

单 体

E.R.布勞脫等編纂

科学出版社

MONOMERS

E. R. Blout, W. P. Hohenstein, H. Mark

Interscience Publishers, Inc.

1951

內 容 介 紹

本書內容系綜合报导了用于制造塑料及合成橡膠等工業原料的十四种重要單体的合成、純化儲运和聚合方法,对其化学性質有一般的敘述,同时对其物理性質提供了較為詳細可靠的数据。本書另有單行本,以供讀者任意選購。

單 体

E. R. 布勞脫等編纂

李斌才 曹孟駿 趙清越 等譯

刘达夫、高国經 校

*

科学出版社出版(北京朝陽門大街117号)

北京市書刊出版業營業許可證出字第061号

中国科学院印刷厂印刷 新华書店总經售

*

1959年5月第一版

書号:1752 字数:370 000

1959年5月第一次印刷

开本:850×1168

(京) 0001-6,500

印张:13 5/8

定价:(10) 2.30 元

原 序

近年来,一些称为單体的簡單有机化合物,已引起科学界和技术界的深切注意,这些單体經縮聚作用或聚合作用可合成高分子化合物。在这些簡單的有机化合物中有些是久已發現和熟知的,但它們能形成聚合物分子的能力只是到最近才受到重視,其实际应用才得到了發展。大多数的單体的化学和物理性質可於一般有机化学教本和手册上查得,譬如像乙烯、乙炔、苯酚、脲、甲醛、丙三醇、磷苯二甲酸酐、己二酸和順丁烯二酸酐等物的所有必要的知識是不难搜集的。

但是这些單体中的一大部分要在常見的書籍或雜誌中搜集其有关制造、精制、貯藏及运输等項資料就很不容易並頗費時間。許多有关乙酸乙烯酯、丙烯腈、丁二烯、 α -甲基(代)和 β -甲基(代)苯乙烯、季戊四醇和对苯二甲酸的适当資料散見於各种文獻中,不易搜集。同时遇有互相矛盾的数据时則更不易断定其可靠性。

由於上述原因,如能將个别單体或某一类單体作为專題編組成册,對於从事制备聚合物或搜集聚合物文獻的人是很有帮助的。經与这方面許多知名的工作者进行討論,並結合我們自己實驗室所获得的一些經驗,認為每一單体的資料按照下列方式加以陈述是比較适宜的。

- (1) 敘述一种或二种實驗室制备少量單体的最好的方法。
- (2) 如有大量生产的方法,則予以列举。
- (3) 物理性質的数据,例如冰点、沸点、密度、折光指数等在所有的情况下我們力求在这方面做到詳尽;遇有矛盾的数据則加以校正,欠缺的数据則在我們的實驗室中測定,加以补充。
- (4) 列举單体最易帶有的雜質,除去雜質的手續,及通常採用的最好的精制此項單体的手續以及其純度的檢定方法。
- (5) 單体运输和貯藏的詳細方法;單体的气味、毒性、易燃性、爆

炸事故、最有效的穩定劑以及除去此項穩定劑最好的方法等等。

(6) 每一單体的標準聚合法；最有效的催化劑、稀釋劑、活化劑、調節劑等等；聚合溫度的一般範圍。

(7) 列舉可與某一單体易起共聚作用的單体；指出進行共聚反應的最好條件。

(8) 列舉單体特出的化學性質，例如氧化性質，加成物的生成等等。

本卷所搜集的以及以後續出的各卷中的材料，主要得自下列來源：

(a) 科學書籍、雜誌以及專業雜誌中的技術報導欄。

(b) 工業機構在技術和專業雜誌上所登載的廣告及其自印的小冊子和宣傳單。

(c) 我們實驗室所測定的而尚未發表的數據。

工業界的許多朋友們和同事們提出了許多寶貴的建議並由他們幫助使在某些特殊的問題上獲得了可靠的數據，編者極表謝忱。

參閱本書者在實驗室的操作中如發現本書有任何錯誤和缺點希加以指正，或對此書提出改進的建議，作者、編者和出版者對於此項善意的幫助，都將深表感謝。

E. R. 布勞脫(Blout)

W. P. 荷恩斯坦(Hohenstein)

H. 馬克(Mark)

1948年9月

譯 序

1950年,部分譯者开始参加有关合成橡膠的研究工作。当时国内高分子方面的工作,还没有大量地开展。为了使高分子这一門新兴科学引起国内广泛的注意,部分譯者曾將“單体”第一集丙烯腈、丁二烯、異丁烯、異戊二烯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、乙酸乙烯酯和氯乙烯等八篇全部譯成中文,准备以适当方式刊出,以广流傳。其后原出版者又有苯乙烯的增訂本發刊;同时繼續印行“單体”第二集,内容包括丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯以外的甲基丙烯酸酯、N-乙烯基-9-氮芴、乙烯基醚类和乙烯基氮苯等六篇。当时未譯出。数年来随着国家工業發展日益增長的需要,国内有关高分子的工作,無論在科学研究方面和工業生产方面,都已建立起适当的基础。从这样發展的速度来看祖国的科学事業,真使人感觉無限兴奋!

單体一書的基本数据、操作方法和其他所附的文献,對於一般实验室和高分子研究工作者很有用处,苏联已有俄文譯本出版。因將原譯第一集各章进行整理,並將其中苯乙烯一章按增訂本重新譯述。所有第二集各章,亦組織同志全部譯出合为一集。

本書丙烯酸、丙烯酸酯、丁二烯和異戊二烯等四篇由刘达夫、閔君秀和楊希言譯校;丙烯腈和苯乙烯二篇由刘敬琨和祖耐譯校;異丁烯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯以外的甲基丙烯酸酯等三章由高国經和李有謨譯校;乙酸乙烯酯、N-乙烯基-9-氮芴、氯乙烯、乙烯基醚类和乙烯基氮苯等五章由李斌才、曹孟駿和赵清越譯校。全部譯稿並經刘达夫和高国經分別进行最后审閱。

原書敘述,常不严谨;錯誤之处,亦累有發現。遇此类情况时,譯校者就便於查得原文献者,力求尽量訂正。但原文語意不甚明确且未能查得原文献者仍多;譯誤之处恐亦所难免。讀者參閱本書时如發現原著錯誤或本書譯誤之处,均請随时通知科学出版社,以便再版

時訂正。譯者和出版者將極感荷。

錢保功、孫書棋和楊連貴等同志對譯出本書，多有鼓勵；並承科學出版社的委託和安排，統此誌謝。

劉達夫 高國經

1957年11月24日

目 录

原序

譯序

丙烯酸..... J. T. 克拉克 1

一、引言.....	1
二、合成.....	1
三、丙烯酸的物理性質.....	3
四、毒性.....	4
五、分析方法.....	4
六、丙烯酸的聚合反应.....	4
七、反应.....	5
八、文献.....	6

丙烯酸酯..... J. T. 克拉克 9

一、引言.....	9
二、制造.....	9
三、丙烯酸酯的规格和分析.....	13
四、物理性質.....	13
五、毒性.....	13
六、聚合反应.....	24
七、文献.....	27

丙烯腈..... I. 瓦尔彻 32

一、引言.....	32
二、制造.....	32
三、精制与分析.....	36
四、储运及注意事项.....	37
五、物理性質.....	38
六、化学反应.....	41
七、聚合反应.....	48
八、文献.....	50

丁二烯..... S. 波尔斯泰 54

一、引言.....	54
二、制造.....	54
三、精制.....	60
四、储运及注意事项.....	64
五、物理性質.....	66
六、化学反应.....	71

七、聚合反应	74
八、文献	77
異丁烯	P. 斯宾脱尼克 82
一、制造	82
二、物理性質	87
三、化学性質	92
四、聚合反应	97
五、文献	99
異戊二烯	P. 斯宾脱尼克 103
一、引言	103
二、制造	103
三、物理性質	112
四、化学性質	116
五、聚合反应	119
六、文献	122
甲基丙烯酸甲酯	R. S. 科尔雷 126
一、引言	126
二、制造	126
三、物理常数	134
四、化学反应	137
五、聚合反应	141
六、文献	146
甲基丙烯酸甲酯以外的	
甲基丙烯酸酯	R. S. 科尔雷 151
一、引言	151
二、試驗室制备法	151
三、工業制造法	159
四、分析方法	175
五、物理常数	175
六、毒性	195
七、聚合方法	195
八、共聚物	198
九、甲基丙烯酸酯的反应	201
十、文献	205
苯乙烯	A. L. 华德, W. J. 罗伯特 213
一、引言	213
二、制备	214
三、精制	221
四、储运單体及注意事項	238
五、物理性質和热力学性質	242
六、化学性質	251

七、聚合	258
八、文献	294
乙酸乙烯酯	P. 夫雷姆 303
一、引言	303
二、制备	303
三、物理性質	316
四、化学性質	326
五、聚合反应	331
六、文献	333
N-乙烯基-9-氮芴	K. C. 福尔利什 336
一、引言	336
二、制造	336
三、物理性質	342
四、化学性質	344
五、聚合反应	345
六、文献	349
氯乙烯	H. 沙利特 351
一、引言	351
二、制造	351
三、物理性質	357
四、化学性質	362
五、聚合反应	364
六、文献	366
乙烯基醚类	C. E. 希尔特克納赫特 368
一、引言	368
二、制备	368
三、精制	372
四、單体的儲运及注意事項	375
五、物理性質	377
六、化学性質	383
七、聚合反应	388
八、文献	398
乙烯基氮苯	H. L. 福利什 406
一、引言	406
二、制造: 實驗室制备	407
三、精制、分析、儲运及注意事項	410
四、物理性質	411
五、化学反应	413
六、聚合反应的特性	420
七、文献	424

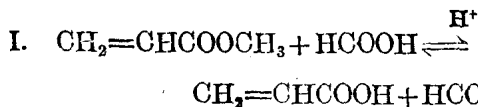
丙 烯 酸

J. T. 克拉克(John T. Clarke)

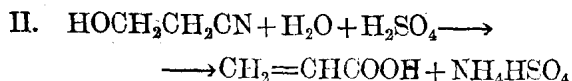
一、导 言

丙烯酸在乙烯基单体化学中佔有很重要的地位,因为它是最简单的、可聚合的不饱和羧酸。由於丙烯酸和聚丙烯酸在合成方法及化学性質方面有異於丙烯酸酯,所以對於丙烯酸的文献評述,直到1948年止,須单独加以考虑。

二、合 成

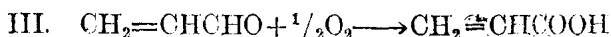


在实验室制备純丙烯酸最簡便的方法是用甲酸与易得的丙烯酸甲酯进行酯的互换^[1,2], 硫酸是良好的催化剂。將甲酸 184 克(4 克分子), 丙烯酸甲酯 1032 克(12 克分子), 对苯二酚 30 克以及濃硫酸 2 毫升置 3 呎高的蒸餾器內回流至蒸餾头的温度降至 32°C。此蒸餾器具有可以摘除的蒸餾头, 並能任意調节。当甲酸甲酯生成时即被取出。此項操作需时 8—12 小时。在停止生成甲酸甲酯后; 即在 140 毫米压力下(約 35°C), 除去过量丙烯酸甲酯。此后, 在 25 毫米压力, 沸点为 56°C 时, 收集丙烯酸, 产率达 88% (231 克)。如代之以乙酸, 則产率大为降低。



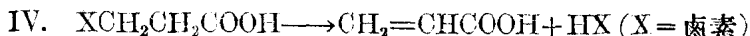
在攪拌的情况下, 並在一时半內以 98 分濃硫酸(密度 1.84)加入於 71 分 3-羟基丙腈和 2 分銅箔中。反应須在用冰鹽槽冷却下进行。然后加水 18 分, 將此混合物於回流下小心地加热。約於 80°C 时, 相

当剧烈的反应开始,必要时可停止加热,并进行冷却。温度可上升至130—140°C,但迅速地降低。繼續於95°C时加热16小时。冷却后,所得的硫酸氢鉍結晶的半固体物,用含有0.5克对苯二酚的丙酮140分进行抽出。除去丙酮后,可經分餾分离出沸点为132—141°C的丙烯酸51分(产率达68%)^[3,4,5]。

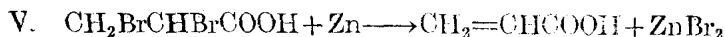


丙烯醛在20—40°C於液相下以空气进行氧化,用銀^[6]或鉍酸^[7,8,9]作催化剂,並用甲氧基苯作溶剂^[10],更常用的溶剂还有冰醋酸。据报导以丙烯醛的消耗量計,丙烯酸的产率可达65—90%。但在操作过程中最大的困难是有容易爆炸的过氧化物产生。

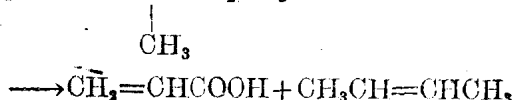
制备丙烯酸的經典方法是用氧化銀和鹼使丙烯醛进行氧化^[11,12]。丙烯酸的产率很少超过30%,这原因可能是由於过多的聚合以及有3-羥基丙酸钠($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$)生成^[13]。



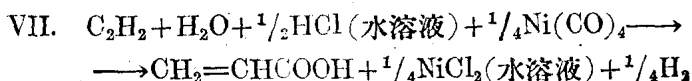
由丙烯醛制备3-氯丙酸可得50%的产率。以10—25%的氢氧化鈉或碳酸鈉溶液处理3-氯丙酸,所得丙烯酸鈉的产率达80%,或可在180—270°C用气相脫除鹵化氢的方法制取^[14]。例如將108克(1克分子)的3-氯丙酸,預先加1%的对苯二酚^[15]进行分解,並使之溶解於100毫升的水中;於此溶液中再加入10%的氢氧化鈉800毫升(2克分子),回流15分鐘,更久的回流是不需要而且不相宜。然后加入計算量的硫酸(1.07克分子),用1升容积的乙醚將此混合物抽取三次。並於存在有1%的对苯二酚的情况下进行蒸餾,所得丙烯酸(压力14毫米时的沸点为47—52°C)的产率为80%。



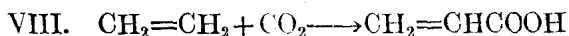
用鋅粉处理水和2,3-二溴丙酸(由丙烯醇制备,产率达55%)的混合物,可得丙烯酸的水溶液,产率达90%^[16]。用銅^[17]、鋁或鉄^[18]处理,所得产率較低。



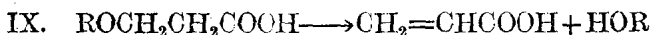
在500°C热解丙烯酸仲丁酯,或在570°C热解丙烯酸乙酯,所获丙烯酸的产率达90—97%^[1]。接触时间的长短不是很重要的。



累普(Reppe)的合成法在“丙烯酸酯”中再行讨论。



於200—300°C时,在浸渍有亚硫酸铁的硅胶上通过二氧化碳和乙烯,可得产率为10%的丙烯酸^[19]。



118份3-乙氧基丙酸,5份对甲苯磺酸,及2份对苯二酚,加热至低於丙烯酸的沸点。所得丙烯酸及其乙酯的混合物可用分馏法分离之^[20,21]。

X. 其他制备方法:

由丙烯腈^[21],偏二氯乙烯^[22],丙烯^[23],顺丁烯二酸酐^[24],甲醛加丙二酸^[25]以及由氰基乙酸和二甲胺^[26]制备丙烯酸,經报导有不同程度的成功。甲基乙烯基酮以次卤酸盐氧化也可产生丙烯酸^[27]。

三、丙烯酸的物理性質

参考文献 No.	沸 点		熔点 (°C)	折光率 (n_D)	(温度)	密 度 (d_4)	(温度)
	°C	毫米					
29	141.6	760	—	—		1.0600	(12)
30	140	760	7—8	—		—	
11	141	760	7	—		—	
17	141	760	10.2	—		—	
26	139—141	760	—	—		—	
33	140	753	13	—		—	
1	71	50	—	1.4210	(20)	1.0487	(20)
28	70—71	30	—	—		—	
29	48.5	15	12.3	1.4224	(20)	1.0511	(20)
32	42	14	—	—		—	
31	46—48	13	13	—		—	
36	39.5—40.2	12	—	—		—	
35	48—50	10	—	—		—	
34	—	—	12.6	—		—	

据报导丙烯酸的中和热为 13.85 千卡/克分子, 在压力和容积不变的情况下, 其燃烧热为 327.9 千卡/克分子^[37]。据报导在 25°C 时其离解常数为 5.50×10^{-5} ^[38] 及 5.56×10^{-5} ^[38]。当温度为 25°C 其在乙醚中的浓度各为 0.0574 和 0.604 克分子浓度时, 丙烯酸在乙醚和水之间的分配比 C_{H_2O}/C_{Et_2O} 各为 0.504 和 0.440^[39]; 25°C 时聚合热为 18.5 千卡/克分子^[40]。丙烯酸能以任何比例溶解于水和有机溶剂。科尔劳希 (Kohlrausch)^[41] 报导有丙烯酸及其酯类化合物的拉曼 (Raman) 光谱。

四、毒 性

曾报导过丙烯酸有“腐蚀性”^[3], 但其毒性可能並不較乙酸为强。

五、分析方法

丙烯酸最简单的分析方法是计算中和当量, 因丙烯酸的酸度与乙酸的酸度极相似。丙烯酸的汞盐可供鉴定之用, 因汞盐不易溶解, 且其晶体具有特殊形状^[18]。虽然溴和丙烯酸的加成反应速率约为苯乙烯的 1%^[42], 但以乙酸为溶剂, 并有溴化氢 (或溴化钠) 存在时^[43, 44], 加成反应的速率即可大大地增加。但根据这样的观察来制订的滴定方法, 由于丙烯酸与溴氢酸发生加成反应而使问题变得复杂了。考尔德威尔 (Caldwell)^[45] 报导一溴化碘及硫化氰都不适宜于丙烯酸的滴定。

六、丙烯酸的聚合反应

不含过氧化物的纯丙烯酸, 于氮中即使在 180°C^[31] 也不聚合, 或当存在有铜、铁、铬、铅和汞的丙烯酸盐^[46]时, 均不聚合。一般的酸型催化剂 (如四氯化锡) 加入于丙烯酸中时^[5, 47], 则仅加成于丙烯酸。在光催化聚合方面, 氧具有一定的阻化效应^[32], 但当低于 100°C 时, 少量的氧能催速热聚合反应。因此丙烯酸表现专由“自由基”引发历程进行聚合, 而不是由“极性”催化剂引发的历程。

丙烯酸在低於 100°C 时,进行热聚合是很困难的,在 100°C 以上則有迅速聚合的趋向,甚至难以控制。通常在水溶液中用过氧化氢^[31],或在 $50-60^{\circ}\text{C}$ 用过氧化苯甲酰,或用光線照射都可使聚合很好地进行。

高於 100°C 时,所制备的聚丙烯酸肯定是屬於低分子量^[16],但用过氧化物进行本体聚合,即使是在 80°C 进行的,所得的聚合物也就趋向於不溶解;在二甲苯溶液中於 80°C 时用过氧化苯甲酰进行聚合生成長鏈線型的聚合物^[34]。稳定型的聚丙烯酸是白色粉末,不溶於單体。偶而产生一种透明的聚合物,在室温下几天后即变为稳定的不透明的类型,但任何一种类型的聚合物均不能証明有晶体的結構^[31,34]。据报导丙烯酸在拉曼光譜中表現有甲基的譜帶,且極為明显^[48]。制备無水聚丙烯酸,系採用在飽和烴类化合物中聚合^[49]而將聚合物瀝出的方法。丙烯酸的水溶液或其銨鹽可用过硫酸鉀使之聚合^[50,51]。

聚丙烯酸的离解“常数”有很大的范围,与濃度有关而与分子量無关^[24,32,52,53,54]。中性聚丙烯酸钠溶液所表現的縮合效应,当在 $2N$ 濃度的氢氧化钠溶液中时^[31,32,55,56],就完全被掩盖住了。聚丙烯酸可溶於水中及甲酰胺中,或在其中显著地溶脹;微溶於醇类化合物中,不溶於苯、鹵化溶剂、丙酮和乙酸中^[15]。

七、反 应

丙烯酸特有的加成反应一般都适用於丙烯酸。但据赫德(Hurd)^[57]报导:与丙烯酸酯相反,丙烯酸钠即使在 100°C 都不与 H_2S 和 Na_2S 起反应。將丙烯酸置於氧茂中在 160°C 加热数小时^[58],可制备丙烯酸 β -羧酸基乙酯 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 。提尔斯(Diels)和阿尔德(Alder)报导了其所期望的加成产物^[59]。荷姆伯格(Holmberg)^[35,60]由丙烯酸与硫酐或与硫代乙酸制备了丙酸的3-硫代衍生物。在 80°C 时丙烯酸与亞硫酸钠的加成反应的速率曾进行过研究^[61]。

八、文 献

1. Ratchford, Rehberg, and Fisher, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1864 (1944).
2. U. S. Patent 2,413,889* (1947); *Chem. Abstracts*, **41**, 2430.
3. U. S. Patent 2,026,894 (1936); *Chem. Abstracts*, **30**, 1393.
4. British Patent 455,087 (1936); *Chem. Abstracts*, **31**, 1433.
5. U. S. Patent 2,425,694 (1947); *Chem. Abstracts*, **41**, 7410.
6. U. S. Patent 2,288,566 (1942); *Chem. Abstracts*, **37**, 142.
7. U. S. Patent 2,341,339 (1944); *Chem. Abstracts*, **38**, 4272.
8. British Patent 560,166 (1944); *Chem. Abstracts*, **40**, 1867.
9. U. S. Patent 2,397,891 (1946); *Chem. Abstracts*, **40**, 3767.
10. U. S. Patent 2,386,365 (1945); *Chem. Abstracts*, **40**, 350.
11. Wöhlk, *J. prakt. Chem.*, **61**, 200 (1900).
12. Moreau, *Ann. chim.*, [7], **2**, 145 (1894).
13. Pressman and Lucas, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1953 (1942).
14. DRP 607,483 (1934); *Chem. Abstracts*, **29**, 1835.
15. Staudinger and Urech, *Helv. Chim. Acta*, **12**, 1107 (1929).
16. Biilmann, *J. prakt. Chem.*, **61**, 215 (1900).
17. Biilmann, *ibid.*, **61**, 491 (1900).
18. DRP 575,423 (1933); *Chem. Abstracts*, **27**, 5756.
19. DRP 553,179 (1929); *Chem. Abstracts*, **26**, 4610.
20. DRP 729,342 (1942); *Chem. Abstracts*, **38**, 379.
21. U. S. Patent 2,341,663 (1944); *Chem. Abstracts*, **38**, 4272.

22. U. S. Patent 2,408,889 (1946); *Chem. Abstracts*, 41, 773.
23. Kaszuba, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1227 (1945).
24. DRP 445,565 (1927), *Zentralblatt*, 1927, II, 869.
25. Florence, *Bull. soc. chim., France*, [4], 41, 440 (1927).
26. Mannich, *Ber.*, 55, 3503 (1922).
27. U. S. Patent 2,146,282 (1939); *Chem. Abstracts*, 33, 3397.
28. Sudborough and Davis, *J. Chem. Soc.*, 95, 975.
29. Moreau, Murat, and Tampier, *Ann. chim.*, [9], 15, 222 (1921).
30. Linnemann, *Ann.*, 163, 95 (1872); 171, 294 (1874).
31. Staudinger, "*Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen*", Springer, Berlin, 1932, pp. 333 ff.
32. Staudinger and Kohlschütter, *Ber.*, 64, 2091 (1931).
33. German et al., *J. Chem. Soc.*, 1937, 1604.
34. Jenckel and Braucker, *Z. physik. Chem.*, A185, 465 (1940).
35. Holmberg, *Arkiv Kemi Mineral. Geol.*, 14A, No. 7 (1940); *Chem. Abstracts*, 35, 2113.
36. Kohlrausch, *Monatsh.*, 70, 377 (1937); *Chem. Abstracts*, 31, 7758.
37. Moreau and Boutain, *J. chim. phys.*, 18, 348 (1920).
38. Dippy and Lewis, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1008.
39. Dermer et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 3524 (1941).
40. Evans and Tyrrell, *J. Polymer Sci.*, 2, 387 (1947).
41. Kohlrausch, *Monatsh.*, 70, 377 (1937); *Chem. Abstracts*, 31, 7758.
42. Ingold and Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1931, 2354.
43. Robertson et al., *J. Chem. Soc.*, 1937, 335.
44. Morton and Robertson, *J. Chem. Soc.*, 1945, 129.
45. Caldwell, *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 2086 (1934).
46. French Patent 851,036 (1940); *Chem. Abstracts*, 36, 1952.
47. U. S. Patent 2,143,924 (1939); *Chem. Abstracts*, 33, 2913.

48. Mourier, *Helv. Chim. Acta.*, **21**, 1349 (1938); *Chem. Abstracts*, **32**, 6549.
49. U. S. Patent 2,160,054 (1939); *Chem. Abstracts*, **33**, 6999.
50. British Patent 500,475 (1939), *Chem. Abstracts*, **33**, 5949.
51. French Patent 841,299 (1939); *Chem. Abstracts*, **34**, 4078.
52. Kern, *Z. Physik. Chem.*, **181A**, 249 (1938).
53. Kern, *Angew. Chem.*, **51**, 566 (1938).
54. British Patent 480,241 (1937); *Chem. Abstracts*, **31**, 4745.
55. Kern, *Z. physik. Chem.*, **181A**, 283 (1938).
56. Staudinger and Trommsdorf, *Ann.*, **502**, 201 (1933).
57. Gershbein and Hurd, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 241 (1947).
58. Sherllin et al., *J. Gen. Chem. (U. S. S. R.)*, **8**, No. 7 (1938); *Chem. Abstracts*, **32**, 5398.
59. Diels and Alder, *Ann.*, **460**, 117 (1928).
60. Holmberg, *Arkiv Kemi Mineral. Geol.*, **15A**, No. 20 (1942); *Chem. Abstracts*, **38**, 2943.
61. Haggglund, *Z. anorg. Chem.*, **150**, 243 (1926).

(刘达夫、閔君秀、楊希曾 譯)