丙烯酸酯可以任何比例溶解在大多数極性和非極性溶剂內, 包括丙酮、乙醇、乙醚、乙酸乙酯、甲醇、二氧陆圓、苯、四氯化碳、石油醚、甲苯、二甲苯及煤油。丙烯酸酯对水的相互溶解度見表 III 及圖 2。

表 III. 和水的相互溶解度

溫 度 °C	水在丙烯酸酯內的重量%	丙烯酸酯在水內的重量%
0	2.1	7.2
20	3.1	7.3
25	3.4	7.4



V. 光谱数据

班斯(Barnes), 理达尔(Liddel)与威廉斯(Williams)曾研究丙烯酸酯的紅內線吸收光谱, 所得曲線如圖 3。

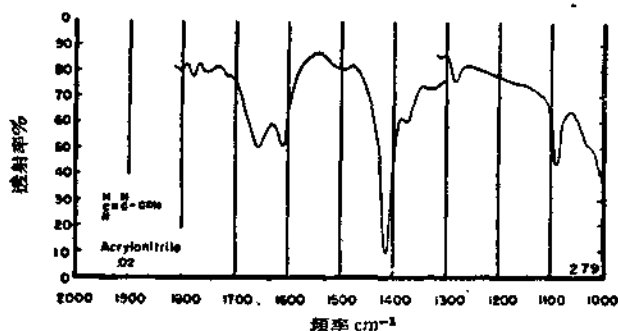


圖 3

得維斯和偉德滿^[20]曾報告丙烯腈的紫外線吸收光譜如圖 4 所示。

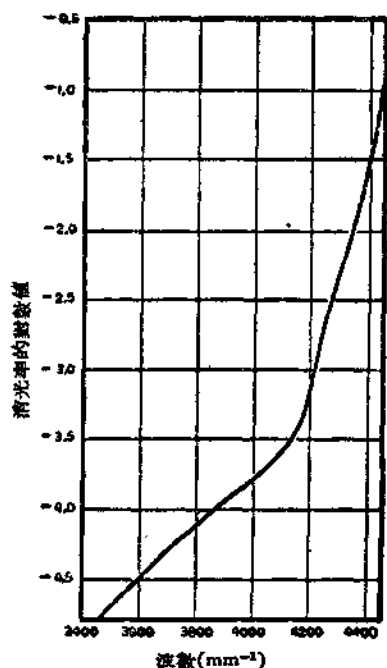


圖 4

用以繪曲線的數值系用斯柏克(Spekker)式光度計在中型海格爾(Hilger)式攝譜儀上測得的。採用未稀釋的丙烯腈，試樣放在一個帶有石英窗的可調節的微量吸收池中。

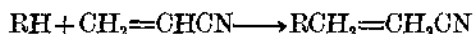
麥克(Mecke)和梯姆(Timm)曾測定^[49]丙烯腈的拉曼(Raman)光譜。

六、化學反應

由於丙烯腈具有非常活潑的雙鍵，它能與許多含有不安定氫原子或活性次甲基的有機化合物起加成反應，這些反應發生於少量鹼性催化劑存在的情況都屬於邁克爾(Michael)式反應。丙烯腈

遇到每一活性氫原子即代之以 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 基。這就是我們所

熟悉的氰乙基化反应並可用下列通式表示之：

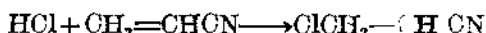


式中 RH 表示活性氢化合物。

有效促进多种有机化合物起氰乙基化反应的碱性催化剂，計有四羟鈉化羧 R_4NOH (配成 40% 的水溶液应用，商品名称为：“Triton B”)、甲醇鈉或甲醇鉀、氢氧化鉀乙醇溶液及 40% 氢氧化鈉或 40% 氢氧化鉀水溶液。

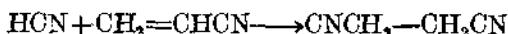
I. 氯化氢的加成

氯化氢与溴化氢很容易与丙烯腈在双键上起加成反应^[37]。



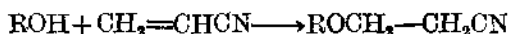
II. 氰化氢的加成

氰化氢能加在丙烯腈上生成丁二腈(succinonitrile)^[38]：



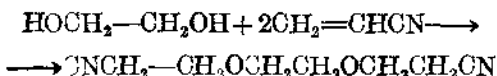
III. 与醇及酚的反应

在碱性催化剂如碱金屬、碱金屬鹽或季鹼存在时，醇与丙烯腈反应生成 3-羟基丙腈，腈产率頗高^[13,40]：



伯醇和仲醇很容易与之反应，叔醇則反应緩慢，除非叔醇的氧氧基因有 2,3 位間不饱和键的存在而被活化，才能迅速反应。R 可能为脂肪族、芳香族、脂环族或杂环基。

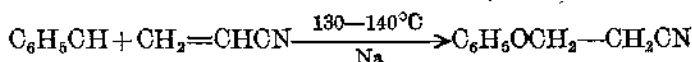
多羟基化合物如乙二醇和丙三醇也能起同样反应，生成多氰基醚^[40]：



取代醇如 3-羟基丙腈在碱性催化剂存在时，能加成在丙烯腈上^[39]：



在核上接有至少一个羟基的芳香族或杂环化合物能与丙烯腈反应，生成相应的醚。此项反应採用碱性催化剂無論是否存在有惰性溶剂，於 40° 至 200°C 均能进行^[39]：

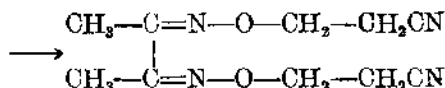
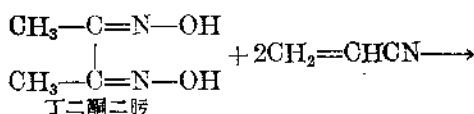
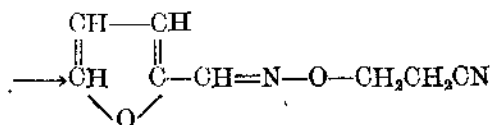
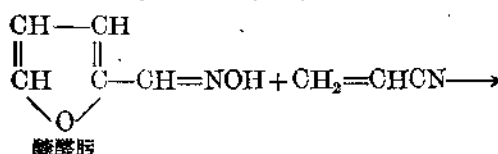


丙烯腈在水溶液中能与碱纖維素反应，生成氰乙基纖維素醚，纖維素中一个葡萄糖單位，可与多至三个克分子的 丙烯腈反应。假若纖維素的聚合度小於 700，則可获得能溶於丙酮內的产物^[28]。

β -氰乙基淀粉醚系由淀粉与丙烯腈在碱性溶液中反应制得。当产物中丙烯腈对葡萄糖單位的克分子比为 3 或更多时，获得不溶於水的产物；当其克分子比为 0.1—1.5 时，則得水溶性产物。前者可用於塗佈紡織物或作顏料及染料的粘合剂。水溶性产物可用作紙的填充剂或杀虫噴霧液的分散剂^[7]。

IV. 与肟的反应

在与醇反应的相似条件下，丙烯腈与肟起加成反应^[13]：



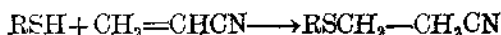
V. 硫化氢及硫醇的加成

在碱性催化剂存在时，將硫化氢与丙烯腈共热，則迅速地發生加成反应^[30, 35]：



在痕跡量甲醇鈉存在下，溫度 65—70°C，將硫化氢通入丙烯腈內即进行反应，产率为 86—93%。

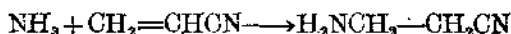
硫醇也可加成於丙烯腈：



以适量甲醇鈉作催化劑，此項反應可以順利地進行^[51]。

VI. 氨及胺的加成

丙烯腈與氨反應時，可以產生一、二及三氰乙基化產物。將丙烯腈通入氨的水溶液，加熱至 110°C ，任其反應數分鐘後，即迅速冷卻；可得 β -氰基乙胺，產率為 60—80%^[25]。

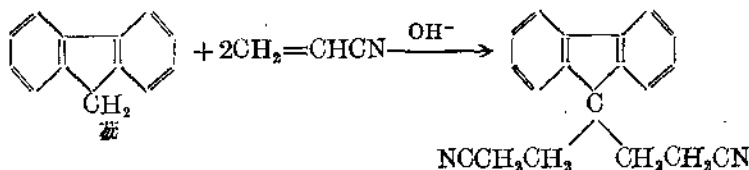


為了得到低產率的一氰乙基衍生物，所用的氨對丙烯腈的克分子比應為 4:1；欲得 80% 的產率，則需用氨與丙烯腈的克分子比為 10:1。當丙烯腈與氨在 40°C 反應時，雖然也產生伯胺和叔胺，但其主要產物為仲胺。

通常丙烯腈可與氨上至少有一個氫的氨衍生物起反應，經基胺、酯經胺、氯化芳經胺、芳經伯胺、芳經仲胺、肼及聚胺等類化合物均能進行這種反應^[26,36]。一氮陸圓 (piperidine) 和對氧氮陸圓為最活性的胺。二乙胺為最活性的脂經胺，其他脂經胺隨着分子量增加而降低其反應性能。芳經胺和某些雜環化合物僅在催化劑存在下能起反應，例如苯胺在硫酸銅存在下 180°C 時起反應，而在苯替三甲鉍化經存在下吡啶反應得極快^[35]。

VII. 與烴類的反應

丙烯腈與含有次甲基的烴類化合物如 $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ 起加成反應。茚、蒽、茂環戊二烯、甲叉茂 (fulvenes)^[註] 以及其取代衍生物至少含有一個活潑氫者均能進行此項反應^[18]：



反應在室溫下進行，同時放出熱。利用冷卻及惰性稀釋劑以防止丙

【註】 甲叉茂 (fulvenes) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_5\text{H}_5)$ (譯者註)。

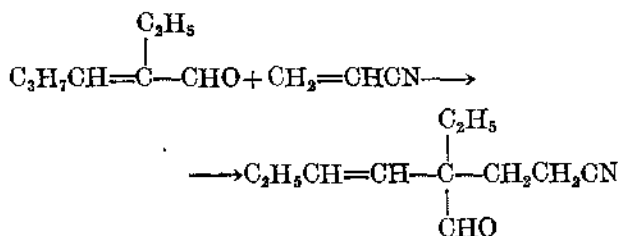
烯腈过多的聚合。

VIII. 醛的加成

$R_1R_2CH-CHO$ 类型的醛类带有一个 α -氢原子，在碱性物质存在下与丙烯腈反应，即生成 α -氰乙基醛^[142]：

$R_1R_2CH-CHO + CH_2=CHCN \longrightarrow R_1R_2C(CH_2CH_2CN)CHO$
如採用高於異丁醛的二烷基醛，此反应特别有效，因为这些化合物不易进行醇醛反应。

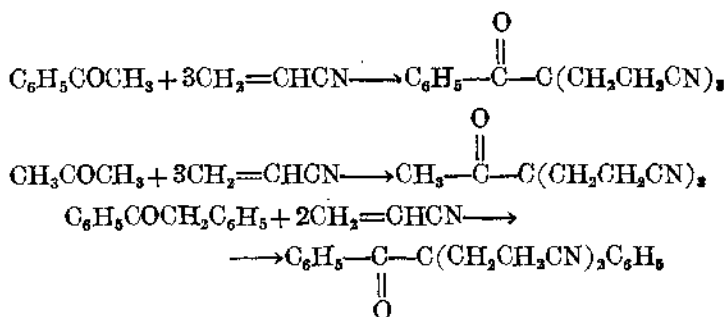
2,3 位間不饱和的醛类如 2-乙基-3-丙基丙醛虽沒有 α -氢原子，但經過 1,3 氢移位作用后，亦能产生 α -氰乙基衍生物：



这一反应在 50% 氢氧化钾的水溶液存在下进行。

IX. 酮的加成

丙烯腈与含有 α -氢原子的酮类加成可生成各种不同的酮的多腈化合物^[12]：



含有四个活性氢原子的环戊酮及环己酮能生成四氰乙基衍生物，反应在苄替三甲胺化脲或其他强碱水溶液的存在下进行，二氧陆圆、乙醚、苯及叔丁醇均可作为溶剂。