

困醯銜(Benzamide)之製法

五七

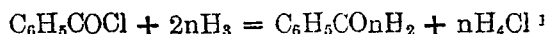
高崇熙 馬紹援

著者均任教于國立清華大學有年,感有機定性分析中所用試藥,有價值昂貴購買不易者,輒設法自製之,本篇之作,亦因製取困醯銜時而希有以改善其製法者,特述緣起于此,以示其初旨耳。

著者附誌

引 言

困醯銜之普通製法,係以困醯氯 (Benzoyl chloride) 與銜水或炭酸銜作用而成。



此反應極為猛烈,且困醯氯價值昂貴,市上出售者每含有氯困醯氯 (Chlor benzoyl Chloride) 等不純物;其蒸氣富刺激性,能使人流淚,故吾人欲製取多量之純潔困醯銜,不特深感困難,且所費亦頗不貲也。

訥易氏 (Noyes) 及 蓋勃爾氏 (Goebel)²曾以蒸溜二烷酸銜 (ammonium acetate) 而得二烷醯銜 (acetamiae); 並知過量二烷酸之存在,能促進去水之効力,由此觀之,對於困酸銜之除水作用 (Dehydration), 似可仍用此法同時即有少量二烷醯銜之混雜,亦能在水中結晶時除去之,此本試驗所由作也。

實 驗

材料之選用

註 1. Beilstein's Handbuch, Vol. XI, 196, (1926) (4th Edition)

註 2. J. A. C. S. 44, 2286, (1922)

二 烷 酸 (acetic acid) 比 重 一.〇 六 五,含 酸 百 分 之 九 十 五。

困 酸 (Benzoic acid)³

炭 酸 銹 (Ammonium carbonate)⁴ 按 分 析 結 果,含 銹 百 分 之 三 十。

困 酸 銹 (ammonium benzoate) 此 物 用 困 酸 之 熱 溶 液,加 炭 酸 銹 中 和 之 並 在 水 中 重 行 結 晶 後,乾 至 攝 氏 一 百 十 度 而 得。

I. 蒸 溜 困 酸 銹 和 二 烷 酸 混 合 物 之 實 驗

每 次 均 用 困 酸 銹 一 百 克,各 加 以 不 等 量 之 二 烷 酸,(自 一 百 五 十 厘 克 到 四 百 厘 克)在 平 常 長 頸 蒸 溜 瓶 中 蒸 溜 至 攝 氏 二 百 三 十 度 而 止,瓶 中 剩 物 傾 入 水 中 後,即 加 銹 水 使 溶 液 呈 鹼 性,然 後 冷 却 之,在 此 各 實 驗 中,雖 二 烷 酸 之 用 量 不 等,均 無 困 酸 銹 之 製 成,僅 在 攝 氏 一 百 七 十 度 至 二 百 三 十 度 之 蒸 出 物(distillates)中,有 少 量 硝 代 困 (benzonitrile)之 發 覺 也。

II. 先 將 困 酸 銹 和 二 烷 酸 反 流 (refluxing) 後 再 行 蒸 溜 之 實 驗

以 等 量 之 困 酸 銹 和 以 不 同 量 之 二 烷 酸,待 反 流 二 至 四 小 時 後,再 行 蒸 溜 至 攝 氏 二 百 三 十 度 而 止,在 攝 氏 一 百 七 十 度 至 二 百 三 十 度 之 蒸 出 物 中,亦 含 有 少 量 之 硝 代 困,餘 剩 物 之 處 置,一 如 前 述,其 結 果 如 下:

困 酸 銹	100克	100克	100克	100克
二 烷 酸 之 用 量	150厘	250厘	350厘	450厘
困 酸 銹 之 所 得 量	0克	14.5克	13克	13克

註 3. Acid, benzoic, C. P. Central Scientific.

註 4. Ammonium Carbonate, extra pure, Merck.

III. 蒸溜困酸炭酸銻及二烷酸三者混合物之實驗

先以二百克之困酸,一百二十克之炭酸銻(約相等之克分子量)置入二呎之圓底燒瓶中混和之各加三百鎰至六百鎰不等量之二烷酸燒瓶上先裝以一玻璃管製成之分溜柱長至一百六十糎,口徑約二十糎;然後漸將各瓶中混合物燒至沸點而蒸溜之,蒸溜開始時,調節火焰使溫度不高于攝氏百零四度;在第一小時內,亦不使蒸出物超出一百鎰以上,蓋吾人之意想,欲使水能徐徐蒸出,俾可繼續保持二烷酸之除水効力,蒸溜連續至分溜長柱上所示溫度約為攝氏一百五十度時,已不能再行蒸溜,始易以長三十糎之短柱,仍蒸溜至二百三十度而止,餘剩物之結晶法與前無異,得結果如下,

困酸	200克	200克	200克	200克	200克	200克
炭酸銻	120克	120克	120克	120克	120克	120克
二烷酸之用量	150鎰	150鎰	150鎰	200鎰	250鎰	300鎰
困醯銻之所得量	70克	80克	72克	78克	74克	76克

自攝氏一百五十度至二百三十度所得之蒸出物中,由試驗結果,知含有二烷醯銻,困酸及精代困,因當時未曾定量分析,故不知三者間之比為何如?

上述結果,足以示二烷酸量之增減其効力甚微;但每次若用一百克困酸時,至少須用一百五十鎰之二烷酸和六十克之炭酸銻,蓋欲使三者混勻,此實為最低量也。

因製成物僅困酸用量百分之四十,比率似覺太低,改進此法之實驗,乃思增加炭酸銻之用量,於是用二百克困酸時所加炭酸銻自一百二十克增至一百八十克,在此實驗中,吾人即發覺苟能調節火焰,在攝氏一百六十度以下,幾能使蒸

出之二烷酸與加入時之量相等;且在該溫度時,其蒸出物內不含有困酸及靖代困,則攝氏一百六十度以上之分溜,似非要圖瓶中剩物傾入兩倍體積之冷水後,加錫水以中和之;更加骨炭少許,煮沸,濾清,冷卻後即成無色片狀之結晶體,再以兩倍重量之水重使結晶,即附有微量之困酸錳,亦得全行除去,然後乾至攝氏一百度,則得結果如下:

困酸	200克	200克	200克	200克	200克	200克
炭酸錳	180克	180克	180克	180克	180克	180克
二烷酸之用量	300鎰	300鎰	300鎰	300鎰	300鎰	300鎰
困醴錳之所得量	96克	90克	88克	98克	94克	97克 ⁵
困酸之取回量	—	80克	88克	73克	78克	76克

於結晶困醴錳之濾過溶液之總量中,加以氫氯酸(Hydrochloric acid),將分離物于熱水中重行結晶,再乾至攝氏一百度,則未起作用之困酸,均能取回而無遺。

上述結果足示百分之五十之困酸已能完全變為困醴錳,百分之四十之困酸能從結晶溶液中取回,可用之于第二次之製取,則其餘所失主困,乃由于手續上之消失及些許靖代困之形成,至困醴錳在含錳之水中其溶度似較純潔之水為大,則結晶溶液中,亦不無幾許溶解於其中也⁶。

如用更多量之炭酸錳,則蒸溜時徒多錳之消失,故探知不能得較多之困醴錳;且亦不能用無水二烷酸(anhydrous acetic acid)代以含百分之九十五之二烷酸,因三者相作用時,溫度降至二烷酸冰點之下,而困酸似亦不甚溶解于無水二

註 5. 所得困醴錳,其溶點與書中所載均相符合

註 6. Merck's Index, 1929.

烷酸,雖加熱後亦難使三者混勻,若用含百分之九十五之二烷酸,冷時即易互相作用,熱後則成澄清之溶液,此種困難即可免除矣。

結 論

製取純潔困醯鈺之新法,即以困酸(二百克),碳酸鈣(一百八十克)及含百分之九十五之二烷酸(三百克)置于二呎圓底燒瓶中,裝以長一百六十釐,口徑約二十釐之分溜柱徐徐蒸溜之,凡未起作用之困酸及二烷酸均可設法取回用于第二次之製取,此法既極經濟並于製取多量之純粹困醯鈺時最為適用也。