

丙 烯 腈 的 化 學 I.

丙烯腈和取代乙內醯脲的反應*

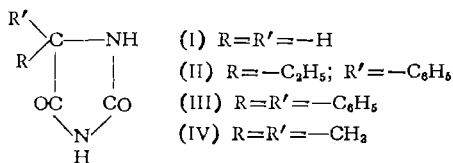
郝 其 毅

(北京大學化學系)

丙烯腈是近幾年來研究得最廣泛的化合物之一：在三年之中，發表了三篇總結性的文獻^[1]。但關於丙烯腈和環狀的醯胺，例如與某些亞醯胺及內醯胺等的反應研究得並不多，其中主要的，計有下列的工作：即丁二醯亞胺 (succinimide)， α -四氫吡咯酮 (α -pyrrolidone)， ω -內己醯胺 (ω -caprolactam)^[2]，鄰苯二甲醯亞胺 (phthalimide)^[3]，2-氧基吡啶 (2-oxypyridine)^[4]，靛紅 (isatin)^[5] 等和丙醯腈的反應。從這些反應的產物中，又製備了一系列的重要化合物。最近 Терентьев^[6] 報告了丙烯腈和環二縮式氨酸 (diketopiperazine) 及多胜 (polypeptide) 的反應。

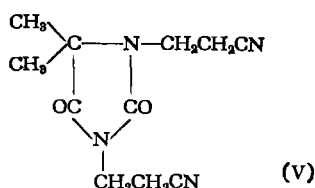
關於丙烯腈和乙內醯脲 (hydantoin) 的衍生物的反應，作者在不久以前作了簡短的報告^[7]。這項工作，仍在進行研究中，現只將初步的結果報告如下。

乙內醯脲 (I) 和丙烯腈的反應無論從理論上或實際上都具有重要的意義。從實際上講，乙內醯脲的衍生物是一種安眠劑，例如 5-苯基乙基代乙內醯脲 (II) 及 5,5-二苯基代乙內醯脲 (III)，前者的商品名稱叫作 nirvanol^[8]，後者叫作 dilantin。它們雖可當安眠劑用，但都具有副作用。從理論上講，乙內醯脲除具有兩個 -NH 基外，另外還有兩個“活潑”的氫原子，都應當和丙烯腈發生反應，而產生四種不同的衍生物。因為原料的關係，作者首先研究了容易製備的 5,5-二甲基代乙內醯脲 (IV)：

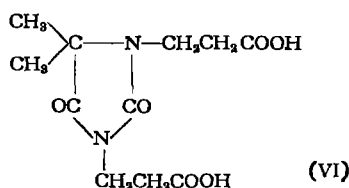


* 1955 年 3 月 3 日收到。

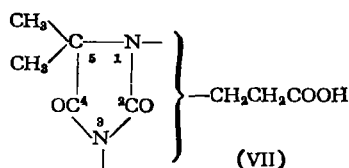
化合物 (IV) 可以很順利地按照 Bucherer^[9] 的方法製備。用過量的丙烯腈和 (IV) 在 1, 4-二氧六環內以苛性鉀為催化劑, 得到很好產量的二丙烯腈化的化合物 (V):



(V) 在 2:1 的鹽酸內經水解後, 即得酸 (VI):

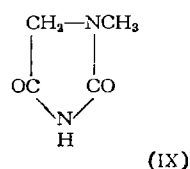
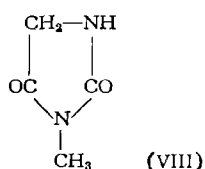


我們考慮到, 若只用當量的丙烯腈或在其他的條件下和 (IV) 反應, 也應產生一元丙烯腈化的化合物。事實上, 在水溶液內和鹼性的催化作用下, 也可以得到一元丙烯腈化的衍生物, 在鹽酸內水解後, 即得到一個一元酸, 其中和當量及分析結果均和 (VII) 符合。更有興趣的是, 在水溶液中及鹼性的催化劑的作用下, 即使用過量的丙烯腈和 (IV) 反應, 也產生一元的丙烯腈化物 (VII):



顯然的, 在這個反應中, 除溫度及催化劑外, 溶劑對於丙烯腈化的作用, 也有很大的影響。目前作者還沒有足夠的數據, 因此關於這一部工作, 在實驗部分, 暫不加以報告。

Harries^[10] 研究乙內醯脲(I)的甲基化及乙醯化反應, 他認為是 3 位上的氫被取代。主要的理由是根據環醯脲這類化合物在硝化時^[11], 是次甲基旁的 $-\text{NH}$ 基發生作用, 而 Harries 的直接甲基化產物仍可以發生硝化作用。因此, 他認為它的結構應當是 (VIII), 而不是 (IX)



乙內醯脲的衍生物和氯代乙酸反應，取代也是在 3 位^[12]。根據 Johnson 的研究^[13]，他當時認為乙內醯脲本身或它的具有飽和次甲基的一些衍生物在烷基化時，3 位是受攻擊之處，1 位或 1, 3 兩位同時被烷基化的，從未發現過。其他的烷基化試劑，如硫酸二甲酯^[14]也同樣的是在 3 位先發生反應。

Bucherer^[9] 與 Biltz^[15] 得到兩個不同的 5, 5-二甲基乙內醯脲的一元乙醯化物。Salmon 與 Kozlowski^[16] 證明了這兩個不同的乙醯化物的結構，即 Blitz 的化合物是 1 位乙醯化物，而 Bucherer 的化合物大概是 3 位乙醯化物或是 2-烯醇的乙酸酯。

根據以上的一些事實，(IV) 中的兩個 —NH 基，究竟哪一個發生了變化，甚或 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{CN}$ 是否和 O 相連，須待更進一步的試驗才能決定。

在這個反應的基礎上，我們不但正在研究乙內醯脲及其衍生物和丙烯腈的反應，與乙醯脲類似的化合物，如各種的環醯脲，硫代乙內醯脲以及 4-氧代-2-硫代-四氫化噻唑 (rhodanine) 等，它們雖然具有較強的酸性，但也可能和丙烯腈發生類似的反應，因此這項工作也在進行中。

實 驗 部 分

5,5-二甲基乙內醯脲 (IV)：係按照 Bucherer^[9] 方法製備，融點 175° 。

1,3-二(β-腈乙基)-5,5-二甲基乙內醯脲 (V) [1,3-di-(β-cyanoethyl)-5,5-dimethylhydantoin]：以 3.0 克的 5,5-二甲基乙內醯脲溶於 10 於毫升的 1,4-二氧六圓內，加 4.6 克新蒸餾的丙烯腈和 0.06 克的苛性鉀，在水浴上 $70\text{—}75^\circ$ 加熱 2 小時。然後將 1,4-二氧六圓在減壓下蒸去。殘留在瓶內的漿狀物質用玻璃棒摩擦後，即變成微帶黃色的固體。在水內用少量的活性碳脫色後，即結晶成為美麗的針狀物質。經兩次結晶後，熔點 $97\text{—}99^\circ$ 。熔點和加熱的速度很有關係；Harries 在研究乙內醯脲的衍生物時，也注意到同樣的現象。產量 4.2 克(77% 的理論量)。

分析： $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$

計算值% C, 56.41; H, 5.98; N, 23.93; 分子量 234

實驗值% C, 56.41, 56.36; H, 6.18, 5.84; N, 23.51, 23.62 (Dumas 法)

23.90, 23.80 (Kjeldahl 法)¹⁾; 分子量 242 (Rast 法)

1,3-二(β-羧乙基)-5,5-二甲基乙內醯脲(VI) [1,3-di-(β-carboxyethyl)-5-dimethyl-hydantoin]; 用 3 克純化合物(V)和 30 毫升 2:1 鹽酸迴流 4 小時。將溶液在減壓下濃縮至很小的體積,白色的結晶即慢慢析出;用玻璃棒摩擦,可以加速晶體的析出。過濾,產物重 1.8 克。這個化合物非常易溶於水及乙醇內,不溶於苯及乙醚內。經兩次在少量的水內結晶後,熔點 114—117°。

分析: $C_{11}H_{16}O_6N_2$

計算值% N, 10.29; 當量 136

分析值% N, 10.30, 10.59 (Kjeldahl 法); 當量 134

摘 要

5,5-二甲基乙內醯脲和過量的丙烯腈在 1,4-二氧六圓內及苛性鉀的催化作用下,發生反應,產生 1,3-二(β-腈乙基)-5,5-二甲基乙內醯脲。後者經水解後,產生 1,3-二(β-羧乙基)-5,5-二甲基乙內醯脲。

致謝: 本文的微量 C, H, N 分析係由中國科學院有機化學研究所代作;半微量 Kjeldahl 係由北京大學分析化學教研室代作。作者在此致以謝意。

1) 以往認為含有腈基的有機物質,用 Kjeldahl 法測定氮質,結果往往不好。但據最近的研究,否定了這種說法^[17],本實驗亦證明這一報告的正確。

參 考 文 獻

- [1] 甲、Bayer, *Angew. Chem.* **61**, 229 (1949); 乙、Bruson, "Organic Reactions", Vol. 5, p. 79 Wiley 1949; 丙、Терентьев и Кост, "Реакции и методы исследования органических соединений," 2, 49 Госхимиздат, 1952.
- [2] 見[1]甲, 236 頁。
- [3] Galat, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1414 (1945).
- [4] Adams and Jones, *ibid.* **69**, 1804 (1947).
- [5] Carlo and Lindwall, *ibid.* **67**, 199 (1945).
- [6] Терентьев, *Доклады Академии Наук СССР*, **XCVII**, № 5, 851 (1954).
- [7] 邢其毅, *科學通報* № 1, 86 (1955).
- [8] Piotrowski, *Chem. Zentr.* **87**, II 1182 (1916).
- [9] Bucherer und Lieb, *J. prakt. Chemie* **140**, 302 (1934).
- [10] Harries und Weiss, *Ann.* **327**, 355 (1903).
- [11] Franchimont et Klobbie, *Rec. trav. chim.* **7**, 12, 236 (1888); 見 *Chem. Rev.* **46**, 403 (1950).
- [12] Frerichs and Hollmann, *Arch. Pharm.* **243**, 684 (1905); 見 *Chem. Rev.* **46**, 403 (1950).
- [13] Johnson and Bates, *J. Am. Chem. Soc.* **38**, 1087 (1916).
- [14] Chemische Fabrik vorm Sandoz, *British patent* 430, 255; *Chem. Abstr.* **29**, 7343 (1935).
- [15] Blitz und Slotta, *J. prakt. Chemie.* **113**, 245 (1926).
- [16] Salmon and Kozlowski, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 2270 (1945).
- [17] Vanetten and Wiele, *Anal. Chem.* **23**, 1338 (1951).

CHEMISTRY OF ACRYLONITRILE I.

REACTION OF ACRYLONITRILE AND SUBSTITUTED HYDANTOIN

HSING CHI-YI (CHI-YI HSING)

Department of Chemistry, Peking University

ABSTRACT

5,5-Dimethylhydantoin was prepared and allowed to react with an excess of acrylonitrile in dioxane in the presence of potassium hydroxide as a catalyst, giving 1,3-di-(β -cyanoethyl)-5,5-dimethylhydantoin, which on hydrolysis in hydrochloric acid was converted to 1,3-di-(β -carboxyethyl)-5-dimethylhydantoin. Reactions of acrylonitrile with compounds structurally related to hydantoin, such as cyclic ureides, thiohydantoins and rhodanines, are now under investigation.