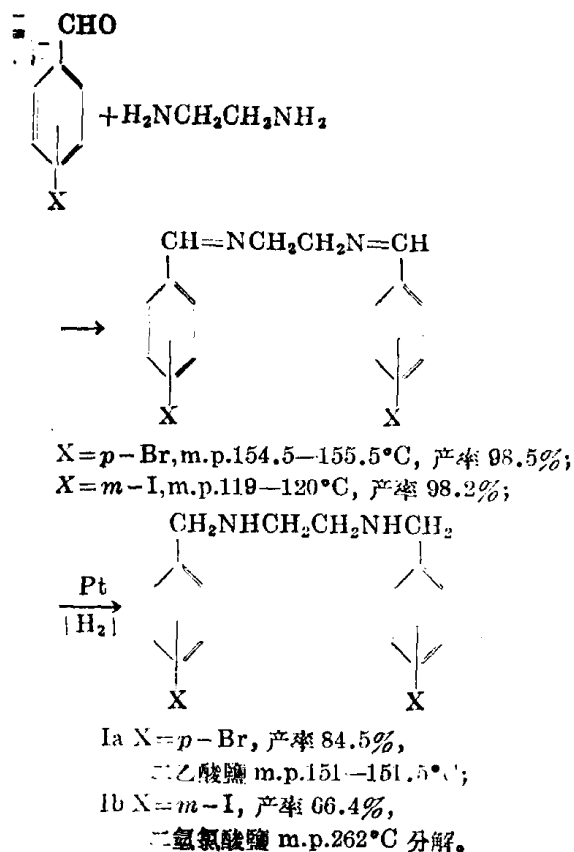


研究簡報与報導

有机化合物的鑑定 V.

应用1,2-二(取代的苄氨基)乙烷 作为鑑定与分离醛类的專屬試剂 的研究

到目前为止,鑑定醛类的有效專屬試剂还很少。最近, Billman 等人^[1]曾建議用 1,2-二(苄氨基)乙烷类化合物作为鑑定醛类的專屬試剂。这类化合物 (I) 与醛类进行縮合形成有敏锐熔点的 1,3-二苄基-2-取代基-四氢化-1,3-二氮茂(II)。但某些 1,2-二(取代的苄氨基)乙烷在相同实验条件下也易与甲基酮类发生类似的反应,形成相应的衍生物。試剂的反应專屬性与其分子中苄核上取代基的性能有着密切的依賴关系, Billman 等人曾經指出,当苄核上帶有吸电子基时,可以降低氮原子上的电子密度,从而减弱后者与羰基的亲合力,以致遇着位阻較大的甲基酮类时則不易起反应。根据这一推論,那么要提高試剂的專屬性,最好在苄核上引入較强的吸电子基团或原子。按照反映苄核上取代基吸电子反应性能的 Hammett δ 值看来,对位溴原子 ($\delta = +0.232$) 与間位碘原子 ($\delta = +0.352$) 具有較强的吸电子性能。因此我們綜合了含这两种原子取代的試剂,綜合途徑如下:



当将这两种試剂与甲基酮反应时,我們发现虽然間碘原子有較大的 δ 值,但試剂 (Ia) 却很容易与甲基酮进行縮合反应。例如,在室溫下它能与丙酮縮合,形成的衍生物熔点 $104\text{--}105^\circ\text{C}$, 产率 50%, 含氮量 4.90%, 理論值 4.81%。由此可見前人的推論还是不够全面的。

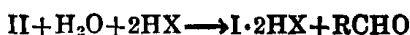
在目前已知的这类試剂中,我們認為以 1,2-二(对溴苄氨基)乙烷 (Ia) 最好, 因为: (1) 它具有与羰基反应的專屬性, 与酮类无作用; (2) 它的分子量較大, 生成衍生物熔点較高, 易于純化, 便于半微量操作; (3) 試剂本身易于制备。我們將 Ia 与二十余种常見的醛类作用, 所得衍生物熔点及产率見表 1。但这試剂与空間障碍較大的醛作用时, 則反应进行頗不順利。例如, 它与 2,4,6-三甲基苯甲醛作用时仅得到产率为 5% 的衍生物。此外, 这試剂与甲醛及鄰硝基苯甲醛反应得到油状产物而不是結晶。

表 1 1,2-二(对溴苄氨基)乙烷与醛类作用的衍生物

醛 类	衍生物熔点 °C	衍生物产率 %
乙醛	86	61
三氯乙醛	138	40
丙醛	88	51.4
正丁醛	75.5	81.8
異丁醛	79	76.4
糠醛	88	81.2
苯甲醛	115	85.4
对溴苯甲醛	134	88.5
鄰氯苯甲醛	115.5	84.6
間氯苯甲醛	105	74.9
間碘苯甲醛	112	90
水楊醛	165.5	77.7
对羟基苯甲醛	209	90
对硝基苯甲醛	125.5	75.3
間硝基苯甲醛	150	84.7
香草醛	148	96.2
对二甲氨基苯甲醛	135.5	73.7
肉桂醛	135	90
2,4,6-三甲基苯甲醛	275以上	5
β -羟基- α -萘甲醛	187	72
9-蒽甲醛	155	75

这些衍生物都是含两个叔氮原子的五元杂环, 因此可以借非水滴定来測量其中和当量。我們以过氯酸作滴定剂, 甲基紫作指示剂进行半微量滴定, 可以得到滿意結果。例如取 30 毫克 苯甲醛衍生物进行滴定时, 测得这衍生物的中和当量为 224, 而理論值是 223。因此这些衍生物不仅可以借敏锐的熔点来鑑別原来的醛, 而且可以借中和当量来鑑別。这对于区别其衍生物熔点相近的醛类尤其合适, 并且由此也提供了一个用容量法分析醛类的新途徑。关于这方面的研究工作尙在进行中。

我們企图制备这些五元氮杂环的第二級衍生物, 如苦味酸鹽、氫氨酸鹽及碘甲烷季铵鹽等, 均不成功。由于这些杂环仍保留了 Schiff 氏碱的弱碱性, 极易为酸所催化水解, 因此最終产物都是原来試剂的相应鹽类, 同时析出原来的醛, 即:



Ia 的二苦味酸鹽黃色片狀晶体, 熔点 $179.5-180.5^\circ\text{C}$

Ia 的二氫氯酸鹽白色針狀晶体, 熔点 $>270^\circ\text{C}$

Ia 的二碘甲烷季銨鹽白色微細針狀晶体, 熔点 $176-178^\circ\text{C}$

用鹽酸来处理这些衍生物时, 在室溫下水解反应可以达到几乎定量的程度, 因此这試剂可用作自混合物中分离醛类的專屬試剂。操作手續是: 將含有醛类的中性样液, 在室溫下用过量的試剂 Ia 饱和乙醇溶液处理, 待衍生物析出完全后, 吸濾收集。將这衍生物溶于适量稀鹽酸中, 置于分液漏斗內, 以乙醚萃取。蒸去萃取液中乙醚后, 即可回收原来的醛。

陈 耀 祖

(蘭州大学)

1959 年 1 月 3 日

[1] J. B. Billman, J. Y. Cheu Ho and L. R. Caswell, J. Org. Chem., 17, 1375 (1952); 22, 538 (1957).

附註: 牛志超等同学参加了本工作中部分实验工作。

紫菜半人工采苗养殖 实验初报*

以往国内外养殖紫菜的基本原则是在自然界孢子大量放散时, 用人工办法帮助紫菜获得适当的附着基質^[2]。这些方法虽然对紫菜的增产起了一定作用, 但紫菜的产量却取决于自然界紫菜孢子的多寡, 因此, 使殖地区的扩大和产量的提高都受到很大的限制^[3]。

1954 年, 我們通过試驗, 解决了紫菜生活史的問題, 論証了紫菜在其生活史中具有叶状体和絲状体两个阶段, 而每年秋季, 大量出現于海面并为漁民利用于生产上的紫菜“种籽”, 絕大部分是絲状体阶段所放散出来的壳孢子^[1,3]。因此, 我們就有可能利用室內培养的絲状体, 大量生产紫菜养殖上所需要的孢子, 从而把紫菜养殖事業推向一个新阶段——采苗的全人工化。首先, 我們可以利用室內大量培养的絲状体, 在一定期間放养在一定海区, 人为地大量增加自然界壳孢子的数量, 或者在原来沒有紫菜的海区, 产生大量的壳孢子, 然后创造条件讓这些孢子能够有适当基質可以附着, 大量增产紫菜。这个方法我們称为“半人工采苗养殖法”。1958 年我們与旅大水产养殖场合作**, 在大連老虎灘进行較大面积实验, 已經获得了預期的結果。

1958 年 4 月中旬, 我們以大連馬欄河所生长的紫菜作为“种菜”, 以文蛤壳作为基質, 在老虎灘进行

大量采苗。將貝壳的一小部分放在室內瓷盆中培养, 其余絕大部分放在室外洋灰池(長 5.44 米, 寬 2.34 米和高 1.10 米)中。培养用的海水每 7—10 天換一次, 每次加入硝酸銨 80 克。貝壳如不干淨, 則在換水时进行洗刷。为了防止直射光对絲状体的伤害, 池頂用黃色帆布遮盖。白天光强为 30—660 米燭。經過將近 5 个月的培养, 絲状体已大部分成熟^[4], 因此在 9 月下旬开始进行海面半人工采苗实验。

紫菜附着器用竹条編成帘状; 竹条長 2 米, 寬 0.8—1 厘米, 用 4 分粗的稻草繩在兩端約 70 厘米处綁住。竹帘寬 2 米, 長 20 米, 共用竹条 500 根; 分成 5 节, 每节長 3.6 米, 节与节距离为半米。为了保护竹条, 每节兩端用長 1 米、粗 5—7 厘米的竹竿各一根捆住, 然后在帘兩边 70 厘米处捆上浮竹(图 1)。

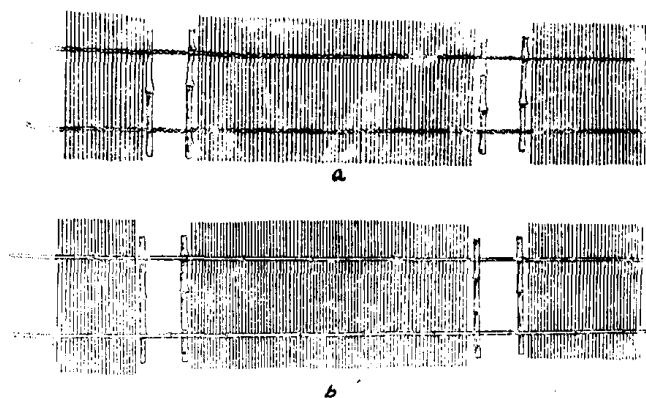


图 1 a—沒有浮竹的簾子; b—捆有浮竹的簾子。

9 月 16、17、20 日(当时水溫約 20°C), 在老虎灘海灣將竹帘下到海面, 用木椿固定使其保持在一定的水层。竹帘的水层, 兩端在干潮綫以上 1.20—1.30 米, 每天露出水面干燥時間为 2—4 小时; 中部在干潮綫以上 1.50—1.80 米, 每天露出水面干燥時間为 4.5—7 小时。

人工培养的絲状体, 則从 9 月 23 日至 10 月 23 日分 5 批放到海中, 培养方法有浮筏式和吊掛式两种, 其共同点是將生長絲状体的貝壳放在小竹条編制的扁形“种子”袋里, 然后把袋子放在作为附着器的竹帘附近, 讓放散出来的壳孢子能够附着在竹帘上。袋寬 33 厘米, 長 90 厘米, 网眼直徑 2.5—3.0 厘米,

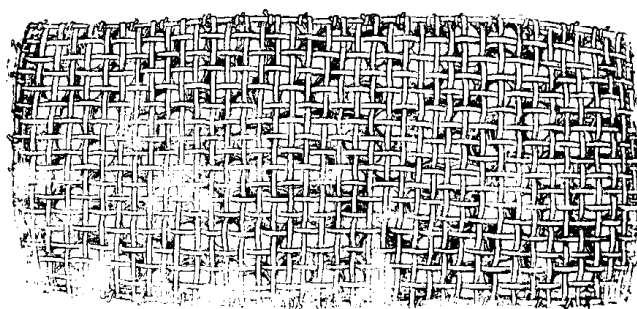


图 2 “种子”袋(放时凹面向下)

* 中国科学院海洋研究所調查研究报告第 361 号。

** 本項实验承旅大水产养殖场和老虎灘实验场的大力支持和协助, 特此致謝。