

# 困基二烷原酸三個二烷

七一

(Tri-ethyl Ortho-phenyl-acetate)

薩本鐵 馬紹援 高崇熙

複雜有機化合物之譯名，類多缺焉。

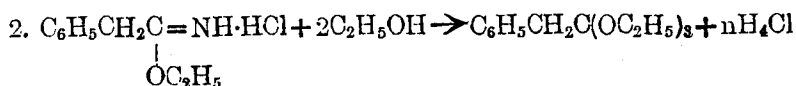
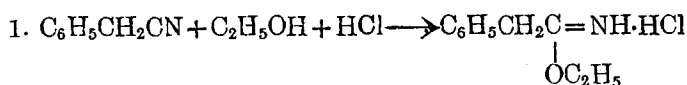
本篇所用名詞，雖欲力求簡明，但總未能盡

如人意，望讀者予以指正。 著者附識

困基二烷酸之鹽類<sup>1</sup> (Esters of phenyl acetic acid),  $C_6H_5CH_2COOR_3$ ) 雖為久知之化合物，但其相當之困基二烷原酸之鹽類，(Esters of Ortho-phenyl-acetic acid  $C_6H_5CH_2C(OR)_3$ ) 在史籍中尚未有其記錄，當一八九二年時，氫氫錳基二烷醚基代一烷附一烷代困 (Phenyl-acetimino-ethyl-ether hydrochloride  $C_6H_5CH_2C(OC_2H_5)NH_2$ ) 已為畢納氏<sup>2</sup> (Pinner) 所綜合，至一九二九年時，薛爾

$\begin{matrix} \parallel \\ NH \\ HCl \end{matrix}$

(Hill) 和路平納衛慈<sup>3</sup> (Robinowitz) 兩氏曾重複其實驗，結果異常優美，所得量 (Yield) 竟高至百分之八十五，苟以過量之純醇 (absolute ethyl alcohol) 使與上製之氫氫錳基醚 (Imino-ether hydrochloride) 作用，當能製取純粹之困基二烷原酸三個二烷，本篇即首先報告此新化合物綜合之成功，及其簡單物理常數之測定，此化合物足以代表困基二烷原酸之鹽類。其化學作用可以下列兩方程式表明之：



## 實 驗

氫 氫 銻 基 二 烷 醚 基 代 一 烷 附 一 烷 代 困 (Phenyl-acetimino-ethyl-ether hydrochloride) 之 製 法——一 克 分 子 之 靖 附 一 烷 代 困 (benzyl cyanide) (此 物 係 以 氫 附 一 烷 代 困 (benzyl chloride) 和 靖 化 鈉 (sodium cyanide) 兩 化 合 物 作 用 而 得 其 沸 點 為 攝 氏 二 三 三.五 度) 和 一 克 分 子 之 純 醇 相 混 和 後 溶 于 等 體 積 之 二 個 二 烷 純 醚 (absolute ether) 中,置 盛 此 混 和 液 之 燒 瓶 于 冰 劑 (Freezing mixture) 內 使 其 冷 却,然 後 以 一.二 五 克 分 子 之 乾 氫 化 氫 (Dry hydrogen chloride) 徐 徐 通 入 之 經 此 作 用 後 之 溶 液 閉 置 瓶 中,使 不 與 水 氣 接 觸,於 是 置 于 冰 箱 中,以 防 其 分 解,數 日 後 即 有 白 色 之 結 晶 物 分 出,此 即 所 謂 氫 氫 銻 基 二 烷 醚 基 代 一 烷 附 一 烷 代 困 過 濾 後,乃 將 此 白 色 固 體 置 入 盛 有 鹼 石 灰 (Soda lime) 之 真 空 乾 燥 器 (Vacuum Desiccator) 中,逾 二 十 四 小 時 即 得 純 粹 之 所 得 物 也。

困 基 二 烷 原 酸 三 個 二 烷 (Tri-ethyl Ortho-phenyl-acetate) 之 製 法 —— 由 氫 氫 銻 基 二 烷 醚 基 代 一 烷 附 一 烷 代 困 而 製 困 基 二 烷 原 酸 三 個 二 烷,其 方 法 即 採 用 薩 氏 (即 本 文 作 者 之 一) 綜 合 二 烷 原 酸 鹽 類 (Ortho acetate) 之 法<sup>4</sup>以 上 製 之 純 粹 氫 氫 銻 集 醚 (Imino-ether hydrochloride) 五 十 克 與 過 量 之 純 醇 (約 五 百 盪) 相 混 和 後,置 入 封 閉 之 瓶 中,俾 得 時 時 震 搖,使 其 易 于 作 用,如 是 在 常 溫 下 約 兩 星 期 後,將 分 出 之 氫 化 銻 (ammonium chloride) 濾 清 之 濾 出 液 即 在 低 壓 下 分 濾 (Fractional distillation), 則 沸 點 較 低 之 蒸 出 液,僅 為 未 作 用 之 過 量 純 醇,得 用 于 第 二 次 之 製 取,在 五 韋 壓 力 下,自 攝 氏 一 百 四 十 四 度 至 一 百 四 十 五 度 之 蒸 出 液,重 行 蒸 溜 後,即 得 純 粹 之 困 基 二 烷 原 酸 三 個

二烷,所得量 (Yield) 約為百分之四十五,此精製之液體,其數種物理常數如下:

沸點在常壓下為 223—224°(uncorr.)

在五種壓力下為 144—146(uncorr.)

密度: ( $d_4^{20}$ ), 1.0278, ( $d_4^{15}$ ), 1.0314

屈折率: ( $n_D^{20}$ ), 1.5000, ( $n_D^{15}$ ), 1.5021

分子之屈折 (Molecular refraction)	}	(Gladstone and Dale), 114.15 (calcd.)
		116.D <sub>20</sub> 和116.1 <sub>15</sub> (obs.)
分子之屈折 (Molecular refraction)	}	(Lorenz and Lorentz), 68.30 (calcd.)
		68.23 <sub>20</sub> 和68.21 <sub>15</sub> (obs.)

此原醯 (Ortho-ester) 為一無色之液體,具香臭,不溶于水,溶于二烷醇 (ethyl alcohol), 二個二烷醚 (ether), 三個氯一烷 (chloroform), 二硫化炭 (carbon bisulfide), 四氯化炭 (carbon tetrachloride), 二烷酸二烷 (ethyl acetate), 但在困 (benzene) 中,則更溶解者也。

分析:用 0.1908 克之二縮醯得 0.1537 克之水,及 0.4891 克之二氯化炭 (carbon dioxide).

計算值 (calculated value), C=70.55%, H=9.31%

實驗結果 (Found), C=69.90% H=9.01%

### 結 論

困基二烷原酸三個二烷為一新化合物,得以代表困基二烷原酸之醯類,已從畢納氏 (Pinner) 1. 之作用而製得之,其數種物理常數,亦已測定矣。

### 參 考

1. Beilstein-Prager-Jacobson, —Organische chemie, Band IX,

---

434—435, Edition 1926.

2. Pinner, Die Imino-äther, Robert Oppenheim (Gistav. Schmidt), Berlin, 1892, pp. 27 and 66.
3. Hill and Robinowitz, J. of Am. Chem. Soc., 48, 734, (1926).
4. Sah, J. of Am. Chem. Soc., 50, 516, (1928).

民國十九年三月脫稿于北平國立清華大學  
本篇承張子高教授校閱謹此誌感