

Fig. 6 人參的抗疲勞作用

化合物	用量(μg) 腹腔注射	EM				HC	SB		RR		SA		RT	
		L	M	N	MA		60	30	120	30	120	30	120	30
水抽出	50	+								(+)				
	100	+	+								(-)			
	200	+	(+)			-	-	-						+
	400													
花萼水抽出	50	+	+		(+)									
	100	+	(+)	(+)	+									
	200	(+)			(+)									
	400	(+)			(+)									
MeOH抽出物	50													
	100	(-)	(-)											
	200	(-)	(-)											
	400	(-)	(-)											
BuOH層	12.5					-					+	+	-	-
	25					-					(+)	(+)	-	-
	50				+	-	+	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	-	-
	100	+				-					+	+	-	(+)
G No. 3	25	+				+	-				-	-		
	50	+			+	+	(-)				-	-		
	100										-	-		+
	200										-	-		
GNS	12.5					-	-	(-)			-	(-)		
	25	-				-	-	(-)			(-)	(-)		
	50	-				-	-	(-)			(-)	(-)		
	100	-				-	(-)				(-)	(-)		
G No. 4	25					-	-				(-)	(-)		
	50					-	-				(-)	(-)		
	100					-	-	(-)	(-)	(+)	(+)	(+)		
	200				(-)						(+)	(+)		
GF ₄	25									(-)		(-)		
	50									(-)	(-)	(-)		
	100					-	-			(-)	(-)	(-)		
	200					-	-			(-)	(-)	(-)		
ginsenoside Rg ₁	12.5					+				(+)				
	25	(+)								(+)				
	50	(+)	+		+		+	+		(+)		+	(+)	(+)
	100	+	+	(+)	+					(+)		+	(+)	+
G.No. 5	100		+		+	-							+	
	200	(+)			+		+	(+)	(+)	(+)			+	(+)
	400		+							+	(+)			
	800	(+)			+									

+ significant at p=0.05 + 表恢復疲勞很早
 (-) significant at p=0.1 - 表恢復疲勞很遲



THE FIRST
 NEW CONCEPT
 IN SKIN CARE
 THAT OUT DATES
 ...OUT PERFORMS
 ALL OTHERS

創造有深度的自然美

Warm'n Creamy
 有關香料合成化學之

一般重要反應

林宗平

近年來，台灣經濟繁榮，國民生活水準提高，日常用品已由求足而轉入求美好。L女為悅己者容，為使化粧品有香氣且永保清香，香料用量驟增。茲簡介合成香料的重要化學反應於下：

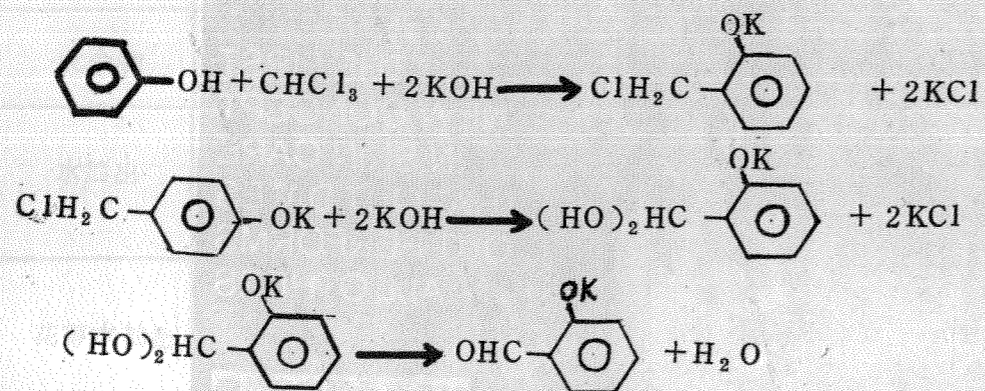
1. Aldehyde的製法：

(1) 鹽類乾餾法：以羧酸和其他酸的鈣鹽（或鋇鹽）等量之混合物乾餾之而得，本法現時實用價值少。



(2) Reimer-Tiemann 反應

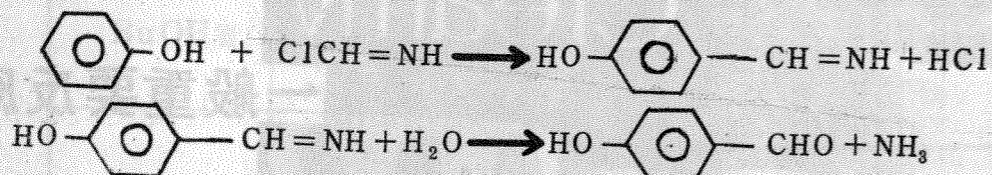
1876 年發現，Phenol 于苛性鹼存在下，與 CHCl₃ 作用可得，例如：Salicylaldehyde 可用 phenol 製取，而用 Guaiacol 可合成 Vanillin。



若 CHCl_3 以 CCl_4 代之時，則 $-\text{CHO}$ 成爲 $-\text{COOH}$ 。

(3) Gattermann 反應

Phenol 或 Phenol ether 中有 AlCl_3 (或 ZnCl_2) 存在時，以乾燥之 HCN 及 HCl 通入，生成 Aldimine，再加水分解則可得 Aldehyde，例：



(P-hydroxybenzaldehyde)

而 R. Adams 及其同事，不用 HCN 而用氰化鋅，結果良好。

(4) 此外 Claisen 反應，Grignard 反應，Primary alcohol 之氧化等，均可得到 aldehyde。

2. Ketone 之製法：

(1) 鹽類乾餾法：

有機酸之 Ca (或 Ba) 鹽，在減壓下乾餾之。加入 Sodalime 亦可。

Ruzicka 及 Co-worker 合成 cibetone 及 muscone 等時，則用 (鈦) (Th) (鈷) (Y) 鹽。

(2) 二種脂肪酸混合物之蒸氣，在適當之觸媒 (Ti , Mn , Al , W 等之氧化物) 通過時，生成 RCOR , R_1COR , R_1COR_1 等三種 Ketone。

(3) Friedel-Craft 反應，Claisen 反應，及將 Secondary alcohol 氧化，亦可得 ketone。

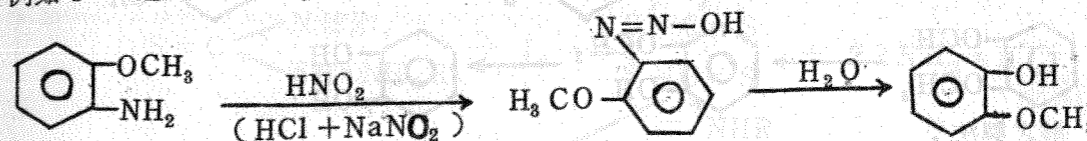
3. Alcohol 之製法：

aldehyde, Ketone 之還原，Bouvedult-Blanc 反應，Grignard 反應，Cannizzaro 反應，均可。

4. Phenols 之製法：

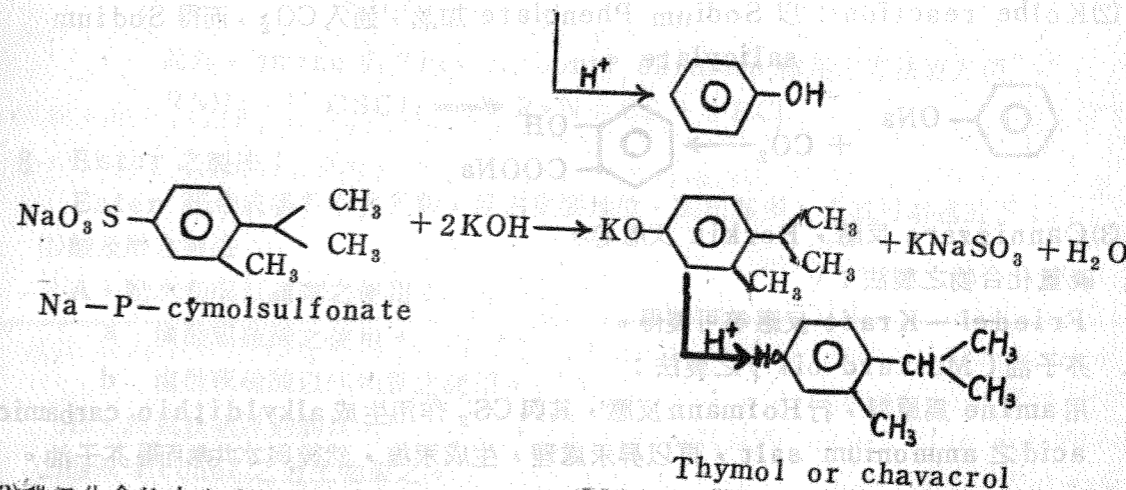
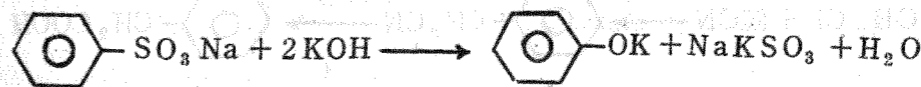
(1) Diazo compound (偶氮化物) 之分解：

例如 O-anisidine 經 diazotization 後，加水熱之，分解可得 Guaiacol

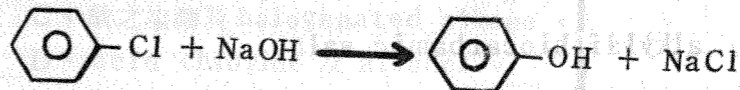


(2) sulfonate (磺酸鹽) 於 alkali 熔融：

磺酸做成 Na 鹽與苛性鹼或蘇打共熔之

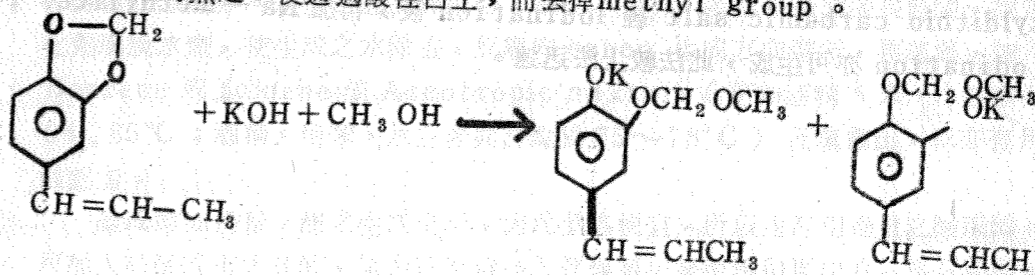


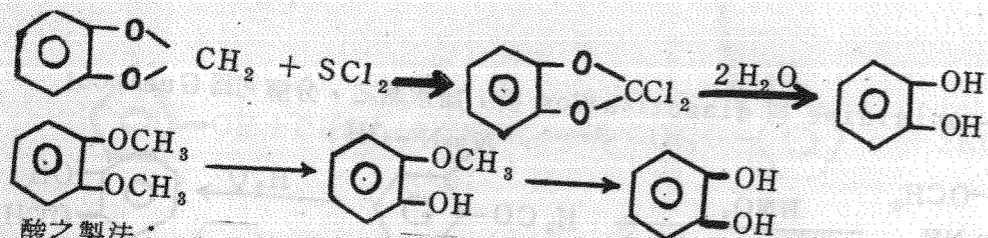
(3) 碳氫化合物之鹵素衍生物 (halogenated derivatives) 在加壓下與 alkali 共熱，或用 Grignard 反應法。



(4) alkoxy 或 methylenedioxy 基之切斷：

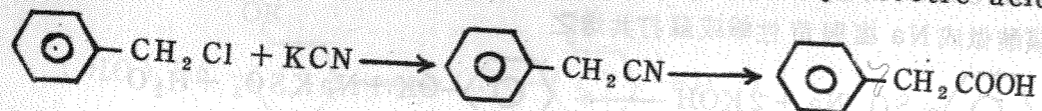
methylene dioxy 基之打開，可在常壓 (或加壓) 下與 alkali 共熱，或者與 PCl_5 ; SCl_2 ; S_2Cl_2 共熱後加水分解之。alkoxy 或 methylenedioxy 基可由 AlCl_3 作用，Grignard reagent 之作用，加酸及熱等而得 Phenols，Guaiacol 亦可熱之，使通過酸性白土，而去掉 methyl group。



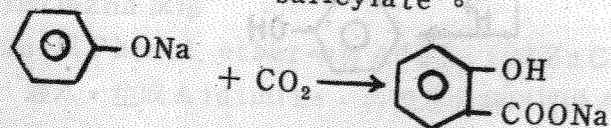


5. 酸之製法:

(1) Nitrile 之加水分解: 例如由 Benzyl cyanide 可製得 Phenyl acetic acid



(2) Kolbe reaction: 以 Sodium Phenolate 加熱, 通入 CO₂, 而得 Sodium salicylate.



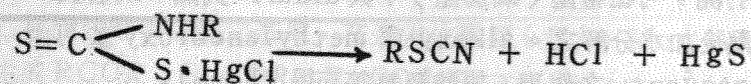
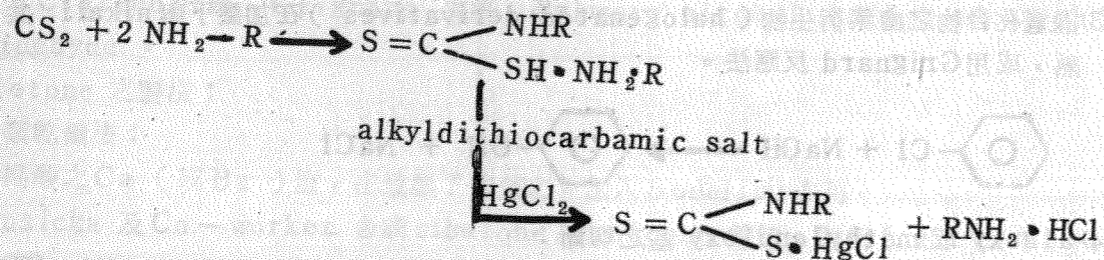
(3) Cannizzaro 反應, Perkin 反應等。

6. 碳氫化合物之製法:

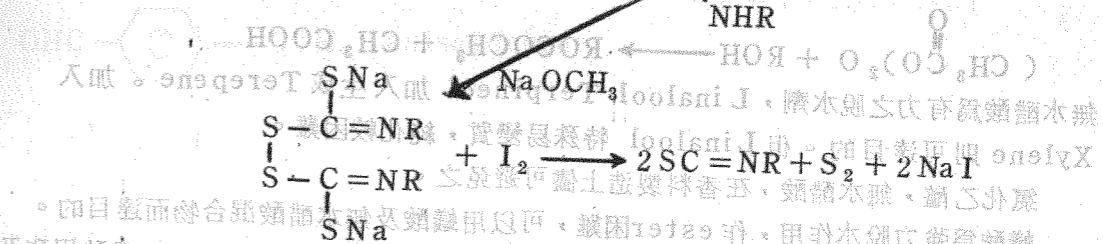
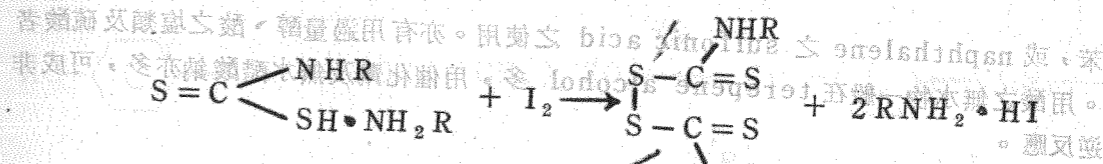
Friedel-Kraft 反應等可製得。

7. 芥子油 (Mustard oil) 之製法:

用 amine 為原料, 行 Hofmann 反應, 其與 CS₂ 作用生成 alkyl dithio carbamic acid 之 ammonium salt, 再以昇汞處理, 生成汞鹽, 然後與水共熱而得芥子油。



alkyl dithio carbamic salt 經 iodination 後, 再加 Na-methylate, 再 Iodination 亦可生成, 此法較上法迅速。



此外, amine 與 Thio carbonyl chloride 作用之方法更方便。



8. Ester 之製法:

Ester 在合成香料中占多數, 且占重要地位, 製法甚多, 大概可略述於下:

(1) 酸及醇之製法:

A. 脫水劑或接觸劑之使用:

a. 塩酸或硫酸之使用。

b. 塩酸或硫酸以外物質之使用。

B. 蒸氣狀態通過觸媒。

(2) 酸或 alcohol 之衍生物製之。

A. 酸酐及 alcohol 或 alcohol 塩。

B. 酸之塩類及 Dialkyl sulfate

C. 酸之塩類及 halogenated alkane

D. acid chloride 及 alcohol

E. 使用 Diazomethane 之方法。

在合成香料化學中一般使用為(1)之A, a, 及(2)之A法。通常, 酸及醇混合放置生成酯及水, 為一可逆反應, 在一般時間達平衡後



有四種成分共存。若僅用酸及醇混合, 溫度不上昇, 要達平衡須要長時間, 故常加入催化劑或脫水劑, 使生成之水除去, 反應向 ester 生成方向進行, 再蒸餾, 加入

Benzene 或 toluene 成 Azeotropic mixture (例如酒精、苯、水三者共沸點為 64, 85°C; 酒精、甲苯、水三者共沸點為 75~78°C) 而蒸餾出, 或亦有用無水硫酸

鋁者。酸或醇如過量, 酯之生成量大, 因此價格便宜, 所以通常用過量之酸或醇。此外, 可加入硫酸或市售硫酸, 塩酸或冷時通入乾燥氯化氫至飽和再加溫, 還有磷酸, 苯、甲

苯，或 naphthalene 之 sulfonic acid 之使用。亦有用過量醇、酸之塩類及硫酸者。用酸之無水物一般在 terpené alcohol 多，用催化劑及無水醋酸鈉亦多，可成非逆反應。



無水醋酸為有力之脫水劑，Linalool Terpeneol 加入生成 Terpené。加入 Xylene 則可達目的。但 Linalool 特殊易變質，純化較困難。

氯化乙醯，無水醋酸，在香料製造上儘可避免之。

蟻酸為強力脫水作用，作 ester 困難，可以用蟻酸及無水醋酸混合物而達目的。

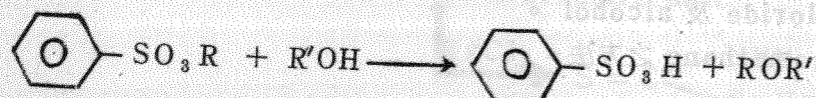
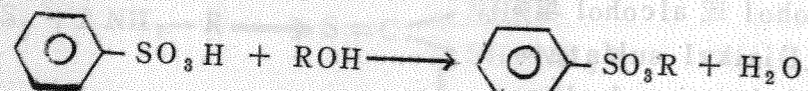
鈦等之氧化劑催化下，通入 Alcohol 與酸之混合蒸氣生成 ester。醋酸甲酯及乙酯，安息酸之酯，Benzyl alcohol 之 ester 可用此法。

Phenols 之酯化與 Alcohol 幾乎完全相同，例如：eugenol, Isoeugenol 與同量之無水醋酸煮沸，容易得到理論量之酯。冷時于過剩之苛性鹼液存在下，若用 Benzoyl chloride 可製安息香酸酯。

9. Ether 之製法：有種種方法。

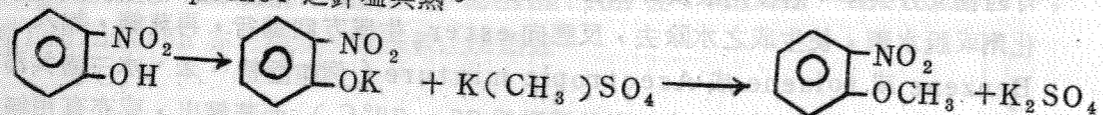
(1) Williamson 法：Alcohol 與硫酸作用，可得 ethyl ether，即依本法製造。β-naphthol 在硫酸塩酸之存在下，將 methanol, ethanol 或 Butyl alcohol 共熱之，對應可生成 Yarayara, Bromelia, 及 Fragarol。

(2) Sulfonic acid 之使用：例如 Benzene sulfonic acid 之使用，在適當條件下連續操作下可得。



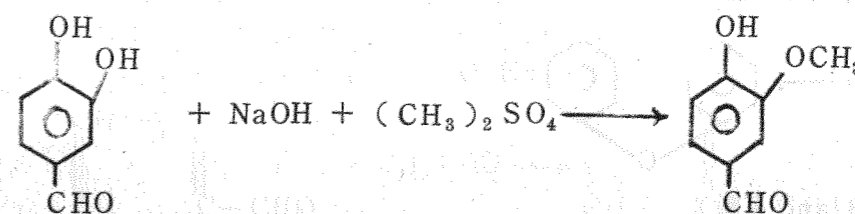
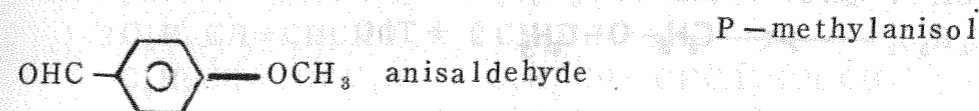
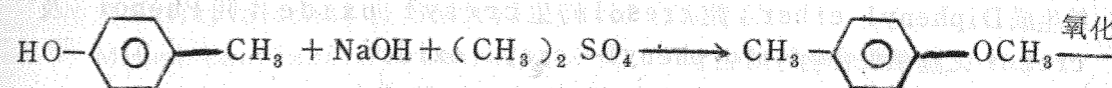
Potassium Phenolate 與 sodium benzene sulfonate 加熱可得 Diphenyl ether。

(3) alkyl sulfate 之使用：如 sodium methyl sulfate (或 potassium salt) 與 O-Nitro phenol 之鉀塩共熱。



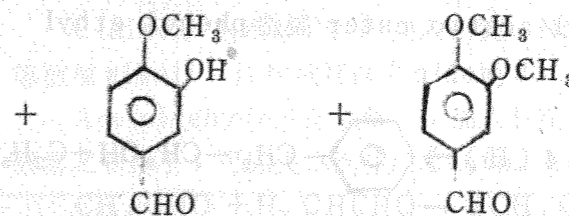
O-Nitroanisol

(4) Dialkyl sulfate 之使用：alcohol 或 phenol 之鈉(或鉀)化合物使用之，一般收量甚佳，廣用之。



Protocatechualdehyde

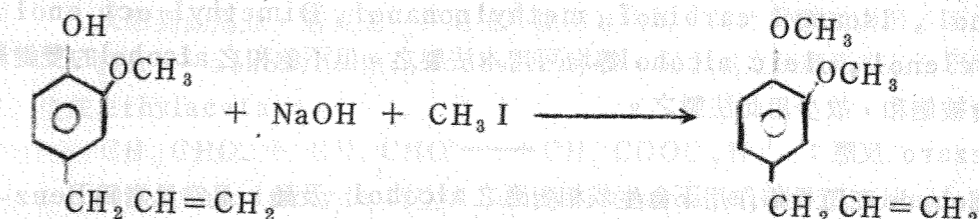
vanilline



Isovanilline

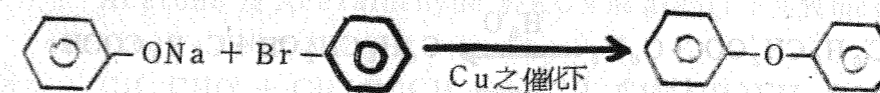
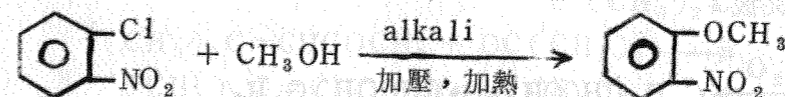
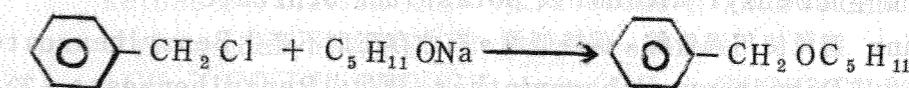
methylvanilline

(5) 鹵化烷(alkyl halide)或 allyl halide 及 alcohol (或 Phenol) 在鹼存在下反應，alkyl halide 一般沸點低，可加壓行之。



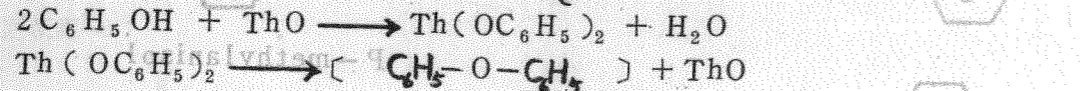
Eugenol

methyleugenol

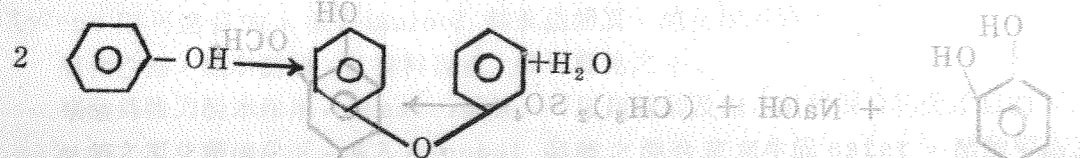


(6) 于 catalyst 上通入蒸氣：如以 400~500° 氧化鈦(ThO₂) 時，通入 phenol 蒸

氣生成 Diphenyl ether; 用 cresol 時生 cresyl oxide; 用 Phenol 及 cresol 之蒸氣混合物時則生 phenyl-cresyl oxide

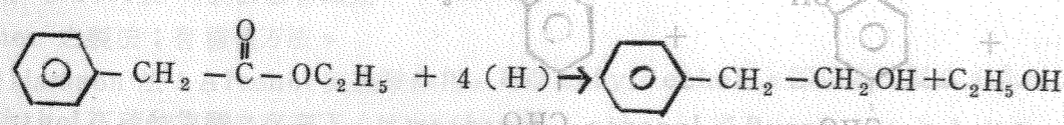


但有時亦會得沸點高之副產品 Diphenylene oxide。



10. Bouvedult - Blanc 反應:

本反應是 1904 年發現, Ester 以 Na 及酒精還原, 在香料工業上重要, 本法在操作上, 必須十分注意, 例如由 phenyl acetic ester 製造 phenyl ethyl alcohol

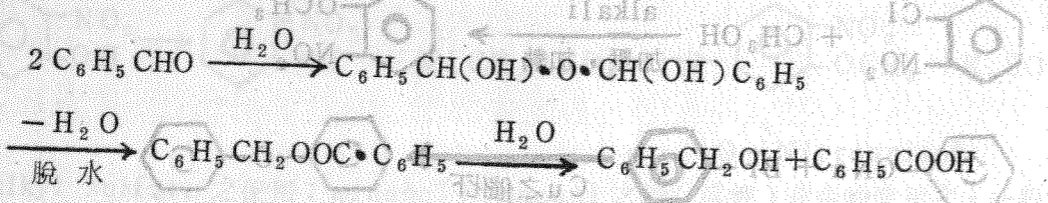


副產品 phenyl ethyl ether 及 octadienol, phenyl acetic acid 等高沸點縮合物之生成。其中切忌有水存在, 酒精用量亦限制之。又 phenyl propyl alcohol 可用 Ethyl cinnamate 還原得之。n-hexyl, heptyl-, octyl-, Nonyl-alcohol, Isoamyl carbinol, methylnonanol, Dimethyl oct enol, undecyclenol, oleic alcohol 等均可用本法製之。但不飽和之 alcohol 的雙鍵結合位置會被飽和, 故少用此法製之。

11. Cannizzaro 反應:

aldehyde 在苛性鹼作用下會生成相對應之 alcohol 及酸, 最常見者為 Benzaldehyde 與同量之 KOH 及水 0.5 - 0.67 量之溶液加入生成 emulsion, 振盪 2 - 3 小時, 放置則生成 Benzyl alcohol 及 potassium benzoate。

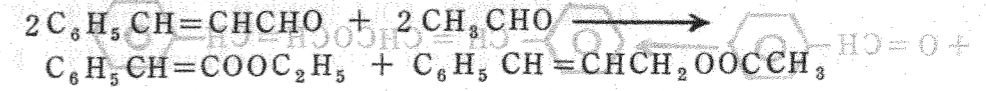
Lachmann 避免使用過量鹼, 保持低溫。有水存在則不產生 Benzylbenzoate。2 分子首先生成 Dihydroxy-dibenzylether, 再生成 Benzylbenzoate, 於過量 alkali 下加水分解完成。



Salicylaldehyde 以 Reimer - Tiemann 反應合成時, 依 cannizzaro 反應

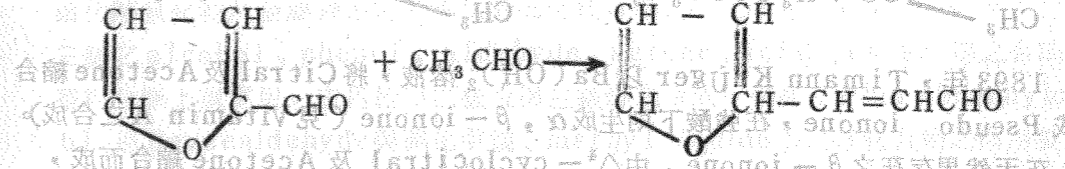
生成 Salicylalcohol 及 Salicylic acid 之副產品。

Mixed cannizzaro's reaction 之例: acetaldehyde 與 cinnamic aldehyde 混合, 生成 Ethylcinnamate 及 cinnamyl acetate

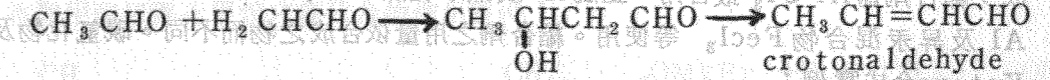


12. Claisen 反應:

1880 年 Schmidt 以 10% NaOH 溶液, furfural 及 Acetaldehyde, 使反應縮合形成 furfurylacrolein。



Claisen 對此縮合反應深入研究, NaOH, Ba(OH)2, K2CO3, Na2OC2H5 等種種 alkali, 依種種條件之 aldehyde, ketone, ester, 可得到相對之縮合反應。Acetaldehyde 於苛性鹼下, 加入試藥 K2CO3, HCl, 縮合生成 Aldol, 此物在適當之條件下, 可因失水而生成 croton aldehyde。



Benzaldehyde 及 acetaldehyde 同樣縮合而得 cinnamic aldehyde。



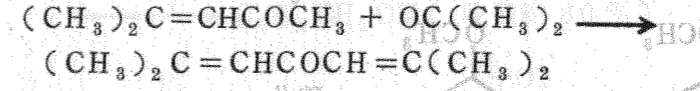
反應到此為止, 若更進一步則生成樹脂狀物質, 故此反應之調節必須注意。

以 Al-alkoxide 催化 acetaldehyde, 則上述之反應形成完全不同之縮合, 而生成 ethylacetate。



同樣 Benzaldehyde 則生成 Benzyl benzoate, 此乃因 alkali 發生 cannizzaro 反應。

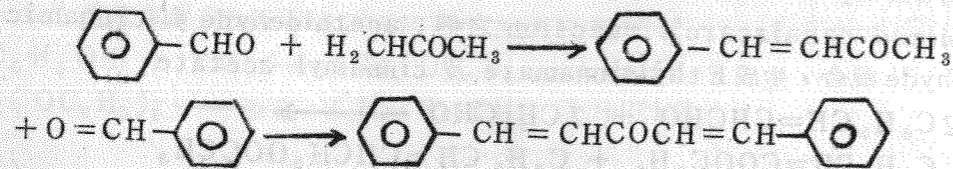
ketone 亦有 claisen 反應, 例如 acetone 會生成 Diacetone alcohol 及 mesityl oxide, 後者更進一步生成 phorone。



Acetone 及 Acetaldehyde 於 KCN 或 alkali 下生成 methyl acetonyl carbinol, 而此物脫水困難。



Acetone 與 Benzaldehyde 生成 Benzalacetone, 反應更進一步則生成 benzylidene acetone。



此種條件下，Acetophenone 可縮合生成 **Dypnone**。



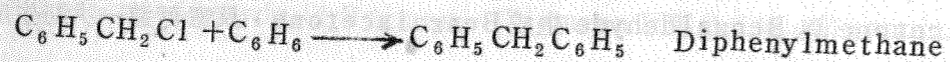
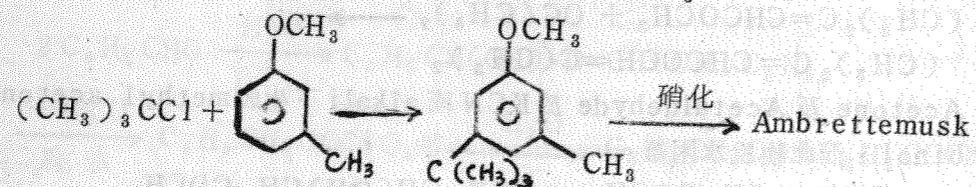
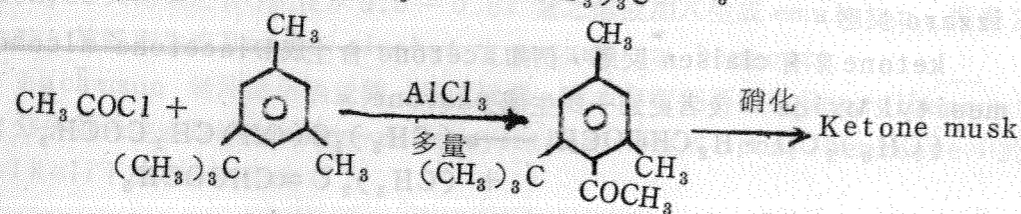
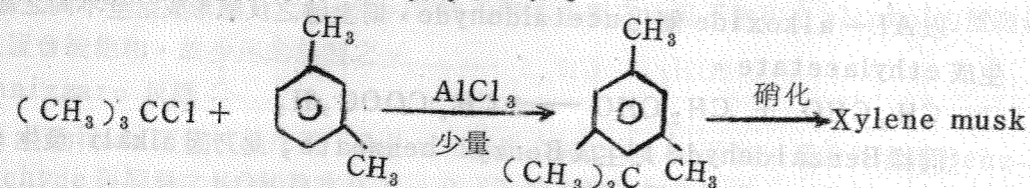
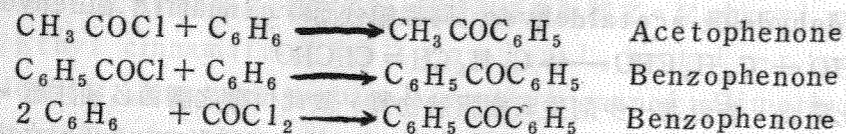
1893年，Timann Krüger 以 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液，將 Citral 及 Acetone 縮合生成 Pseudo ionone，在強酸下則生成 α, β -ionone (見 Vitamin A 之合成)

在自然界存在之 β -ionone，由 Δ^4 -cyclocitral 及 Acetone 縮合而成，

Zingerone 則由 Vanillin 及 acetone 縮合而成。

13. Friedel-Craft 反應

1877年法國人發現。在合成香料化學上應用廣，最主要為碳氫化合物及 Ketone 之合成，縮合劑為 AlCl_3 最常用，金屬 Al 及無水乾燥 HCl，Al-Hg，Couple 及 HCl，Al 及昇汞混合物 FeCl_3 等使用。縮合劑之用量依合成之物而不同。碳氫化合物及 Ketone 合成實例：



其他應用例：

例 1：Benzoic acid：Benzene 在 AlCl_3 存在下通入 CO_2 。

例 2：P-Toluic aldehyde：Toluene 在 AlCl_3 及 HCl 存在下通入 CO_2 。

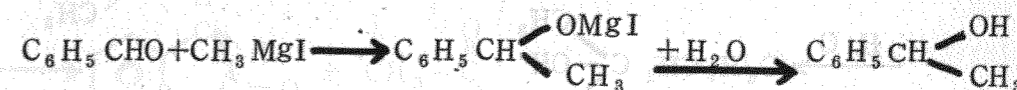
例 3：Phenol：氫化物在 AlCl_3 之存在下通入 O_2 。

例 4：Phenylsulfonic acid：Benzene 在 AlCl_3 存在下通入 SO_2 。

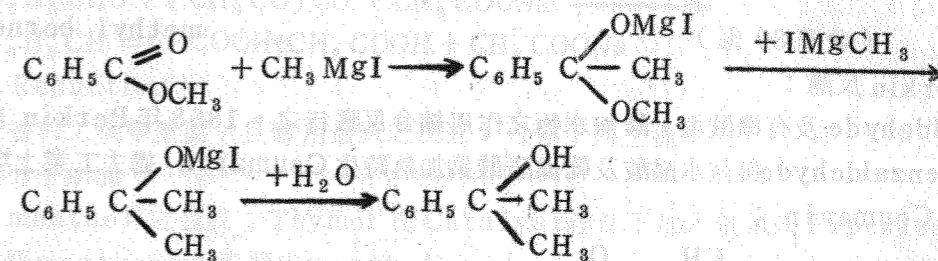
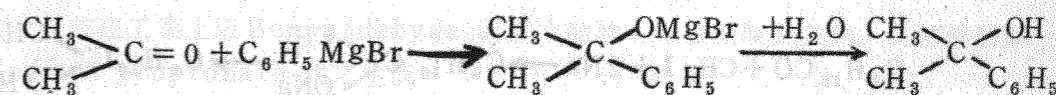
若通入 SO_2Cl_2 則生成 Sulfone 或 Sulfonyl chloride，Gattermann 之 HCN 及 HCl 依此法暗示而合成 Aldehyde。

14. Grignard 反應

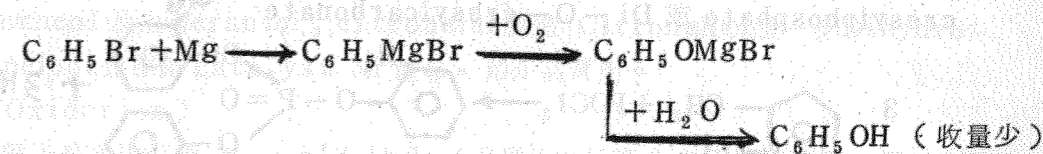
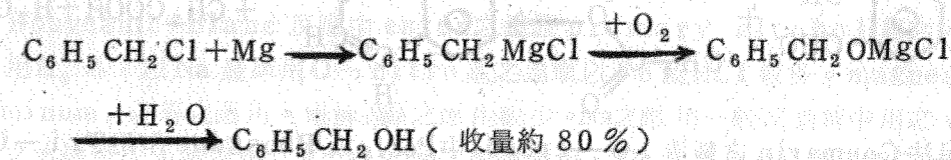
鹵化碳氫化合物及金屬鎂用之。本反應在合成有機化學上應用甚廣，第一級、第二級、第三級之 alcohol, phenol, aldehyde, ketone, acid, ester 等之合成用之。香料化學上很實用，主用於第二級及第三級醇之合成。例如：Phenylmethylcarbinol 用 Benzaldehyde 與碘化甲烷 (methyl iodide) 之鎂化合物之作用製之。



Phenyldimethylcarbinol 用 Acetone 與 Benzene 之 Mg 化合物作用而得；安香酸甲酯以碘化甲烷之鎂化合物作用製得：

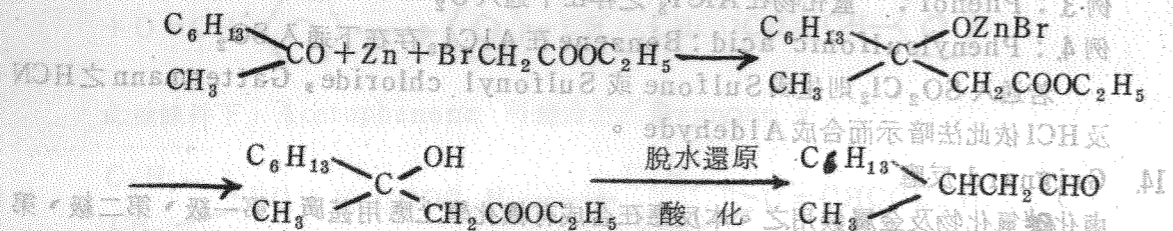


其他：

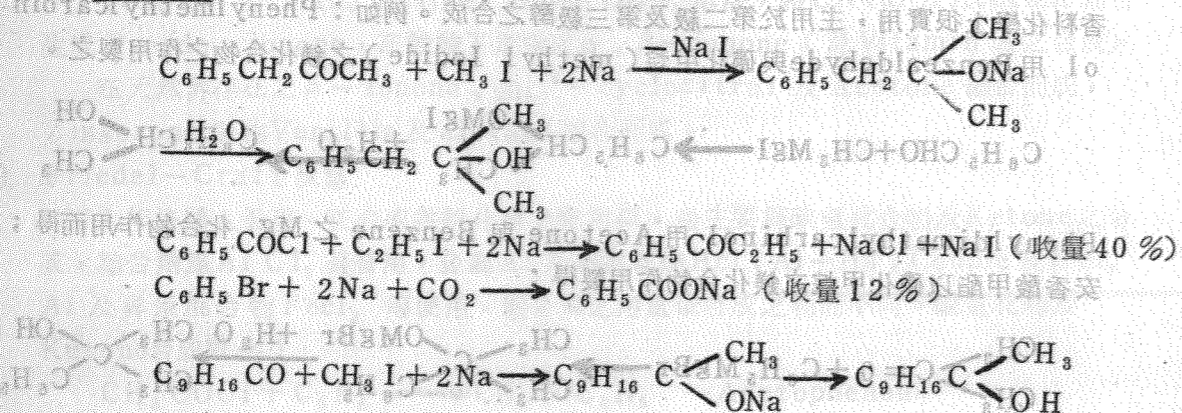


15. Reformatzky 反應及長井反應

Reformatzky 為含鹵素酸酯及鋅用之。例如：β-methyl 及 α,β-Dimethyl-nonylaldehyde, α,β-Dimethyl-duoddecylaldehyde 之合成用之。

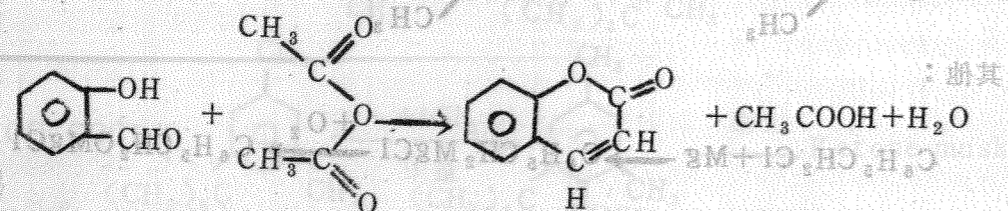


長井長義博士，在 Grignard 反應之際之 Mg 用 Na 代之，如：

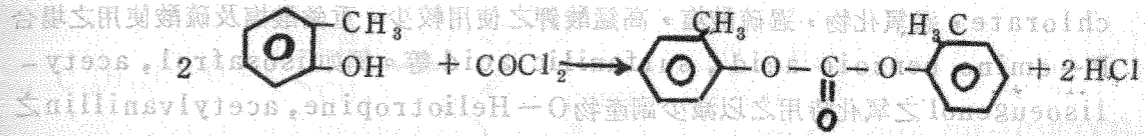
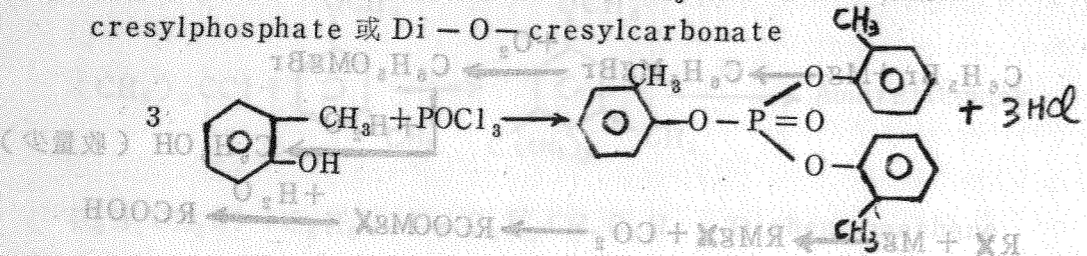


16. Perkin 反應：

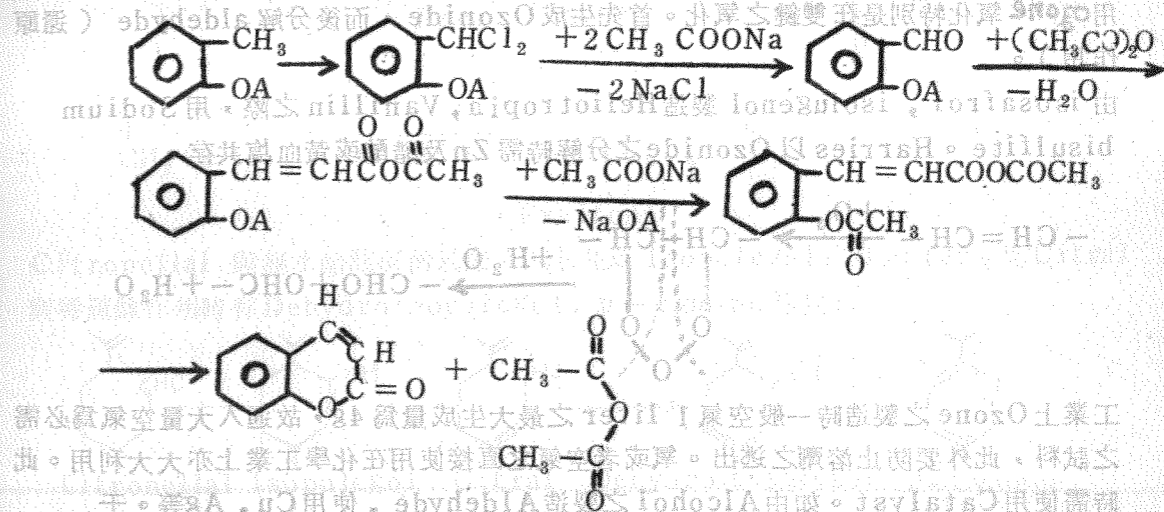
aldehyde 及有機酸鹽，酸無水物之作用縮合反應行之。1868 年 Perkin 發現 Benzaldehyde 與無水醋酸及乾燥醋酸鈉加熱時生 Coumarin，過去工業上均用此法合成 Coumarin：



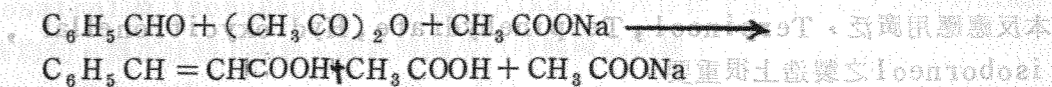
另法 Coumarin 之製造：O-cresol 中 POCl₃ 或 Phosgene 作用 Tri-O-cresylphosphate 或 Di-O-cresylcarbonate



之後，ester 于適當條件下氯化，側鏈 methyl 之氫為 2 分子之氯素取代後與醋酸鈉熱之。反應如下式：(A 表酸基)



肉桂酸之合成在工業上以 Benzaldehyde 與無水醋酸，乾燥醋酸鈉共熱，此時醋酸鈉可用 Sodium propionate 代之生成。



17. 還原 (Reduction)

還原在香料工業事重要，且應用最廣之反應，可分下列二種：

- (1) 氫素分子添加

例：menthol 之合成：Thymol 在 Catalyst 存在下加入氫氣或 Piperitone 還原 menthone 再還原成 menthol

- (2) 氫素取代其他元素或取代基

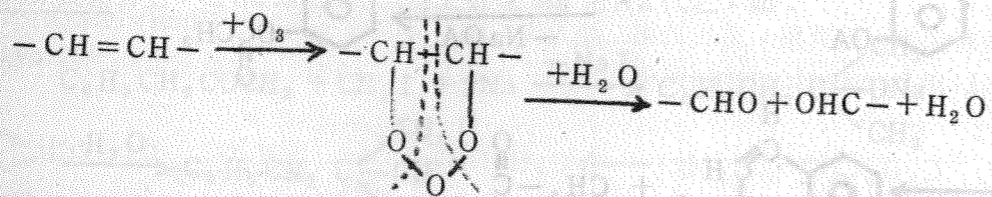
例：Bouveault-Blanc 反應中 ester 之還原 primary alcohol 屬之。還原時用 H₂ 外，以 Na 最廣用 O-nitro 基之還原以 Fe 及 HCl 較多。magnesium, Aluminum, 錫等之應用。電解還原之應用較少。Na 之應用一般在酒精中用之，此時溶解中之水儘量少。鈉汞齊 (Amalgam) 亦有使用。Na 之應用最好例子為 Camphor 製造 Borneol 及由 geraniol, citronelal 製造 Citronelool 進一步 Dihydro-citronelool 還原時 catalyst Ni 最多，鉑亦甚實用。

18. 氧化 (Oxidation)

香料化學上最重要反應之一。aldehyde 大多應用本反應合成。氧化劑為：氧，空氣，Ozone (臭氧) Dichromate 及 H₂SO₄ 多用之。Chromic acid, nitric acid,

chlorate, 過氧化物, 過硫酸鹽, 高錳酸鉀之使用較少。重鉻酸鹽及硫酸使用之場合 P-amino benzoic acid, sulfanilic acid 等。例如 isosafrol, acetyl-isoeugenol 之氧化時用以減少副產物 O-Heliotropine, acetylvannillin 之量。又鐵、鈷、錳等之鹽存在下亦有影響, 反應後廢液中鉻明礬回收之或電解氧化使 Chromic acid 活化之。在經濟上很難成立。用 **ozone** 氧化特別是在雙鍵之氧化。首先生成 Ozonide, 而後分解 aldehyde (還原作用)。

由 isosafrol, isolugenol 製造 Heliotropin, Vanillin 之際, 用 Sodium bisulfite。Harries 以 Ozonide 之分解時需 Zn 及醋酸或黃血塩共存。

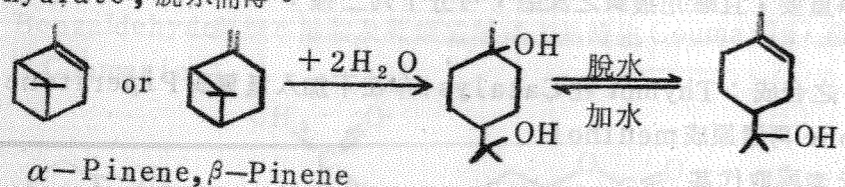


工業上 Ozone 之製造時一般空氣 1 liter 之最大生成量為 4g, 故通入大量空氣為必需之試料, 此外要防止溶劑之逃出。氧或者空氣之直接使用在化學工業上亦大大利用。此時需使用 Catalyst。如由 Alcohol 之製造 Aldehyde, 使用 Cu, Ag 等。于 naphthalen, Benzene 之氧化使用鎢, 鎢等。

19. 加水作用 (Hydration reaction)

本反應應用廣泛, Terpeneol, Terpenehydrate, Hydroxycitronellal, isoborneol 之製造上很重要。

Terpeneol 為 Terpene oil (α , β -Pinene) 與稀硫酸作用生成 Terpene hydrate, 脫水而得。

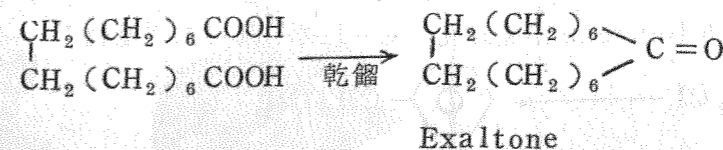
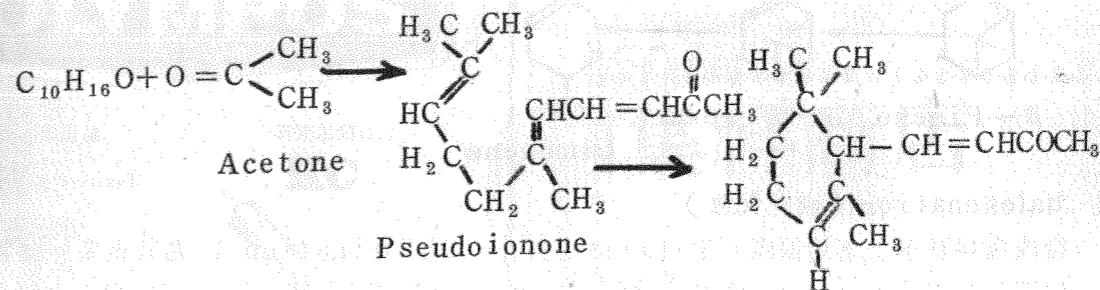


此時有 β - , γ -Terpeneol, Terpinenol, Cineol, Cibetane, α , β -Terpinene 等副產品生成。

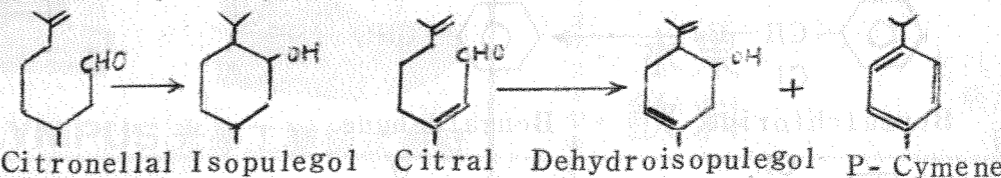
由 Camphene 合成 isoborneol 為 Bertram, Walbaum 之反應 Citral 中過剩之 Sodium bisulfite。于反應停止時在稀硫酸中可分解得 Dihydroxycitral $\text{C}_9\text{H}_{17}(\text{OH})_2$ 、CHO。

20. 閉環 (Ring formation)

鏈狀化合物之變成環狀化合物在香料上有價值。例如: Ionone 之合成。乃由二脂肪酸塩 (Dicarboxylate) 之乾餾可得麝香樣香氣大環之 Ketone 之合成。

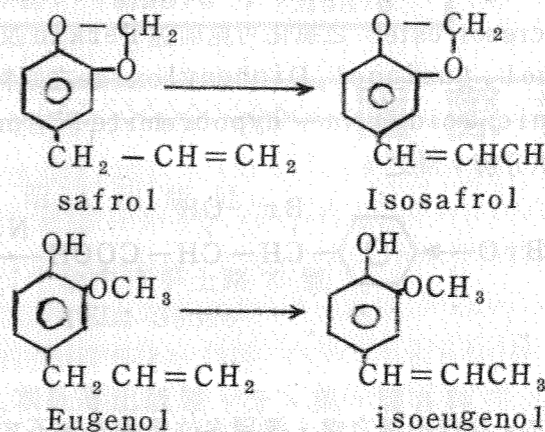


Citronellal 與無水醋酸或稀硫酸, 共熱生成 Isopulegol 或其 ester。而 Citral 與稀硫酸作用時有 Dehydroisopulegol, p-cymene 等生成

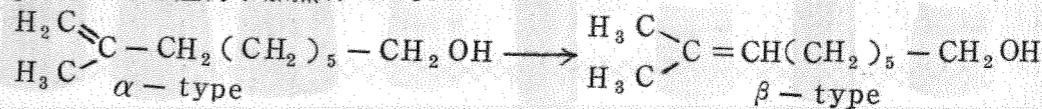


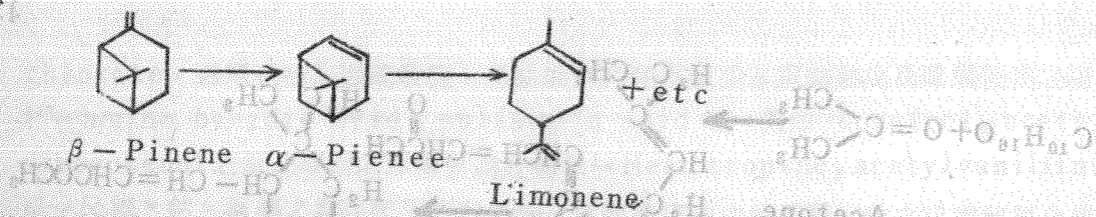
21. 雙鍵位置之轉移:

香料化學較重要者乃 Allyl 基變成 propenyl 基, 如由 Safrol, eugenol 之製造 Isosafrol 及 Isoeugenol。此反應在 Alkali 試劑存在下加熱行之, 此時若 alkali 分布均勻, 無水狀態下加熱, 加熱時間少可得較優之成績:



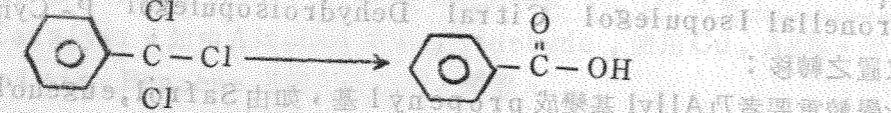
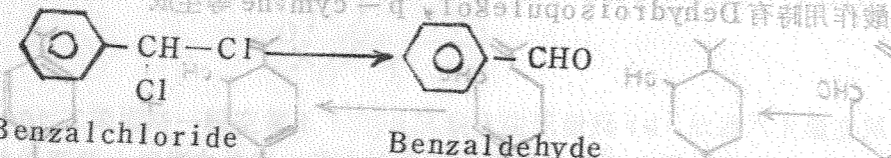
Safrol 加 3% 苛性鉀 reflux 3.5 小時, 減壓下沸騰, 得 isosafrol。 α -citronelool 與稀硫酸共熱變成 β -citronelool, β -pinene 在樹脂酸作用下變成 α -pinene。此物在稀硫酸作用下變成 Limonene, Terpinolene, Terpinene 等。geraniol 在壓力下加熱有一部變成 Linalool。





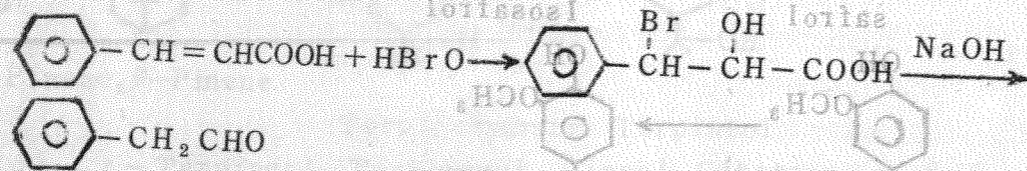
22. halogenation (鹵化反應)

合成香料化學上應用很廣。Toluene 之氯化 (Chlorination) 尤其重要。適當條件下氯化，側鏈之 methyl 基之氫被 Cl 取代。三段 Chlorination 可得意中之化合物。充分反應則可止，以免 Benzene 亦起氯化反應。加水分解得如下產物：



Benzylchloride, Benzylalcohol, benzaldehyde, Benzoic acid 在合成香料化學上為有用物質。O-cresol ester 之氯化可見前述 Perkin 反應之敘述。monochlorobenzene 為 Phenol, guaiacol, Diphenyloxide 之原料。

Phenylacetaldehyde 可由 Cinamic acid 以 Na-hypobromite 或者 methyl Cinnamate Bromination 后加水分解，得之。



以上為個人手課餘之暇，涉獵整理得之。容有不週之處，還望各位賢達先進不吝指教。



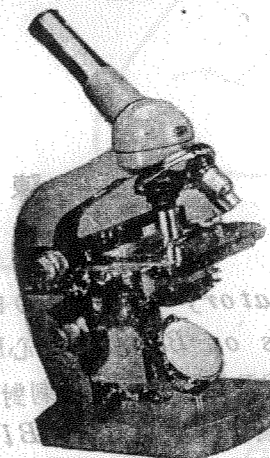
OLYMPUS

小型萬能顯微鏡

研究用顯微鏡

BH (System)

KC



OLYMPUS 光學工業株式會社

台灣總代理：元利儀器股份有限公司

貿易部：元佑實業有限公司

地址：台北市八德路二段249號

電話：7812579 · 7219579

集祥商店

早餐

提供您衛生 經濟的消費

水果 飲料 文具 菸酒 百貨

中國醫藥學院後面

國際書局

昭人出版社

台中市學士路73號

TEL: 35386

台中市學士路73號

(中國醫藥學院前面)

本社專出版醫、牙、藥、護各科教科書、參考書，并可代客承印

電話：35386

出版收費低廉，交貨迅速，中文譯稿或著作，適合本社需要者，歡迎投稿，稿酬從優。

郵政劃撥：22308