

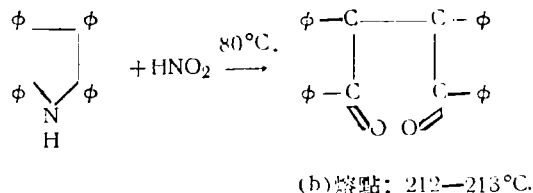
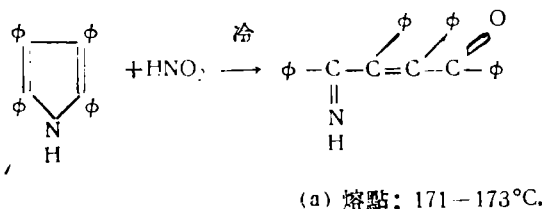
關於吡咯類化合物的研究報告(二)

亞硝酸對某些吡咯類化合物的作用

龍康侯 余斯偉

(化學系)

R. Kuhn^[1] 及其同工作者研究了亞硝酸(亞硝酸鈉的飽和水溶液及大量的冰醋酸)和四苯基吡咯的作用,並指出在低溫(用冰水冷卻)下進行反應時,得到一種含氮的中間產物(a),分子式 $C_{25}H_{21}ON$ 。在 $80^{\circ}C$ 。進行反應時,得到了順-二苯甲酰-1,2- 苯乙炔(b),可用下式表出:

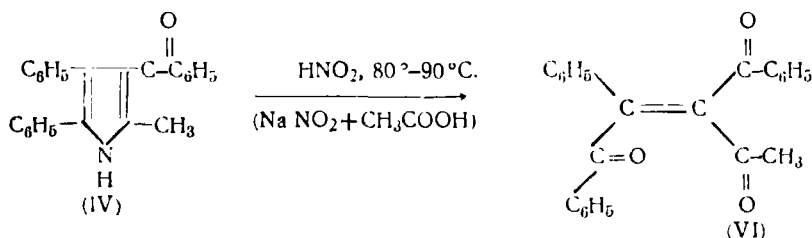


這樣,在亞硝酸的作用下,吡咯環就發生了開裂,結果生成開鏈的類乙炔化合物。

最近 V. Spris^[2] 應用了重鉻酸鉀氧化劑使一些多苯基吡咯類化合物發生類似的環的開裂及氧化反應,也得到了開鏈的類乙炔化合物,並將其反應過程用下式表出:

編號	吡咯名稱	與 HNO ₂ 在		反應產物的	
		冷時	80°-90°C.時	熔點	性質
I	2,4-二甲基-3,5-二羧乙基吡咯	無作用	無作用	—	—
II	2,4-二甲基-5-羧乙基-3-苯甲基吡咯	無作用	無作用	—	—
III	2-甲基-3-羧乙基-4,5-二苯基吡咯	—	有作用	122-124°C.	含氮；在水中成淡黃色沉澱析出，與鋅粉及冰醋酸加熱回流2小時，得紅色粉末（在100°-105°C.分解）。
IV	2-甲基-3-苯甲基-4,5-二苯基吡咯	無作用	有作用	187-188°C.	不含氮；在醋酸中重結晶得棕色晶體；與鋅粉及冰醋酸加熱迴流二小時，在水中得綠黃色沉澱，在冰醋酸中重結晶，晶體熔點178°C.
V	2,4-二甲基吡咯	作用激烈	作用甚激烈	—	反應產物全部成深褐色樹脂狀。

表中所列化合物 I 及 II 與亞硝酸在 80°-90°C. 時不發生作用，它們都是四取代吡咯類衍生物，而且在 α -位置上都帶有一個酯基。顯然，酯基的存在是與它們對亞硝酸的安定性有一定的影響的。化合物 III 也是一種四取代衍生物，其中兩個 α -位置各為甲基和苯基所佔住，在 80°-90°C. 與亞硝酸作用時，生成一種含氮的產物，尚不能肯定其結構，現正在進行分析中〔補註〕，可能是和 R. Kuhn 氏所得的含氮中間產物相類似。化合物 IV 和 III 的結構相似，祇是在 3 位置上的取代基有所不同，IV 和亞硝酸在 80°-90°C. 作用時，即得到一種不含氮的產物（參見下面反應方程式中的 VI），作者認為這種產物很可能是和 R. Kuhn 氏所提出的相似，可用下列反應方程式表示之：



分子式：C₂₁H₁₈O₃;

熔點：188°C.

產物 (VI) 的碳氫元素含量的分析結果是和分子式 C₁₄H₁₆O₈ 相符合的，表中的化

合物 V 在 3,5 兩位置上都無取代基, 在亞硝酸的作用下, 可能在環上發生亞硝基化反應, 也可能發生聚合, 因而得到了深褐色的樹脂狀產物。

實驗部分

(1) 2-甲基-3-羧乙基-4,5-二苯基吡咯與亞硝酸的反應——將 1 克 2-甲基-3-羧乙基-4,5-二苯基吡咯溶于 20 毫升熱的冰醋酸中, 並置于水浴上, 維持在 80°-90°C; 在強烈的攪拌下, 慢慢地滴入亞硝酸鈉的飽和水溶液(1.2 克亞硝酸溶于 2 毫升水中), 繼續攪拌, 及至反應中所發生的棕色氧化氮氣體全部放出為止(約需半小時), 然後將反應混合物傾入冰水中, 即有黃色沉澱析出, 過濾, 用水洗滌數次, 再于冰醋酸中重結晶, 得淡黃色晶體, 熔點 122—124°C, (熔後變成紅色), 氮的定性檢驗: 陽性; 與鋅粉及冰醋酸的作用: 將 0.2 克產品溶于 10 毫升冰醋酸中, 加鋅粉 0.5 克, 熱至沸騰, 迴流 2 小時後, 將反應混合物倒入冰水中, 有紅色沉澱析出, 在 100—105°C. 時分解。

(2) 2-甲基-3-苯甲酰基-4,5-二苯基吡咯與亞硝酸的反應, ——將 2 克 2-甲基-3-苯甲酰基-4,5-二苯基吡咯溶于 90 毫升熱的冰醋酸中, 在水浴上加熱, 維持在 80°C. 左右, 強烈地攪拌, 同時將 2.6 克亞硝酸鈉固體分成若干部份漸次加入, 待棕色的氧化氮氣體全部放出後, 再繼續在水浴上加熱半小時, 然後將反應混合物全部倒入冰水中, 有橙黃色沉澱析出, 過濾, 用水洗滌數次, 再於冰醋酸中重結晶, 得橙黃色晶體, 熔點 187—188°C.

產品的碳氫元素含量的分析結果:

樣品重量	3.887 毫克	3.890 毫克
二氧化碳	11.550 " "	11.527 " "
水	1.793 " "	1.736 " "
碳含量	81.09 %	80.92 %
氫含量	5.16 %	4.98 %

按照分子式 $C_{24}H_{18}O_3$ 計算:

碳: 81.55 %

氫: 5.08 %

產品的定性檢驗: i. 氮的定性檢驗——陰性; ii. 與鋅粉及冰酸的作用——將 0.2 克產品溶于 10 毫升熱冰醋酸中, 加 0.5 克鋅粉, 熱至沸騰迴流 2 小時後, 將反應混合物倒入冰中, 有綠黃色沉澱析出, 再在冰醋酸中重結晶, 熔點 178°C.; iii.

與溴在冰醋酸中的作用——將少量產品溶于冰醋酸中，加入乾溴數滴，未見褪色，加熱後變成紫色。

結 語

多取代吡咯類化合物與亞硝酸是否發生反應，以及反應方向如何，決定于吡咯環上取代基的數目，性質，以及各個取代基的相對位置，作者在這裏祇作了一些初步工作，而且能舉出的實例不多，尚須加以深入研究，方可作出更為明確的結論。

本文實驗工作，多得羅肇堅同志的協助，特此致謝！

參 攷 文 獻

(1) R. Knhn and H. Kainer: Ann., 578, 226-231(1952)

(2) Vin cenzo Sprio; Gazzetta Chimica Italiana, 86, 95(1956),

[補註]: 表中化合物 III 和亞硝酸作用後的產物 (熔點: 122-124°C.) 中氮含量的分析結果:

樣品重量: 59.93 毫克

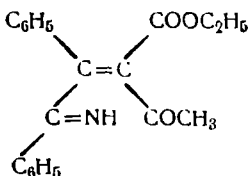
N₂ 的體積: 2.26 毫升

溫 度: 14°C.

氣 壓: 769.31 毫米

N₂ 含 量: 4.48%

按照



(分子式 C₂₀H₁₉O₃N)

計算的氮含量: 4.36%

本文於 1956 年 12 月 8 日收到。