

乙 烯 基 氮 苯

HARRY FRISCH 原著

科 学 出 版 社

H. FRISCH
VINYL PYRIDINE

Interscience Publishers, Inc.

1951

內 容 介 紹

本書系“單體 (Monomers)”叢書的中譯本十四種單行本之一(單行本出齊後合成一冊叢書)。這些單體是用於製造塑料、合成橡膠及合成纖維等工業原料。本書扼要地敘述乙烯基氮苯單體的合成及精製方法，並根據實驗結果及參考文獻，列舉乙烯基氮苯的物理性質，最後並介紹了它的化學反應及聚合反應的特性。

乙 烯 基 氮 苯

H. FRISCH 原著

李斌才 曹孟駿 趙清越譯

劉 達 夫 高 國 經 校

*

科學出版社出版 (北京朝陽門大街 117 號)

北京市書刊出版業營業許可證出字第 061 號

中國科學院印刷廠印刷 新華書店總經售

*

1958 年 8 月 第 一 版

書 號: 1300 字 數: 18,000

1968 年 8 月 第一次印刷

開 本: 850×1168 1/32

(京) 0001-4,080

印 張: 3/4

定價: (10) 0.18 元

乙 烯 基 氮 苯

目 录

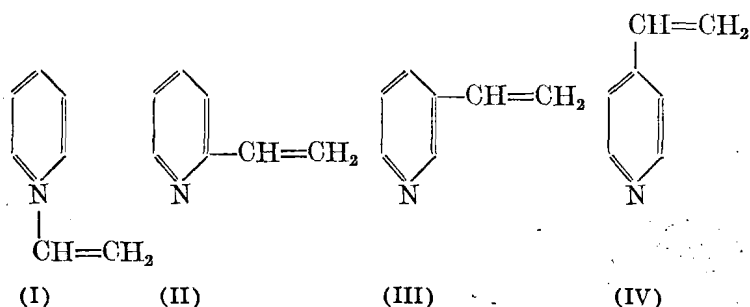
一、导言	1
二、制造：实验室制备	2
I. 2-乙烯基氮苯	2
II. 3-乙烯基氮苯	3
III. 4-乙烯基氮苯	4
三、精制、分析、储运及注意事项	5
I. 精制	5
II. 分析	6
III. 储运及注意事项	6
四、物理性质	6
I. 沸点	6
II. 密度	7
III. 折光率	7
IV. 共振能	7
V. 溶解度	7
VI. 光谱分析：紫外吸收光谱	8
五、化学反应	8
I. 化学反应性	8
II. 特殊化学反应	10
六、聚合反应的特性	15
I. 聚合反应	15
II. 共聚合反应	18
七、文献	20

乙 烯 基 氮 苯

H. L. 福利什 (Harry L. Frisch) 原著

一、导 言

乙烯基氮苯有四种同分异构体：1-乙烯基氮苯(或 N-乙烯基氮苯) (I)，2-(或 α -)乙烯基氮苯(II)，3-(或 β -) 乙烯基氮苯，及 4-(或 γ -)乙烯基氮苯(IV)。



本文仅讨论 2-, 3- 及 4-乙烯基氮苯三种。早在 1887 年雷登堡 (Ladenburg) 制备了 2-乙烯基氮苯。五十年后, 即 1937 年, 3-乙烯基氮苯由伊德尔氏 (Iddles), 朗 (Lang) 及革莱格 (Gregg) 合成。1920 年梅森海麦 (Meisenheimer) 在德国合成了 4-乙烯基氮苯。

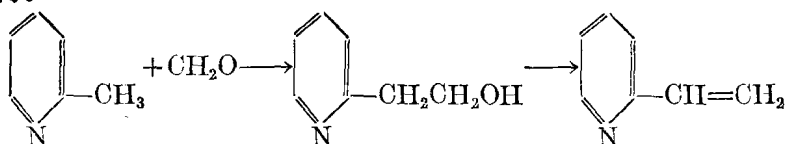
乙烯基氮苯类的工业应用仅在最近二十年才得到实现。在第二次世界大战中, 合成橡胶的进展促成了乙烯基氮苯作为丁苯橡胶中苯乙烯的可能代替物的广泛研究。此外, 这些有价值的材料还可以用于离子交换树脂, 用于照相底片上的消晕层, 及作高分子电解质之用。

二、制造：实验室制备

I. 2-乙烯基氮苯

1. 最早所报导的 2-乙烯基氮苯的合成方法是使氮苯及乙烯通过热的管道^[27]。所得产率很低。

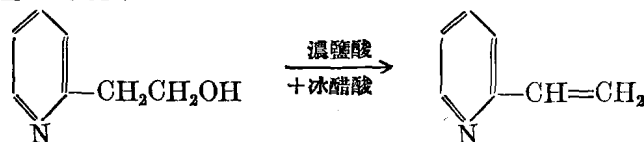
2. 雷登堡^[28]於 1889 年在苛性钾存在下,或在沒有苛性钾存在下蒸馏 2-(β-羧乙基)氮苯,或以濃鹽酸处理 β-氮苯-[2]-基乙醇以制备 2-乙烯基氮苯。β-氮苯-[2]-基乙醇从鄰甲氮苯与甲醛經縮合制得。



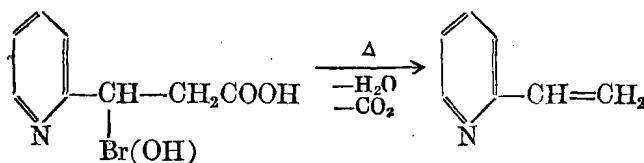
同一作者^[28]曾报导了另一个从 β-氮苯-[2]-基乙醇制备 2-乙烯基氮苯的方法,这个方法是在 160—170°C 以濃硫酸处理 β-氮苯-[2]-基乙醇。



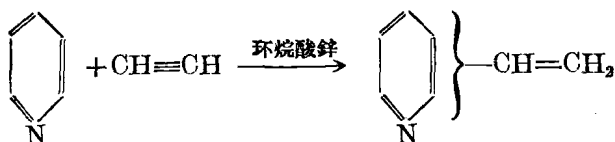
3. 改进了的雷登堡法^[28],是用濃鹽酸在冰醋酸存在下使 β-氮苯-[2]-基乙醇脱水。



4. 2-乙烯基氮苯也可以从用氢氧化鈉碱化了的 β-溴(β-氮苯基-[2])-丙酸或 β-羧-(β-氮苯基-[2])-丙酸 加热至 100°C 得到^[12]。

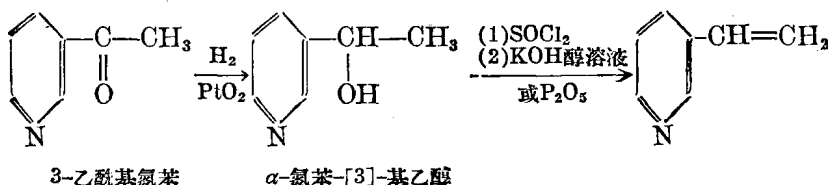


5. 2-乙烯基氮苯还可以用环烷酸鋅为催化剂从氮苯和乙炔制得^[7]。



II. 3-乙烯基氮苯

1. 用3-乙酰基氮苯作原料合成3-乙烯基氮苯是一个方便的方法^[25]。3-乙酰基氮苯在氧化鋇上用氫还原为 α -氮苯-[3]-基乙醇。然后再先用亞硫酰氯，繼用氫氧化鉀醇溶液处理，即得到3-乙烯基氮苯。氫氧化鉀醇溶液可以用五氧化二磷代替。



2. 烟鹼的高温热解可生成少量的3-乙烯基氮苯及其他产品^[48]。

3. 另一个以制备方法(1)作基础的合成3-乙烯基氮苯的方法也是用3-乙酰基氮苯作原料^[15]。 α -氮苯-[3]-基乙醇可以由3-乙酰基氮苯經米尔聞-彭道尔夫(Meerwin-Pondorff)反应(产率26%)，或更好是用亞鉻酸銅作催化剂还原制备(产率90.3%)。

由斯特隆(Strong)及馬克尔温(McElvain)^[39]方法制备的3-乙酰基氮苯的一个典型的催化还原方法^[15]如下：

溶解242克(2克分子)乙酰基氮苯於500毫升乙醇中。用24克亞鉻酸酐作催化剂，以起始压力(冷时)1,660磅/平方吋，於鋼反应器內在159°C下氫化五十分鐘。過濾除去催化剂后，蒸餾得222.2克(90.3%) α -氮苯-[3]-基乙醇， $b_{4-5}=120-124^{\circ}\text{C}$ ， $n_D^{20}=1.5300$ 。

得到的 α -氮苯-[3]-基乙醇經氧化鋁催化剂进行脱水^[15]。

將一支直徑19毫米，用氧化鋁催化剂(Hydralo)填充的派拉克同(Pyrex)硬質玻璃管加热至325°C，經過此管以每分鐘16—18滴的速度通入188克(1.52克分子)的 α -氮苯[3]-基乙醇。儘可能維

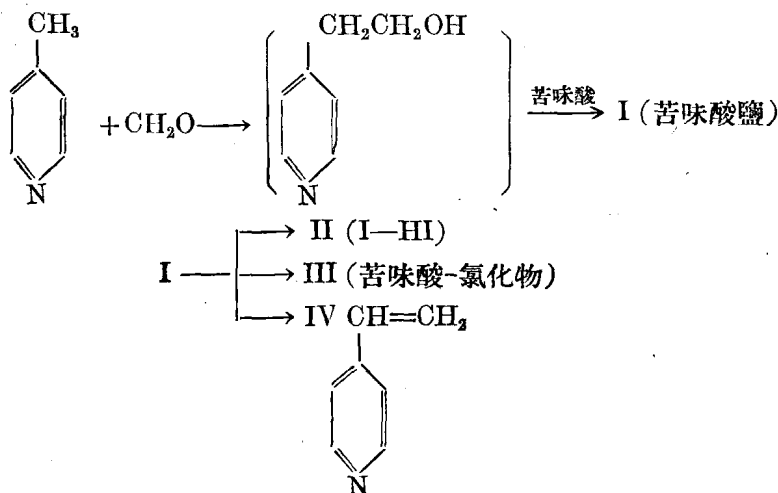
持温度靠近 325°C 。於产品中加入三氯甲烷，除去分开的水分。溶液再經碳酸鉀干燥，然后分餾之。

餾份	沸点, $^{\circ}\text{C}$	压力, 毫米汞柱	量, 克	n_D^{20}
1	55—66	18—20	15	1.5290
2	66—67	18	6	1.5388
3	67	18	56	1.5456
4	68—86	18	12	1.5382
5	123—125	3—4	70	1.5300

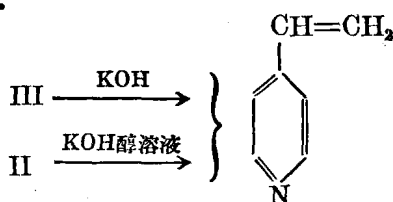
餾份 5 再通过上述热的脫水管，产品如上处理之。如此得到一个餾份，重 12.5 克，沸点为 67°C (18 毫米汞柱)， n_D^{20} 为 1.5485。將此餾份与前次蒸餾所得的餾份 3 合併，經二呎高的芬司基 (Fenske) 型的分餾柱分餾，得到近乎純的 3-乙基基氮苯产品，重 68.5 克 (37%)， $b_{18}=67-68^{\circ}\text{C}$ ， $n_D^{20}=1.5530$ 。

III. 4-乙基基氮苯

1. 一个合成 4-乙基基氮苯的方法已於 1920 年發表^[33]。对甲氮苯与水及 35—40% 的甲醛溶液共同加热 16 小时，产品經苦味酸处理生成 β -氮苯-[4]-基乙醇苦味酸鹽 (下式中 I) (1.2—1.5%)。从这一化合物可以制得氫碘酸-碘化物(II)及苦味酸氯化物(III)。用鹽酸分解(I)得游离鹼(IV)。

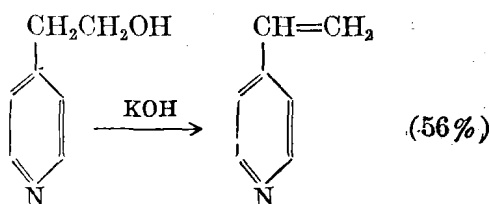


以氫氧化鉀處理 III 得到 4-乙炔基氮苯。用氫氧化鉀醇溶液處理 II 可得較好的產率。



2. 4-乙炔基氮苯還可以從 β -氮苯-[4]-基乙醇^[14] 經氫氧化鉀催化脫水制得^[15]。

在 175°C 及 30 毫米汞柱壓力下，從 155 克 (1.43 克分子) β -氮苯-[4]-基乙醇制得 90.5 克粗制產品。此粗制產品再經一呎高的芬司基型分餾柱重蒸餾得 74.0 克 (56%) 4-乙炔基氮苯， $b_{15-16}=64-67^\circ\text{C}$ ， $n_D^{20}=1.5452$ 。



布朗 (Brown) 及埃爾德利德 (Eldred)^[4] 曾用同樣方法制得 4-乙炔基氮苯。

三、精制、分析、儲運及注意事項

I. 精制

乙炔基氮苯可用真空蒸餾精制^[35]。阿丹斯等 (Adams et al)^[15] 曾用過一呎或二呎的芬司基型分餾柱。

1. 2-乙炔基氮苯：在 18 毫米汞柱壓力下的沸點：69—71°C。

2. 3-乙炔基氮苯：(二呎高芬司基型分餾柱) 在 18 毫米汞柱壓力下的沸點：67°C。

3. 4-乙炔基氮苯：(一呎高芬司基型分餾柱) 在 15—16 毫米汞柱壓力下的沸點：64—67°C。

如需知道蒸餾的詳細方法，可參考原始文獻。

应当避免在常压下蒸馏，否则会發生大量的树脂化作用^[35]。乙炔基氮苯可以用蒸气蒸馏。2-乙炔基氮苯在水中的溶解度約为2.5%^[35]。工業用2-乙炔基氮苯含有阻化剂，它可用真空蒸馏除去^[35]。

II. 分析

文献上还没有特有的分析方法，或純度标准的記載。測定不飽和度的方法，例如馬丁 (Martin)^[31] 的快速測定乙炔类化合物的方法，应用於此类化合物的結果是不能令人滿意的。氮可用克耶达尔 (kjeldahl) 法測定。这类鹼能形成金屬复鹽，特別是形成氯鉑酸复鹽及氯金酸复鹽的能力可以用於它們的分析^[10,16,19,38]。在3-乙炔基氮苯鉑及金复鹽中的这些金屬的正确分析已有报导^[16]。

III. 儲运及注意事項

乙炔基氮苯是揮發性的氮苯衍生物，它們具有刺鼻的嗅味，及催淚性質^[35,42]。儲运时应当像对氮苯一样地注意。乙炔基氮苯应当在具有很好通風的房間內使用，应当避免長時間的吸入此类化合物^[2]。乙炔基氮苯与皮膚接触稍長的时间即可使皮膚發泡。如果少量的濺在局部的皮膚上，应当立刻用酒精拭去。如果濺在衣服上，衣服应当立刻脫掉，並立即淋浴^[35]。關於乙炔基氮苯毒性的詳細数据可以从特納 (Turner)，武德魯夫 (Woodruff)，桑德斯 (Saunders) 及埃司納 (Eisner) 的文章上得到^[42]。

四、物理性質

I. 沸点 (°C)

压 力, 毫米汞柱	2-乙炔基 氮 苯	文 献	3-乙炔基 氮 苯	文 献	4-乙炔基氮苯	文 献
7					54	[4]
15					65	[15]
15—16					64—67	[15]
17	60	[30]				
18			67	[15]		
29	79—82	[29]				
30	69—71	[15]				
760	158—159	[28]				
	159—160	[12]				
	160	[27]				

II. 密度 克/毫升 $d_4^\circ\text{C}$

溫 度, °C	2-乙 烯 基 氮 苯	文 獻	3-乙 烯 基 氮 苯	文 獻	4-乙 烯 基 氮 苯	文 獻
0	0.9985	[29]				
31	0.9661	[30]				

III. 折光率 ($n_D^\circ\text{C}$)

溫 度, °C	2-乙 烯 基 氮 苯	文 獻	3-乙 烯 基 氮 苯	文 獻	4-乙 烯 基 氮 苯	文 獻
20	1.5495	[15]	1.5485	[15]	1.5452 (1.5499)	[15] [15]
25					1.5490—1.5495	[4]
31	1.5442	[30]				

IV. 共振能

梯阿特金娜(Ляткина)^[11]

从理論上指出：在氮苯圓的对位或間位引入一个乙 烯基較在隣位引入一个乙 烯基增加較多的共振能。

V. 溶解度

1. 2-乙 烯 基 氮 苯：2-乙 烯 基 氮 苯可溶於一般有机溶剂中，包括芳香族和脂肪族烴类，醇类，酮类及酯类等^[47]。2-乙 烯 基 氮 苯可溶解約 15% 的水，它在水中的溶解度約为 2.5%^[47]。

2. 3-乙 烯 基 氮 苯及 4-乙

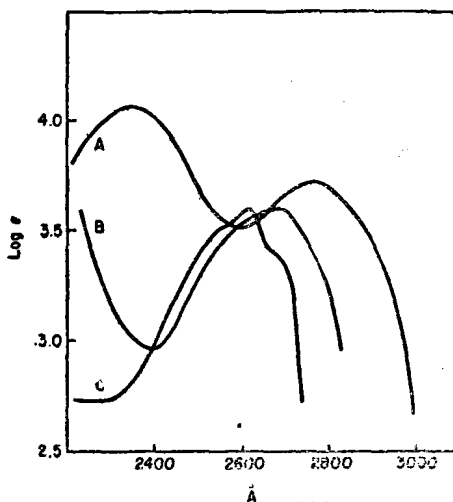


圖 1

A——2-乙 烯 基 氮 苯 吸 收 光 譜；
B——2-甲 基 氮 苯 吸 收 光 譜；
C——2-正 丙 基 氮 苯 吸 收 光 譜。

烯基氮苯：虽然还没有这一方面的数据发表，但可预料它们与2-乙
烯基氮苯的溶解度是相似的。

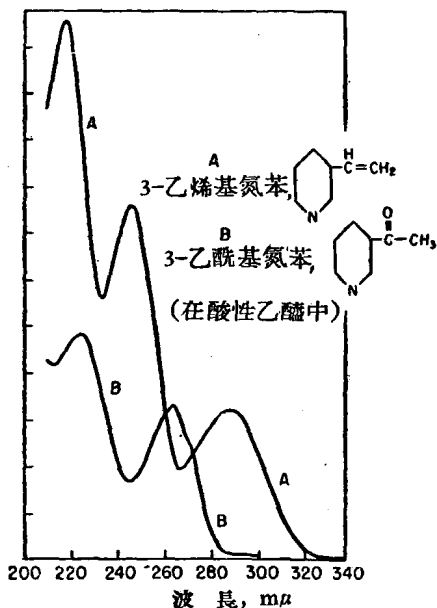
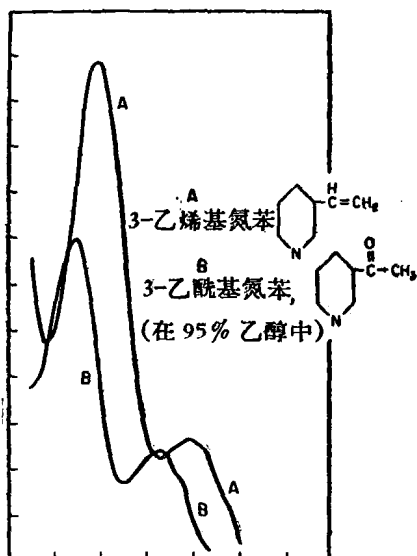


圖 2

VI. 光譜分析：紫外吸收光譜

1. 2-乙₂烯基氮苯：瑪利拉 (Mariella), 派特森 (Peterson) 及斐利斯 (Ferris)^[30] 在 2200—3000 Å 区域内测定了 2-乙₂烯基氮苯的紫外吸收光譜，其極
峯出現於 2775 Å (圖 1)。

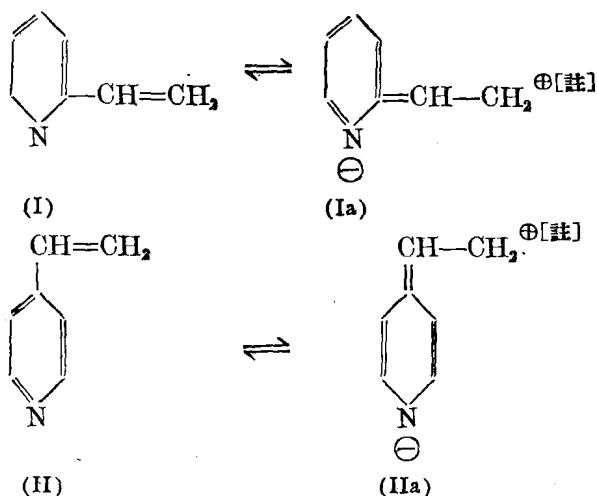
2. 3-乙₂烯基氮苯：3-乙₂烯基氮苯的紫外吸收光譜已为司
万 (Swain), 埃司納 (Eisner), 武德华 (Woodward) 及布賴斯 (Brice)^[40] 报导 (圖 2)。

五、化学反应

I. 化学反应性

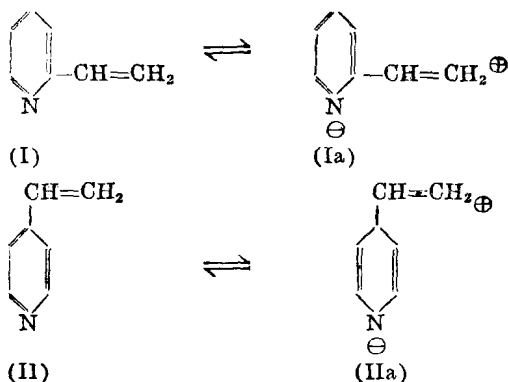
道齡 (Doering) 和魏尔 (Weil)^[8] 从理論上考虑氮苯环
及与它軛合的双鍵間的电子的
相互作用，得出結論認為 2-及
4-乙₂烯基氮苯与嗜質子試剂的
反应应当較之 3-乙₂烯基氮苯
反应得更快。負电性的氮使得
氮苯环上的 α 及 γ 位置的电子
不足，因而抑制了嗜电子試剂
的取代作用，便利了嗜質子試
剂反应的进行。可以预料这种
电子的不足能够伸展到在 α 及
γ 位置与氮苯环軛合的双鍵

上。从下面的 I 及 Ia 和 II 及 IIa 来看, 这种共振作用是很明显的: 它们是六个共振结构中的适当的配对。



相似的共振作用在 3-乙烯基氮苯中的双键上是不可能的, 与苯乙烯相似, 那里仅有微小的活性, 並包含有一个带负电荷碳原子能量较高的结构。所以氮苯基-[1]或-[3]应当与羰基, 羧基, 烷酯基 (R-O-C=O), 氰基, 硝基, 及磺酰基是同类的。这一特性普遍表现在它们的反应中。

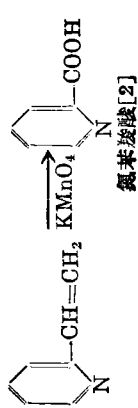
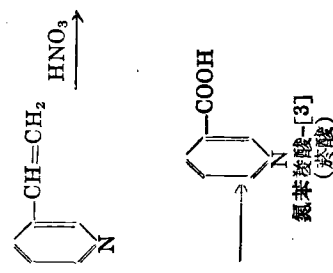
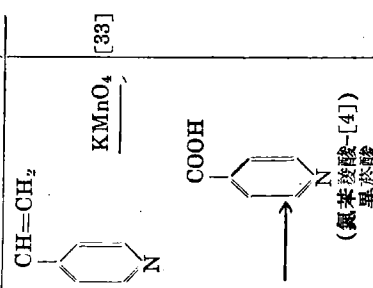
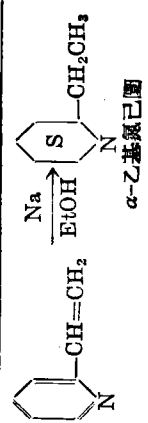
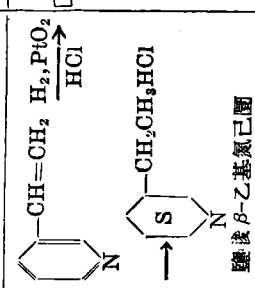
* [註] 原文誤作为:



(譯者註)

II. 特殊化学反应

乙 烯 基 氮 苯 类

反 应	2-乙 烯 基 氮 苯	文 献	3-乙 烯 基 氮 苯	文 献	4-乙 烯 基 氮 苯	文 献
氧 化	 氮苯羧酸[2]	[27]	 氮苯羧酸-[3] (菸酸)	[25]	 (氮苯羧酸-[4]) 異菸酸	[33]
还 原	 α-乙基氮已啉	[27]	 鹽 淺 β-乙基氮已啉	[25]		

加 成					
(1) HCN	$\text{Pyridine} \xrightarrow{\text{HCN}} \text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{CN}$	$\text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{CN} \xrightarrow{+ \text{HCN}} \text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{CN} + \text{HCN} \rightarrow \text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{CN}$	$\text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{CN} \xrightarrow{+ \text{HCN}} \text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{CN}$	$\text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{CN} \xrightarrow{+ \text{HCN}} \text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{CN}$	$\text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{CN} \xrightarrow{+ \text{HCN}} \text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{CN}$
(2) 二乙基胺	$\text{Pyridine} \xrightarrow{(\text{Et})_2\text{NH}} \text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{N(Et)}_2$	$\text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{N(Et)}_2 \xrightarrow{(\text{Et})_2\text{NH}} \text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{N(Et)}_2$	$\text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{N(Et)}_2 \xrightarrow{(\text{Et})_2\text{NH}} \text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{N(Et)}_2$	$\text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{N(Et)}_2 \xrightarrow{(\text{Et})_2\text{NH}} \text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{N(Et)}_2$	$\text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{N(Et)}_2 \xrightarrow{(\text{Et})_2\text{NH}} \text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{N(Et)}_2$
(3) 乙醇	$\text{Pyridine} \xrightarrow{\text{EtOH}} \text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{OEt}$	$\text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{OEt} \xrightarrow{\text{EtOH}} \text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{OEt}$	$\text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{OEt} \xrightarrow{\text{EtOH}} \text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{OEt}$	$\text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{OEt} \xrightarrow{\text{EtOH}} \text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{OEt}$	$\text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{OEt} \xrightarrow{\text{EtOH}} \text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{OEt}$
(4) 亚硫酸氢钠	$\text{Pyridine} \xrightarrow{\text{NaHSO}_3} \text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	$\text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \xrightarrow{\text{NaHSO}_3} \text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	$\text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \xrightarrow{\text{NaHSO}_3} \text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	$\text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \xrightarrow{\text{NaHSO}_3} \text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	$\text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \xrightarrow{\text{NaHSO}_3} \text{Pyridine-CH=CH-CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$

續 表

反 应	2-乙 烯 基 氮 苯	文 献	3-乙 烯 基 氮 苯	文 献	4-乙 烯 基 氮 苯	文 献
縮 合 (1) 丙二 酸 酯	$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \text{---} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \uparrow \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \text{---} (\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} + \text{CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \longrightarrow $	[8]				
(2) 乙 酰 基 乙 酸 酯	$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \text{---} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \uparrow \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \text{---} (\text{CH}_2)_2\text{CH} \text{---} \text{COCH}_3 \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} + \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow $	[8]				
魏尔济拉 特(Will- gerodt) 反 应	$ \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \text{---} \text{CH}=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \text{---} \text{CH}_2\text{CONH}_2 $	[34]				

* 原文誤为—SO₃H

乙烯基氮苯类的衍生物

类 型	2-乙烯基氮苯	M.p.	文献	3-乙烯基氮苯	M.p.	文献	4-乙烯基氮苯	M.p.	文献
苦味酸鹽	黃色粉末	152—154	[30]	黃色晶体(酒精中結晶)	143—144	[25]	黃色小片狀結晶 (苯中結晶)	156—157	[33]
鹽酸化合物				白色固体,不溶於乙醚, H ₂ O, 冷無水乙醇中.	114—115	[25]			
羟基取代物	5-乙基- 6-乙基- 4,6-二甲基-		[15] [15] [15]	6-甲基- 5-溴- $n_D^{25} = 1.5810$ $d_4^{25} = 1.4823$ $b_3 = 74 - 75^\circ\text{C}$		[15] [3]			
卤素取代物									
2-(β -RNH-乙 烯基)-氮苯-碘 化乙烷*	R = 2,5-二甲苯基- 磷-甲氧基苯基- 5-溴氮苯基-[2]- 对-乙氧基苯基- 3,5-二溴氮苯基-[2]-	222 126 155 182 180	[41] [41] [41] [41] [41]						
2-(β -RNH-乙 烯基)-6-甲 基 苯-碘化乙烷**	R = 对-溴苯基- 对-甲氧基苯基-	244 232	[41] [41]						

續 表

類 型	2-乙烯基氮苯	M.p.	文獻	3-乙烯基氮苯	M.p.	文獻	4-乙烯基氮苯	M.p.	文獻
金屬鹽	對-乙氧基苯基-	188	[41]	$C_7H_7N \cdot HgCl_2$ 白色晶体 (酒精中結晶)	145—150	[25]	鉍 鹽 於200°C熔結, 但 350°C不熔化		[33]
	5-氯氮苯基-[2]-	240	[41]						
	5-溴氮苯基-[2]-	237	[41]						
	3,5-二溴氮苯基-[2]-	242	[41]						
	$2C_7H_7N \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ 針狀或片狀晶体	174	[28]						
	$C_7H_7HCl \cdot AuCl_3$ 黃色針狀晶体 (水結晶)	144	[12]	氯鉍酸鹽 淺橙色 (酒精中結晶) 氯金酸鹽 黃色晶体 (酒精中結晶)	158—160	[25]			

* 2-(2-RNH-乙烯基) 氮苯-碘化乙烷可由相當的二芳基甲脒 $[HC(=NR)NHR]$ 及 2-甲基氮苯-碘化乙烷於油浴上加熱 15—20 分鐘制得^[41]。(譯註:原文將二芳基甲脒誤為二芳基甲酰胺並將 $[HC(=NR)NHR]$ 誤為 $[HC(=NH)NHR]$ 。)

** 2-(2-RNH-乙烯基)-6-甲基氮苯-碘化乙烷可同樣由相當的二芳基甲脒及 2,6-二甲基氮苯-碘化乙烷在油浴上加熱 15—20 分鐘得到^[41]。(譯註:原文將二芳基甲脒誤為二芳基甲酰胺)。