

果糖酸(Laevulinic acid)及其醴類(Esters) 一〇九

薩本鐵 馬紹援

引言

果糖酸爲一久知之化合物,在一八六九年時,納爾特葛氏¹(Nöldecke)已發現此物之存在,杜倫施氏²(Tollens)對於其化學性亦曾費多年之研究,從炭水化合物和煮沸之稀鹽酸作用而能製取果糖酸,早爲人所共知,惟其化學作用之程序(Mechanism)則尙隱匿難解,且在實驗室中亦無優良便利之方法以製取多量之果糖酸,婁須別施氏³(Ruscbieth)曾述此物之普通製取手續,惟所用炭水化合物之蛻變(disintegration)極不完全;故其結果,不特製成物之所得量其百分率極低,且實驗時,亦深感多少困難也,麥根齊氏⁴(McKenzie)最近曾發表果糖酸之新製法,彼係以稀鹽酸與蔗糖使成水解作用(Hydrolysis),將此溶液蒸乾後,再以二個二烷醚(ether)抽取之(extraction),此新法與已往載籍中所述各法,相互參較,實不能謂有優越之特點。

在吾儕實驗工作中,已知此加糖後之酸溶液,在攝氏一百十度時,忽呈猛烈之作用,且從水解六烷糖(Hexose)使成果糖酸,其作用緩而弱,溶液中往往有多量中間物(intermediate product)之形成,即一烷醇4糖醛(oxp-methyl-furfural)是也,此中間物能在水蒸氣蒸溜(steam distillation),或蒸發(Evaporation)時氣化之,以吾人反復實驗之結果,乃知若以市售之葡萄糖(Commercial glucose)爲原料,則其結果遠勝於蔗糖即腐蘆質(lumus substance)之沉澱,亦較蔗糖爲少也。

果糖酸之重要衍化物 (functional derivatives), 在載籍中雖曾有述及者, 但為數極少, 即以其醴類而論, 果糖酸一烷⁵ (Methyl laevulinate), 果糖酸二烷⁶ (ethyl laevulinate), 果糖酸三烷⁷ (n-propyl laevulinate) 三者而已, 對於果糖酸一烷之記載, 尚稱完全, 其餘二者, 亦深感其簡略, 此間實驗室中, 已製成七種之果糖酸醴, 除上述三種外, 尚有四種新醴類, 即果糖酸異式三烷 (Isopropyl laevulinate), 果糖酸四烷 (n-butyl laevulinate), 果糖酸異式四烷 (Isobutyl laevulinate), 果糖酸異式五烷 (Isoamyl laevulinate) 是也, 此種醴類均經數次之精製而深信其為最純粹者, 數種重要之物理常數, 乃得精確測定焉, 因欲表示果糖酸醴類之特性, 吾人又製得其相當之果糖酸醴類基脛基尿素 (Semicarbazones of alkyl laevulinate) 及果糖酸醴類基因聯脛 (Phenylhydrazones of alkyl laevulinate), 此類綜合物之溶點及其含氮量, 亦已分測別定矣。

驗 實

果糖酸之製法——先以五百厘之市售鹽酸 (Commercial hydrochloric acid) 置入二呎之玻杯中, 以等量之水混和之, 此酸溶液熱至沸點後, 乃將五百克之市售葡萄糖徐徐加入攪拌之, 此溶液沸騰約十數分鐘, 冷後即有多量之腐壩質分出, 然後以抽氣管裝置 (suctoin) 濾清之, 置濾液於三呎之圓底燒瓶中, 猛烈反流 (vigorous reflux) 最少約需二十四小時, 以期所有中間物, 一烷醇 4 糠醛 (oxy-methyl furfural), 均轉變為果糖酸, 在反流時亦有腐壩質之分出, 得隨時濾清至不再分出而止, 此最後濾清之溶液, 在大氣壓力下 (atmospheric pressure) 蒸溜直至攝氏一百二十五度, 取回之鹽酸 (recovered hydroch-

loic acid), 亦得循環用於第二次之製取, 此剩餘物濾清後, 即在低壓下 (under reduced pressure) 蒸溜之在壓力七耗下, 自攝氏一百六十六度至一百八十四度時之蒸出液 (Distillates), 即為純粹之果糖酸, 將此溶液重溜 (redistilled) 冷卻後, 此無色液體即凝固而成似玻璃光澤 (glass shining) 之結晶體, 其溶點為攝氏三十三度至三十五度; 沸點在常壓下為攝氏二百四十五度至二百四十六度, 在四耗壓力下則沸點降至攝氏一百四十五度矣, 若用一尅之葡萄糖則所得之果糖酸約為一百五十克, 此酸頗易溶解於水, 二烷醇 (Ethylalcohol) 及二個二烷醚 (ether) 中。

鹽化法 (Esterification) —— 此酸之鹽化法, 係直接以過量之純醇 (absolute alcohol), 一烷醇 (methyl alcohol), 二烷醇 (ethyl alcohol), 三烷醇 (n-propyl alcohol), 異式三烷醇 (Isopropyl alcohol), 四烷醇 (n-butyl alcohol), 異式四烷醇 (Iso-butyl alcohol), 異式五烷醇 (Isoamyl alcohol), 用少量乾氫化氫 (dry hydrogen chloride) 為觸媒劑, 相互作用而得。製取之手續, 即採用愛特根施 (Adkins) 及麥克愛爾文 (McElvain) 兩氏製因酸二烷 (ethyl benzoate) 之法。製成之鹽在低壓下蒸溜精製後, 約為理論上應得之百分之六十五。下列兩表即示各鹽之物理常數及其化學分析之結果。此種鹽類均為無色液體, 僅有微弱之香臭 (faint pleasant odor), 除果糖酸一烷外, 均不溶於水, 但均溶解於二烷醇 (ethyl alcohol), 因 (benzene), 二硫化炭 (carbon bisulfide), 且在二烷醚 (ether) 三個氯一烷 (chloroform), 四氯化炭 (carbon tetrachloride) 或二烷酸二烷中 (ethyl acetate), 則更溶解者也。

表 一

果糖酸鹽類(alkyl laevulinate)之簡單常數(simple constants)

分子之屈折 (molecular refraction)

(Gladstone (Lorenz

果糖酸鹽類	沸點 (b. p.°c)	密度 D_4^{20}	屈折率 and Dale) and Lorentz)				
			n_D^{20}	obs.	calcd.	obs.	calcd.
果糖酸一烷	191-193	1.05113	1.4231	52.35	52.27	31.50	31.77
果糖酸二烷	199-201	1.01336	1.4225	60.10	59.92	36.13	36.37
果糖酸三烷	214-216	0.98988	1.4255	67.98	67.57	40.85	40.97
果糖酸異式三烷	203-205	0.98422	1.4220	67.79	67.57	40.83	40.97
果糖酸四烷	229-231	0.97452	1.4290	75.75	75.22	45.51	45.57
果糖酸異式四烷	222-224	0.97047	1.4264	75.60	75.22	45.40	45.57
果糖酸異式五烷	238-240	0.95921	1.4310	83.62	82.87	50.18	50.17

表 二

果糖酸鹽類(alkyl laevulinate)之分析(analysis)

分子式 氫之百分率 炭之百分率 鹼化值

分子式	%H		%C		(Saponification No.)	
	Calcd.	Found.	Calcd.	Found.	Calcd.	Found.
	$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{O}$	7.74	7.70	55.34	54.84	431.3
CH_3O						
$\text{CH}_3\text{CC}(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{O}$	8.39	7.91	58.27	57.84	389.3	392.9
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$						
$(\text{CH}_3\text{CC}(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{O})$	8.92	9.23	60.71	60.57	354.8	351.3

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$						
$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{O}$	8.92	8.60	60.71	60.45	354.8	357.9
$(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$						
$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{O}$	9.36	9.81	62.73	63.22	325.9	322.4
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}$						
$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{O}$	9.36	9.00	62.73	62.59	325.9	324.7
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-\text{O}$						
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{O}$	9.74	10.14	64.46	64.12	301.4	297.5
$\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{O}$						
$(\text{CH}_3)_2$						

果糖酸鹽類基“銜基”尿素(Semi-carbazones of alkyl laevulinate)之製法——製取果糖酸鹽類基“銜基”尿素係採用拜治氏(Baeyer)之法,在已知濃度之氫氫銜基尿素(Semi-carbazide hydrochloride)溶液中,加理論上必需之二烷酸鉀醇溶液(alcoholic solution of potassium acetate)及果糖酸鹽類,果糖酸一烷及果糖酸二烷之綜合作用極快;稍加攪動,其果糖酸鹽類基“亞銜基”尿素,則立時形成而沉澱矣。至高醇鹽類(High homologues)之作用,似較緩弱約經一日後,始見其美麗之結晶體完全分出。此類色白具有一定結晶構造之固體不溶于水,稍溶于二烷醚(ether)二硫化炭(carbon bisulfide)及四氯化炭(carbon tetrachloride)但溶于二烷醇(ethyl alcohol),二烷酸二烷(ethyl acetate)及困(benzene)中,且在三個氯一烷(chloroform)中,則極溶解者也。用于溶點測定及分析之此類純粹結晶物,係將製成物先以抽氣管裝置濾乾後用蒸溜水洗滌多次,然後置于盛有硫酸之真空瓶中乾燥而得含氫量之分析,係採用杜瑪

氏之法 (Dumas method).

表 三

果糖酸鹽類基“銜基”尿素 (Semicarbazones of alkyl Laevul-
inates) 之溶點及其分析

Formulas	M.P.°C.	Subs. g.	N ₂ cc.	Bar. Rdg.	T°C.	% N	
						Calcd.	Found.
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_0\text{COO}$ MeNNH-CO-nH ₂	142°-143°	0.0606	11.9	747.25	17.7	22.47	22.66
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{COO}$ n-PrN-NH-CO-nH ₂	147°-148°	0.0422	7.4	749.54	11.0	20.89	20.78
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{COO}$ n-PrN-NH-CO-nH ₂	129°-130°	0.0620	10.8	736.3	17.0	19.54	19.86
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{COO}$ i-PrN-NH-CO-nH ₂	141°-142°	0.0470	8.1	736.7	21.0	19.54	19.36
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{COO}$ n-BuN-NH-CO-nH ₂	102°-103°	0.0512	8.4	737.1	19.0	18.34	18.60
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{COO}$ i-BuN-NH-CO-NH ₂	112°-113°	0.0520	8.3	740.1	15.0	18.34	18.42
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{COO}$ i-AnN-NH-CO-nH ₂	91°-92°	0.0610	9.5	737.6	16.0	17.28	17.84

果糖酸鹽類基因聯銜 (Phenyl-hydrazones of alkyl laevul-
inates) 之製法——果糖酸鹽類基因聯銜之製取係採用密
夏爾氏¹⁰ (Michael) 之法。先溶因聯銜氫化氫 (phenyl hydrazine
hydrochloride) 于十二倍重量之水中，以製成此物之飽和溶液，
再以分子當量 (molecular equivalent) 之果糖酸鹽類加入攪動
之。約置數小時後即有果糖酸鹽類基因聯銜之結晶物分出。
過濾後先置結晶物于濾紙間緊壓之，再在盛硫酸之真空瓶
中乾燥至重量不變而止。此類綜合物當新製成時均為無色
之固體，與空氣相接觸後即漸成黃棕色，蓋此類化合物遇空

氣中之氫，頗呈不穩定之狀態故也，因此吾人測定此類化合物之溶點及分析時，必須新製，并在困 (benzene) 中，重行結晶，期得最純粹之製成物。果糖酸醴類基因聯醴不溶于水，溶于二烷醚 (ethyl ether)，二烷醇 (ethyl alcohol)，及四氯化炭 (carbon tetrachloride)，且在困 (benzene)，二硫化炭 (carbon bisulfide)，三個氫一烷 (chloroform)，及二烷酸二烷 (ethyl acetate) 中，則極溶解在也。此類化合物含氫量之分析，仍採用杜瑪氏之法 (Dumas method)。

表 四

果糖酸醴類基因聯醴 (Phenylhydrazones of alkyl laevulinate) 之溶點及分析

Formulas	M.P. °C.	Subs. g.	N ₂ cc.	Bar.	Rdg.	T°C.	%N	
							Calcd.	Found.
CH ₃ (CH ₂) ₂ C(OO)MeN-NH-C ₆ H ₅	94°-96°	0.0322	3.7	738.2	18.0	12.74	13.09	
CH ₃ C(CH ₂) ₂ C(O)OEtN-NH-C ₆ H ₅	103°-104°	0.1142	11.8	737.4	15.0	11.97	11.88	
CH ₃ C(CH ₂) ₂ C(OO)n-PrN-NHC ₆ H ₅	88°-90°	0.0920	8.9	748.6	17.0	11.29	11.21	
CH ₃ C(CH ₂) ₂ C(OO)i-PrN-NH-C ₆ H ₅	108°-109°	0.0882	8.4	740.2	18.5	11.29	10.86	
CH ₃ C(CH ₂) ₂ C(OO)n-BuN-NHC ₆ H ₅	79°-81°	0.1182	11.3	737.5	17.0	10.69	10.91	
CH ₃ C(CH ₂) ₂ C(OO)-BuN-NH-C ₆ H ₅	84°-86°	0.1062	10.0	748.5	16.0	10.69	10.95	
CH ₃ C(CH ₂) ₂ C(OO)i-AmN-NH-C ₆ H ₅	70°-72°	0.0116	5.3	750.3	15.0	10.15	10.07	

結 論

一、以葡萄糖製取果糖酸之簡法，均已述明。

- 二. 七種果糖酸之醯類, (三種爲已知者其他四種爲新化合物,) 均直接以各類純醇醯化而得, 醯類均已精製純潔, 其數種物理常數, 亦已測定矣。
- 三. 醯類之特性, 得以製成之相當果糖酸醯類基銜基尿素 (Semicarbazones of alkyl laevulinate) 及果糖酸醯類基困聯銜 (Phenylhydrazones of alkyl laevulinate) 表示之。在此十四種綜合物中, 僅果糖酸二烷所綜合之兩種, 見于前人著述中。

民國十九年二月脫稿

于北平國立清華大學

參 攷

1. Nöldecke, A. 149, 224 (1869).
2. V. Grote, Tollens, A. 175, 181 (1875); V. Grote, Kehler, Tollens, A. 206, 207, 226, 233, 257 (1881); Tollens, B. 14, 1050 (1881); Kent, Tollens, A. 227, 227 (1884); Block, Kreckeler, Tollens, A. 238, 287 (1887); Wehmer, Tollens, A. 243, 314 (1888).
3. Rischbieth, B. 20, 1773 (1887).
4. McKenzie, Organic Synthesis, vol. IX, 50 (1929).
5. V. Grote, Kehler, Tollens, A. 206220 (1881).
6. Conrad, A. 188, 225 (1877); V. Grote, Kehler, Tollens, A. 206 221 (1881).
7. V. Grote, Kehler, Tollens, A. 206, 222 (1881).
8. Adkins and McElvain, Practice of Organic Chemistry, p. 221, First Edition (1925) published by McGraw-Hill Book Co. Inc.

-
9. Baeyer, B. 27, 1918 (1804).
 10. Michael, J. Pr. (2) 44 114-116 (1891).

本篇承張子高教授校閱謹此誌感。 著者附識