有甲基氮化茚酚的存在。由分析的結果，提出了它們在破坏加氢过程中轉化的可能历程，如图1。

对-丙酚加氢可得28.5%低級酚，5-氮化茚酚及β-四氮化萘酚加氢相应可得13.4%和10.5%低級酚。这与酚類分加氢試驗的数据很好地吻合。

至于酚类轉化的化学历程，我們首次提出了酚类在鉄催化剂上可以进行異構化反应。異構化的种类有：(一)側鏈羟基的異構化。(二)苯环上取代基(羥基)的移位異構化。(三)六員聚次甲基环变成五員聚次甲基环的異構化。

比較这三种單体高級酚的加氢产物組成，結果同样表明，还原产物(中性油)量及 $\frac{\text{还原产物}}{\text{还原酚}}$ 的值是随着原料酚沸点的增加而增加。反应稳定性的次序是5-氮化茚酚>β-四氮化萘酚>对-丙酚。所以羟基比聚次甲基环容易裂化。至于五員和六員聚次甲基环开裂的难易則相差很小。

5-氮化茚酚及β-四氮化萘酚的裂环产物中主要是單羟基酚，再比較这三个單体酚的加氢产物中苯酚，甲酚，乙酚，丙酚和丁酚的含量(分子百分数)，以及比較对位和間位異構物的关系后，可指出羟基酚类和帶聚次甲基环的酚类的C—C鍵断裂时有二个重要的普遍規律：(一)在这二种酚类中取代基上最弱的碳键是連接苯环的C_{芳香}—C_{飽和}键。(二)在这二种酚类中对位(或隣位，皆对羟基言)的C_{芳香}—C_{飽和}键比間位的鍵弱。上述二个規律可以用电子概念来解釋：即某个C—C鍵的电子密度越大，則此鍵就愈容易加氢裂化。对于第(一)規律，是由于羟基或次甲基的推电子效应，它与苯环产生了δ—π共轭，使得連接苯环的C_{芳香}—C_{飽和}键的电子密度增加。对于第(二)規律，众所周知，是由于羟基的氧原子上未共享的电子对与苯环的π-电子共轭，使得在其隣位或对位的电子密度增加所致。在聚次甲基环开裂生成羟基酚时，側鏈上各个碳键的强弱关系和对-丙酚的完全不一样，此时5-氮化茚酚生成的較低分子的羟基酚中以甲酚为最多，而在β-四氮化萘酚生成的較低分子的羟基酚中以乙酚为最多。也就是說，此时从側鏈末端算起的第二个C—C鍵最易断裂。这个现象可以解釋为聚次甲基环裂开后，可能先变成帶自由基的聚次甲基酚，然后一方面加氢变成与原料酚碳原子数相等的羟基酚，另一方面在自由基的β-位置加氢裂化生成低級酚。

奚祖威 依·瓦·卡列契茨

(中国科学院石油研究所)

1958年7月19日

[1] 奚祖威，依·瓦·卡列契茨，燃料学报，2，№2，152(1957)。

[2] 奚祖威，依·瓦·卡列契茨，燃料学报，2，№4，333(1957)。

破坏加氢条件下硷性氮化合物的轉化

I. 几个單体氮化合物的轉化历程

由撫順古城子煤低溫焦油小型連續液相加氢試驗結果^[1]表明，氮化合物在过程中起了复杂变化，低沸点强硷性分有很大增加，但其中低級吡啶碱不多，伯、仲胺类約佔42—46%。为了进一步了解这些反应，进行了某些模型單体氮化合物加氢轉化的研究。

試驗是在容积約1.5立升，迴轉臥式高压釜中进行。試样一般为100克，置于玻璃套管中，加鉄-活性炭催化剂5克，初氢压为85气压(0°时)，予热時間2小时，反应時間一般为1小时，反应溫度460°。液体产物用10% H_2SO_4 抽提分为强硷性分(I)及中性油(II)，应用精密分餾、衍生物再結晶、色譜及紫外光譜等方法进行研究。試驗結果如下：

2-甲基吡啶加氢生成物含(I)72.5%，(II)27.5%，由(I)分离鑑定出吡啶、2-甲基吡啶、2-甲基哌啶、环己胺；(II)中<85°烃类佔45%，以环己烷为主，其次为正己烷，由此提出图1轉化流程。應該指出的，我們首先发现了一个新反应，即脱氮环化生成环己烷，特称它为脱胺基环化反应，是值得引起注意的。

图1 2-甲基吡啶破坏加氢轉化流程

喹啉进行了反应時間影响試驗，時間愈長，生成(II)愈多。反应4小时，生成物中含(I)75.8%(II)24.2%，由(I)分离鑑定出苯胺、鄰-苄胺、喹啉、5,6,7,8-四氮化喹啉(III)、1,2,3,4-四氮化喹啉(IV)及四个未知物，紫外光譜定性証明含少量吡啶同系物；(II)中証明含有苯、甲苯、乙苯、丙苯及相应的环烷烃，还含有少量吡啶或其同系物。值得指出的，我們首次发现喹啉的苯环可加氢^[2]，且随反应時間增加，生成愈多[反应時間1小时約5.4%，4小时約6.7%轉化成(III)]。又由在340°，0小时条件下，喹啉已大部分加氢轉化为(IV)的結果看来，显然(III)有可能由(IV)轉化来。为此又进行了(IV)的加氢試驗，結果于生成物中获得(III)，完全証明了这一推論。由此提出喹啉的轉化流程如图2。

2-甲基喹啉加氢生成物含(I)84.9%，(II)15.1%，由(I)分离鑑定出5,6,7,8-四氮化-2-甲基喹

图2 喹啉破坏加氢转化流程

喹啉、2-甲基喹啉及1,2,3,4-四氢化-2-甲基喹啉。可以指出的, 2-甲基喹啉苯环加氢产物, 较喹啉的更多 (21.7比5.4)。(I)的低沸点分解产物及(II)均未进行研究。

2-甲基喹啉加氢生成物含(I)24.0%, (II)76.0%, 由(II)分离鉴定出吡啶、3-甲基吡啶及2-甲基吡啶; 由(I)分离鉴定出苯胺、邻-苄胺、二氢化-2-甲基吡啶及一个未知物, (I)中喹啉及1,2,3,4-四氢化喹啉存在的可能性很少, 说明此项环扩张异构化反应可能性不大。它的破坏加氢转化流程见图3。

图3 2-甲基喹啉破坏加氢转化流程

叶祖衡 依·瓦·卡列契茨

(中国科学院石油研究所)

1958年7月22日

[1] 叶祖衡, 依·瓦·卡列契茨, 燃料学报, 2, №4, 341 (1957)。

[2] И. Б., Рапопорт, Искусственное Жидкое Топливо, ст. 42, Москва, 1955。

破坏加氢条件下硷性氮化 化合物的转化

II. 氮化合物结构对它们转化的影响

前报^[1]提出了几个单体氮化合物的转化历程, 今再讨论一下结构对它们转化的影响。首先比较一下2-甲基吡啶、喹啉、2-甲基喹啉结构对加氢、还原(转化或氢)、分解、缩合等反应的影响(见表)。

反应产物	%重(对加氢原料)		
	2-甲基吡啶	喹啉	2-甲基喹啉
未变化的原料	44.9	4.6	5.1
加氢反应	1.9	35.6	50.8
其中吡啶环加氢	—	(30.2)	(29.1)
苯环加氢	—	(5.4)	(21.7)
还原反应	13.9	3.8	10.1
分解反应	5.0	22.7	19.7
缩合反应	8.4	25.6	5.9

我们知道, 一般双环化合物较单环的容易加氢(如蒽>萘>苯, 萘酚>苯酚等), 不久前, H. B. 卡列契茨等^[2]为了解释这一现象, 提出了关于键长或电子密度和水氢速度关系的假说: 任何键的电子密度越大, 或键的长度越短, 即它越具有不饱和键性质, 就越容易加氢。苯的C—C键距为1.39Å, 吡啶的最短键距(C—N键)为1.37Å, 因此吡啶较苯易加氢。由于吡啶氮原子上的未共享电子对的转移, 使得环上电子密度增加, 有利于加氢。

虽然很遗憾, 我们不知道喹啉键长的数据, 但是根据喹啉比吡啶硷性弱的事实, 可以认为喹啉氮原子上的未共享电子对, 有更大趋势跑向环上, 即喹啉环的电子密度应较吡啶的要大, 因此喹啉较吡啶易加氢。同样, 因喹啉的吡啶环上电子密度较苯环上的要大, 因此喹啉的吡啶环较苯环易加氢。

当喹啉的α-位置上引入甲基, 由于+I效应, 使得整个喹啉环的电子密度增加了, 因此2-甲基喹啉较喹啉更易加氢, 但是, 这里出现了第二个因素——空间阻碍, 使得2-甲基喹啉中吡啶环加氢的有利和不利因素, 相互抵消, 因此它主要显示了苯环加氢生成物的增加。空间阻碍还说明了为什么2-甲基喹啉生成较少的缩合产品, 因为喹啉α-位置被甲基占据, 生成联喹啉的可能性减少了。