

高
分
子
译
丛

离子交换树脂

化学工业部上海医药工业研究院编译

第 三 輯

上海市科学技术编译馆

目 录

阴离子交换树脂在腈类合成中的应用	1
用阴离子交换树脂进行有机合成	8
离子交换树脂催化糖类的乙酰化反应	15
化学合成上的离子交换	18
离子交换法精制菸酰胺	29
在碱性离子交换树脂上分离异构配糖物	36
季氮化合物在缓冲阳离子交换树脂上的层析	43
酸阻滞作用	51
应用弱电解质离子交换树脂的新型去离子技术	78
用于氯碱电解槽的离子交换膜	92
新型渗析膜	101
橡胶离子交换膜	116
应用二氧化碳使羧基阳离子交换树脂再生	121
离子交换法测定非水溶液中盐的含量	129
螯合型离子交换树脂“Dowex A-1”的平衡研究	137
海水软化循环过程设计中之离子交换平衡常数	146
在碳氢化合物存在下阳离子交换剂 KY-2 的水份对其 热稳定性和催化活性的影响	166
应用胺类进行液-液提取核酸和有关化合物	177

81.1741

152

3

zk 105/05

阴离子交换树脂在腈类 合成中的应用^[1]

M. Gordon^[2a], M. L. DePamphilis^[2b] 和 C. E. Griffin

极性溶剂中卤代甲苯和碱金属氰化物间的反应,构成了经典的也是一般采用的苯乙腈合成方法。然而,溶剂的极性和亲核性以及氰化物离子的碱性,导致一系列不规则反应,例如醚的生成、脱去卤化氢、烯丙基重排以及碱催化缩合^[3,4],限制了此项方法的应用。本实验室^[5]发现的一个邻-酞酰亚胺甲基溴和氰化钠在乙醇中的不规则反应,促进了研究一种新的苯乙腈合成途径;这一方法将避免在溶液中有可观的氰化物离子浓度,并能在非极性溶剂中应用。已知在强碱性阴离子交换树脂上溴离子比氰离子结合得更为牢固^[6],加上苄基溴在取代反应中具有高度活性的事实,促使我们去研究这种氰式树脂与苄基溴的反应。因为氰式树脂将能满足我们要获得的反应条件。

将两种强碱性阴离子交换树脂用普通方法转换成氰式,并使其与五种代表性的苄基卤化物进行反应。在每一种情况下反应均获成功,并得到高产率的苯乙腈。各种研究的结果总结于表中。三个反应变数即溶剂、反应时间和反应物-树脂比率,考虑得较详细,由苄基溴生成苯乙腈的反应,被选作为模型反应。

用硝酸银检查未反应的卤素离子表明,反应在2小时内可以基本完成,且批号1~6和9~12的结果说明,反应时间增至3小时而产率增加很少。较长时间的反应还会使产率稍有损失(批号7,8),表明有树脂存在,就会有腈类的缩合或水解,或者成品吸附在树脂上。改变溶剂时观察到产率的变化很,在乙醇、苯、四氢呋喃、乙醚和二甲基甲酰胺中,均获得几乎相当的产率(批号1~19)。当增加溶剂的极性而产率变化不大,说明卤化物在事前没有发生离子化,虽然所获数据的正确程度还不足以用做机理推测的判断。树脂与卤化物的比率稍超过1:1时,

表 腈类的制备^a

批号	卤化物	溶剂	时间 小时	树脂的当量 ^b /卤化物的当量	产率 % ^c
1	C ₆ H ₅ CH ₂ Br	C ₂ H ₅ OH (95%)	1.5	1.0	53
2			2.0	1.0	58
3			2.0	1.2	67
4			3.0	1.2	69
5			2.0	1.5	52
6			3.0	1.5	58
7			1.0	1.72	62
8			4.5	1.72	53
9		C ₆ H ₆	2.0	1.2	72
10			4.0	1.2	72
11			2.5	1.5	63
12			3.0	1.5	60
13			4.0	1.5	70
14			4.0	1.72	66
15		(C ₂ H ₅) ₂ O	4.0	1.5	72
16	C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	C ₂ H ₅ OH	4.5	1.72	50
17		C ₆ H ₆	3.5	1.5	58
18		(C ₂ H ₅) ₂ O	4.0	1.5	40
19		DMF	4.5	1.72	50
20		C ₂ H ₅ OH	3.0	1.5	62
21		C ₂ H ₅ OH	2.0	1.0	98
22		C ₆ H ₆	2.5	1.0	31
23		C ₂ H ₅ OH	2.0	1.0	43
24		C ₂ H ₅ OH	2.0	1.0	83
25		C ₂ H ₅ OH	3.0	1.2	68
26		C ₂ H ₅ OH	1.5	1.0	23
27		C ₆ H ₆	3.0	1.2	0
28		C ₆ H ₆	3.0	1.2	5
29		不用	3.0	1.0	52

a 除了在乙醚(35°C)中进行的反应以外所有反应均在 65~75°C 进行

b 批号 16~19 是用镱式 Dowex 21K 树脂, 其余的批号应用 Amberlite IRA-400 树脂

c 基于分离出和纯化了的物料

d 在 (C₂H₅)₂O 四氢呋喃、二甲基甲酰胺中产率较一般超过 20%

e 无水溶剂

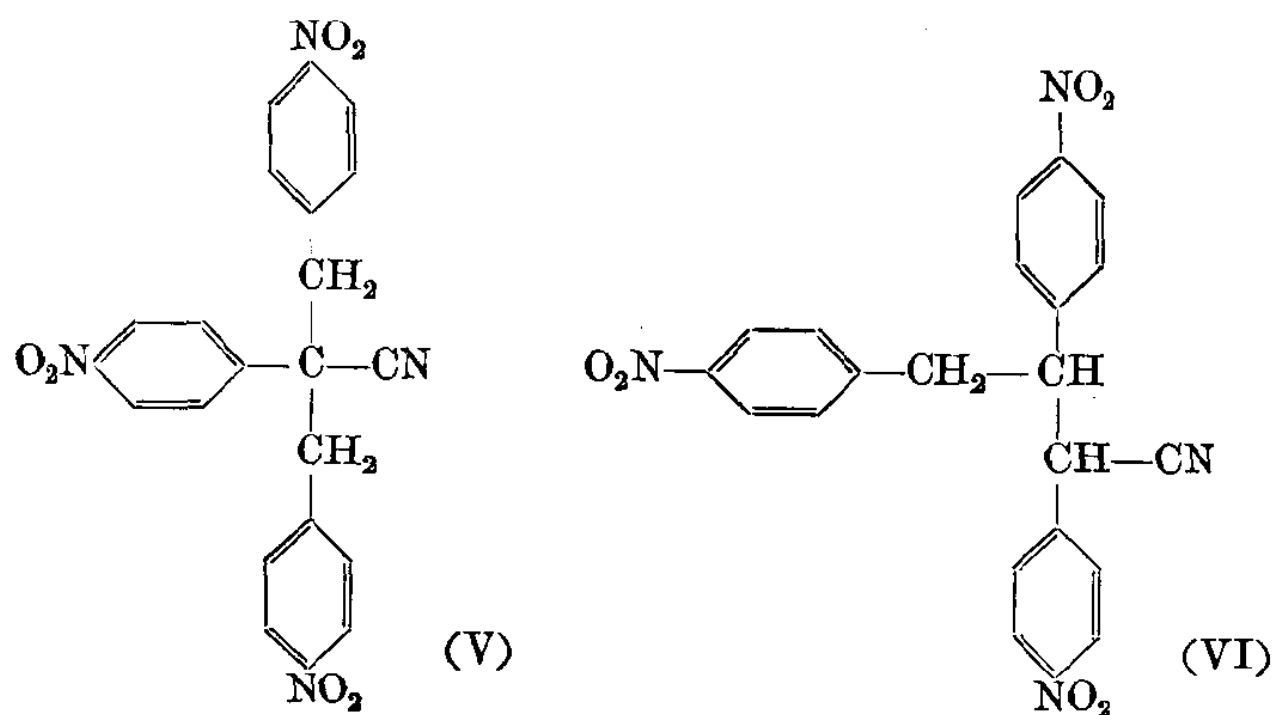
能获得較高的产率,最适宜的比率在 1.2~1.5 之間。大多数的試驗,均应用氰式 Amberlite IRA-400, 其中四批 (16~19) 是用 Dowex 21K; 用这种树脂获得相似的产率。

从五种苄基溴中所获得的腈类产率, 与这些卤化物在亲核取代反应中^[7,8]的相对反应能力非常相似。但是, 这一粗略的关系启发了深入研究其他卤化物; Streitwieser^[7]曾指明苄基溴、苄基氯、烯丙基溴和烯丙基氯在取代反应中的相对反应能力大約是 120:120:40:018, 应用了离子交换技术, 苄基氯(批号 20)和苄基溴(批号 6)得到差不多相同的产率^[9], 而烯丙基溴的产率明显較低(批号 26~29, 比較第 26 批和第 1 批)。同时, 用烯丙基氯則反应失敗, 叔-丁基溴也不能发生反应。因此正如所期望的, 这一合成方法的效率反映了卤化物在亲核取代反应中的相对反应能力, 且这一操作过程显然局限于較高反应能力的卤化物。

与在极性溶剂^[7,10]中应用碱金属氰化物的方法相比較, 用苄基卤化物按这一方法可以得到相近或較好的产率。而由于这一操作过程局限于具有較高活性的卤化物, 說明它比一般操作过程有更高的选择性的。作为离子交换反应, 这个方法是独特的; 即阴离子共价鍵大約在树脂表面上断裂和形成, 变成产品上的共价鍵。虽然在許多已知的离子交换过程中也发生共价鍵的形成, 但在那些例子中树脂只起催化作用。本文所載这一类过程的实例, 在其他文献中还没有作过記載, 与此最相近的情况是, 甲基卤化汞轉变为氢氧化物^[11]。由于强碱性阴离子交换树脂对于溴和氰离子的亲和力区别不大, 此項一般方法有可能得到适当推广。

在所研究的卤化物中, 只有对-硝基苄基溴(I)会导致意外的产品; 这一反应非常清楚地說明, 氰式树脂和氰化鈉在溶液中的活性有基本区别。Friedman 和 Shechter^[4]曾报道(I)与氰化鈉在多种溶剂中反应生成 4, 4'-二硝基芪(II), 而不是所期望的对-硝基苄乙腈(III)。此反应显然是氰化物先碱性襲击(I)生成阴离子, 接着和(I)进行烷基化反应。在我們这方面, (I)与氰或 Amberlite IRA-400 在 95% 乙醇中反应不生成所期望的产物(II) 和 (III), 而是生成实验式 $C_{22}H_{16}N_4O_6$ 的化合物(IV)。(IV)的紅外光譜, 表现出对-硝基苯吸收的特性, 但在腈延伸的区域中却是透明的。这一譜带在(III)^[12a]也是沒有的, 并且在

含氧的腈类^[12b]中一般都是沒有的。腈基的存在,已用水解到羧酸証实。这一反应,要求象 Hauser^[13]在水解 α, α -二苄基苯乙腈时那样严格的条件,說明(IV)具有 α -分枝。紫外綫吸收光譜 ($\lambda_{\text{最大}}=267 \text{ m}\mu$, $\epsilon=3.05 \times 10^4$), 表明具有三个分离的对-硝基生色团 (硝基苯^[14], $\lambda_{\text{最大}}=268.5 \text{ m}\mu$, $\epsilon=7.8 \times 10^3$; 对-硝基甲苯^[15], $\lambda_{\text{最大}}=274 \text{ m}\mu$, $\epsilon=9.3 \times 10^3$), 符合(IV)的两种同分异构結構(V)与(VI), 均与以上数据相符, 而且来自相近的反应途徑。两結構間的区别, 可用(IV)的核磁共振譜^[16]来观察。除了在 $\tau=1.85 \sim 2.65$ 的芳香基信号以外, 在 $\tau=6.24$ 处还观察到未分裂的亚甲基吸收譜。苯乙腈的亚甲基质子, 在 $\tau=6.28$ 处有一个未分裂的吸收譜。因为結構(VI)产生复杂的亚甲基吸收譜, 化合物(IV)被鉴定为 1, 2, 3-三(对-硝基苯)-2-氰丙烷(V)。(V) 很容易地由(I)同树脂反应而产生简单的腈(III), 这种腈可以由树脂轉化为它



的阴离子, 并与(I)烷基化产生 α, β -二(对-硝基苯)丙腈; 重复阴离子生成和烷基化, 将导致(V)^[17]。因此, 氰式树脂和在溶液中氰化鈉的碱性催化活性显然不同, 后者碱性較强, 即能将苄基卤化物(I)轉化为其阴离子。

实 驗 部 分^[18]

树脂的制备 将 Amberlite IRA-400 或 Dowex 21K (氯式)用蒸

餾水洗數次除去雜質，然後用三倍容積的 20% 氰化鈉水溶液洗三次。樹脂和氰化鈉溶液攪拌 5 分鐘，用蒸餾水(0.5 容積)稀釋後再攪拌 5 分鐘。每次均將氰化鈉溶液傾倒出去，最後，樹脂用蒸餾水洗滌直到上層液體不呈氰離子反應(硝酸銀)為止。於是傾去水，用反應介質所用的溶劑來置換水。與鹵化物反應後，樹脂可以用同樣方法再生；攪拌時所發生的樹脂機械損傷，限制它只可用作 3 次脞的製備。1 毫升濕樹脂作為 1 毫克當量的氰離子。

製脞的一般操作 一般操作可用苯乙脞的製備來說明(表，批號 1)。8.6 克苄基溴(0.05 克分子)溶于 100 毫升 95% 乙醇中和 50 毫升的 Amberlite IRA-400 (氰式, 0.05 克當量)的混合物，在 300 毫升錐形瓶內攪拌 1.5 小時。反應混合物的溫度，用纏繞在錐形瓶外面的加熱絲保持於 65°C；用電磁攪拌器連續不斷地攪拌。反應程度可以很方便地用硝酸銀來檢驗上層溶液。濾去樹脂後用每次 10 毫升乙醇洗滌 5 次；濾液合併後在減壓下濃縮，然後蒸餾得 3.1 克苯乙脞(53%)，沸點為 110~111°C/15 毫米， n_D^{25} 為 1.5201；而文獻中沸點為 107°C/12 毫米^[19]， n_D^{25} 為 1.5211^[20]。化合物的紅外光譜與可靠的樣品一致。

本研究中所製備的其他脞類，具有下列物理常數：對-甲苯乙脞的沸點為 239~241°C，而文獻[21]中的沸點為 242~243°C；對-溴苯乙脞的熔點為 47~48°C，而文獻[22]中的熔點為 46~47°C；間-氯苯乙脞的沸點為 153~155°C/26 毫米，而文獻[23]中的沸點為 134~136°C/10 毫米；鄰-苯撑二乙脞的熔點為 59~60°C，而文獻[24]中的熔點為 60°C；烯丙基氰的沸點為 116~118°C，文獻[25]中的沸點為 114~116°C。所有上述化合物，均顯示出所期望的紅外光譜，並在所有的情況下均顯出脞的延伸譜帶。

所有作為原料的鹵化物，都是市售商品，在使用前均經過重蒸餾或重結晶。

1, 2, 3-三(對-硝基苯)-2-氰基丙烷 (IV 或 V) 取 50 毫升 Amberlite IRA-400 (氰式) 加入到 10.8 克對-硝基苄基溴(0.05 克分子)，在 100 毫升乙醇的溶液中立即生成鮮紅色的溶液；而樹脂則變成黑色。混合物在 70°C 攪拌 1 小時後過濾，樹脂用乙醇和乙醚洗滌。然

后用丙酮洗几次；丙酮洗液的濃縮液产生 1.6 克(36%)黃褐色針狀結晶，熔点在 202~204°C；在含水丙酮中重結晶得无色的(IV)晶体，熔点为 204~204.5°C。

分析 由 $C_{22}H_{16}N_4O_6$ 計算值：C 为 61.11, H 为 3.73, N 为 12.96, 实验值：C 为 61.34, 61.18; H 为 3.77, 3.71; N 为 13.52, 13.69。

这一物质的紅外光譜(石蜡糊),显示出标准的对-硝基苯基(857.6, 1603, 1613)及硝基(1348, 1538 厘米⁻¹)吸收譜；在紫外区(95% 乙醇) 267 mμ(log ε=4.48)观察到一个最高值。在含氘丙酮中的核磁共振譜, 于 τ=1.85, 2.00, 2.15, 2.28, 2.50, 2.65 和 6.24 处显出峰。更多的(IV)可自原有乙醇溶液及洗液以水稀釋来分离出。

化合物(IV)用硫酸和氯化鈉在 190°C 加热 1 小时水解；冷却后将溶液倒于冰上即产生无色沉淀。在含水丙酮中重結晶得无色晶体，熔点为 231.5~234°C；产品不溶于氯仿、乙腈、四氯化碳、水和 10% 氫氧化鈉溶液中。紅外光譜(石蜡糊)显出标准的羧基(1310, 1690)和硝基(1350, 1515 厘米⁻¹)吸收譜。

[戈悅慈譯自 «J. Org. Chem.» 28, 698~700 (1963) 徐家鼐校]

参 考 文 献

- [1] 本研究部分地受 Health Research and Service Foundation, Pittsburgh, pa. 允許 (E-16) 和支持, 通訊顧問者 M. Gordon and C. E. Griffin, Chem Ind. (London), 1019 (1962).
- [2] (a) National Science Foundation Cooperative Graduate Fellow, 1961~1962; (b) National Science Foundation Undergraduate Research Participant, Summer, 1962.
- [3] R. B. Wagner and H. D. Zook, "Synthetic Organic Chemistry," John Wiley and Sons, Inc., New York, N. Y., 1953, pp. 591~594.
- [4] L. Friedman and H. Shechter, J. Org. Chem., 25, 877 (1960).
- [5] M. Gordon and C. E. Griffin, unpublished results.
- [6] J. A. Kitchener in "Ion Exchangers in Organic and Biochemistry," C. Calmon and T. R. E. Kressman, ed., Interscience Publishers, Inc., New York, N. Y., 1957, p. 57.
- [7] A. Streitwieser, Jr., Chem. Rev., 56, 584~602 (1956).

- [8] 缺乏直接連系并不为奇, 因为可能由于以下的因素造成: 生成物分离出的产物不能滿意地作为反应活性的标准; 未被研究的树脂可变因数諸如吸附行为、表面潤湿、靜止的表面膜层厚度、树脂孔隙等以及 Streitwieser^[7] 所引証的数据是基于卤化物与溶剂化了的亲核試剂作用的结果, 而不是卤化物和树脂。对于假定树脂变数的因素我們还缺乏判断。
- [9] 虽然根据卤化物的活性可以預期从苺基氯生成苺乙腈产率很高, 但因为所使用的树脂对氯离子比对氰离子亲和力低^[6], 这次結果出乎意外。
- [10] G. S. Misra and J. S. Shukla, *J. Indian Chem. Soc.*, **28**, 480 (1951).
- [11] T. D. Waugh, H. F. Walton, and J. A. Laswick, *J. Phys. Chem.* **59**, 395 (1955).
- [12] (a) A. Hidalgo, *Compt. Rend.*, **249**, 395 (1959); (b) L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules" 2nd ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, N. Y., 1958, p. 266.
- [13] C. R. Hauser and W. R. Brasen, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 494 (1956).
- [14] L. Doub and J. M. Vandenbelf, *ibid.* **69**, 2714 (1947).
- [15] W. M. Schubert, J. Robins and J. L. Haun, *ibid.*, **79**, 910 (1957).
- [16] 感謝 Dr. B. L. Shapiro 为我們測定并解釋核磁共振譜。
- [17] 相似的苺乙腈的双-烷基化已經报道过; 参見 13 及 M. Avramoff and Y. Sprinzak, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 493 (1958).
- [18] 所有的熔点均未校正。紫外、紅外及核磁共振譜均在 Cary Model 14, Perkin-Elmer Model 21 and Varian A 60 分光計上求得。
- [19] R. Anschütz and W. Berns, *Ber.*, **20**, 1390 (1887).
- [20] P. Walden, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, **59**, 385 (1907).
- [21] B. Radziszewski and P. Wispak, *Ber.*, **18**, 1280 (1885).
- [22] W. Wislicenus and H. Elvert, *ibid.*, **41**, 4121 (1908).
- [23] N. Campbell and J. E. Mckail, *J. Chem. Soc.*, 1251 (1948).
- [24] O. W. Moore and J. F. Thorpe, *ibid.*, 175 (1908).
- [25] P. Burylants, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **21**, 175 (1922).

用阴离子交换树脂进行有机合成

I. 丙二酸酯合成及有关的反应

Kotaro Shimo 等

阴离子交换树脂在各种有机反应中,如氰醇合成^[1]、醇醛缩合和丁烯化反应^[2~6]、硝基醇合成^[1,7]、或者在 Knoevenagel^[2,9,10] 和 Michael 缩合^[8,11~13] 的各种改进反应中,都表示出是一种优良的催化剂。但是将阴离子交换树脂应用于以卤烷对活性亚甲基进行烷基化反应,迄今未有过报道。

曾经发现,羧基季铵阴离子交换树脂 Amberlite IRA-400 (OH^-) 对于丙二酸乙酯、氰乙酸乙酯或氰基乙酰胺用烷基卤的烷基化反应是一种有效的催化剂。反应产物能够很简单地滤去树脂而获得,不需要中和或其他分离加工过程。此外,树脂可以容易地用氢氧化钠的稀溶液处理而再生。

反应通常在室温进行,根据所用反应物的溶解度而使用乙醇或乙醇-水溶液与等克分子当量的 Amberlite IRA-400 (OH^-) 共同搅拌。在氰基乙酰胺及其碳原子一元取代衍生物的反应中,用 50% (体积) 的乙醇-水溶液为溶剂。这些试验的结果,总结于表 1 及表 2 中。烷基化酯类的分析,是用气相层析法来完成的。在烯丙基溴与乙酰胺基氰乙酰胺反应中,树脂对反应物的比增加一倍,温度由 15°C 提高到 50°C , 反应时间由 2 小时加倍到 4 小时,或用 100% 水代替 50% 乙醇-水,对于分离出的单基取代产物的收率 (50~60%) 影响甚少,然而,缩短反应时间到 0.5 小时,或者将树脂与反应物的比率减半,则其产率稍有减低 (36~37%)。

我们会观察到阴离子交换树脂 Amberlite IRA-400 (OH^-) 甚至在水溶液中,也能很快地以其可交换的羧离子与活泼的亚甲基化合烯醇阴离子进行交换,生成能在干燥状态分离出来的、足够稳定的树脂

表1 用卤烷在 Amberlite IRA-400 (OH⁻)树脂催化下对丙二酸乙酯和氰乙酸乙酯进行烷基化反应^a

化 合 物	卤 代 烃	产 物 成 份, % ^b		
		未烷基化	一烷基化	二烷基化
H ₂ C(CO ₂ C ₂ H ₅) ₂	C ₂ H ₅ I	7	72	—
H ₂ C(CO ₂ C ₂ H ₅) ₂	C ₃ H ₇ I	11	55	—
H ₂ C(CO ₂ C ₂ H ₅) ₂	CH ₂ =CH—CH ₂ Br	14	61	12 ^c
H ₂ C(CN)CO ₂ C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ I	12	51	19
H ₂ C(CN)CO ₂ C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ I	12	42	11
H ₂ C(CN)CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₂ =CH—CH ₂ Br	23	31	29 ^d

a 除另注明外, 等当量的反应物和树脂与乙醇一起在室温搅拌两小时

b 用气相层析法分析, 参见试验部分。产率基于所用的活泼亚甲基化合物

c 用 2 克分子的烯丙基溴和树脂同 1 克分子的丙二酸乙酯反应, 则二烷基化的产物增至 51%, 伴生成 46% 单烷基化的产物

d 各用 2 克分子的烯丙基溴和树脂同氰乙酸乙酯反应, 则只得到二烷基化产物, 产率为 97%

表2 用卤烷在 Amberlite IRA-400 (OH⁻)树脂催化下对氰乙酰胺及其碳原子取代衍生物进行烷基化反应^a

RCH(CN) CONH ₂ R	R'X	一烷基化 产物的产 率, %	熔点, °C	文献报道的 熔点, °C
H	C ₂ H ₅ I	47	112~112.5	112.5~113.5 ^b
H	C ₃ H ₇ I	34 ^c	115~117.5	116~118 ^d
H	<i>i</i> -C ₃ H ₇ I	17	127~128.5	124~125 ^d
H	C ₄ H ₉ I	20 ^e	122.5~124	125 ^f
H	CH ₂ =CH—CH ₂ Br	28 ^g	100~104	101~104 ^b
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ I	49	120.5~121.5	121 ^h
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ I	34	113~113.5 ⁱ	116 ^j
C ₂ H ₅	CH ₂ =CH—CH ₂ Br	82	121.5~122.5 ^{k,l}	
<i>i</i> -C ₃ H ₇	C ₂ H ₅ I	48	110~111 ^{k,m}	
<i>i</i> -C ₃ H ₇	C ₃ H ₇ I	29	124.5~125 ^{k,n}	
<i>i</i> -C ₃ H ₇	CH ₂ =CH—CH ₂ Br	65	90~91 ^{k,o}	

(續表)

$\begin{array}{c} \text{RCH(CN)} \\ \text{CONH}_2 \\ \text{R} \end{array}$	$\text{R}'\text{X}$	一烷基化 产物的产 率, %	熔点, °C	文献报道的 熔点, °C
C_6H_5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	63	116~117.5	117~117.5 ^b
C_6H_5	$\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$	35	115.5~116.5	115~116 ^b
C_6H_5	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$	65	115~116	115~116 ^b
CH_3CONH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	50	205~206	205 ^b
CH_3CONH	$\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$	13	211~213.5	210~211 ^b
CH_3CONH	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$	50	197~198	194~198 ^b

a 等克分子当量的反应物和树脂同乙醇-水(50% 体积)在室温下搅拌两小时

b K. Shimo 和 S. Wakamatsu, J. Org. Chem. **26**, 4868 (1961)

c 带有百分之几的 2, 2-二丙基氰乙酰胺, 熔点为 152~153°C; 文献报道熔点为 153°C (見 j)

d K. Shimo 和 R. Asami, J. Chem. Soc. Japan (Pure Chem. Sect.), **78**, 803 (1957)

e 带有百分之几的 2, 2-二丁基氰乙酰胺, 熔点为 124~124.5°C; 文献报道熔点为 123°C (見 f)

f J. C. Hessler 和 W. F. Henderson, J. Am. Chem. Soc., **43**, 672 (1921)

g 带有 2, 2-两个烯丙基氰乙酰胺, 熔点为 129°C; 文献报道熔点为 128~129°C (見 b), 产率为 32% (基于烯丙基溴)

h Beilsteins "Handbuch Der Organischen Chemie", Vierte Auflage, Band II, p. 689

i 分析时对于 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ 的计算值: C 为 62.31, H 为 9.15, N 为 18.17; 实验值: C 为 62.63, H 为 8.77, N 为 18.19

j M. Conrad 和 A. Zart, Ann., **340**, 335 (1905)

k 新化合物

l 从乙醇-水(50% 体积)中重结晶。分析时对于 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ 的计算值: C 为 63.13, H 为 7.95, N 为 18.41; 实验值: C 为 63.27, H 为 7.73, N 为 18.50

m 溶于热石油英(沸点 78~108°C)。分析时对于 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ 的计算值: C 为 62.31, H 为 9.18, N 为 18.17; 实验值: C 为 62.30, H 为 9.04, N 为 18.15

n 溶于热石油英(沸点 78~108°C)。分析时对于 $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ 的计算值: C 为 64.25, H 为 9.58, N 为 16.65; 实验值: C 为 64.20, H 为 9.38, N 为 16.62

o 溶于热石油英(沸点 78~108°C)。分析时对于 $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ 的计算值: C 为 65.03, H 为 8.49, N 为 16.85; 实验值: C 为 65.03, H 为 8.10, N 为 17.06

(R⁻) (見表 3)。树脂(R⁻)接着与烷基卤(R'X)反应, 生成树脂(X⁻)及所需的烃化产物。用无机酸(HX')处理树脂(R⁻), 能再生原有活潑的亚甲基化合物, 并产生树脂(X'⁻)。

表 3 Amberlite IRA-400 (HO⁻)和氰乙酰胺在水中的
阴离子交换反应^a

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{树脂}-\text{N}^{\oplus} \text{OH}^{\ominus} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} + \text{NCCH}_2\text{CONH}_2 \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{树脂}-\text{N}^{\oplus} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} (\text{NCOHCONH}_2)^{\ominus} + \text{H}_2\text{O}$	
原始的 NCCH ₂ CONH ₂	交换的 NCCH ₂ CONH ₂ ^b
克分子数	克分子数
0.01	0.0074
0.02	0.0098
0.03	0.0110
0.05	0.0129

a 用树脂样品 0.02 克分子和 20 毫升水, 反应在 20°C 进行, 搅拌 10 分钟

b 結合在树脂的氮原子上成为烯醇阴离子式; 由回收的未轉化氰乙酰胺計算; 用卤烷处理生成相应的 C-烷基化产物; 而用无机酸則再生氰乙酰胺。参見实验部分

实 驗 部 分^[14]

物料 丙二酸乙酯及氰乙酸乙酯均为市售商品, 在使用前重新蒸餾过。氰基乙酰胺、2-烷基、2-苯基及 2-乙酰胺基-氰乙酰胺, 均在实验室内用已知方法制备^[15~17]。通常购得的阴离子交换树脂 Amberlite IRA-400 为氯式(16~60 目)。树脂用 1N 氫氧化鈉洗滌轉成羧式, 用硝酸銀檢驗流出液中氯离子到流出液呈阴性反应时为止。然后树脂用水彻底洗滌, 直至洗滌液呈中性为止, 使用前在 40°C 烘箱內干燥若干小时, 并在真空干燥器內放置 24 小时。

2-烯丙基和 2, 2-两个烯丙基丙二酸乙酯 在含有 3.2 克 (0.02 克分子) 丙二酸乙酯、8.8 克 (0.02 克分子) 交换容量为 2.3 毫克当量/克干树脂的 Amberlite IRA-400 (OH^-) 及 40 毫升乙醇混合物的烧瓶中, 加入 2.42 克 (0.02 克分子) 烯丙基溴。在室温搅拌 2 小时后, 滤去树脂, 用乙醇洗涤, 洗涤液并入原始滤液中。于是将整个混合物慢慢地蒸去乙醇。残留油状物 (3.95 克) 用气相层析法分析, 柱为聚硅酮 D. C. 550, 3 米 $\times$ 6 毫米, 温度为 200°C , He 为 72 毫升/分。内部标准表明, 在停留时间 8.4、16.2 及 30.5 分钟所出现的三个峰, 分别与丙二酸乙酯、2-烯丙基丙二酸乙酯和 2, 2-两个烯丙基丙二酸乙酯相一致。2-烯丙基和 2, 2-两个烯丙基丙二酸乙酯的产率, 分别为 2.42 克 (61%) 和 0.60 克 (12%)。

2-乙基和 2, 2-二乙基氰乙酸乙酯 2.26 克氰乙酸乙酯 (0.02 克分子)、8.8 克 (0.02 克分子) 交换容量为 2.3 毫克当量/克干树脂的 Amberlite IRA-400 (OH^-) 和 3.12 克 (0.02 克分子) 乙基碘以及 45 毫升乙醇, 用与 2-烯丙基和 2, 2-两个烯丙基丙二酸乙酯相似的方法处理, 生成 2.7 克液态产物, 并用气相层析法分析, 柱为聚硅酮 D. C. 550, 3 米 $\times$ 6 毫米, 温度为 200°C , He 为 72 毫升/分。内部标准表明, 在停留时间 6.2、8.6 及 12.6 分钟时所出现的三个峰, 分别与氰乙酸乙酯、2-乙基氰乙酸乙酯和 2, 2-二乙基氰乙酸乙酯相一致。2-乙基和 2, 2-二乙基氰乙酸乙酯的产率, 分别为 1.43 克 (51%) 和 0.65 克 (19%)。

2-丙基氰乙酰胺 将 3.4 克丙基碘 (0.02 克分子) 加入到溶于 30 毫升乙醇-水 (50% 体积) 中的 1.68 克 (0.02 克分子) 氰乙酰胺和 7.5 克 (0.02 克分子) 交换容量为 2.7 毫克当量/克干树脂的 Amberlite IRA-400 (OH^-) 的混合物中去。然后在室温搅拌两小时。反应完毕后, 将树脂滤去, 并在漏斗上用乙醇-水洗涤。滤液经减压蒸发至干燥, 剩余固体在水中重结晶, 得 0.85 克 (34%) 2-丙基氰乙酰胺以及 0.05 克 (3%) 2, 2-二丙基衍生物, 且微溶于热水。

2-异丙基-2-乙基氰乙酰胺 在 1.26 克 (0.01 克分子) 溶于 25 毫升乙醇-水 (50% 体积) 中的 2-异丙基氰乙酰胺和 3.7 克 (0.01 克分子) 交换容量为 2.7 毫克当量/克干树脂的 Amberlite IRA-400 (OH^-)

的混合物中,加入 1.6 克(0.01 克分子)乙基碘。在室温攪拌 2 小时后滤去树脂,并用乙醇-水洗滌。滤液减压蒸发至干燥,剩余固体溶于 25 毫升热石油英中(沸点 78~108°C)。回收了不溶的 2-异丙基氰乙酰胺(0.3 克, 24%)后,从冷却的溶液中获得所需的产物,产率为 0.74 克(48%)。

Amberlite IRA-400 (OH^-)与氰乙酰胺在水中的阴离子交换反应 20 毫升水中的氰乙酰胺(1.68 克, 0.02 克分子)与交换容量为 2.8 毫克当量/克干树脂的 Amberlite IRA-400 (OH^-)相混合,并在 20°C 攪拌 10 分钟。然后将树脂过滤,并在漏斗上彻底用水洗滌。滤液經减压蒸发至干燥,回收 0.88 克(52%)未轉化的氰乙酰胺。因此,在反应过程中有 0.82 克氰乙酰胺与树脂上的羟基进行了交换。完全洗净的树脂,与溶于 20 毫升乙醇中的 2.4 克(0.02 克分子)烯丙基溴在室温振荡 0.5 小时。由此得到相应的 2, 2-两个烯丙基氰乙酰胺为 0.58 克。如果改变操作,用溶于乙醇中的 1.66 毫升(0.02 克分子)濃盐酸处理树脂 10 分钟,则可以再生 0.45 克未起变化的氰乙酰胺。

[戈悅慈譯自《The journal of Organic Chemistry》28, 504~506
(1963), 徐家鼐校]

参 考 文 献

- [1] C. J. Schmidle and R. C. Mansfield, Ind. Eng. Chem., **44**, 1388 (1952).
- [2] M. J. Astle and J. A. Zaslowsky, *ibid.*, **44**, 2867 (1952).
- [3] G. Durr and P. Mastagli, Compt. rend., **235**, 1038 (1952).
- [4] G. Durr and M. Delépine, *ibid.*, **236**, 1571 (1953).
- [5] G. V. Austerweil and R. Pallaud, Bull. Soc. Chim. France, **678** (1953).
- [6] P. Mastagli, Z. Zafiriadis, G. Durr, A. Floc'h, and G. Lagrange, *ibid.*, **693** (1953).
- [7] M. J. Astle and F. P. Abbott, J. Org. Chem., **21**, 1228 (1956).
- [8] B. W. Howk and C. M. Langkammerer, U. S. Patent 2,579,580 (December 25, 1951).
- [9] M. J. Astle and W. C. Gergel, J. Org. Chem., **21**, 493 (1956).

- [10] R. W. Hein, M. J. Astle and J. R. Shelton, *ibid.*, **26**, 4874 (1961).
- [11] C. J. Schmidle and R. C. Mansfield, U. S. Patent 2,658,070 (November 3, 1953).
- [12] E. D. Bergmann and R. Corett, *J. Org. Chem.*, **21**, 107 (1956).
- [13] E. D. Bergmann and R. Corett, *ibid.*, **23**, 1507 (1958).
- [14] 所有沸点及熔点均未校正过,微量分析是由 Institute of Physical and Chemical Research, Tokyo, Japan 担任的.
- [15] R. Asami and K. Shimo, *J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Sect.)*, **60**, 1036 (1957).
- [16] K. Shimo, S. Wakamatsu, T. Kawasaki and M. Nakamura, *ibid.*, **62**, 204 (1959).
- [17] K. Shimo and S. Wakamatsu, *ibid.*, **64**, 303 (1961).

离子交换树脂催化糖类的 乙酰化反应

G. M. Christensen

为了各种目的,离子交换树脂已经广泛地应用在许多类型的物理与化学研究上。离子交换树脂在许多化学反应中已被用作催化剂,有关它们作为催化剂的应用与性质也都已作过综述^[1]。这里报道用于乙酰化反应中的为带有磺酸基团的 Amberlite IR-120 树脂^[2],用来促进二糖、淀粉和甲基化多糖^[3]的水解,某种甙^[3,4](glycoside)的制备以及催化蔗糖的转化^[5]和催化,或促进其他许多化学反应^[6]。

乙酰化糖类通常是在精确的温度下,用过量醋酐加上催化剂量的吡啶^[7,8]、硫酸^[9]、氯化锌^[10,11]或醋酸钠^[12]制备,其特种环改进的糖衍生物的形成,与催化剂类型和反应温度有关^[11],但结晶产物常常很难得到,因为虽然在十分小心控制条件下,这些改进情况间仍会出现不良平衡。此外,在某种情况下由于不易与生成物分离的微量催化剂,使结晶受到阻碍。

应用 Amberlite IR-120 树脂为催化剂,在特定温度下制备出了三种糖的乙酰化衍生物结晶。由于阳离子交换树脂不溶解,简化了产品的分离与提纯,这也就是为什么可以获得产量较高的结晶产品的重要理由。

这些衍生物制备提供可靠的对照样品,因此在其他研究计划中可用于鉴定糖类。

实 验 部 分

右旋糖的乙酰化 将 5.145 克右旋糖细粉与 60.0 毫升醋酐和 0.100 克 Amberlite IR-120 阳离子交换树脂混和。这混合物在搅拌下加热到 98~99°C,且于 1.5 小时内糖已完全溶解。继续在这温度下搅