

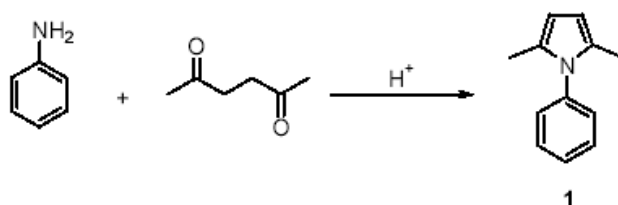
실험 문제 34: 2,5-Dimethyl-1-phenylpyrrole

A. 개요

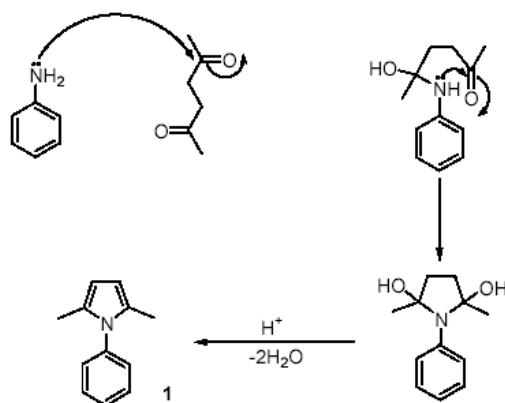
질소를 포함하는 헤테로고리를 합성방법에는 여러 가지 고리화반응이 이용될 수 있다. **Paal-Knorr** 합성법이 가장 일반적인 방법 중에 하나이다. 이 반응에서는 1,4-디카르보닐 화합물을 암모니아나 혹은 1차 아민과 가열하여 피롤화합물을 얻는다. 예로, 아nil린과 2,5-hexanedione과의 축합반응에 의하여 2,5-dimethyl-1-phenylpyrrole (**1**)이 (질소원자가 치환체가 있는 피롤) 얻어지게 된다. 이 반응은 학부 실험실에서 3시간 내에 완수될 수 있다.

B. 반응과 메카니즘

이 반응은 아래와 같은 경로로 일어난다.



첫 반응 단계에서 아nil린의 아미노기가 2,5-hexadione의 두개의 동일한 카르보닐기 중 하나를 공격한다. 후에, 두 번째 분자내 친핵성 반응이 일어나고, 결과적으로 고리화반응이 이루어 지게 된다. 마지막으로, 이 고리화합물은 산촉매하에서 두 번의 연속적인 탈수 반응을 거치게 되고 방향족 구조를 형성하게 된다. 제시된 메카니즘은 Scheme 1에 나타난다.



Scheme 1: 2,5-dimethyl-1-phenyl pyrrole 합성

C. 시약 목록

- Methanol
- Aniline
- 2,5-Hexanedione
- Concentrated HCl
- 0.5 M HCl

D. 각 학생의 장비 리스트

1개: 25 cm³-둥근 플라스크
1개: 응축기
3개: 마이크로 주사기
1개: 10 cm³ conical 플라스크
1개: 5 cm³ 실린더
5개: 파스퇴르 피펫
1개: 유리 깔대기
1개: 금속 주걱
10개: 모세관
5개: TLC 판
1개: 전개병
3개: Eppendorf 튜브
2개: 테스트 튜브 (diameter 1 cm, length ca. 10 cm)
1개: 100 cm³-전열판 위에 sand bath
얼음
UV-램프 (254 nm)
전개용매 (Ethyl acetate-Hexane 1:3)
저울

E. 실험

2,5-Dimethyl-1-phenylpyrrole 합성:

할류 응축기(reflux condenser)가 붙어있는 둥근 플라스크에 186mg (2.0 mmol)의 아닐린, 228 mg (2.0 mmol)의 2,5-hexanedione, 0.5 cm³ 의 메탄올, 한 방울의 진한 HCl을 첨가한다. 이 혼합물을 15분간 할류시키고 이 혼합물을 5.0 cm³의 0.5 M HCl 용액에 첨가시키고 얼음 중탕에 차갑게 식힌다.

생성된 결정은 감압 필터에 의하여 모은 후 9:1 메탄올/물 용액 1cm³로 재결정시킨다. 분리된 재결정된 물질은 1 cm³의 9:1 메탄올/물 용액으로 두 번 씻고 필터에서 눌러서 건조시킨다. 고체를 필터지에 모아 좀 더 건조시킨다. 건조된 생성물을 무게를 잰 Eppendorf 시험관에 넣는다. 이 샘플 시험관을 닫고 무게를 측정한다. 소량의 (약

3-5 mg) 생성물을 다른 Eppendorf 시험관에 옮기고 아세톤 5방울 정도에 녹인다. 모세관을 이용하여 이 용액 한 방울을 TLC 판에 떨어뜨린다. 같은 방법으로 준비된 출발물질(아닐린)도 생성물 옆에 표준 점이 될 수 있게 떨어뜨린다. 그리고 TLC 판을 ethyl acetate-hexane 1:3 으로 전개시킨다. 전개 후, 판을 UV로 (254 nm) 확인한 후 TLC 판에서 보이는 점을 연필로 그린다. 나머지 생성물이 들어있는 샘플 튜브에 생성물 이름을 기록하고 감독관에게 제출한다.

문제:

a. 다음의 데이터를 기록하라:

- I. 생성물 양
- II. 이론적 수득량
- III. 실제 수득률:
- IV. 녹는점

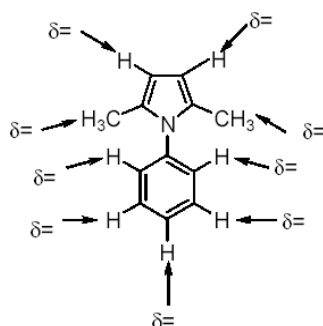
b. TLC의 그림을 그리시오.

c. 생성물의 R_f 값을 측정하시오.

d. 생성물의 ¹H-NMR (CDCl₃) 데이터는 아래와 같다 :

δ= 2.04 (s, 6H), 5.91 (s, 2H), 7.22 (m, 2H) and 7.44 (m, 3H)

아래의 그림에서 화살표가 지적하는 양성자에 적절한 δ값을 넣으시오.



기록:

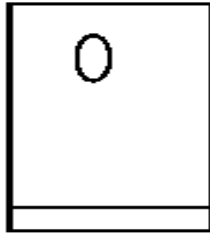
a. 다음의 데이터를 기록하라:

- | | |
|-------------|------------------------|
| I. 생성물 양 | :178 mg |
| II. 이론적 수득량 | :342 mg |
| III. 실제 수득률 | :52% |
| IV. 녹는점 | :48 °C (lit. 50-51 °C) |

b. TLC의 그림을 그리시오.

c. 생성물의 R_f 값을 측정하시오: 0.85

d. 생성물의 ¹H-NMR (CDCl₃) 데이터는 아래와 같다 :



$\delta = 2.04$ (s, 6H), 5.91 (s, 2H), 7.22 (m, 2H) and 7.44 (m, 3H)

아래의 그림에서 화살표가 지적하는 양성자에 적절한 δ 값을 넣으시오.

