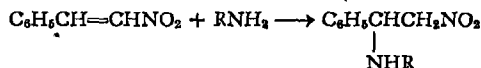


## 3,β-二硝基苯乙烯和胺的加成反应\*

于 同 儼 賈 韻 儀  
(复旦大学化学系)

β-硝基苯乙烯,象 α,β-不饱和羰基化合物,易于和伯胺、仲胺在 α-位加成:



在 Worrel 最初的报告<sup>[1]</sup>中,将四十种胺和 β-硝基苯乙烯加成,仅有十三种能起反应。后来找出<sup>[2-4]</sup>在苯环中引入甲基、羟基和甲氧基等时,使加成性能减低;如再引入硝基、卤素时,则恢复原有的加成本领。根据这些事实,我们选择了 2,β-,3,β- 和 4,β-二硝基苯乙烯进行试验,发现它们和多数芳胺混合后,得到很好的晶体,经过一次复结晶,熔点不再升高。

在这三种二硝基苯乙烯中,间位硝基的加成本领最大,邻位次之,对位最小。而前者恰巧也最容易制备,祇需将苯甲醛硝化后再与硝基甲烷缩合即得。因此建议 3,β-二硝基苯乙烯可作为一种胺试剂。

表 1

得到加成产物的胺		没有得到加成产物的胺	
胺	pK <sub>a</sub> *	胺	pK <sub>a</sub> *
苯胺	4.58	邻硝基苯胺	-0.28
N-甲基苯胺	4.85	间硝基苯胺	2.45
邻甲基苯胺	4.38	对硝基苯胺	0.98
苯肼	5.21 <sup>(1)</sup>	β-萘胺	4.11
α-萘胺	3.92	对甲氧基苯胺	5.29
六氟吡啶	11.13	对羟基苯胺	5.50
邻甲氧基苯胺	4.49	N-乙基苯胺	5.11
邻羟基苯胺	4.72	苯甲胺	9.34
邻苯二胺	4.47		
邻乙氧基苯胺	4.47		
3,5-二甲基苯胺	4.48		
2,4-二甲基苯胺	4.61		
对氨基联苯	4.38 <sup>(2)</sup>		
异菸酰肼	3.48 <sup>(3)</sup>		

\* 除注明者外,数据均从 E. A. Braude and F. C. Nachod, "Determination of Organic Structures by Physical Methods", Academic Press, New York, 1955, 第 14 章中摘出。

(1) V. H. Veley, J. Chem. Soc. **93**, 2130 (1908).

(2) F. Kieffer et P. Rumpf, Compt. rend. **230**, 1874 (1950).

(3) S. Fallab, Helv. Chim. Acta **36**, 3 (1953).

胺的硷性对能否得到加成产物影响很大。从实验结果看出:硷性太弱的胺如硝基苯胺等不起加成反应;硷性较强的胺如脂肪胺等有催化二硝基苯乙烯聚合的作用,生成黏性的聚合物,使产物分离困难,虽然用稀溶液起反应时情况可以改善,但结果还不够理想。因此硷性的范围大致以在  $pK_b = 3-5$  之间为最适宜,但有少数例外。结果见表 1。

### 实 验 部 分\*

**二硝基苯乙烯** 间硝基苯甲醛 10 克溶于 100 毫升 95% 乙醇中,加入 5 克硝基甲烷,于冰盐浴中冷却至  $-5^\circ$ 。滴加氢氧化钠溶液 (5.2 克,溶于 6 毫升水中),保持温度不超过  $10^\circ$ ,此时有白色固体产生。氢氧化钠加完后继续搅拌一刻钟。加入 100 毫升冰水,将此溶液滴入 30 毫升浓盐酸和 30 克碎冰之混合物中,得到黄色沉淀。在乙醇中复结晶得黄色针状 3,β-二硝基苯乙烯 6 克 (产率 47%),熔点  $124-125^\circ$ 。

用同法制取 2,β-二硝基苯乙烯 (熔点  $106-107^\circ$ ) 和 4,β-二硝基苯乙烯 (熔点  $199-200^\circ$ ,冰醋酸中复结晶)。

#### 衍生物的制备

方法甲: 混合等克分子数的二硝基苯乙烯和胺,放置数小时或过夜即得结晶。

表 2 三种二硝基苯乙烯和胺的加成物

二硝基 苯乙烯	胺	加 成 方 法	复结晶 溶 剂	熔 点 ℃	分 子 式	分 析 (N,%)	
						计算值	实验值
邻位	苯胺	甲	无水乙醇	89—90	$C_{14}H_{13}O_4N_2$	14.6	14.7
	N-甲基苯胺	甲 <sup>(1)</sup>	乙醇	120—121	$C_{15}H_{15}O_4N_2$	14.0	13.9
	邻甲苯胺	甲	乙醇	119—120	$C_{15}H_{15}O_4N_2$	14.0	13.8
	苯胂	甲	乙醇	111—111.5	$C_{14}H_{14}O_4N_4$	18.6	18.6
	异菸酰肼	乙,在热无水乙醇中	(2)	70—72	$C_{14}H_{13}O_6N_5$	21.2	20.9
	α-萘胺	丙,在热二氧陆圀中	乙醇	120	$C_{18}H_{15}O_4N_2$	12.5	12.4
	六氢吡啶	丙,在无水乙醇中 <sup>(6)</sup>					
间位	苯胺	甲 <sup>(4)</sup>	乙醇	127—128	$C_{14}H_{13}O_4N_2$	14.6	14.8
	N-甲基苯胺	甲 <sup>(1)</sup>	乙醇	92—93	$C_{15}H_{15}O_4N_2$	14.0	13.8
	邻甲苯胺	甲 <sup>(6)</sup>	乙醇	109—110	$C_{15}H_{15}O_4N_2$	14.0	14.0
	苯胂	甲	乙醇	113.5—114.5	$C_{14}H_{14}O_4N_4$	18.5	18.7
	异菸酰肼	乙,在热无水乙醇中	乙醇	122.5	$C_{14}H_{13}O_6N_5$	21.2	21.5
	α-萘胺	丙,在热二氧陆圀中	乙醇	114—115	$C_{18}H_{15}O_4N_2$	12.5	12.4
	六氢吡啶	丙,在无水乙醇中	(2)	71	$C_{13}H_{17}O_4N_3$	15.1	15.0
对位	苯胺	甲 <sup>(6)</sup>	甲醇,乙醇	96—97	$C_{14}H_{13}O_4N_2$	14.6	14.7
	N-甲基苯胺	甲 <sup>(6)</sup>					
	邻甲苯胺	甲	乙醇	115.5—116	$C_{15}H_{15}O_4N_2$	14.0	14.2
	苯胂	甲	乙醇	117—117.5	$C_{14}H_{14}O_4N_4$	18.5	18.8
	异菸酰肼	乙,在热二氧陆圀中	乙醇	140	$C_{14}H_{13}O_6N_5$	21.2	21.0
	α-萘胺	乙,在热二氧陆圀中	乙醇	113—114	$C_{18}H_{15}O_4N_2$	12.5	12.5
	六氢吡啶	丙,在无水乙醇中	(2)	91	$C_{13}H_{17}O_4N_3$	15.1	15.4

\* 熔点未经校正。氮分析由王彩云同志代作,附此志谢。

表 3 3,β-二硝基苯乙烯和胺的加成物

胺	加 成 方 法	复結晶溶剂	熔 点, °C
邻甲氧基苯胺	甲	乙醇	136—136.5
邻羟基苯胺	丙, 在二氧陆圀中	苯	98
邻苯二胺	丙, 在乙醇中 <sup>(5)</sup>	乙醇	127
联苯胺	丙, 在乙醇中 <sup>(5)</sup>	乙醇-丙酮	111—112
邻乙氧基苯胺	甲	乙醇或丙酮	136—137
3,5-二甲基苯胺	甲	乙醇	95—96
2,4-二甲基苯胺	甲 <sup>(5)</sup>	乙醇	85.5—86
对氨基联苯	丙 <sup>(5)</sup>		123—124

(1)混合后在水浴上加热五分钟。(2)未选得适当的复結晶溶剂。(3)未得出晶体。(4)产物溶于无水乙醇中,滴入盐酸使呈酸性,放置时析出晶体。(5)产物用少量乙醚搅拌时得出結晶。

方法乙: 将等克分子数的二硝基苯乙烯和胺分别溶于适量的溶剂中,混合后放置过夜,减压蒸去部分溶剂时即析出晶体。

方法丙: 将胺溶于适量溶剂中,加入等克分子数的二硝基苯乙烯,温热使溶,放置过夜,晶体即析出。

实验的结果见表 2、3。

### 参 考 文 献

- [1] D. E. Worrel, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 1598 (1927).
- [2] D. E. Worrel, *ibid.* **60**, 2841 (1938).
- [3] D. E. Worrel and F. Benington, *ibid.* **60**, 2844 (1938).
- [4] D. E. Worrel, *ibid.* **60**, 2845 (1938).

## THE ADDITION REACTION OF 3,β-DINITROSTYRENE AND AMINES

YU TUNG-YIN and CHIA YUN-YEE

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai)

### ABSTRACT

3,β-Dinitrostyrene adds readily on various primary and secondary amines, giving well crystallized solid with desirable melting points, hence its use as a reagent for preparing amine derivative is suggested. The effect of amine basicity on the successfulness of the addition has been studied.