

关于吡咯类化合物的研究报告(四)

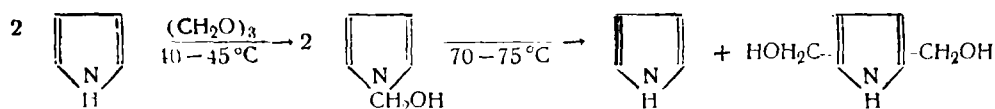
吡咯環與三聚甲醛的縮合反應

龍康侯 余斯偉

(化學系)

關於吡咯醇類的合成工作，一般多從下列幾個途徑獲得：即由吡咯醛類進行還原，由鹵代甲基吡咯類進行水解，或者經過格氏反應而制得。這些步驟都是比較繁冗，而且產量一般並不很高，付反應亦易發生。至於直接以吡咯為原料進行合成的例子，在文獻上還不多見。在吡咯環的兩個 α 位置上代入兩個 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基團的合成，最早的工作是 Tschelinzeff 和 Maxorow⁽¹⁾ 他們將吡咯放入鹼性的甲醛溶液中，得到無色針狀帶有苦味的 α, α' -吡咯二甲醇，熔點： $117-118^\circ\text{C}$ 。Taggart 和 Richter⁽²⁾ 通過格氏反應而得到吡咯環氮原子上取代一個 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基團的化合物；N-吡咯甲醇，是一個無色粘狀液體，沸點 $65-75^\circ\text{C}/1\text{mm}$ ，反應的收獲量，是用 25 克吡咯而得到 1 克 N-吡咯甲醇。他們亦曾重複 Tschelinzeff 和 Maxorow 等的工作。將 10 克吡咯與 40% 甲醛溶液在乙醇和氫氧化鈣存在下得到 3 克的 N-吡咯甲醇。1949 年，Chadwick⁽³⁾ 將吡咯和一些無水的甲醛物質（如甲醛氣體，三聚甲醛等）在某些鹼性接觸劑存在之下進行反應，而制得 N-吡咯甲醇和 α, α' -吡咯二甲醇。並且指出，這些反應產物可以應用於塑膠工業中，作為酪素和酚類樹脂的交叉鏈接劑，他的報告，得到美國的專利權，因之在美國化學學會的文摘中缺乏明確的報導。

作者想在實驗室中製備 Chadwick 所製得的化合物，我們應用三聚甲醛在極少量的無水碳酸鉀作為接觸劑的情況下，與吡咯起反應，這個過程，可用下列式子表示：



作者在實驗中，獲得了主要產物 α ， α' -吡咯二甲醇，並且在較低部分的溫度，曾於 $64^{\circ}\text{C}/1\text{mm}$ 分離出N-吡咯甲醇，這個產物獲得量的多少，完全與溫度有關，應該在最先加熱的溫度，不超於 45°C ，有良好的收獲量。

當溫度在 $70-75^{\circ}\text{C}$ 的時候，N-吡咯甲醇轉化為主要產物， α ， α' -吡咯二甲醇，和一些殘余的吡咯，對於這個殘余物的分開，可以用無水乙醚處理，因為吡咯完全溶於乙醚，而 α ， α' -吡咯二甲醇不溶於乙醚，且能在乙醚溶液中析出結晶。

對於整個實驗而言，如果溫度沒有認真的控制，這不僅是不能獲得較高產量的問題，而是完全歸於失敗，必然聚合成為深褐色至黑色的樹脂狀，冷卻後成為類似電木的硬質層。同時在操作過程中，必須在完全乾燥的情況下進行，通常在製備過程中，溶液的溫度不應超過 95°C 。

上述的兩個吡咯甲醇衍生物，有一共同的特點，它們對於光線十分靈敏，雖然置於真空設備之中，亦將在四天左右的時間，化合物逐漸變成褐色，因此，一般的操作處理，應該在光線較弱的地方進行，而且盡量在製備得到純品之後，立即移作有計劃的應用。當然，他們對於空氣，亦是表現得十分不穩定的。

實 驗 部 份

1. α ， α' -吡咯二甲醇的合成

0.0134克無水碳酸鉀與6克三聚甲醛混合後，加入新蒸餾過無色的吡咯（沸點 $129-131^{\circ}\text{C}$ ）6.7克，用油浴加熱回流，維持溫度在 $70-75^{\circ}\text{C}$ 之間四小時，加熱後在45分鐘到一小時的階段，作用物轉為澄清油狀液，帶亮黃色，作用時間完畢後，乘熱過濾，除開微粒狀的碳酸鉀，在冰鹽混合劑中冷卻，以玻璃棒微擦瓶壁，即有無色結晶析出，用30毫升無水乙醚處理，溶解剩留下來的吡咯，吸濾，棄去濾液，以每次用量為10毫升的無水乙醚，洗滌此晶體五次，然後用無水甲醇重結晶三次，放置於真空干燥器（矽膠）中，這樣獲得無色針狀結晶的 α ， α' -吡咯二甲醇，溶點： $116-118^{\circ}\text{C}^*$ ，產率：54%。

*與文獻記載相符合。

此化合物易溶於水、甲醇，不溶於乙醚。我們曾用无水甲醇和无水乙醚作為混合溶劑(2:1)，進行重結晶，亦獲得相同的熔點。

2. N-吡咯甲醇的分离

0.0134克无水碳酸鉀與6克三聚甲醛混合后，加入新蒸餾过无色的吡咯(沸點129—131°C)6.7克，用油浴加熱迴流，維持溫度在40—45°C之間三小時，濾去碳酸鉀，將此黃色澄清粘液取出一小部分，以乙醚處理之，全部溶於无水乙醚中，並無沉淀析出，然後將其余大部分液體，執行真空蒸餾，在64°C/1mm*，獲得N-吡咯甲醇的无色粘液2克。測得其折光率： n_D^{23} 1.5189** 溶於水，甲醇和乙醚。

留在瓶中之一部分未蒸出物，冷后凝成黃色針狀結晶，用无水乙醚處理并洗滌后，以无水甲醇重結晶，收回无色針狀的 α, α' -吡咯二甲醇。熔點：116—117°C。得1.5克。

因为在真空蒸餾時，溶液最後的溫度達於75°C。故在沒有蒸餾物餾出的情況下，即刻停止蒸出。

摘 要

吡咯與三聚甲醛的縮合反應，在極微量的无水碳酸鉀作為接觸劑，溫度為70—75°C的情況下，制得 α, α' -吡咯二甲醇，在作用溫度為40—45°C的部分，利用真空蒸餾，可以分離出N-吡咯甲醇。

* 文獻記載為 65—75°C/1mm

** 文獻記載為 n_D^{20} 1.5208

參 考 文 獻

- (1) V.V. Tschelinzeff and B.V. Maxorow;
J. Russ, Phys, Chem. Soc, 48, 748 (1916)
[C.A. 11 782 (1917)]
- (2) M.S. Taggart and G.H. Richter.
J. Am. Chem. Soc, 56, 1385 (1934)
- (3) A.F. Chadwick. U.S. Patent, 2, 492, 414, Dec, 27, 1949.
[C.A. 44 4934 (1950)]

REPORT ON THE STUDY OF THE PYRROLE COMPOUNDS
REACTION OF PARA-FORMALDEHYDE WITH PYRROLE

Lung Kan-Hou Yu Sie-Wei

(Department of Chemistry, Sun-Yat-Sen University.)

ABSTRACT

α , α' -dimethylol pyrrole and N-methylol pyrrole were obtained by treating equimolecular proportions of pyrrole with paraformaldehyde in the presence of trace of anhydrous potassium carbonate. The reaction product was a mixture of the following two pyrroles: α , α' -dimethylol pyrrole was obtained as the main product at the reaction temperature 70-75 °C and N-methylol pyrrole was the main product at 40-45 °C. Separation of the two pyrroles was effected by vacuum distillation at low temperature.