

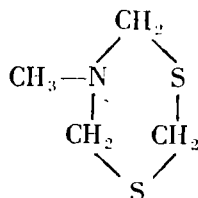
有甲醛存在時硫化氫和β-萘胺的反應

龍康侯 曾榮明

(化學系)

1886年, Wohl⁽¹⁾ 首先將甲醛溶液以硫化氫飽和, 然後再加入甲胺而得到一

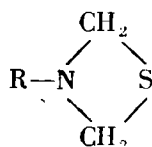
種固體結晶產物, 證明其結構為:



1932年 Le Fèvre, J. Graymore

等人, 先後研究甲胺、乙胺、⁽²⁾⁽³⁾環己胺⁽⁴⁾、N-一次甲基苯胺⁽⁴⁾、取代苯胺⁽⁵⁾、苯胺、對-一甲基苯胺、N-一次苯基胺⁽⁶⁾等在甲醛溶液中和硫化氫的反應, 都得到一系列的固體結晶。由於反應條件不同, 這些化合物可以歸納成下面的三種類型:

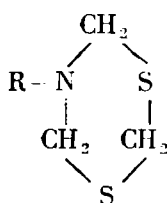
(I)



1-硫, 3-氮什丹

(1-thia, 3-azetidine)

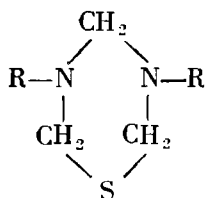
(II)



二氫化, 1,3-二硫, 5-氮什苯

(dihydro, 1,3-dithia, 5-azine)

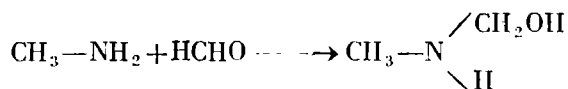
(III)

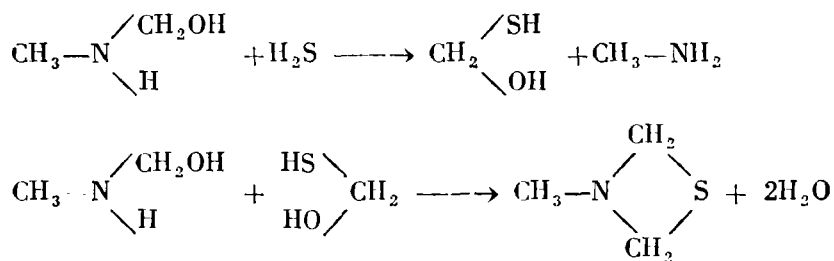


四氫化, 1-硫, 3,5-二氮什苯

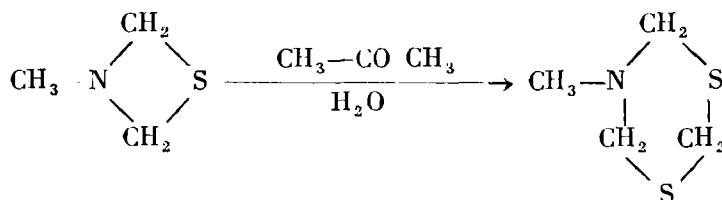
(tetrahydro, 1-thia, 3,5-diazine)

Le Fèvre 在研究甲胺, 甲醛與硫化氫的反應中⁽²⁾, 認為反應的歷程是這樣的:

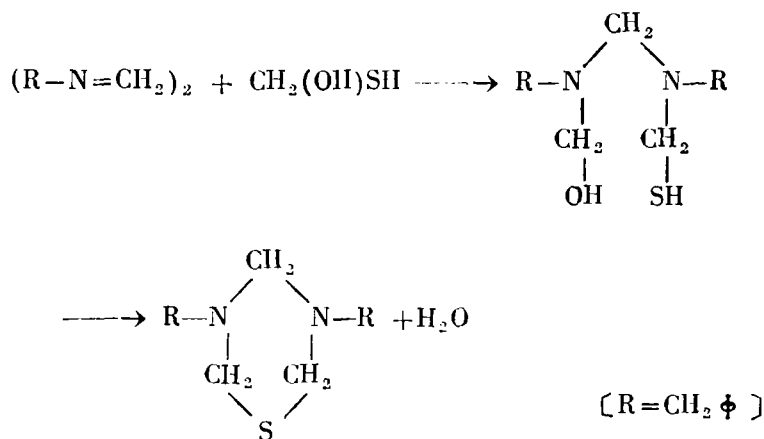




並認為這個化合物在丙酮的水溶液中處理，可以有下面的變化。



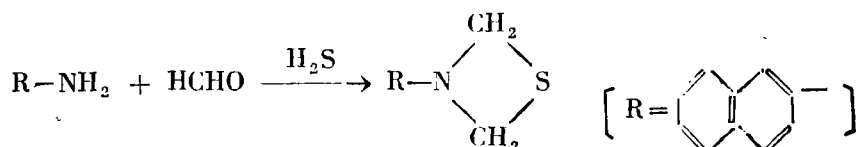
後來 J. Graywore 同意他的見解⁽³⁾，並認為具有單體 (Monomer) 結構的胺，是採取上面的反應歷程與硫化氫和甲醛作用，而當胺是二聚體的結構 (Dimeric Structure) 時，則反應歷程按下面的步驟進行。(以 N 一次甲基苄胺為例)



因此認為用不同的胺與硫化氫在甲醛溶液中反應，應得到具有 (I)，(II) 或 (III) 式結構的化合物。

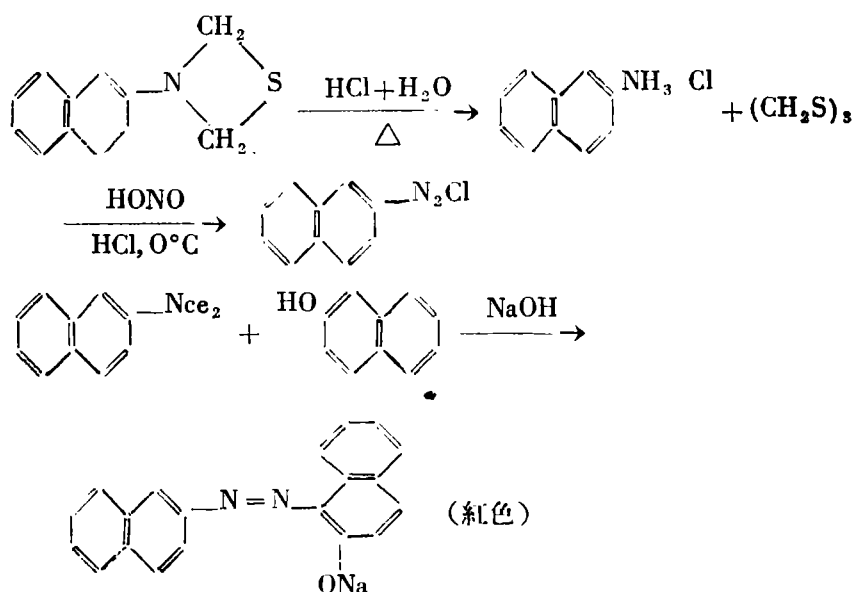
本文目的是想由稠環的芳胺發生類似的反應，以合成一類新化合物，並希望找出這一類化合物的用途。

將 β -萘胺的乙醇溶液在甲醛溶液中，維持 25°C 以下的溫度，通入硫化氫氣體，很快地就析出微帶紅色的固體，根據分析結果初步認為是 3- β 萘基，1-硫，3-氮什因。(3- β -Naphthyl, 1-thio, 3-azetidene) 其反應可用下式表示：



本化合物不溶于水，乙醚，微溶于甲醇與乙醇，畧溶于苯，丙酮，易溶于三氯甲烷。在空氣中變紅。化學反應：

1. 可使酸性高錳酸鉀溶液迅速褪色，表明有還原性基團存在。
2. 和飽和的 HgCl₂ 甲醇溶液作用生成沉澱（絡合物的形成）。
3. 用稀鹽酸水解後所得的產物經重氮化後再與β-萘酚偶合得到紅色染料，同時得到三硫甲醯（Trithioformaldehyde）。這表明水解產物為萘胺，即化合物中氮是與β-萘基相連。



4. 與飽和苦味酸溶液可成鹽（複合物的形成）

本化合物經過橡膠的硫化試驗，結果只有輕度的硫化作用，因此是不適宜於作一個橡膠硫化促進劑，這是由於它易於分解的緣故，其他用途尚待研究。

實 驗 部 份

1. 3-β-萘基，1-硫，3-氮什因的製備：

將20克β-萘胺溶于250毫升95%乙醇中，加入50毫升40%甲醛溶液，維持25°C以下的溫度，通入硫化氫，最初呈混濁狀態，最後析出為微帶紅色顆粒狀固體，繼

續通入硫化氫，至不呈混濁為止，在丙酮中重結晶得長針狀結晶，產量22.5克（產率80%）熔點 $160^{\circ}\pm 2$ （分解）硫和氮的含量測定結果：^{*}

C ₁₂ H ₁₁ . NS			S %	N %
計	算	值	15.92	6.96
實	驗	值	15.82	6.92

2. 3-β-萘基，1-硫，3-氮什因的水解：

0.5 克化合物加 30 毫升 6NHCl，迴流加熱一小時，冷卻有針狀結晶，融點 214°C （ $(\text{CH}_2\text{S})_3$ 融點 218°C ）。

將濾液冷至 0°C 加入 NaNO₂，再加 β-萘酚，Na-OH 的乙醇溶液則得深紅色沉澱。

3. 苦味酸鹽的形成：

0.5 克化合物溶于20毫升丙酮中，加入等體積的飽和苦味酸乙醇溶液，混和，冷卻，得鮮黃色固體，融點 228°C

4. 氧化：

0.1 克化合物溶于2毫升冰醋酸中，滴入2% KMnO₄溶液，迅速褪色，繼續滴入則呈棕黑色。

5. 與 HgCl₂ 的反應：

0.5 克溶于20毫升丙酮中，加入10毫升飽和 HgCl₂ 甲醇溶液立刻產生淺黃色沉澱， 250°C 上不熔，但在融點管中分解，只剩下灰黑色殘渣。

6. 橡膠的硫化試驗：^{**}

分別以2%、0.2% 化合物與橡膠配合，進行硫化實驗，加熱後，由於分解發生氣體，使橡膠鼓起，只微帶有彈性，所以只有輕度的硫化作用。

結 語

由硫化氫和β-萘胺在甲醛溶液中發生反應時，得到一種新的產物；長針狀結晶融點 160°C .（分解），經初步分析結果認為是3-β-萘基，1-硫，3-氮什因，

^{*} S 分析用 Carius 法，N 分析用 Kjeldahl 法。

^{**} 硫化試驗由華南工學院橡膠專業教研組代做。

(3- β -Naphthyl-1-thia-3-azetidine)。這和 Le Févre 所提出的反應歷程尚相符合。

參 考 文 獻

- (1) Wohl: Ber. 1886,16,2345。
- (2) Le Fevre: J. Chem. Soc. 1932,1142。
- (3) J. Graymore: J. Chem. Soc. 1935,865。
- (4) Eric R. Braithwaite & 威 and J. Graymore: J. Chem. Soc. 1950,208。
- (5) J. Graymore: J. Chem. Soc. 1953,143。
- (6) D. Collin and J. Graymore: J. Chem. Soc. 1953:4089。

(本文於1956年4月6日收到)