

自然科學叢書

近世有機化學

管沼市藏 著
常伯華 譯

正中書局印行

目 次

第一篇 總論

第一章 有機化學緒論.....1

1. 有機物 1

2. 有機化合物的成分元素 2

3. 有機化合物的通性 5

第二章 有機化合物的精製法...7

4. 精製法 7

第三章 有機化合物的定性及定量元素分析 12

5. 有機物的定性分析及定性元素分析 12

6. 有機物的定量元素分析或元素分析 14

第四章 有機化合物的化學式和分類 22

7. 實驗式和實驗式的作法 22

8. 分子式 23

9. 分子量和分子量的測定法 23

10. 構造式和構造式的作法 26

11. 示性式和示性式的作法 29

12. 立體異構和立體異構的種類 28

13. 有機化合物的分類 30

 類 31

第二篇 羰狀化合物或脂肪族

第一章 飽和碳氫化合物或石蠟屬 33

14. 脂肪族碳氫化合物的同系物系 33

15. 烷烴 34

16. 乙烴 35

17. 石蠟屬的異構和命名法 36

18. 自然氣體的石油 39

19. 煤礦和地氫 42

20. 石蠟屬的衍生物生成法 42

 質 43

第二章 醇類 44

21. 一元醇和多元醇 44

22. 飽和一元醇 44

23. 醇的分類 45

24. 單醇 48

25. 乙醇 50

26. 羥醇 53

27. 丙醇 55

28. 丁醇 56

29. 存在於自然界的高級醇 58

30. 飽和一元醇的通性和一般生成法 58

習題	59	51. 丙酸和正丁酸	108
第三章 鹵素取代物	61	52. 樟腦和硬脂酸	108
31. 鹵化烷基	61	53. 蠟	110
32. 多鹵素取代物	63	第八章 不飽脂肪酸	112
習題	66	54. 烯烴類	112
第四章 不飽烴和不飽醇	67	55. 油酸	112
33. 成油氣屬	67	56. 乾性油及其成分	114
34. 丙炔[1] 醇[3]	72	57. 脂肪 脂性油的通性	115
35. 炔基烴	73	58. 肥皂的製法	117
36. 丙炔醇	78	59. 醇類概述	118
習題	79	60. 醇類的通性	123
第五章 醚類	80	習題	125
37. 醚類	80	第九章 含化合物和氮的有機 衍生物	126
38. 乙醚的同系物	82	61. 含化合物概述	126
39. 硫醇和硫醚	83	62. 乙腈	126
習題	85	63. 氯化氫	128
第六章 醛和酮	86	64. 雷汞	129
40. 醛和酮概論	86	65. 胺類	130
41. 醛類	87	66. 腈烴類	134
42. 三氯乙醛	93	習題	137
43. 1, 1-二氯基乙烷	94	第十章 有機金屬化合物或金 屬烴基化合物及格利 那爾試劑	134
44. 醛類的構造和一般生成法	95	67. 格氏	134
45. 酮類的特徵	95	68. 格利那爾試劑	139
46. 丙酮的製法和精製	96	69. 格利那爾試劑的性質和應用	139
47. 酮類的異構物	100	習題	141
48. 烯酮	100	第十一章 多元醇	142
習題	101	70. 二元醇	143
第七章 飽和脂肪酸類	102		
49. 蠟酸(甲酸)	102		
50. 硬酸(乙酸)	104		

71. 丙三酸.....144
 72. 硝化甘油.....147
 73. 四元醇.....148
 74. 五元醇.....148
 75. 六元醇.....149
 習題.....150

第十二章 醇酸類.....151

76. 2-羥乙酸.....151
 77. 乳.....151
 78. 3-羥丙酸.....152
 習題.....153

第十三章 氨基酸、蛋白質、和
 糖.....154

79. 氨基酸.....154
 80. 蛋白質.....155
 81. 糖.....159
 82. 牛磺酸和乙胺.....160
 習題.....161

第十四章 飽和、不飽二羧酸、
 羧二羧酸等.....162

83. 二羧酸.....162
 84. 羧酸.....163
 85. 丙二酸.....165
 86. 琥珀酸.....167
 87. 蘋果酸.....167
 88. 天門冬酸.....168
 89. 酒石酸.....169
 90. 反丁烯二酸和順丁烯二酸.....173

91. 檸檬酸.....175
 92. 華爾登的糖位.....176
 習題.....177

第十五章 醣類 (碳水化合物).....178

93. 醣類.....178
 94. 醣類的分類.....178
 95. 單醣類.....179
 96. 葡萄糖的性質和構造.....182
 97. 配醣物.....183
 98. 葡萄糖的所在和製法.....184
 99. 己醣醣類.....185
 100. 庚醣、己醣等的相互的變遷關係.....186
 101. 醣醣關係的增大和減少法.....186
 102. 己醣醣的 α 位構位.....187
 103. 果糖的性質和構造.....187
 104. 式醣類.....189
 105. 麥芽糖.....192
 106. 乳糖.....193
 107. 式醣類的構造論.....194
 108. 多醣類 (第二種).....194
 習題.....202

第十六章 脲類和碳酸的衍生物.....203

109. 尿素(脲).....203
 110. 烷基脲和羰脲.....205
 111. 硫脲.....206
 112. 胍.....206
 113. 氨基甲酸.....207
 習題.....207

第 三 篇 環 狀 化 合 物

第一章 苯衍生物(或芳香族)

.....209

114. 煤焦油的分餾.....209

115. 苯屬烴.....211

116. 苯.....213

117. 環狀體和培瓦的張力說.....215

118. 甲苯.....217

119. 二甲苯.....218

120. 對甲基異丙苯.....219

習題.....219

第二章 芳香族鹵素取代物、磺

酸基取代物及酚類...220

121. 苯的鹵素取代物.....220

122. 鹵素的側鏈取代物.....221

123. 鹵素取代物的性質.....222

124. 苯磺酸.....223

125. 苯二磺酸.....224

126. 磺及對甲苯磺酸.....224

127. 酚類.....225

128. 酚的系物.....228

129. α - β -萘酚.....229

130. 酚的芳基烴鎔.....230

131. 兒茶酚.....230

132. 荷爾酚.....231

133. 鵝納酚.....232

134. 五倍子酚.....232

135. 藤黃酚.....233

136. 羥基鵝納酚.....233

習題.....231

第三章 芳香族硝基化合物

137. 硝基苯.....235

138. 硝基甲苯.....235

139. 二硝基苯.....237

140. 核取代法則.....238

141. 硝基烴.....239

142. 苦味酸.....240

習題.....240

第四章 芳香族氨基化合物

143. 苯胺.....242

144. 二元胺類.....243

145. 仲胺類.....244

146. 叔胺類.....245

147. 季銨鹽基.....246

148. 銨基鹽.....247

習題.....247

第五章 重氮化合物、偶氮化合物

物等.....248

149. 重氮化合物.....248

150. 重氮反應.....249

151. 偶氮苯.....250

152. 氧化偶氮苯.....251

153. 二苯肼.....251

154. 色素和鑄造.....252

155. 染色法的分類.....252

156. 硝基劑.....253

習題.....253

**第六章 芳香族鹵化物、醇類、
醛類、酮類及羧酸等**
.....256

- 157. 氯甲基苯(氯化苄) 256
- 158. 二氯甲基苯 257
- 159. 飽和及不飽和類 258
- 160. 芳香族醇類 261
- 161. 芳香族醛類 262
- 162. 芳香族酮類 264
- 163. 芳香族羧酸類 266
- 164. 五倍子酸 267
- 165. 糠酸 267
- 166. 二羧酸 269
- 167. 苯苯二甲酸酐 270
- 168. 苯苯二甲內酯類 271
- 169. 苯苯甲酸衍生物 273
- 習題 277

**第七章 萘、蒽及其他相關的化
合物**.....278

- 170. 萘 278
- 171. α -及 β -萘酚 279
- 172. 萘酸 281
- 173. 蒽 282
- 174. 蒽醌 283
- 蒽醌 284

第八章 複雜環烴.....285

- 175. 硝基類碳氫化合物 285
- 176. 萘醌類 286
- 177. 樟腦及龍腦 287
- 178. 山柰酚及馬來乳膠 289
- 179. 蒽醌不飽和醌類及膽汁酸 290
- 180. 飽和環烴類 290
- 習題 291

第九章 雜環族鹵化物.....292

- 181. 雜環族鹵化物 292

- 182. 咪唑 293
- 183. 噁吩 293
- 184. 吡咯 294
- 185. 吡啶 296
- 186. β -甲基吡啶 297
- 187. 吡嗪 297
- 188. 多六元吡嗪 298
- 189. 噻吩 299
- 190. 異噻吩 300
- 191. 呋喃 301
- 習題 303

**第十章 脲鹼、脲酸及嘌呤衍
生**.....303

- 192. 脲鹼 303
- 193. 嗎啡 304
- 194. 古柯鹼 305
- 195. 顯茄鹼 306
- 196. 尿酸及嘌呤衍生物 307
- 197. 咖啡鹼及可可鹼 309
- 習題 310

**第十一章 葉綠素、血色素及生
物色素類**.....311

- 198. 葉綠素 311
- 199. 血色素 312
- 200. 噻啉及噻啉色素 314
- 201. 花色原 315
- 202. 色素類脂質 316
- 習題 317

**第十二章 酵素、刺激素及維他
命類**.....318

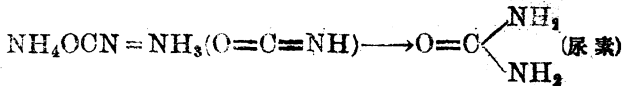
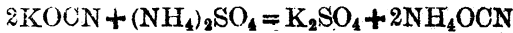
- 203. 酵素 318
- 204. 刺激素 321
- 205. 維他命 321
- 習題 324

第一 篇

總 論

第一章 有機化學緒論

1. 有機物 直到十九世紀的初期,還是稱由生物(即動物植物界)所產生的物質為有機物(Organic substance),以與由礦物界(即無生物界)所得來的無機物相區別,所以認為有機物僅能由生物體內的生活力(Vital force)造成,縱使應用有機物的成分原料,也不能由人工製造有機物.但1828年弗勒氏(Friedrich Wöhler, 德, 1800-1882年)煮沸氰酸鉀(KOCN)與硫酸銨[(NH₄)₂SO₄]的水溶液以製備氰酸銨(NH₄OCN)時,竟偶然的獲得一種著名的有機物——尿素(Urea),簡稱為脲.



取 0.5 克與適量的 PbO 混和, 於磁坩堝內強熱熔融, 則得 PbO 之鉛而含有 KOCN. 冷後以水浸出, 加 (NH₄)₂SO₄ 於其濾液內, 在水浴中煮沸, 所生成之尿素與 K₂SO₄ 的晶體, 可用酒精浸取, 以使之互相分離. 若其溶液呈黃色時, 則可用獸炭或活性炭以使之脫色, 再於水浴中蒸發, 於酒精溶液內使再結晶, 則其精製品其與尿素相同之結

從此知有機物也和無機物一樣，可用普通化學方法由其成分原料合成，並不需要什麼生活力，故有機物與無機物間的鴻溝遂被撤除，並且當時既由蔗糖、澱粉和脂肪等有機物燃燒後產生 CO_2 、 N_2 、 H_2O 等的事實，知一般的有機物均為碳、氫、氮等數種元素的化合物，而尤以碳為其中心主要元素，因此有機物可竟稱為碳的化合物。

自從弗勒氏有了上述劃時代的發現以後，醋酸⁽¹⁾（學名乙酸）和其他的有機物⁽²⁾也被各學者陸續合成，有機物這樣的化合物一定義遂完全確定。

故以有機化學 (Organic chemistry) 為專門研究碳素化合物的化學，非以 1828 年為紀元不可。

2. 有機化合物的成分元素 構成有機物的中心元素除碳，而碳除常與氫、氧、氮共存於有機物內外，有時尚含有硫和磷，至於人工所造成的有機化合物 (Organic compounds) 中，則更常含有鹵素、砷及各種金屬等特殊成分，無機物則認為係現在已知之 90—92 種元素所成的各種物質內，除去有機化合物後之總稱，而構成一般的有機化合物之元素的種類，為數較少，僅由碳、氫、氧、氮、硫等四、五種元素而成，然至現在為止，由生物界所獲得，以及由實驗室所合成之有機

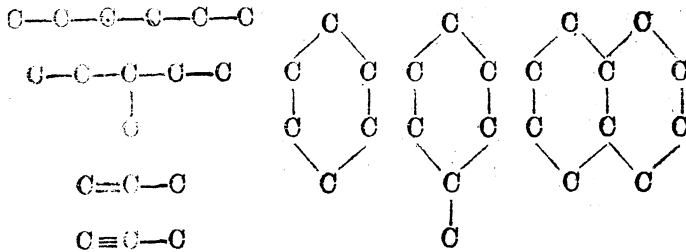
(1) Hermann Kolbe 氏 (德, 1816—1884 年) 於 1843 年合成。

(2) 酒精於 1854 年合成，甲酸於 1856 年，甲醇於 1857 年，乙炔於 1861 年，苯於 1867 年。

化合物的總數，已有數十萬種，較無機物的總數（約二萬五千種）實已超過遠甚。以碳為中心，僅與三、四種元素結合，就能產生多數有機化合物的原因，係由於碳所具的特殊性。

(1) 碳的成鏈性 (Chain forming property)：同一元素可互相連結而成鏈，乃碳所獨具的特性。碳因為具有這種特性，可以自由連結而造成各種各樣的鏈，這也就是有機化合物數量繁多的最大原因。

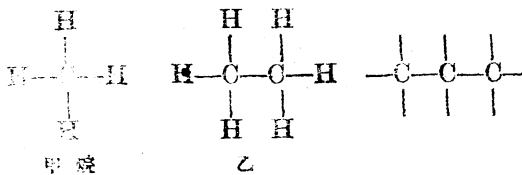
下圖即表明碳所成各種鏈的大概形式。

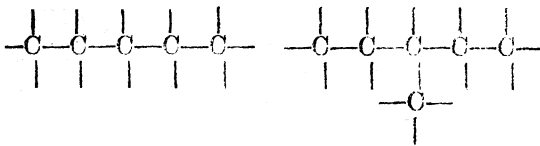


碳可自由連結，或成鏈狀或成環狀，故為構成極多數有機化合物的中心骨幹。

(2) 碳為具 4+ 與 4- 兩種原子價而與其他元素結合的元素。

(i) 鏈狀連結的碳與氫結合所成的分子，當所結合之氫的數目達最大限度時，可用圖表明如下：

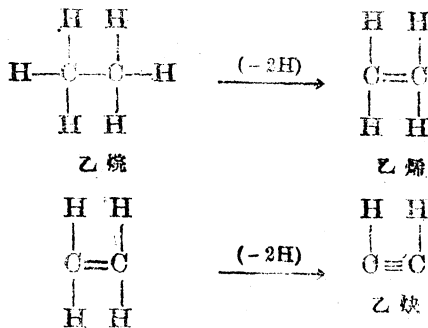




因鏈中一般的碳原子均爲 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{H} \end{array}$ ，再加上兩端所連結

的二氫原子，可以算出其通式爲 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 。直鏈外另具有側鏈時，其式亦完全相同。這種有機化合物稱爲鏈狀的飽和碳氫化合物，或簡稱爲飽和烴 (Saturated hydrocarbons)。

(b) 由飽和碳氫化合物內取去一雙或兩雙氫原子的分子也有存在，例如由乙烷 (Ethane) 可導出乙烯 (Ethylene) 與乙炔 (Acetylene)。

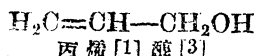
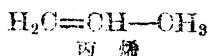
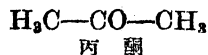
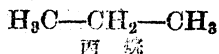


乙烯的碳鏈內具雙鍵 (Double bond)，而乙炔則具有參鍵 (Triple bond)，均稱爲不飽和碳氫化合物，或簡稱爲不飽和烴 (Unsaturated hydrocarbons)。

牠們的通式與飽和碳氫化合物有如下的關係：



碳氫化合物的氫如為鹵素所取代時，可成多種取代物 (Substitution product)。此外也有為氫氧基 (簡稱羥基) 所取代或由氧或硫以取代碳氫化合物分子中的二氫原子的。至於尿素，則度可視為係 CH_4 中的二氫原子被氧所取代，而其他二氫原子復各被一氨基 NH_2 所取代而成。



由此可見碳氫化合物的種類極多，且與碳結合之具正原子價的氫可被種種具正原子價的半素取代，衍生多種有機化合物。因碳對具正原子價之金屬的結合不甚穩固，常易於分解而具有頗重要的用途，例如乙烷的二氫原子如為 Ca^{++} 、 Cu^{++} 或 $2Ag^+$ 所取代而成的化合物，均為極重要的物質。

3. 有機化合物的通性 有機化合物亦具氣、液、固三相，惟與無機化合物間有迥異的特徵茲將其要點列舉如下：

(1) 多數有機化合物均難溶於水，但易溶於酒精 (C_2H_5OH)、乙醚 ($C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$)、揮發油 (C_nH_m)、苯 (C_6H_6) 與三氯甲烷 ($CHCl_3$) 等有機溶劑 (Solvent) 內。

(2) 具有氫氧基的有機化合物多易溶於水。惟 $-CH_2$ 鏈增大時，則其溶解度即逐漸減小，分子內含有多數氫氧基的有機化合物難溶於熱水內。

(3) 固體有機化合物多於 300° 以內熔融或揮發。

(4) 難於揮發的有機物熱至高溫時，即行分解或炭化。

(5) 大多數的有機物均為不具解離性的物質，和無機鹽類迥異，故其化學反應殆多非離子反應 (Ionic reaction)

普通有機化合物間的反應速度均甚小，故實際上須用適當的催化劑 (Catalyser)，或於可能範圍內加熱以促進其反應。

第二章 有機化合物的精製法

4. 精製法 (Purification) 有機物的精製法係隨其爲
| 液體或氣體而異。

(1) 結晶法 (Crystallisation) 如爲晶體,則幾乎都是選擇
醫的溶劑後,於其沸點時造成飽和溶液,再將其濾液冷卻
使之結晶。

若同一溶劑內含有兩種以
的晶體時,則可再將其母液蒸
以使之結晶,這就是利用其溶
度的差異,而行使的分別結晶
(Fractional crystallisation)。經數
結晶後,即可獲得純粹的晶體。

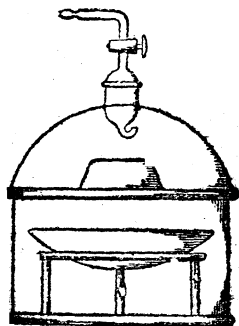


圖1. 真空乾燥器

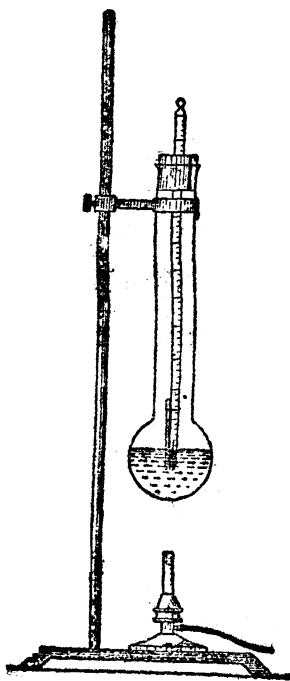


圖2. 沸點測定

爲除去晶體的溶劑計，可置於真空乾燥器內，使充分乾燥，再用熔點 (Melting point) 測定法以檢查其是否純潔。

普通測定熔點的裝置如圖2，即於長頸燒瓶的球部，酌量裝入約 3/4 將晶體的粉末裝於玻璃毛細管內，用橡皮圈緊繫於燒瓶口的水錫池側，插入濃硫酸內，緩緩加熱，而讀出品體熔融時的溫度，若溫度伸此瓶外時，則所讀的溫度須加以較正。

若測定被檢晶體的熔點而推定其與某已知有機化合物相同時，則可取該有機化合物少許與被檢晶體充分混合而行混熔試驗 (Mischprobe)，如所測熔點仍與前次相同，則可確定其爲同一物質。

(2) 蒸餾法 (Distillation) 如爲液體，則可用製造蒸餾水的同樣方法，以餾出純液，俾難於揮發的物質殘留於蒸餾瓶 (Distilling flask) 內而除去。但如爲二種以上的揮發性液體互相混合時，則須利用其沸點之差異而行分餾 (Fractional distillation)。例如分餾石油原油，即可分離精製其沸點各異的分成。又如由發酵所造成的稀酒

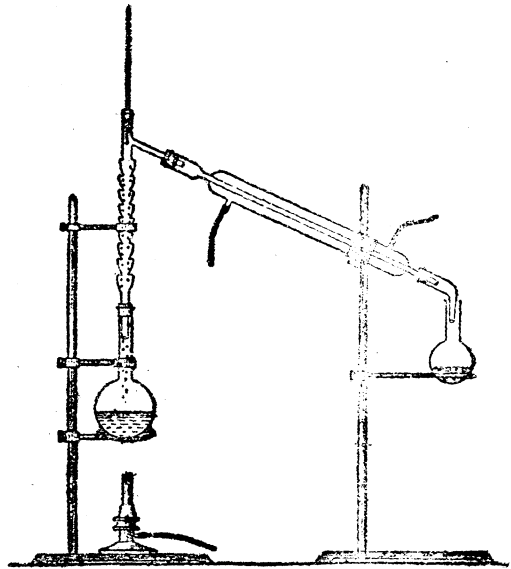


圖 8. 附分餾柱以分餾酒精

液內獲得濃酒精時，實際上係用一附有分餾柱 (Dephlegmator) 的燒瓶蒸餾，以分離多量的水分 (圖 3)。

石油原油中混有多種碳氫化合物的同系物 (Homologue)，其含碳數相接近的，其沸點亦極接近，故欲由分餾以使完全分離，殆不可能，所以大體上祇分成三部分，即先由蒸餾器內分餾出在 40° — 150° 間的揮發油 (Naphtha) 與 150° — 300° 間的燧油 (Kerosene) 而將 300° 以上的重油 (Heavy oil) 殘留於器內，如將這三部分再行分餾，則更可分成石油醚 (Petroleum ether)、汽油 (Gasoline)、安全燈油和滑料油 (Lubricating oil) 等。

蒸餾法可分成以下四種：

(a) 普通蒸餾 (b) 分餾 (c) 真空蒸餾 (d) 水蒸汽蒸餾

有機液的普通蒸餾係於常壓下進行，插入一溫度計於蒸餾瓶內而使之沸騰。

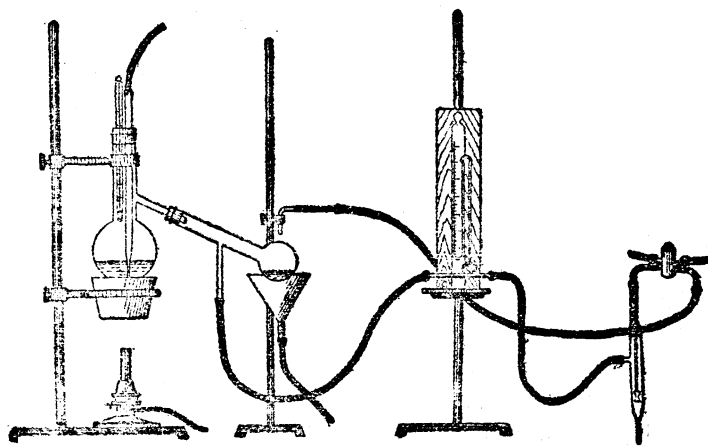


圖 4. 真空蒸餾的裝置

真空蒸餾 (Vacuum distillation) 其高沸點的有機液，如在常壓下蒸餾恐其分解時，可實行真空(即減壓)蒸餾。其裝置如圖4所示。

這時由壓力計所讀出的真空度，必須記入液分的蒸餾溫度下。例如在20毫米的壓力下，於 120° 所餾出之液分的沸點，須記為 120_{20} 。

水蒸汽蒸餾 (Steam distillation) 是將沸點比水高而不溶或難溶於水的液體，於 100° 以下的低溫蒸餾的方法。例如苯胺($C_6H_5NH_2$) (184°)和樟腦($C_{15}H_{16}O$) [179°] (209°)等可藉水蒸汽蒸餾法安全的蒸餾精製。

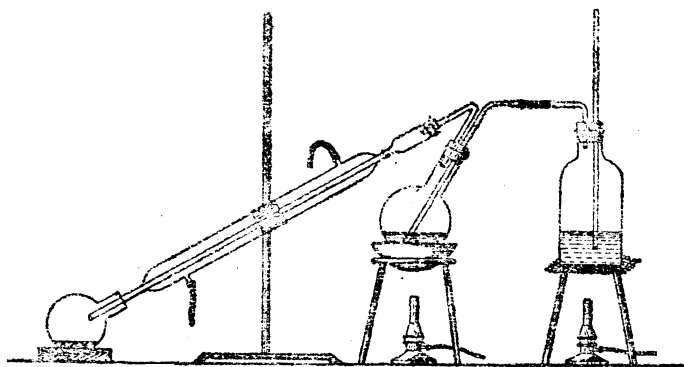


圖5. 水蒸汽蒸餾裝置

液體的純否，可取少量的試料，於一定壓力下測定其一定的沸點⁽¹⁾以檢定，若有他物溶存於內，則其沸點必升高。

(3) **浸取 (Extraction)** 和 **鹽析 (Salting out)** 等法常用以由原料內取出有機物或用於精製操作，例如用乙醚由用菸葉與

(1) 溫度計的修正

t = 外測的溫度

$$\Delta T = n(T - t) \times 0.000154$$

n = 器外水銀之長的尺數。

石灰乳共同蒸餾所得的餾液內浸取菸鹼 [Nicotine, $C_{10}H_{14}N_2$ (247)], 和用三氯甲烷 ($CHCl_3$) 或石油醚浸取用鷄納樹皮與石灰乳混合蒸乾後所遊離出的金鷄納鹼 [Quinine, $C_{20}H_{24}N_2O_2$ (177°)] 等鹼 (Alkaloid), 即係由原料內很便利的取出目的物。又如苯胺與水所成的混濁液內, 加入食鹽, 則苯胺即鹽析而出, 極易用乙醚浸取; 以及用食鹽使肥皂由肥皂與甘油的混液內鹽析而出, 而與甘油分離等事實, 均為鹽析有機物的極好例證。

(4) 氣體的精製 例如由乙醇 (Ethyl alcohol) 與濃硫酸以製乙烯 (Ethylene, C_2H_4) 時, 為除去其中所夾雜的二氧化硫而用氫氧化鉀; 以及用氫氧化鉀以吸收沼氣 (Marsh gas) 中的二氧化碳等方法, 恰和用磷吸收空氣中的氧以獲得氮相同, 用這種方法以精製氣體有機物的場合頗多。

第三章 有機化合物的定性及定量元素分析

5 有機物的定性分析及定性元素分析 有機物的顯別與無機物相異，有機物很少利用離子反應 (Ionic reaction)，而常須測定其熔點沸點，在適當溶劑內的溶解度、結晶形、液體的比重及光學性質等物理性質，且同時須進行決定該有機物究為何種元素所構成的物質。這種定性元素分析實為施行定量分析前之必要的準備工作。

(I) 碳及氫的檢驗 將完全乾燥的試料與氧化銅(CuO)同置於硬玻璃管中強熱，即產生水蒸汽與二氧化碳，通入冷管內，則水蒸汽即凝於管壁，再通入石灰水中時，即發生碳酸鈣(CaCO₃)的白色沉澱。設為揮發性的試料，則須如圖 6 裝氧化銅於導管中，以便有機物能完全氧化。

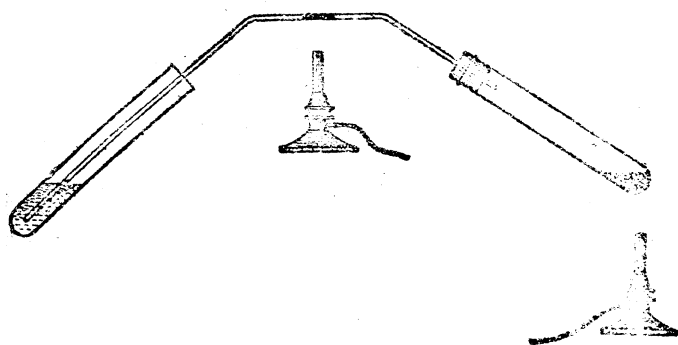
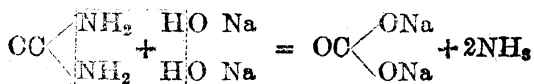
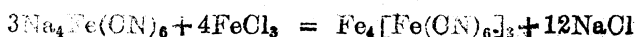
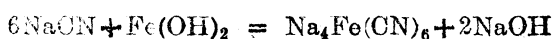


圖 6.

(II) 氰的檢驗 混小粒鈉與乾燥試料於玻璃試管內加熱，即產生氰化鈉(NaCN)。投試管於水中以使之破壞，為檢查氰化鈉的是否產生，可取已浸出生成物質的濾液以行普魯士藍(Prussian blue)反應。或另用一簡便法，即將試料與蘇打石灰(Soda lime)相混和，於試管內加熱，以使之發生氫。



(III) 硫的檢驗 將鈉與試料加熱熔融，則其中的硫即與鈉化合而成硫化鈉(Na_2S)，浸取於水中後，加亞硝基亞鐵氰化鈉[Sodium nitro-prusside, $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$]，即呈紫色。又如將含硫化鈉的熔塊少許置於銀幣上，以水濡濕即生暗褐色的污跡(這種污跡可用稀氰化鉀溶液洗去)，由此就可證明硫的存在。

如果將含硫的有機物與碳酸鉀及硝酸鉀混合強熱，即產生硫酸鈉，加鹽酸於其浸取液內，使呈酸性後，由 SO_4^{--} 所發生的硫酸鎂沉澱，也足證明硫的存在。

(IV) 鹵素的檢驗 將試料附於氧化銅上，入火焰內燃燒，因所生的 CuX_2 於焰中氣化，即呈藍綠色的焰色反應。或與不含鹵素的氫氧化鈣混和灼熱，由觀察 CaX_2 的產生以證明。

(V) 磷及砷的檢驗 磷與砷的檢驗與硫相同，即將試

料與碳酸鉀和硝酸鉀共同加熱，使磷與砷氧化，且同時固定。而變為磷酸鉀與砷酸鉀。前者可由產生磷鉬酸銨(Ammonium phospho-molybdate) 的沈澱以檢驗，而後者的檢驗則係藉助於其所生之硫化砷等的沈澱。

(VI) 金屬的檢驗 將有機物置於坩埚內與空氣接觸加熱時，普通該物即漸炭化而燃去。但如該試料內含有某種金屬，則變為該金屬的碳酸鹽、氧化物或其單質殘留於坩埚內。

【注意】 氧頗不易檢驗，但如不使有機物與空氣或氧化劑接觸，並通入氫，如加熱分解時有 CO_2 與 H_2O 發生，即可證明氧的存在。

6. 有機物的定量元素分析或元素分析 (Elementary analysis)

(1) 碳及氫的定量分析，利俾喜氏的燃燒法 這是指一定量的有機物完全燃燒，使由所含之氫所變成的水，被吸收於盛氯化鈣的U管內，而由所含之碳所變成的二氧化碳，則吸收於盛氫氧化鉀濃溶液(約40%)的氫氧化鉀球(Potash bulb)內，再由這兩種重量以求得碳和氫之含量的方法。

先於燃燒管(Combustion tube)內鬆鬆的裝氧化銅半管，並插入銅鉗網捲，而置於燃燒爐(Combustion furnace)內，再通入曾經乾燥裝置精製的空氣或氧，以除去熱管內的水分。如磨擦同時之銅鉗網捲充分氧化，為防止濕氣侵入計，於管口通一氯化鈣管。俟燃燒管冷卻後，用鉗舟稱取試料約0.2克，取出

銅鉉網捲，將舟送入燃燒管內，復將銅鉉網捲插入管的其他端與另一乾燥裝置間，連以元素分析用的氯化鈣管和氫氧化鈉球將氧通入，並於粒狀氧化銅部分適當加熱，俾試料完全燃燒。

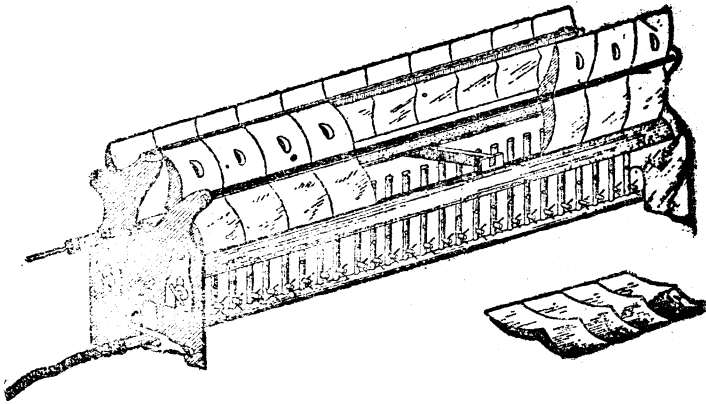


圖 7. 燃 燒 爐

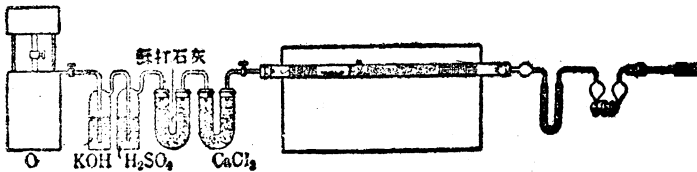


圖 8. 燃 燒 法 裝 置

【例】由試料 w 克生成 H_2O x 克和 CO_2 y 克時

$$\begin{array}{ll}
 H \cdots \cdots \frac{2}{18}x \text{ 克} & H \cdots \cdots \frac{x}{w} \times 100 = x' \% \\
 C \cdots \cdots \frac{12}{44}y \text{ 克} & C \cdots \cdots \frac{3}{11} \frac{y}{w} \times 100 = y' \%
 \end{array}$$

若這試料係僅含 C, H, O 的化合物, 因 $x' + y' < 100$,

$$\therefore O \dots (100 - x' - y')\%$$

【注意】如試料中含有C, H, O以外的元素時,則分析方法須略為改變。例如含有氮,則必能產生若干氮的氧化物,而有與二氧化碳同被吸收於氫氧化鉀球內的可能,故必須於燃燒管的末端置還原的鉍鉍,使氮的氧化物可完全還原而放出氮。又如為含有鹵素或磷的試料時,則能與CuO反應,產生CuX₂或SO₂而入於吸收管內,故須以熔融精製的鉻酸鉛(PbCrO₄)代替CuO,以固定這些元素。但如係含有鹵素,則可於管端置銀鏡,俾與CuO共熱所生成之具揮發性的CuX₂變為AgX而固定。至於含有鹼金屬的,則因能成鹼金屬的硫酸鹽,致使少量的碳仍殘留於管內,故可使先變為銀鹽等,再行燃燒分析。

(II) 氮的定量分析 (a) 杜馬 ⁽¹⁾法。這種方法是燃燒有機物於CuO間使所含的氮完全遊離,由測定體積以算出其重量。由燃燒管的一端發生CO₂將管中所生成的氣體,逐至盛有氫氧化鉀濃溶液(約35%)的氮量計(Azotometer)內,因CO₂與H₂O可被吸收,故能讀出

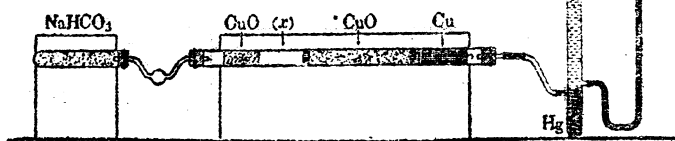


圖9. 氮的定量裝置(杜馬法)

所殘留之氮的體積。連結於這裝置的氮量計乃一直立玻璃管的下方兩旁具有二側管,而側管的下方盛有水銀的喜夫(Schiff)氏氮量計。

【例】由0.2248克試料獲得7.1 cc. (20°, 753.5 mm.)的氮。

(1) Jean Baptiste André Dumas (法, 1800—1884年)

$$v_0 = 7.1 \times \frac{753.5}{760} \times \frac{1}{1 + 0.00367 \times 20} = 6.56 \text{ cc. N.T.P.}$$

$$6.56 \times 0.00125 = 0.0082 \text{ 克.} \quad \frac{0.0082}{0.2248} = \frac{\text{克}}{100}$$

$$\therefore \text{N} \cdots \cdots x = \frac{100 \times 0.0082}{0.2248} = 3.65\%$$

(b) 克爾達爾 (Kjeldahl) 的氮定量法 這法係由滴定有機物中之氮所變成的氨，以算出氮的百分率。即先將一定量 (1—5 克) 的試料裝入一種特殊的 Kjeldahl 瓶內，加濃硫酸 20 cc. 塞好，徐徐加熱約 20 分鐘後，加入硫酸鉀 10 克，繼續加熱至硫酸液不呈顏色，最後加硫酸銅一小片，俾氮的產生抵於完成。此時氮係成硫酸銨的狀態，存於溶液中。冷卻後，移入圖 10 所示裝置的蒸餾瓶內，並將殘液用水洗出，混合一塊，加鋅一二片以防止其突沸，由上部滴液漏斗徐徐滴入氫氧化鈉的濃

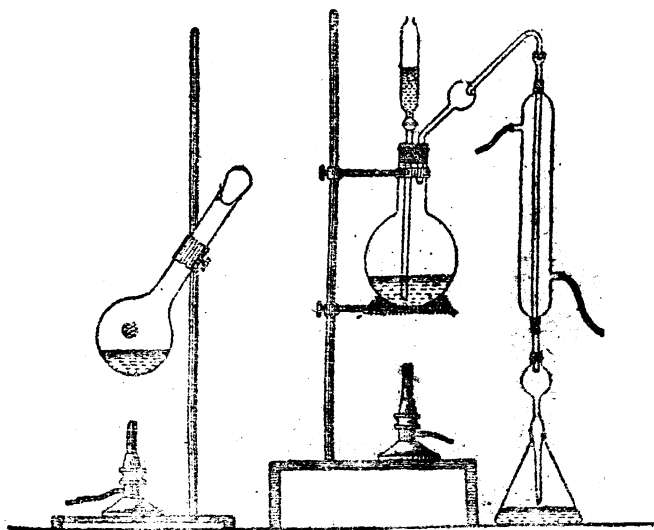


圖 10. 氮的定量裝置 (克爾達爾法)

溶液(約 50%), 時時攪拌, 而且煮沸以使氮遊離, 蒸餾瓶與冷凝器間連以彎曲球管, 俾煮沸時由蒸餾瓶中所凝出的氫氧化鈉液仍還流至瓶內, 惟將氮蒸餾至接受器所備的稀硫酸液中, 再滴定接受器中所留殘的酸, 由被氮所中和的酸量, 即可算出其氮量。

【例】接受器中消失 1N. 的酸 x cc., 表明已中和了 $\frac{x}{1000}$ 克當量的氮, 由這數量可算出其中所含的氮為 $\frac{x \times 14}{1000}$ 克, 再由此以計算 w 克試料所含的氮量。

$$\frac{x \times 14}{1000} : w = x' : 100 \quad \therefore N\% = x' = \frac{14 \cdot x \cdot 100}{w}$$

這種方法對含 $-\text{NO}_2$, $-\text{N}=\text{N}-$ 基的化合物等的結果不佳, 如用錳屑使還原為胺後, 即可獲得優良的結果。

此外, 還可用蘇打石灰與含氮有機物共同加熱, 由所發生的氨以確定其含氮量。

(II) 鹵素測定 量分析 卡列阿斯

(Carius) 於一端封閉的厚玻璃管內, 置硝酸銀粉末 0.5 克與發煙硝酸約 2 cc. 後, 另用一小管裝一定量的試料送入管內, 將管口熔閉而於鐵彈簧 (Bomb-france) 內

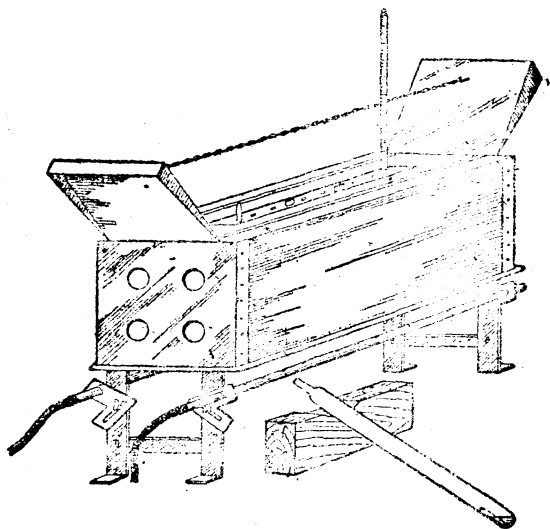


圖 11. 卡列阿斯

徐徐加熱至 250° 左右，保持 5—6 小時。冷卻後，將玻管防護用鐵管一同由爐內取出，加熱於毛細管的頂點，則內部高壓氣體即穿一小孔溢出，再將全部內容物洗至燒杯內，稱出 AgX 的重量。

【例】由 w 克試料獲得 x 克 AgBr 。

$$\text{Br} \cdots \cdots \frac{80 \times x}{108 + 80} \text{克} \qquad \frac{80x}{188} = \frac{x'}{100}$$

$$\therefore \text{Br} \cdots \cdots x' = \frac{8000x}{188w} = 1.88w\%$$

此外尚有普倍格尼 (Baubigny) 及查凡勒 (Chavanne) 的鹵素定量法。即以硝酸溶液氧化試料，置入空氣將所釋的 Cl_2 與 Br_2 導入鹼性亞硝酸鹽的溶液中，並用硝酸與硝酸銀鹽所製取的鹵素為鹵化銀而收集於古赤 (Gooch) 增結中乾餾後測定其重量，如係含溴素則將硝酸銀加入上述的氧化液內，使分離而變為溴化銀，再以亞硝酸鈉還原為溴化銀而沉澱，即由溴化銀以定其含溴量。圖 12 表明普倍格尼及查凡勒法的小型裝置。

(IV) 硫及磷的元素分析 硫及磷的定量法與定鹵素的卡利馬斯法相同，即將有機物與發烟硝酸於密封玻管內，置於鐵罩爐中加熱，俾硫氧化為硫酸而磷氧化為磷酸。再由普通方法使 SO_4^{--} 變為 BaSO_4 ， PO_4^{--} 變為 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 而測定其重量，即可算出硫及磷的含量。

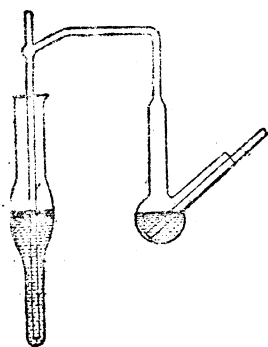


圖 12.

(V) 金屬元素的定量 如為揮發性的有機金屬化合物

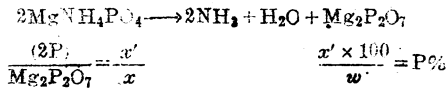
物，則與發煙硝酸共熱於密封管內，可用普通方法由所生成之金屬的硝酸鹽，以定所含金屬之量。如為不揮發性化合物，則可於坩堝內灼熱，或以濃硝酸潤濕反復灼熱數次，即可用普通方法由所生成之金屬氧化物，或遊離的貴金屬（如銀與鉑等），以定所含金屬之量。

【例】以發煙硝酸（有時加少許 KBr 為催化劑）使試料 w 克內的磷氧化為硫酸鹽，加氯化鉍得磷酸鉍的沉澱 x 克，由所知磷的重量 x' 以算出其重量百分數。

$$\frac{32(S)}{233.4(\text{BaSO}_4)} = \frac{x'}{x} \quad \therefore x' = \frac{32}{233.4}x$$

$$\frac{x'}{w} = \frac{S\%}{100} \quad \therefore \frac{3200}{233.4w} = S\%$$

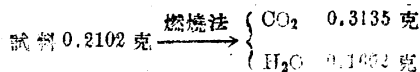
磷則經 H_3PO_4 變為 MgNH_4PO_4 的沉澱，再由灼熱而變為 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。



(VI) 氧的定量與定性從來殆認為不可能，但如將一定量的有機物於氫氧流中加熱，使所生的蒸汽由熱金屬鎳上通過，則有機物中的氧均變為水，故可吸收於氯化鈣內以定其量。

普通因認氧的元素分析為不可能，故為簡便計，常於算出其他元素之總百分數 α 後，即以 $100 - \alpha$ 作為氧的百分數，惟這樣就使實驗誤差均集中於氧了，可以例表明如下。

【例】試由含 C, H, N, O 之固體有機物的元素分析結果，以求出其百分組成。



試料 0.2005 克 $\xrightarrow{\text{(Dumas 法)}}$ N_2 42.09 cc. (27° 755 mm.)

$$\text{計算} \begin{cases} 0.3135 \times \frac{12}{44} \times \frac{100}{0.2102} = 40.68\% \dots\dots \text{碳的百分數} \\ 0.1602 \times \frac{2}{18} \times \frac{100}{0.2102} = 8.47\% \dots\dots \text{氫的百分數} \end{cases}$$

$$42.09 \times \frac{273}{273+27} \times \frac{755}{760} \times 0.00125 \times \frac{100}{0.2005} = 23.72\% \dots\dots \text{氮的百分數}$$

$$(\text{C} + \text{H} + \text{N})\% = 72.87\% = a\% \quad 100 - a = 27.13$$

$$\therefore \text{氧的百分數} = 27.13\%$$

$$[\text{答}] \quad \text{C} = 40.68\%; \text{H} = 8.47\%; \text{N} = 23.72\%; \text{O} = 27.13\%.$$

【注意】普通行元素分析時，約取試料 0.2 克，惟如在試料極少的場合，則常採用試料數毫克於短時間內即可測定各種元素之量的微量分析法 (Micro-analysis)。這種方法的原理和以上所說相差不遠，惟一般係採用小型裝置，而以微量天平 (Micro-balance) 或超微量天平 (Ultra balance) 代替普通化學天平而已。

第四章 有機化合物的化學式分類

7. 實驗式和實驗式的作法 實驗式 (Empirical formula) 乃適合於依據元素分析所得構成元素的百分數(即該物質之百分組成)之最簡單的化學式。普通作實驗式的方法係先以各元素的原子量除其重量百分數,而獲得一種具有原子數意味的數值,再依據由這種原子數的比值所得出的簡單整數比,以組成化學式。

【例】 (1) C.....10.05%	$10.05 \div 12 = 0.84$
H.....0.84%	$0.84 \div 1 = 0.84$
Cl.....89.11%	$89.11 \div 35.5 = 2.51$

因一物質的分子內所含各成分原子乃以整數互相結合,當然非將這種原子數的比值算成整數比不可,換算的方法,係以其中的最小數值 0.84 去除其他各數,故得出其實驗式為 CHCl_3 。

(2) C.....49.11% (實驗數)	$49.11 \div 12 = 3.34$
H..... 6.80% (實驗數)	$6.80 \div 1 = 6.80$
O..... $100 - 46.91 = 53.09$ (計算數)	$53.09 \div 16 = 3.32$
$3.34 : 6.80 : 3.32 = 1 : 2 : 1$	\therefore 實驗式為 CH_2O

(3) C.....40.68%	$40.68 \div 12 = 3.39$
H.....8.47%	$8.47 \div 1 = 8.47$
N.....23.72%	$23.72 \div 14 = 1.69$
O (計算數) 27.13%	$27.13 \div 16 = 1.70$

$$3.39 : 8.47 : 1.69 : 1.70 = 2 : 5 : 1 : 1$$

\therefore 實驗式為 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$

(22)

B. 分子式 實驗式乃表明物質組成之最簡單的化學式，因此取實驗式的 n 倍，使與其分子量適合的化學式，稱為分子式 (Molecular formula)。

假實驗式 CH_2O 的分子式為 $(\text{CH}_2\text{O})_n$ ，而分子量為 m 。

$$(\text{CH}_2\text{O})_n = m \quad \therefore n(12 + 2 + 16) = m$$

假如由分子量測定，得知 $m = 60$ ，則

$$n = 2 \quad \therefore \text{分子式} \cdots \cdots \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \cdots \cdots [(\text{CH}_2\text{O})_2]$$

9. 分子量和分子量的測定法 分子量乃氣體的一種比重，故如係求氣體或可以氣化之物質的分子量，可由測定氣體或蒸汽的密度，以測定其分子量。測定蒸汽密度最簡單的方法為 Victor Meyer (1) 法，即蒸發一定量試料時，測出由測定器內所排出空氣的體積，以算出和一克分子體積相當的重量（即克分子量）。

(a) 加熱時如不起分解而能氣化的物質，可由其蒸汽密度，計出其在標準狀態下 22412 cc. 蒸汽之重量的克數 m （即分子量）。

$$m = 22412 \times d$$

上式內 m 表分子量， d 表蒸汽密度（即標準狀態時 1 cc. 蒸汽之重量的克數）。

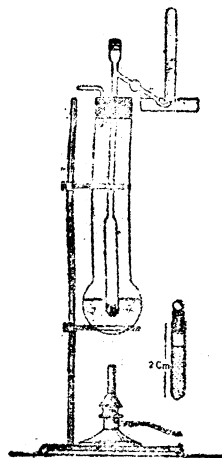


圖 13.
維克托邁爾法裝置

(1) 德，1848—1897.

(b) 不能氣化的物質可用冰點法 (Cryoscopy) 或
法 (Ebullioscopy) 以測定溶質的分子量, 下圖表明其裝置

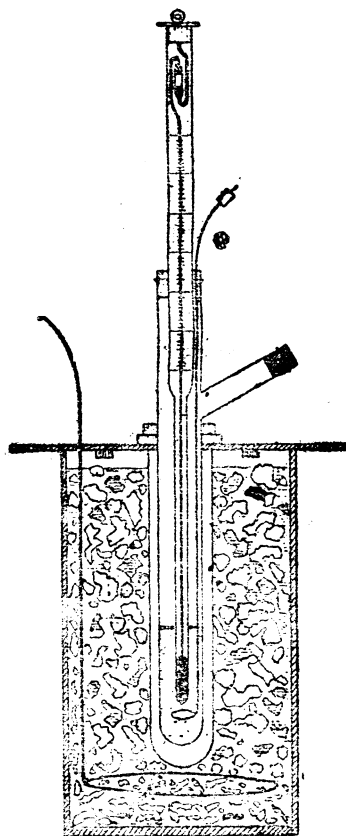


圖 14. 冰點法裝置

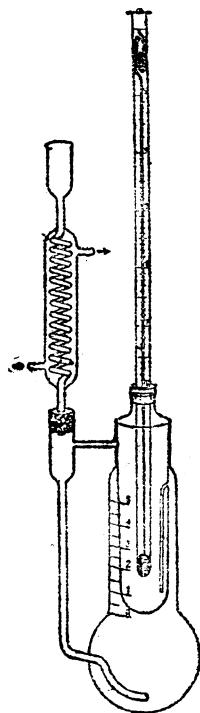


圖 15. 沸點法裝置

$$m = K \frac{p}{\Delta t}$$

上式內 K 表分子下降, 或分子上昇 (參閱以下第 1 表與第 2 表)。

p 表 100 克溶劑內所溶之溶質的克數。

Δt 表溶液的冰點下降, 或沸點上昇。

第 1 表

溶劑	冰點	K
水	0°	18.6
苯	5.5°	51.2
醋酸	16.7°	38.6
樟腦	178°	498.0

第 2 表

溶劑	沸點	K	沸點時的比容
水	100°	5.1	0.958
苯	80.2°	25.7	0.814
乙醚	34.6°	21.6	0.699
酒精	78.3°	12.0	0.736

【注意】分子量的主要測定法為上述的各種物理方法，但有時也可用化學方法測定。

【例】(a) 如試料為有機酸，可先求出其鹽基度。設已知其為 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (醋酸) 等之一鹽基度酸後，即可由測定所造成之一定量銀鹽中所含銀的質量，而算出其百分數為 64.67%，即可用下法求得該銀鹽的分子量 x 。

$$\frac{100}{64.67} = \frac{x}{108(\text{Ag})} \quad x = \frac{100 \times 108}{64.67} = 167$$

$$\therefore m(\text{遊離有機酸的分子量}) = 167 - 108 + 1 = 60$$

若為 n 鹽基度的酸，其正銀鹽內含 $p\%$ 的銀，則可用下式求出其遊離酸的分子量 m 。

$$m = n \times \left(\frac{100 \times 108}{p} - 108 + 1 \right)$$

【例】(b) 如 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ 等的有機鹽基 B，其氫氯化物可依下式



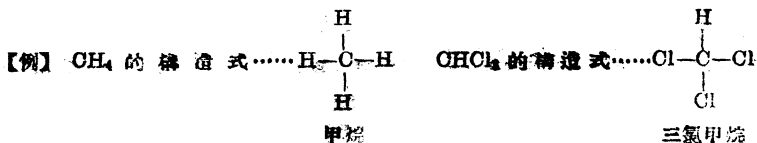
和氯化鉑化合成一種晶體。使一定量的這種複鹽灼熱分解後，測定所殘留之鉑的分量。

$$\text{Pt} \dots\dots 37.0\% \quad \frac{100}{37.0} = \frac{x}{195(\text{Pt})} \quad x(\text{複鹽分子量}) = \frac{100 \times 195}{37.0} = 527$$

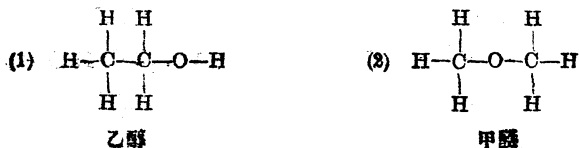
$$\therefore \text{B}(\text{遊離鹽基的分子量}) = \frac{1}{2} \left(\frac{100 \times 195}{37.0} - 36.5 \times 2 - 337 \right) = 53.5$$

即如可將試料造成一化合物以達到定量的目的時，由分析該化合物的結果，即可測定所要求的分子量。

10 構造式和構造式的作法 構造式 (Constitutional Formula) 乃表明分子式中各構成原子之結合樣式的化學式, 其作法係依據原子價的各種學說和該物質的各種性質, 以決定其分子中各原子的結合方式。



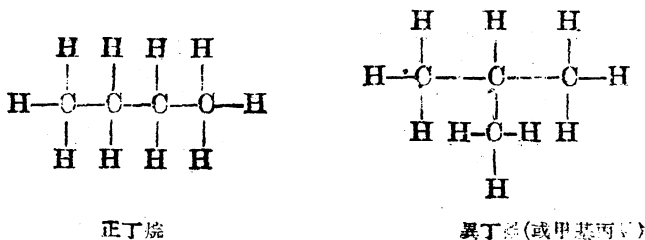
又依普通的原子價學說, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 的構造式有以下兩種:



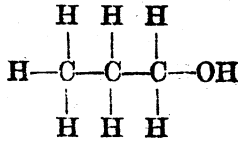
(1) 式可適合乙醇的六個原子中, 僅一個原子可被鈉取代, 及和 HCl 反應時, 能產生 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 和 H_2O 等事實, 而 (2) 式則與不發生上述反應且頗為穩定的甲醚的性質吻合, 故兩物質須各與以一不同的構造式。

具 (1)(2) 之關係的各物質互稱為同分異構物 (Isomer)。

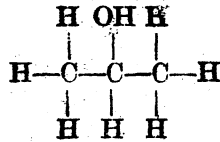
普通對同一複雜分子式, 可與以多種構造式, 亦即其具有多種同分異構物。例如丁烷 C_4H_{10} 就具有兩種構造式和同分異構物。



又如丙醇 (C₃H₇OH) 也有兩種同分異構物,可各與以一構造式如下:

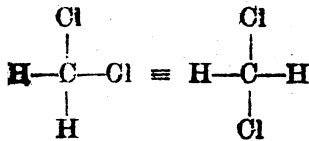


正丙醇



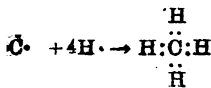
異丙醇(或丙醇[2])

碳具有四價的結合力,惟由 CH₂Cl₂ 並無同分異構物一事實,可知分子的結構是立體的而非平面的,但關於此點須俟觀察立體異構物 (Stereo-isomer) 之存在的事實後,當可易於理解。(參閱 29 頁)

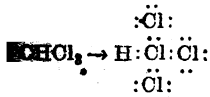
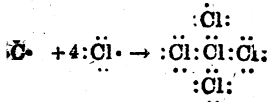


依據關於原子構造的價電子 (Valency electrons) 及八隅體說 (Octet theory), 氫原子的外殼具有一個價電子, 碳的外殼具有四個, 氯具有七個, 氧具有六個, 而氟具有五個, 這

是由各原子之核外電子的圖畫而得。



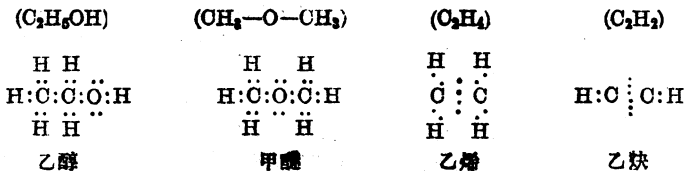
同樣



碳的一個價電子和氫的一個價電子互相跨用, 結果碳遂完成八隅體, 四氫原子各具氦式而成安定的結合狀態。碳的價電子和氯的價電子在 CCl₄ 內, 也有一雙電子係互相跨用, 各完成八隅體而變安定。像有機化合物這樣跨用電子偶的結合方式, 稱為無極結合 (Non-polar bond), 這種結合, 不能解離成陰陽兩種離子, 但如像氯化鈉等鹽類, 則鈉的外殼放出一價電子而成氦式, 氯則獲得一價電子完成氬式。

的安定結構。

$\text{NaCl} = \left[:\ddot{\text{Na}}: \right]^+ \left[:\ddot{\text{Cl}}: \right]^-$ 這種結合稱為極性結合，可以解離成陰陽兩種獨立離子。



為表明以上顯示外殼電子之配合方式的化學式和普通的構造式有區別起見，特稱為價電子式 (Electronic formula)。

11. 示性式和示性式的作法 構造式乃分子式的展開形式，可以充分顯示物質分子的性質，但僅將分子式適量的展開，較構造式簡單而足以顯示其性質的示性式 (Rational formula)，在有機化學上應用最廣。

【例】酒精 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 或 $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ 醋酸 $\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$ 或 $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{OH}$

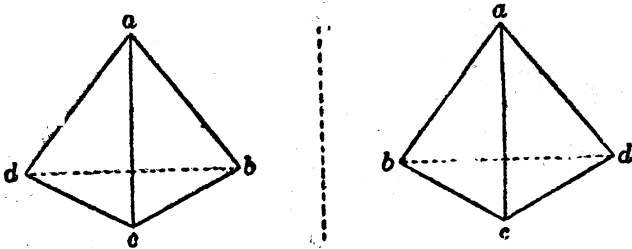
12. 立體異構和立體異構的種類 具同一構造式和示性式的二物質，當設想其分子構造為立體形時，也有不能互相重合的。具有這種關係的物質稱為立體異構物，這種存在關係或現象就稱為立體異構。

【例】戊醇 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ 具有八個不同的構造式，惟其中僅 $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\overset{\text{H}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}^*}}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$

一式具有構造異構物 (Structural isomer)，如設想運式為 $d\cdot\overset{a}{\underset{c}{\text{C}^*}}\cdot b$ ，此時的

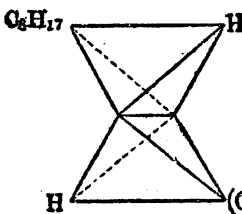
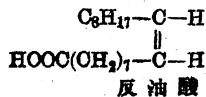
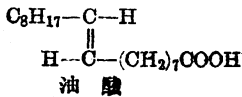
C^* 稱為非對稱碳原子 (Asymmetric carbon atom)，設將非對稱碳原子置於一正四面體的中間，並將各不同的原子或基配置於各角頂上，則得如下

圖所示具有一物體和其像之關係的二種配置方法，這兩個立體恰好具

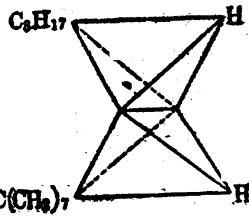


有如左右手的關係，不能互相重合，故稱為左右體 (Enantiomorph)。這種物質性質上最顯著的差異為其光學性質，即一種能使偏極化光向左旋轉，而另一種則能使向右旋轉，具有完全正相反對的性質，故又稱為光學對映體 (Optical antipode) 或光學異構物 (Optical isomer)。如上所述具有 C^* 的戊醇，即有左旋和右旋的光學異構物。此外，如天然的蘋果酸、酒石酸、糖類和樟腦等生物體中所產生的多種有機物，均具有左旋性 (Laevo-rotatory) 和右旋性 (Dextro-rotatory) 等光學異構物。

此外，如脂肪和油的成分中所含的油酸 (Oleic acid, $C_{17}H_{33}COOH[14^\circ]$) 乃一種不飽脂肪酸，於常溫時保持液態，若於油酸內加亞硝酸時，則變成於常溫時為固態的反油酸 (Elaidic acid, $C_{17}H_{33}COOH[51^\circ]$)。這兩種構造式相同，於常溫時的狀態不同，可見其熔點互異，惟不顯特殊的光學性質。這種差異的原因，係設想其立體分子構造式不同點有如下圖所示：



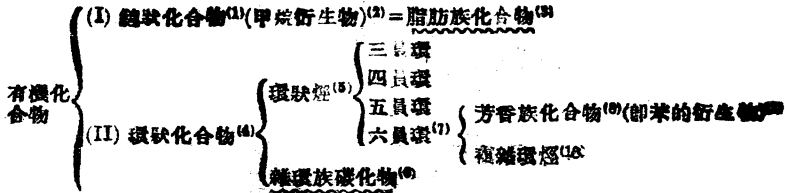
順式



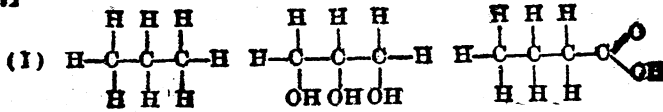
反式

像以上兩酸遵從的異構關係，稱為幾何異構性(Geometrical isomerism)乃立體異構性中的一種，惟不是特殊的光學性質。

13. 有機化合物的分類



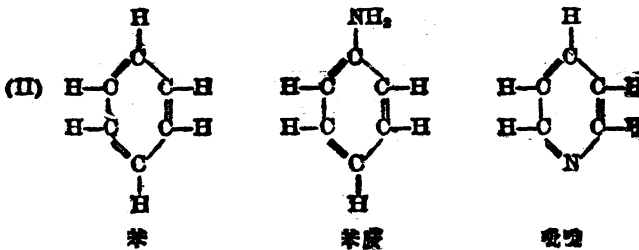
【例】



丙烷

甘油(丙三醇)

正脂酸(正丁酸)

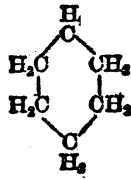


苯

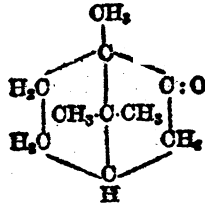
苯胺

吡啶

- (1) Open chain or acyclic compounds;
- (2) Methane derivative;
- (3) Fatty (aliphatic) compounds;
- (4) Cyclic compounds;
- (5) Carbo-cyclic comp.;
- (6) Heterocyclic comp.;
- (7) Six membered ring;
- (8) Aromatic compounds;
- (9) Benzene derivative;
- (10) Hydro-aromatic compound;



環己烷



環己烷

習 題

(1) 設燃燒分析 0.356 克碳氫化合物獲得 1.222 克 CO_2 和 0.200 克 H_2O ，又以氫為單位時，測得其蒸汽密度為 64，試求其分子式。 [答] C_{10}H_8 (萘)

(2) 用 Kjeldahl 法由有機氮化合物 1.000 克所發生的氮，須用一當量的鹽酸 33.3cc 方能中和，又由第二實驗，測得由同一有機物 0.200 克，能產生 0.147 克的 CO_2 和 0.12 克的 H_2O ，這化合物除含 C, H, N 外，尚含有氧，試求其實驗式。 [答] CON_2H_4 (尿素)。

(3) 用 Carius 法由 0.302 克試料，獲得 0.406 克的 AgCl ，又由燃燒分析 0.250 克試料，獲得 0.423 克的 CO_2 和 0.1906 克的 H_2O 。如以氫為單位時，這物質的蒸汽密度為 53.25，試求其分子式。 [答] $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$ 。

(4) 用維克托邁爾法，由 0.1513 克物質所發生的蒸汽，排出在 $12^\circ, 750$ mm. 下的空氣 23.1cc., 試求該物質的蒸汽密度和分子量。

[答] $\frac{155}{22412}$ 克/cc. 155.

(5) 純苯 (C_6H_6) 於 5.402° 時凝固。設將某物質 0.2 克溶於 20 克苯內，則至 5.148° 方始凝固。試表示實驗式 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 和其分子式的差異。

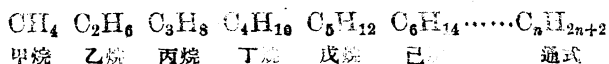
[答] 分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2$ (實驗式的二倍)。

第 二 篇

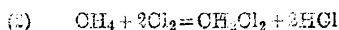
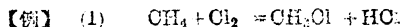
鏈狀化合物或脂肪族

第一章 飽和碳氫化合物(Saturated hydrocarbons) 或石蠟屬(Paraffins)

14. 脂肪族碳氫化合物的同系物系(Homologous series) 基本的脂肪族碳氫化合物大體有三種,即甲烷屬 C_nH_{2n+2} , 乙炔屬 C_nH_{2n} 和乙炔屬 C_nH_{2n-2} , 其中僅甲烷屬為飽和烴, 甲烷屬的任何同系物中的碳原子均係以單鍵結合而構成鏈狀. 以下的分子式即表示甲烷屬烴(即石蠟屬).



這種飽和烴的碳鏈上所結合的氫原子已達最大限度, 實已無再與其他元素或化合物結合的餘地, 若他物質與其結合時, 勢必取代氫原子的位置. 這種關係, 由氯對甲烷的取代作用, 就可看出.



石蠟的原文 Paraffins 一字, 具有微量親和力之意, 且初僅用以名成固態的高級碳氫化合物, 後竟成了不論含碳多少, 只要是能該鹵素取

(1) Parum (最少) affinis (親和力)

代，而不受普通酸類、鹼類和氧化劑等作用的脂肪族飽和碳氫化合物的總稱。

同系物系的共通點 將低級化合物至高級化合物，順次排列，比較其性質，則其分子式各具有 CH_2 的差異，且在液態時的比重、揮發性、沸點和熔點，均係順次變遷，即這些物理性質隨含碳數的多少，順次改變，而同一系內各物質的化學性質幾完全相同。這樣一系的同系物，就稱為同系物系。

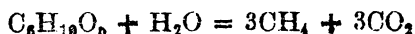
【例】 $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)$ C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 , C_5H_{10} …… C_nH_{2n} (烯類)

$(\text{HC}=\text{CH})$ C_2H_2 , C_3H_4 , C_4H_6 , C_5H_8 …… $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ (炔類)

任何同系物系內，兩相隣二同系物的分子式之差為 CH_2 ，如以 CH_3 取代碳氫化合物中的一氫原子，使碳數增加一個，也常生 CH_2 的差異。這種取代氫原子的 CH_3 原子團，稱為甲基 (Methyl radical)。

15. 甲烷的所在 甲烷 (Methane) 存於石油產地的天然煤氣和某種溫泉氣中，乾餾煤所得的煤氣中也含有很多。此外，有時也發生於煤礦坑內，這就是煤礦時常爆炸的原因。

以前因植物在池沼的水底腐爛後，即依下式產生 CH_4 和 CO_2 ，故稱 CH_4 為沼氣 (Marsh gas)。

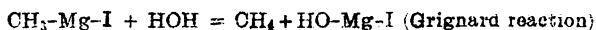


如用氫氧化鉀除去二氧化碳，即得甲烷。

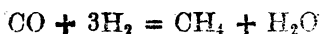
製備 合成甲烷的極便利的方法，即將醋酸鈉和蘇打石灰混合強熱。



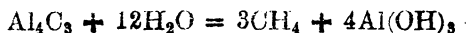
使 $\text{CH}_3\text{-Mg-I}$ 起水解作用，也能發生甲烷。



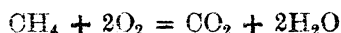
由元素合成的方法，係以鎳為催化劑，將一氧化碳和氫混合，約加熱至250°。



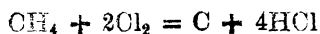
或使由電爐中所造成的碳化鋁等金屬碳化物起水解作用，也能發生甲烷。



性質 甲烷為無色、無臭、不溶於水的氣體[-184°](-164°)。燃燒時呈淡藍色火焰，設以1:2的分量和氧混合，就可和氫氧爆鳴氣一樣爆炸。

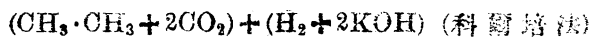
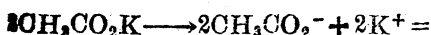
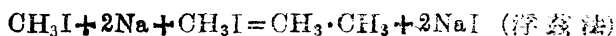


將甲烷和氯的混合氣點火，或置於直射日光下，則起爆炸而將瓶炸離，惟如在非直射光中，則可次第被氯取代，若瓶內的氯量愈多，即可達第四次取代作用而產生多氯代的取代物(Chlor-substitute)。



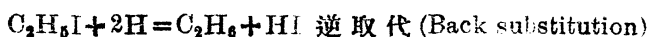
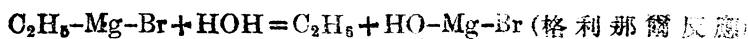
16. 乙烷(Ethane) 乙烷C₂H₆(-84°)與甲烷和其他揮發性碳氫化合物等共存於由石油井內所汲出的汽油(Gasoline)中，並可用浮茲(⁽¹⁾)法、科爾培(Kolbe)法以及和製甲烷相同的方法以合成。

(1) Adolphe Wöhler 法, 1817--1884.)



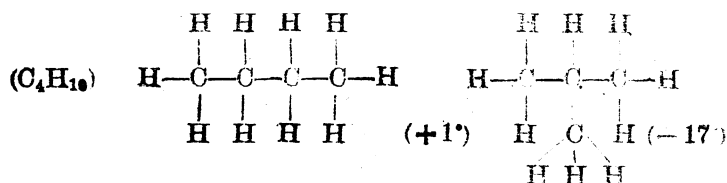
陽極

陰極



性質 乙烷和甲烷一樣，也是可燃氣體，並可為鹵素取代。

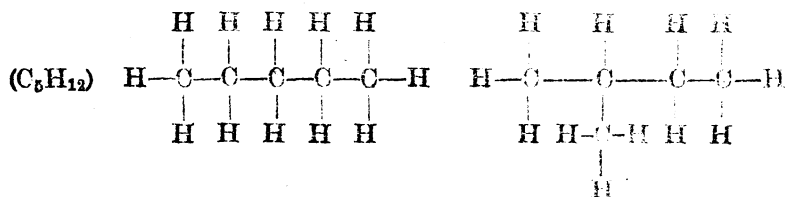
17. 石蠟屬的異構物和命名法 含三個碳原子的丙烷 (Propane) 只有一種，自含四個碳原子的起，始有異構物。



正丁烷 (n-butane)

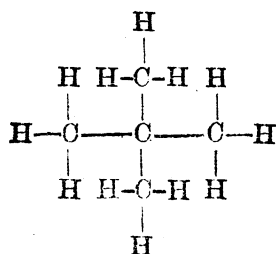
異丁烷 (或 2-甲基丙烷)

含五個碳原子的戊烷 (Pentane) 有三種異構物，含六個碳原子的己烷 (Hexane) 有五種，可見異構物的數目係隨含碳數而激增， $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ 有 75 種，而 $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ 竟有 802 種之多。



正戊烷 (38°)

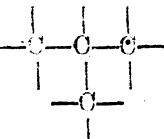
異戊烷 (或 2-甲基丁烷) (30°)



新戊烷(或 2,2-二甲基丙烷)(0°)

各構造式下括弧內的數字表示沸點，一般異構物中，凡成一直鏈碳鏈之正異構物的沸點最高，側鏈愈增，沸點愈減。

命名法 有機化合物在普通慣用的命名法外，更定有根據其構造式的系統命名法。

【例】異丁烷  的系統名爲 2-甲基丙烷

異戊烷  的系統名爲 2-甲基丁烷

新戊烷  的系統名爲 2,2-二甲基丙烷

本來有機化合物由其構造命名較爲適當，故新戊烷通稱爲四甲基甲烷(Tetra-methyl-methane)。

上述的系統命名法又稱爲日內瓦命名法* (Geneva sys-

*我國教育部所頒佈的化學命名原則即以日內瓦命名法爲根據。

tem of nomenclature). 通常爲便利起見,多將這種命名和歷來的慣用名混合使用。

由鏈中某碳原子對其他碳原子的結合情形,可區分爲四類,即位於鏈端僅與其他碳原子一個連結的稱爲第一碳(Primary carbon),和其他碳原子二個連結的稱爲第二碳(Sec-ondary carbon),和三個碳原子連結的稱爲第三碳(Tertiary car-bon),和四個碳原子連結的稱爲第四碳(Quaternary carbon)。例如上述的正戊烷含第一、第二碳,異戊烷含第一、第二、第三碳,新戊烷含第一和第四碳。

茲將由含一碳原子至含十碳原子之烷屬烴的異構物數(小括弧內)和正式化合物的沸點及比重表列如下:

第 3 表 石 蠟 屬 烴 (C_1-C_{10})

名 稱	分子式	沸 點	比 重	名 稱	分子式	沸 點	比 重(0°)
甲烷	CH_4	-186°	0.415(沸點)	己烷	C_6H_{14}	71°	0.677
乙烷	C_2H_6	-84°	0.463(0°)	庚烷	C_7H_{16}	98°	0.701
丙烷	C_3H_8	-43°	0.536(0°)	辛烷	C_8H_{18}	125.5°	0.719
丁烷	C_4H_{10}	+1°	0.600(0°)	壬烷	C_9H_{20}	149.5°	0.733
戊烷	C_5H_{12}	37°	0.633(13°)	癸烷	$C_{10}H_{22}$	173°	0.746

在常溫時凝固之含碳原子十六以上的固態石蠟屬烴的熔點和比重表列於下:

第 4 表 石 蠟 屬 烴 ($\geq C_{16}$)

名 稱	分子式	熔 點 正式(n)體	比 重(熔點)	名 稱	分子式	熔 點 正式(n)體	比 重(熔點)
十六烷	$C_{16}H_{34}$	18°	0.775	廿四烷	$C_{24}H_{50}$	51.1°	0.773
十七烷	$C_{17}H_{36}$	22.5°	0.776	廿五烷	$C_{25}H_{52}$	59.5°	0.779
十八烷	$C_{18}H_{38}$	28°	0.776	廿六烷	$C_{26}H_{54}$	74.5°	0.781
二十烷	$C_{20}H_{42}$	36.7°	0.777	廿五烷	$C_{25}H_{52}$	74.7°	0.781
廿二烷	$C_{22}H_{46}$	44.4°	0.778	六十烷	$C_{60}H_{122}$	101°	—

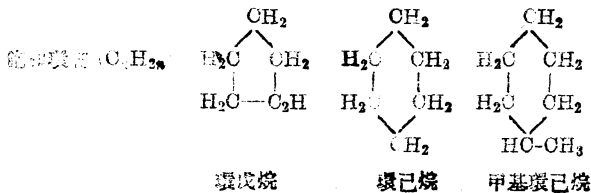
18. 自然氣和石油 自然氣中有含碳氫化合物和氫的,也有含二氧化碳和氮等的

日本一般所產含氮的自然氣中,含有少量的氮、氫、氧等,惟此種自然氣的產量不多,故現尚不適於採取稀有氣體。在美國等處所產石油質的自然氣中,有含氮較多及含汽油較多的,將汽油部分壓縮液化,或用其他物質吸收或膜附,以採取多量的天然汽油。其中所含甲烷和乙烷等不易凝收和液化的氣體,則貯藏於鐵罐內以作為氣體燃料。

譯者按,我國四川的自流井一帶,也盛產自然氣,該地居民鑿井得氣後,即用作燃料以蒸餾由其他井內所汲出的鹽水。

石油的性質隨產地而異,美國所產的多為烷屬烴的混合物,蘇聯所產的以飽和環烴為主成分,而日本所產的多同時含有烷屬烴和飽和環烴,臺灣所產的則更含有芳香族碳氫化合物。

【9】



石油的分餾 鑿掘石油井時,最初其原油和自然氣一同噴出的,但在普通的情形下多係用唧筒吸上,因原油為多種成分所組成,且含有雜質,故須先分餾成三部分,再行精製,以獲得下表的各種製品。

第 5 表 分 餾 石 油 所 得 的 產 品

溫 度	餾 分 名 稱	產 品 名 稱
40°—150°	揮 發 油	{ 40°—70° 石 油 氈 70°—90° 石 油 精 { 90°—120° 藍 油 120°—150° 洗 滌 油
150°—300	火 油	{ (經 濃 硫 酸、稀 鹼 液 及 水 洗 滌，並 檢 定 燃 點。) { 安 全 燈 油、熱 用 油、漁 船 發 動 機 油 和 水 煤 油 等 類 用 油 等
300°—	重 油 (液 體 燃 料)	{ 滑 料 油……………減 壓 低 溫 時 的 餾 分 { 凡 士 林……………減 壓 高 溫 時 的 餾 分 石 蠟……………冷 却 時 所 析 出 的 晶 體
	殘 渣……………瀝 青	人 工 瀝 青、塗 料、瀝 青 地 漆 等

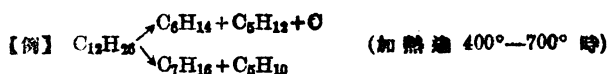
石油的成因 石油的成因有有機說和無機說等二種。有機說認石油係動植物體埋於地內，受熱分解而成，並曾用動物脂肪作多種實驗以證明。日本也曾作用魚油或植物油和酸性白土混合加熱分解，以製石油的實驗。由天然石油常和類似海水的鹹水相伴產生，而砂中也含有石油等事實，認石油的原料即係海產動物的脂肪油。又由石油常具有多少螢光性，也可支持來自生物體之說。至與有機成因相對的無機成因說，則認石油係由地下金屬碳化物和水作用所生各種碳氫化合物而成。這種無機成因說乃發明週期律的門得雷耶夫⁽¹⁾所創議，而為無機化學之權威的麻桑⁽²⁾等所支持。

由重油製汽油及由煤製石油 石油雖可簡單的說是碳氫化合物的混合物，惟實際上因產地不同，其主成分有為

(1) Dmitri Iwanowitsch Mendelejeff (俄, 1834—1907)

(2) Henri Moissan (法, 1825—1907).

既屬煙的，也有爲飽和環煙的，更有尙含有若干芳香族煙的。日本新瀉縣、秋葉縣和臺灣等處所產的石油乃上述三種碳氫化合物的混合物(參閱第39頁)。一般含4—9個碳原子的碳氫化合物爲汽油即飛機和汽車等內燃機燃料的成分，含9—17個碳原子的碳氫化合物爲燈油和熱用油的成分，再高級的碳氫化合物即爲重油。近來因汽油的需要量激增，常將沸點較高的燈油和重油等，於高壓高溫下，加熱分解，以製成低級的碳氫化合物，這種人工汽油的製造法，通稱爲熱裂法(Cracking method)。



又於高溫高壓下，使氫和混有焦油的煤粉化合，以造成和石油相似的液體(合成汽油)的方法，已經知道的有拍朱斯(Bergins)法等數種。

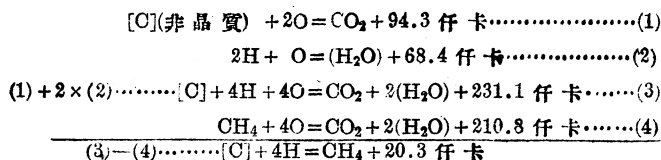
【注意】 碳氫化合物的燃燒熱(Heat of combustion)乃一克分子碳氫化合物完全燃燒成 CO_2 和 H_2O 所發生的熱量。在石蠟屬煙的分子內，每增加一 CH_2 時，平均增加燃燒熱156.3仟卡，所以

$$(C_nH_{2n+2}) = (CH_4) + (n-1) \times 156.3 \text{ 仟卡}$$

因甲烷的燃燒熱(CH_4)爲210.8仟卡，所以 C_4H_{10} 的燃燒熱可由下式算出：

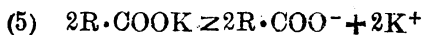
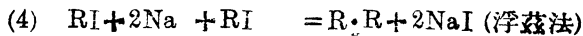
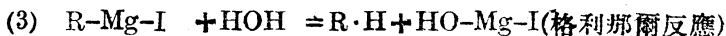
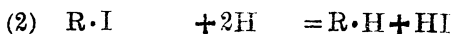
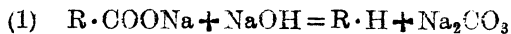
$$(C_4H_{10}) \dots\dots 210.8 + 3 \times 156.3 = 679.7 \text{ 仟卡 (計算)} \dots\dots 682.3 \text{ 仟卡 (實驗)}$$

有機化合物的生成熱(Heat of formation)可由燃燒熱間接算出。茲以 CH_4 的生成熱表明如下：



19. 地蠟和地瀝青 地下所產的天然固體石蠟屬烴，稱爲地蠟 (Ozokerite)，先用濃硫酸，繼以稀鹼液及水，依次洗滌，以溶去其中所含的色素和雜質等，即可以製成熔點在 50° — 60° 間的石蠟 (Paraffin wax)。地瀝青 (Asphalt) 大概係石油在地下失去揮發成分後，自然變成的瀝青，其成分中含有多量的碳和少量的氫與氧等。

20. 石蠟屬烴的一般生成法 石蠟屬烴之同系物的混合物，乃美國石油中的主成分，自然界內產量頗豐，惟碳原子頗相接近的成分，幾不能由分餾法分離，故欲得純粹物質，必須用合成法製備。合成法的原理，以甲烷生成法的推廣和烷基連結法爲主，且由此可以證明其構造式。



上式內係用 R 代表烷基 (Alkyl) C_nH_{2n+1} ，如 $R = CH_3$ ，則(1)

(2)、(3) 式爲 CH_4 的生成法，而(4)和(5)爲 C_2H_6 的生成法。

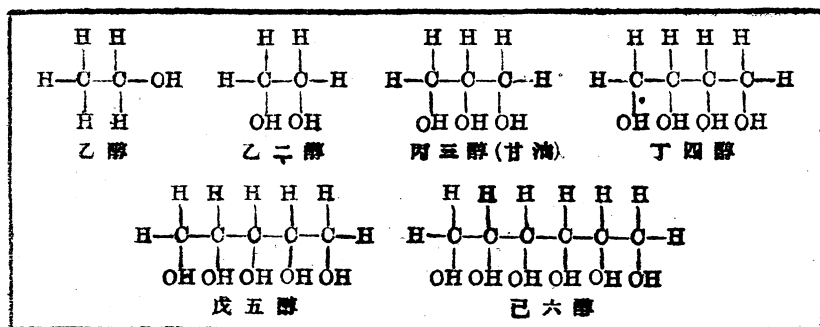
習 題

- (1) 試舉出 C_4H_{10} 的同分異構物,並表明其中之一的三種生成法.
- (2) 石蠟屬烴的同系物系一語,具何意義? 試說明其物理性質,隨含碳多少,發生怎樣的變遷?
- (3) 何謂取代作用? 試用甲烷的氯取代作用以說明之.
- (4) 怎樣可以區別甲烷和氫.

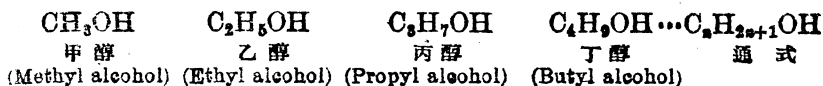
第二章 醇類

21. 一元醇和多元醇 碳氫化合物中的氫被OH基取代後，所成的有機化合物，稱為醇類(Alcohols)，凡含有一個氫氧基(簡稱羥基)的稱為一元醇(Monohydric alcohol)，含有兩個以上的，稱為多元醇(Polyhydric alcohol)。例如酒精為一元醇，甘油(Glycerine)為三元醇，戊五醇(Pentitol)等為多元醇。

第 6 表 一元醇和多元醇之區別的例



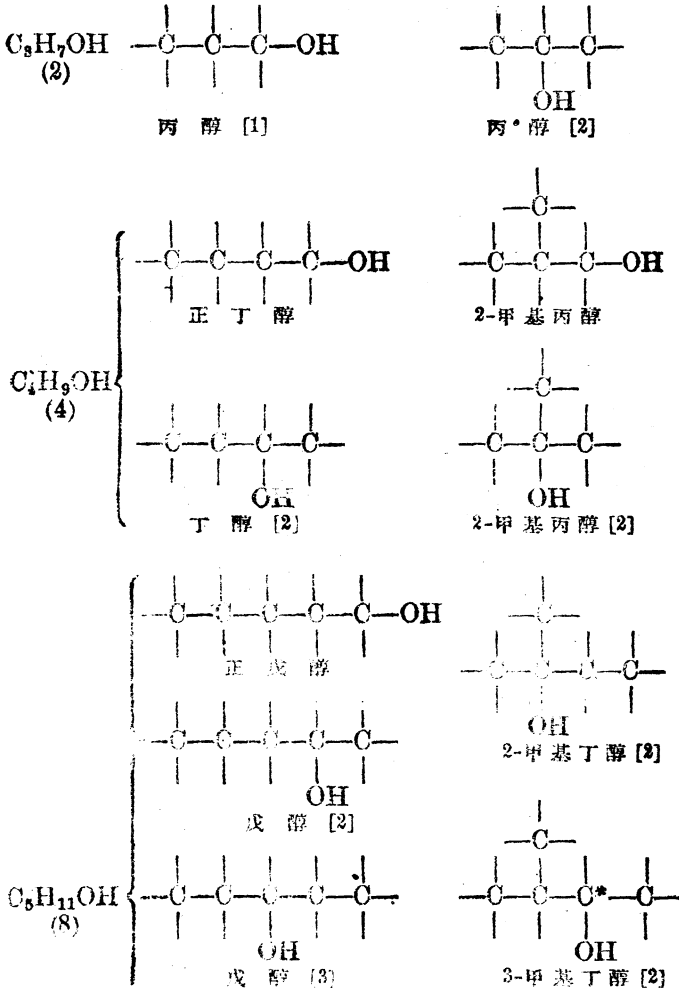
22. 飽和一元醇 甲烷系烴的羥基衍生物，如隨其含碳數排列，則可得飽和一元醇系如下：

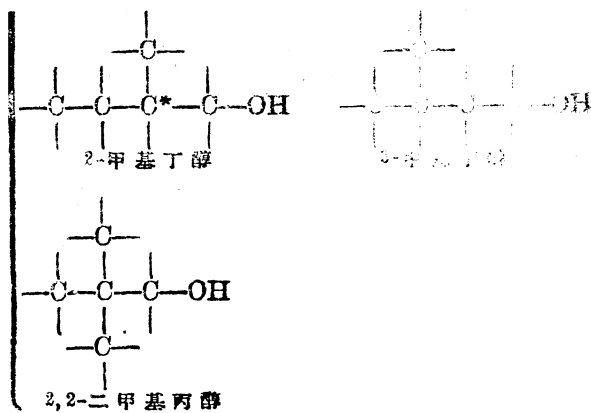


醇類的構造和同分異構物 甲醇和乙醇係各以一定式表示，實際上也都祇有一種。但丙醇以上的高級醇，因其碳

鏈上含有三個以上的碳原子，故隨和羥基結合之碳原子的位置不同，而產生同分異構物。即醇類的鏈式異構物和位置異構物的數目，係隨所具碳鏈上的碳原子數而激增。

【例】



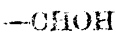


上例中 C_3H_7OH , C_4H_9OH 和 $C_5H_{11}OH$ 等分子下括弧內的數字,即表明同一分子式中,所具同分異構物的數目,惟普通的構造式不能表明具有光學異構物的場合,也不得不加以考慮。上述戊醇的八種構造異構物中,附有 * 號的 C,即表明其為非對稱碳原子,因此該分子必更有光學異構物的存在。

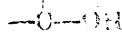
28. 醇類的分類 由上述醇類的構造式,可見羥基和碳結合能形成三種不同的基,茲分別表明於下:



伯醇基

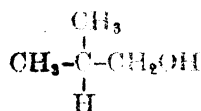
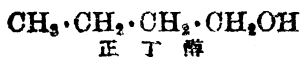
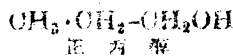
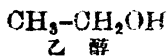
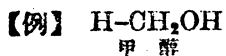


仲醇基

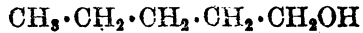


叔醇基

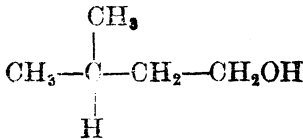
伯醇基內的 OH 常與第一碳結合,含於一般伯醇 (Primary alcohol) 的示性式內。



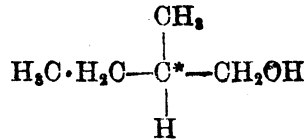
異丁醇或 2-甲基丙醇



正 戊 醇

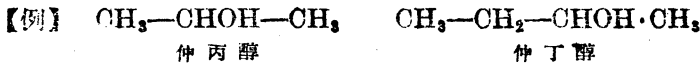


異戊醇 (3-甲基丁醇)

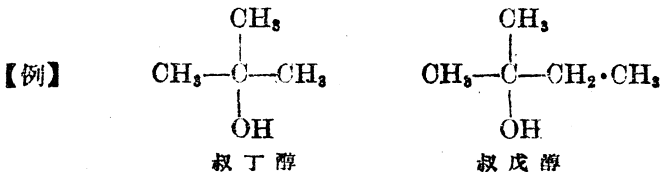


活性戊醇 (2-甲基丁醇)

仲醇基內的OH常與第二碳結合,含於一般仲醇(Secondary alcohol)的示性式內。

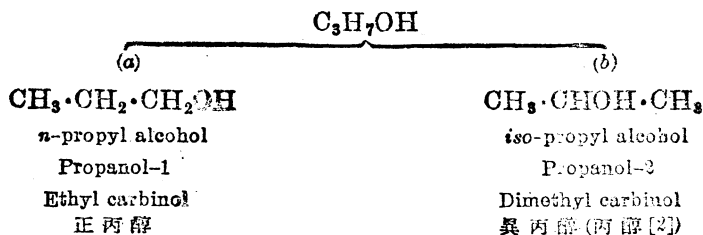


叔醇基內的OH常與第三碳結合,含於一般叔醇(Tertiary alcohol)的示性式內。



命名法 同一醇有多種名稱,實頗煩雜。化學上一種物質的名稱應能表示其構造且具有系統,方合理想,因此遂有日內瓦會議,共同決定一種新命名法。(我國化學命名原則係於民國二十二年由教育部頒佈。)




【例】 示性式	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$
英文慣用名	Methyl alcohol	Ethyl alcohol	Propyl alcohol
日內瓦新名	Methanol	Ethanol	Propylol
Carbinol 命名	Carbinol	Methyl carbinol	(a) Ethyl carbinol (b) Dimethyl carbinol
我國系統名	甲醇	乙醇	丙醇



24. 甲醇 (Methyl alcohol, CH_3OH) 因甲醇從來係由乾餾木材而得,故稱爲木精 (Wood spirit), 用以使酒精變性現在尙有一部分用作變性劑, 惟其最大用途係用以製造蟻醛溶液 (Formalin) 及如 CH_3I 等具有甲基的化合物, 或作爲液體燃料和溶劑等之用。

木材乾餾和乾餾煤相同, 係置於蒸餾瓶內加熱, 至約達 160° 時, 即開始分解, 溫度漸增, 各種物質即相繼餾出, 餾液冷卻後, 大概可分爲下列三部, 而木炭殘留於蒸餾瓶內。

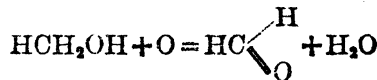
第 7 表 木材的乾餾

餾 分	成 分	用 途
(1) 木煤氣 (Wood gas)	CO CO_2 H_2 CH_4 C_2H_6 C_2H_4 C_2H_2 等	照明料及燃料
(2) 木醋酸 (Pyroligneous acid)	CH_3COOH (10%) 醋酸 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 等 醋酸甲酯 CH_3OH (3%) 木精 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ 丙酮	木精和醋酸等的原料
(3) 木焦油 (Woodtar)	高級石蠟屬烴 <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  酚 </div> <div style="text-align: center;">  酚甲基基酚 </div> <div style="text-align: center;">  萘 </div> </div>	防腐劑及塗料

取木醋酸的方法係於以消石灰中和蒸餾時, 不能揮發的醋酸鈣即殘留於蒸餾器內, 餾液中所含的木精和少量丙

■等,可依脫水和分餾等手續加以精製.至於醋酸鈣則於蒸乾後,尚須加熱,以使雜質炭化分解而除去.

性質 甲醇爲無色揮發性液體 (65°), 不純時,具有不快的臭味,歷來用以使酒精變性 (Denaturation), 惟現在各國所用的變性劑,係於精製甲醇內,更混有揮發油和吡啶 (Pyridine) 等.甲醇性極毒,其原因想係於體內氧化後變爲甲醛 (Formaldehyde) 所致.甲醇於空氣內極易燃燒而完全氧化,惟於不完全氧化時,即產生甲醛.



取熱鉛絲保持在 25°—30° 間,懸於甲醇液上二三厘米處,如圖 16 所示,即有具刺戟臭的甲醛發生.這時因甲醇的氧化熱,可使鉛絲保持在赤熱狀態.

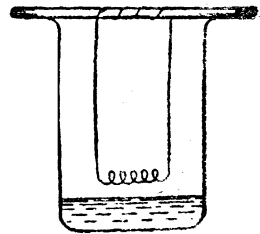
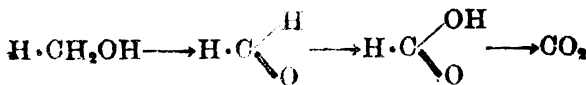
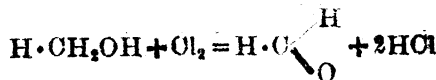


圖 16.

若和過量的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 共熱,則甲醇即逐步氧化,由甲醛經甲酸而變爲二氧化碳,這就是牠和酒精的區別.

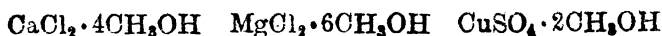
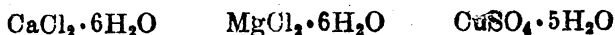


又如以氯爲氧化劑以使甲醇脫氫,則大抵祇氧化至甲醛爲止.

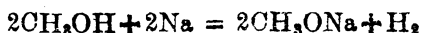


甲醇和水一樣，同為中性化合物，常顯和水相類似的性質，呈具有羥基之物質的各種化學作用。

(1) 甲醇可和鹽類化合而成與鹽類的結晶水相類似的結晶醇 (Alcohol of crystallization).



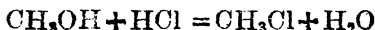
(2) 加鈉於甲醇內，即發生氫。



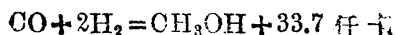
(3) 和無機及有機酸作用，即生成酯類 (Esters) 和水。



(4) 和 HCl 或 PCl_5 反應而生氯甲烷，即表明有羥基存在。



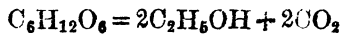
醇的合成 近來工業上甲醇的製造係加氫於水煤氣內，使一氧化碳和氫的體積比恰為 1 : 2，以 ZnO 和 Cr_2O_3 為催化劑，於 200 氣壓的高壓下，加熱至 $300^\circ - 400^\circ$ 以合成。



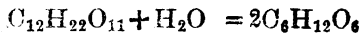
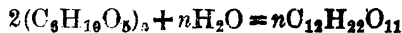
25. 乙醇 (Ethyl alcohol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 乙醇最普遍，古來稱為酒精 (Spirit of wine)，乃揮發性無色芳香液體 (78.3°)，和甲醇相似，能與水以任何比例混合。多數有機物能溶於乙醇內，故多用作溶劑，惟消費於飲料方面的更少，因純乙醇的凝固點

-114°] 甚低，故常用以充測量在汞的凝固點 [-38.8°] 以下之溫度的溫度計。

製法 使酵母 (Yeast) 在曾煮沸殺菌的稀薄糖液 (適宜溫度約 25°，糖液濃度約為 25%) 內繁殖，結果糖即分解而起下式的變化，通稱為酒精發酵 (Alcoholic fermentation)。



這樣所得的發酵液為一種稀薄的酒精含有液。這種發酵液如很優良，即可直接用為酒，葡萄酒即由葡萄皮上的 *Saccharomycetes Ellipsoideus* 酵母繁殖，致使葡萄汁液發酵而成。啤酒 (Beer) 乃由麥芽先使澱粉變為麥芽糖後，於溶液內加入香蛇蕨 (Hop)，再由純粹培養的酵母發酵而成，這時想係麥芽糖因麥芽糖酵素 (Maltose) 而起水解作用，變成麥芽糖後，再起酒精發酵作用。



日本酒係以蒸米、酒麴和適量的水造成混濁液後，於液內加入酵母以使發酵，將所得的白濁液壓榨，即可使酒糟和清酒分離。

第 8 表 酒類的乙醇含量比較表

種類	名稱	乙醇%	原料	種類	名稱	乙醇%	原料
發 酵 酒	啤 酒	3—7	麥芽汁	蒸 餾 酒	威 士 忌 酒	} 20% 以上	啤 酒
	葡 萄 酒	7—10	葡萄汁		白 蘭 地		葡 萄 酒
	日 本 酒	11—15	白米		燒 酒		酒 糟

酒精的工業製法 在高壓下通 140° — 150° 的過熱水蒸汽於馬鈴薯，使植物細胞破裂，將澱粉與汁液混和冷卻後，加麥芽於混液內，則麥芽中的澱粉水解酵素* (Diastase) 即使澱粉變糖化爲麥芽糖，同時因混有若干糊精 (Dextrin)，故將這種液體蒸發，即造成了餡。



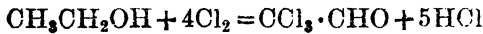
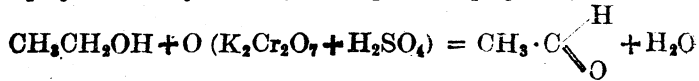
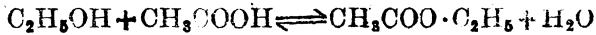
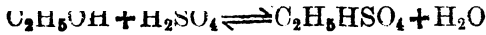
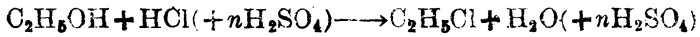
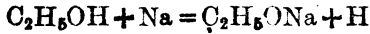
用優良的水料約五倍沖淡上述由澱粉所造的糖液，加入酵母以使發酵。由這發酵液內製取酒精，普通係利用分餾原理，使較易揮發的酒精由這溶液內餾出(參閱圖3)，即將發酵液裝於一附有分餾柱 (Fractional column) 的蒸餾瓶內，先於一定最低沸點餾出一部分，惟這種具最低沸點的部分乃乙醇和水的混合液，其中僅含乙醇 95.57%，所以最高限度祇能得出含乙醇 96% 的酒精。精製的方法，係於溫度在 78° — 83° 間的餾分內，加入四分之一體積的 K_2CO_3 粉末而搖盪，使成上下兩層，在含酒精的上層內，更加入善於脫水的生石灰，約數日後進行蒸餾，最後復加入金屬鈣以便水分完全分解，再行蒸餾，才能獲得通稱爲餡酒酒精 (Absolute alcohol) 的無水酒精 (78.3%)。

* 澱粉的水解，係由麥芽糖酵素 (Diastase) 所引起，此種酵素 (Diastase) 係由植物或微生物所產生。酒精的工業製法，係由澱粉 (Starch) 所製成，由澱粉製成酒精，其過程如下：澱粉 (Starch) 經水解 (Hydrolysis) 而生成糖 (Sugar)。

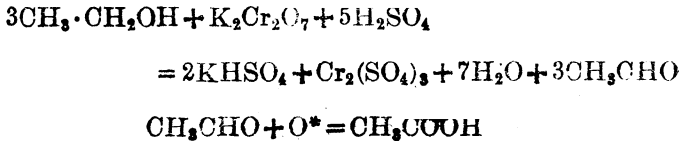
酒精的含有量係用體積百分率表示，例如以 53.9 體積的酒精和 49.8 體積的水混合，因體積收縮的結果，不為 $53.9 + 49.8 = 103.7$ 而恰為 100 體積，故稱為 53.9% (體積) 的酒精液，或為便利起見，也有用 100 cc. 中所含酒精的體數以表示飲料中酒精的百分數的。

【實驗】 實驗酒精發酵時，將 150 克葡萄糖於 500 cc. 熱水內，極力攪拌，加 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 KNO_3 約各一克，再加入 500 cc. 已發菌的冷水，於瓶中混合，調節溫度至 $25^\circ - 28^\circ$ 間，再加入少量泥狀的酵母，作成稀薄的膠態溶液，為移置於 25°C 恆溫的槽內，約經 2—3 日，即發酵甚旺而放出 CO_2 的氣泡，可導入石灰水內，由所發生的 CaCO_3 沉澱以驗證。

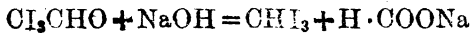
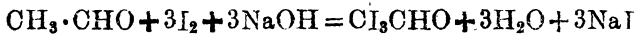
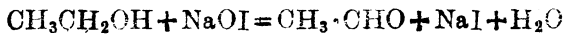
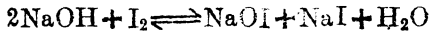
性質 純酒精為具一定比重[0.7937(15°)]的液體，惟於空氣中吸收水分後，則比重和其他物理性質均有若干改變，故欲使酒精保持純粹，則其貯器的裝置應和洗瓶一樣，附以氯化鈣管和活栓。如果想要知道酒精內是否混有水分，可投入普通無水 CuSO_4 的白色粉末，觀其是否變色以決定。既知混有水分後，可藉比重計等以測定酒精的百分數。酒精為多種有機物的溶劑，即在水內溶解度很小的碘和氯化汞等無機物質也易溶於酒精內。酒精因其蒸汽易於燃燒，故常用為燃料；因其具有芳香麻醉性，實廣用為飲料的主要原因，所以世界各國對於飲用酒精多課以重稅，而對於曾用甲醇和石油等變性的工業酒精，則多實行免稅。醫藥品溶於酒精內所成的溶液，通稱為酏 (Tincture)，例如碘酏和樟腦酏等普通的醫水即為香醇的酒精溶液，假漆 (Varnish) 則多為樹脂溶解於工業用酒精和甲醇內而成。至於酒精的性質，可由其示性試 CrO_3 反應指出，關於 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基的反應則完全和甲醇相同。



鑑定法 (1) 酒精內混以 $K_2Cr_2O_7$ 和 H_2SO_4 加熱時，開始可感到乙醛的臭味，惟最後係被氧化成醋酸。



(2) 加數滴氫氧化鈉液於含有酒精的溶液內，略微加熱，並滴入碘的碘化鉀溶液時，即發生具有特臭的微黃色結晶 CHI_3 的沉澱，通稱為三碘甲烷反應 (Iodoform reaction)。



【注意】 丙酮和異丙醇也可以發生三碘甲烷反應，唯以僅含這兩種物質的溶液一部分，用 $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ 氧化時，最初沒有乙醛的特臭發生。

O^{*} 乃由 $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ 所生的氧。

乙醇不起三碘甲烷反應，唯與過量的 $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ 除熱時，則所生的甲酯即再被氧化，經甲酸而變為二氧化碳。這時乙醇係被氧化，經乙醛而變為乙酸。根據這種差異，即可以鑑定乙醇中是否有乙醇存在。

26. 雜醇油 (Fusel oil) 普通由馬鈴薯、穀類和果實等釀酒時，除乙醇外，尚含有少量高級醇的混合物。可用分餾法使與乙醇分離。發酵酒內所呈微量不快的臭氣和能發生頭痛的结果，就是因為有這種通稱為雜醇油的高級醇混合物存在。雜醇油內含有下列數種高級醇，其中尤以異戊醇的含量為最多(約80%)。

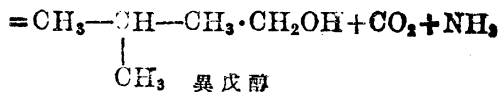
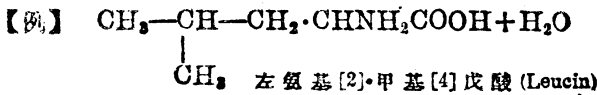
正丙醇 (97°)

異丁醇 (108°)

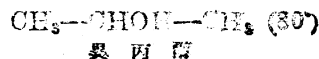
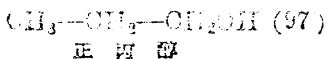
異戊醇 (130°)

左旋戊醇 (128°)

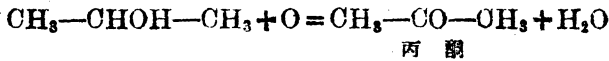
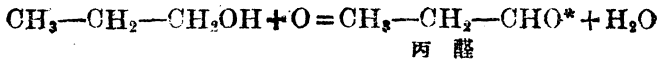
雜醇油內所含醇中的一部分，想係由原料內所含蛋白質等分解而來。



27. 丙醇 (Propyl alcohol, C_3H_7OH) 飽和一元醇的同系物系內，含有三個碳原子的醇可成兩種異構物。這兩種丙醇的區別係一為伯醇，一為仲醇。

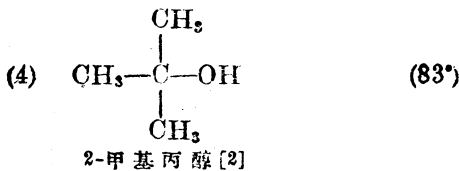
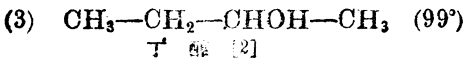
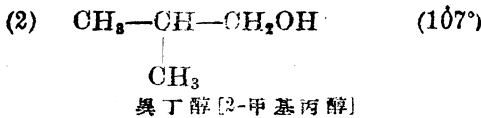
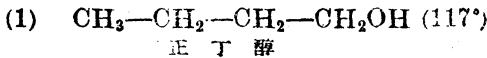


若以 $K_2Cr_2O_7$ 和 H_2SO_4 使上列兩醇氧化，則結果互異，即伯醇變為醛而仲醇變為酮。



第一種即存於雜醇油內的正丙醇。

28. 丁醇 (Butyl alcohol, C_4H_9OH) 丁醇有伯醇二種及仲醇叔醇各一種，共有四種構造異構物。



【注意】

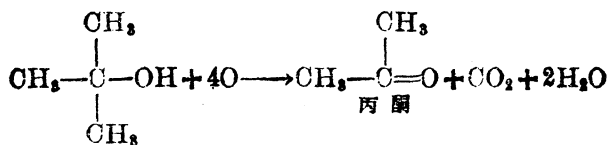
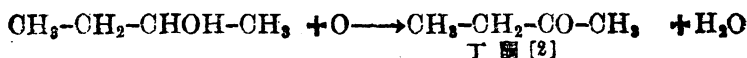
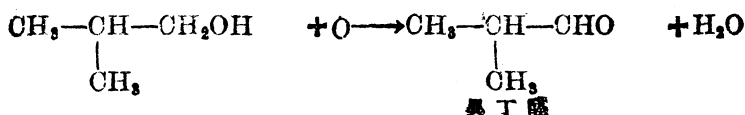
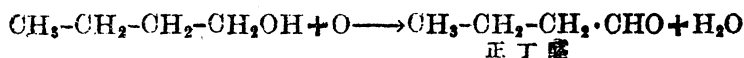
丙 醇	C_3H_7OH	(2)	n.	(97°)
丁 醇	C_4H_9OH	(4)	n.	(117°)
戊 醇	$C_5H_{11}OH$	(8)	n.	(137°)

類似構造的醇 (n-) 互相比較時可由上表內看出其沸點恰隨碳原子數順次增加 20°。異構物中的沸點以正伯醇最高，經基愈近碳鏈的中部，沸點愈低，又側鏈愈多，沸點亦愈降，故結果叔醇的沸點最低。

* 丙酮更氧化即變為丙酸。

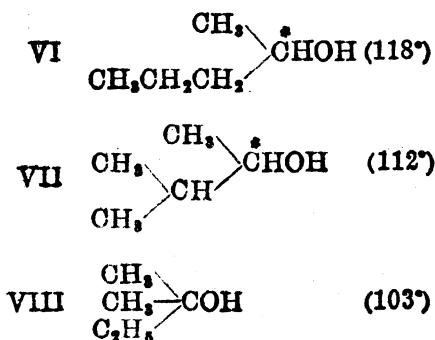
正丁醇乃馬鈴薯澱粉經 *Bacillus orthobutylicus* 的發酵作用和丙酮菌產生，而異丁醇則存於雜醇油中。

如用 $K_2Cr_2O_7$ 及 H_2SO_4 氧化，則伯醇各變為相應的醛，仲各變為相應的酮，惟叔醇則係破裂碳鏈而成含碳數較少酮和酸。



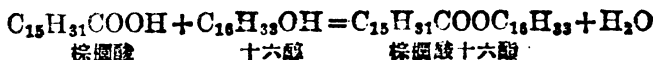
戊醇 ($C_5H_{11}OH$) 的構造異構物 (8)

- I $CH_3CH_2 \cdot CH_2CH_2CH_2OH$ (137°)
- II $\begin{array}{l} CH_3 \\ \diagdown \\ CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH \\ \diagup \\ CH_3 \end{array}$ (131°)
- III $\begin{array}{l} CH_3 \\ \diagdown \\ CH^*CH_2OH \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{array}$ (128°)
- IV $\begin{array}{l} CH_3 \\ \diagdown \\ C \begin{array}{l} \diagup CH_2OH \\ \diagdown CH_3 \end{array} \\ \diagup \\ CH_3 \end{array}$ (112°)
- V $\begin{array}{l} C_2H_5 \\ \diagdown \\ CHOH \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{array}$ (116°)

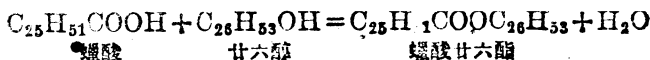


29. 存於自然界的高級醇 高於戊醇的高級一元醇，例如含 16 碳原子的十六醇(Cetyl alcohol)[50°]，含 26 碳原子的二十六醇(Ceryl alcohol)[79°]，和含 30 碳原子的三十醇(Melissyl alcohol)[85°]等均為天然蠟的成分。

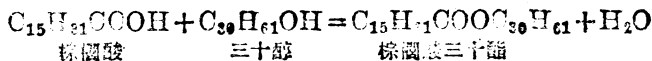
鯨蠟 (Spermaceti)



中國蠟 (Chinese wax)



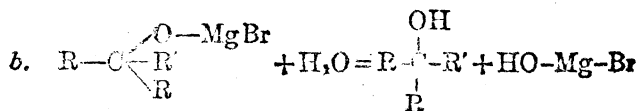
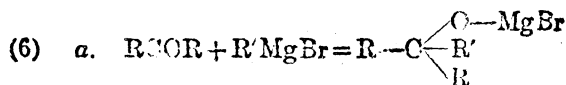
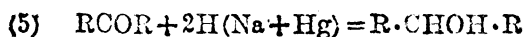
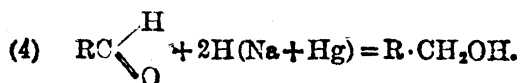
蜜蠟 (Bee's wax)



30. 飽和一元醇的通性和一般生成法 飽和一元醇的同系物系內，凡含碳數較少的，都具有酒精香氣且能自由溶於水內的液體，多可用作其他有機物的溶劑例如甲醇、乙醇、異戊醇乃樹脂和硝化棉等的溶劑，正丁醇至丁醇的

醇亦為現代重要塗料的溶劑。其揮發性和在水內的溶解度係隨碳數的增加而減少，含 10 碳原子以下的同系物均為液體，惟如含 16 碳原子的十六醇等，則為無臭且不溶於水內的蠟狀固體。碳數增加，化合力也變微弱，但尚能和各種的酸化合而造成一般的酯類。其氧化生成物係隨伯、仲或叔醇的種類而互異（參閱第 57 頁）。

乙醇至今尚由發酵法製造，現在僅將合成這些醇類的一般生成法表示如下：



(1) 如何證明乙醇和甲醇均具有羥基？

(2) 乙醇能和鹼起何種反應？濃硫酸對其他醇類和乙醇的反應有何幫助？

(3) 醇類可被 $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ 如何氧化？

(4) 伯、仲、叔醇有何差異？可藉何種作用以決定？

(5) 雜醇油的主成分為何種醇？

(6) 下式內所示甲醇合成法的反應乃一可逆放熱反應，故與由氮和氫以合成氨的情形相同，必需高壓而不利於高溫，試由下列合成式以說明其理由。



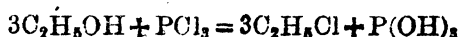
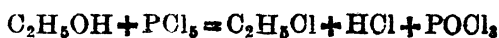
(7) 試列舉甲醇的各種名稱。

(8) 試說明三碘甲烷反應。

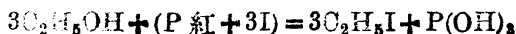
(9) 通氣於甲醇時，主要的反應生何物，試以方程式說明之。

第三章 鹵素取代物

31. 鹵化烷基 (Alkyl halide) 醇中所存的羥基很易因 PCl_5 或 PCl_3 的作用而被 Cl- 取代



這樣所產生的氯乙烷 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (12.5°), 乃易揮發而難溶於水的重液體. 利用這種方法的同一原理, 也可以製成溴乙烷 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (38.4°)、碘乙烷 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ (72°) 和碘甲烷 CH_3I (42.3°) 等, 但係加紅磷和鹵素於醇內而成.



【實驗】 加紅磷 10 克於 80 cc. 酒精內, 由滴液漏斗徐徐滴入 20 克 (6.3 cc.) 的溴. 這時須將蒸餾瓶冷卻, 待溴全部加入後, 放置數小時, 再於水浴上約熱至 60° 而收集其餾液, 則這種餾液為含有少量酒精和 HBr 等的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (38.4°), 故須先用鹼液洗滌, 再加氯化鈣以除去水分. 經數小時後, 再行蒸餾而收集 38°—40° 間的餾液 (圖 17). 其接受器應浸於冷水內, 並須與藍打石灰塔連接以吸收溴化氫.

溴乙烷尚可藉溴化氫氣作用於乙醇以製備, 即



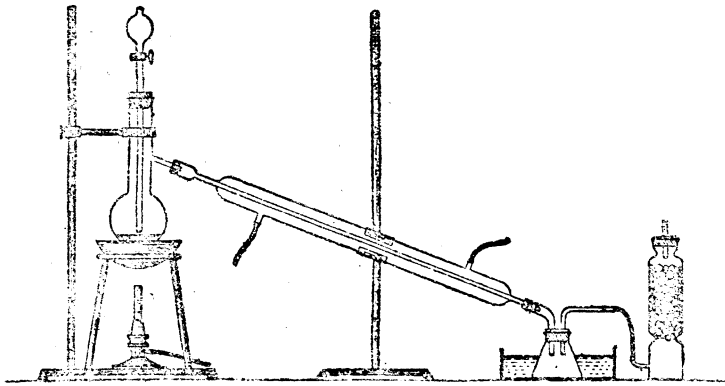
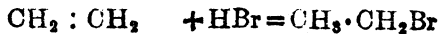
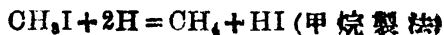
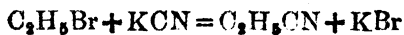
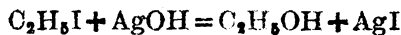
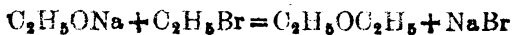


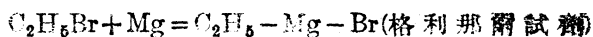
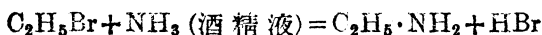
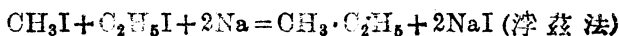
圖 17. 溴乙烷的製造

理論上氯化烷基可視為石蠟屬烴的一氯取代物，即僅被氯素一度取代的生成物，但實際上使氯僅限於取代一原子，實不可能。溴也可以直接取代，惟一溴取代作用於普通溫度下，頗不易進行。但可於烯屬烴 (Olefine) 上，由 HX 加入所需要的鹵素。

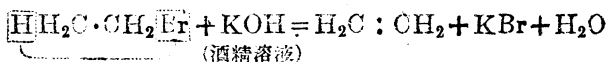


通性 多為油狀液體，難溶於水而易溶於有機溶劑內。鹵化烷基中以碘化烷基的沸點最高。對其他的物質具有供給烷基的作用，故廣用為烷基化劑 (Alkylating agent)。





這些反應想係因鹵化烷基內的鹵素常易與烷基分離
 起。鹵化烷基若與氫氧化鉀的酒精溶液共煮時，則可將
 X一同除去，而起產生不飽和的反應。



第 9 表 RX 的沸點和比重

鹵化烷基	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$	沸點	液體比重
氯 甲 烷	CH_3Cl	-23°	0.95/0°
溴 甲 烷	CH_3Br	4.5°	1.73/0°
碘 甲 烷	CH_3I	42.3°	2.23/15°
氯 乙 烷	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	12.5°	1.92/0°
溴 乙 烷	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	38.4°	1.47/15°
碘 乙 烷	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	71.5°	1.94/15°
碘 丙 烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$	102.5°	1.79/0°
2-碘丙烷	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHI} \cdot \text{CH}_3$	89°	1.74/0°

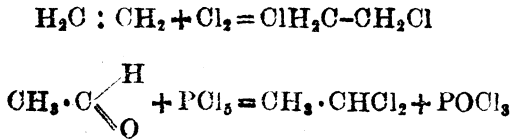
32. 多鹵素取代物 CHCl_3 , CHI_3 和 CCl_4 等甲烷的三及四鹵素取代物常大量的製備， CH_2Cl_2 和 CH_2Br_2 等二鹵代甲烷也已發現。

乙烷的二鹵素取代物有兩種同分異構物，即

- (1) 1,2-二氯乙烷 (Ethylene dichloride, $\text{ClH}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$)
- (2) 1,1-二氯乙烷 (Ethylidene dichloride, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl}_2$)

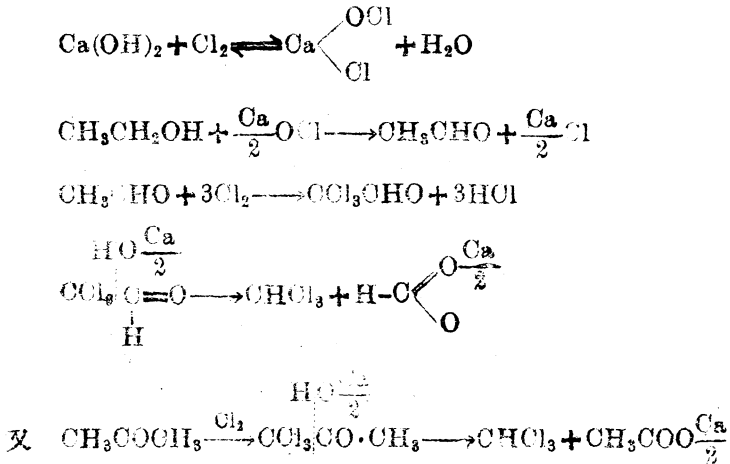
這些化合物的製法如直接取代烷屬烴時，其取代數和取代位置不能一定，不適於製備某種確定的取代物，故通常

係採用下列製法：

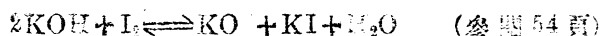
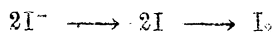
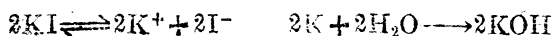


三氯甲烷 (Chloroform, CHCl_3) 和三碘甲烷 (Iodoform, CHI_3) 均為甲烷的三鹵素取代物, 其製法係藉鹼和鹵素對乙醇或丙酮所起的反應, 三碘甲烷反應, 前面已經說及 (第 54 頁), 由乙醇製造三氯甲烷的原理, 和三碘甲烷反應完全相同。

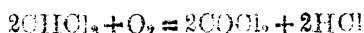
即混酒精或丙酮於漂白粉的溶液內, 加熱以餾出三氯甲烷 (61.2°), 這是歷來所採用的製法。



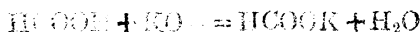
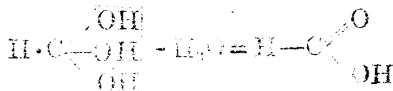
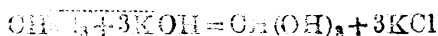
【實驗】製三碘甲烷時, 係加數滴氫氧化鈣於酒精或丙酮內後, 稍量加熱, 漸次加入碘或碘的碘化鉀溶液, 即發生三碘甲烷的黃色結晶沉澱。或將碘化鉀的水溶液於酒精或丙酮內, 用鉛為陽極, 念刻攪拌而加以電解, 即可發生三碘甲烷的沉澱。



性質 三氯甲烷為不溶於水的無色重(比重 1.53)液體(61.2°), 可用為溶劑, 其純蒸汽可用作麻醉劑 (Anaesthetic)。純粹的三氯甲烷不呈氯根的反應, 但因日光而自然分解, 有產生氯化碳醜(通稱為光氣 Phosgene, $COCl_2$) 等有毒物質的危險, 幸這時由下列反應, 能同時產生氯化氫, 故可用硝酸銀以檢驗三氯甲烷的純否。



加氫氧化鉀於三氯甲烷而加熱, 則變為甲酸鉀和氯化鉀而溶解, 這反應可設想三氯甲烷係原甲酸的氯化物。

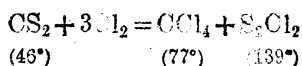


三氯甲烷 (Bromoform, $CHCl_3$) 為很重(比重 2.5)的液體 [151°], 乃藉次氯酸鉀作用於乙醇或丙酮以製成。

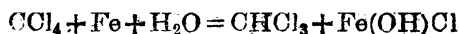
三碘甲烷 (Iodoform, CHI_3) 為淡黃色的六方板狀小晶體 (119°), 可用作防腐劑 (Antiseptic), 於常溫時, 也發生特異的惡臭氣, 易溶於酒精內, 三碘甲烷比三氯甲烷易於分解於溶

液內能產生碘離子，可和硝酸銀反應而生碘化銀的沉澱。

四氯化碳 (Carbon tetrachloride, CCl_4) 三氯甲烷內的氯不易再被氯取代，所以通常多藉氯對於二硫化碳的作用以製備四氯化碳。如通 CS_2 和 3Cl_2 的混合氣體於作為催化劑的活性炭上，則約須加熱至 100° 附近。



性質 四氯化碳為無色重(比重1.63)液體(77°)，發生和三氯甲烷相似的蒸汽，可用作溶劑、洗滌液和滅火液等之用。如和鐵屑及水起作用，即產生三氯甲烷。



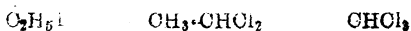
工業上常利用這反應以製造三氯甲烷。

習 題

- (1) 試比較溴乙烷和鹵金屬溴化物之性質上的異同。
- (2) 用卡利阿斯 (Carius) 法分析 1.050 克鹵化烷基的結果，得溴化銀 1.604 克，又該試料內如含有 C=29.3%，H=5.7%，以氯為單位時，其蒸汽密度為 61.5，試求其化學式和異構物。

[答] $\text{C}_2\text{H}_7\text{Br}$ (異構物二種)

- (3) 下列各物質如與鹼液共同煮沸時，其反應當如何

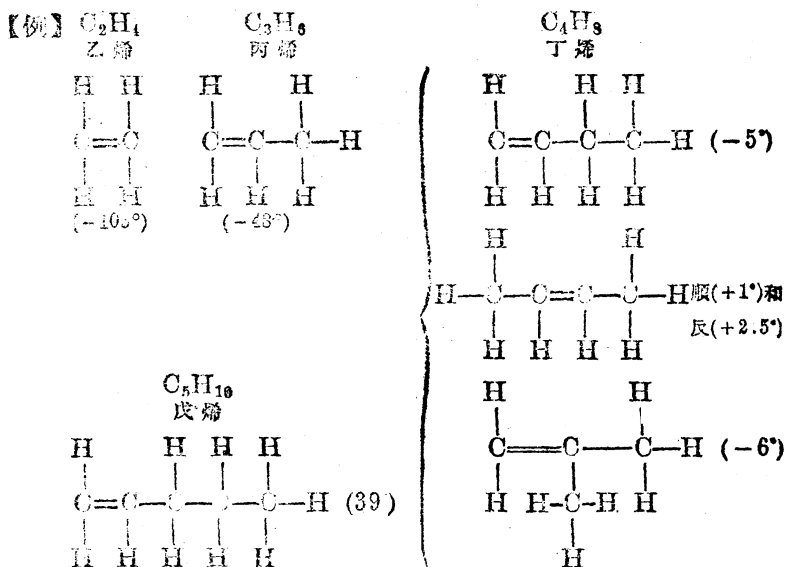


- (4) 在維克托邁爾氏的裝置內蒸發碘化氫 0.25 克於水上逐出的空氣，如在 13° 和 761 mm. (13° 時水的汽壓 = 11 mm.) 時為 38.1 cc.，試求該試料物質的分子量和分子式。

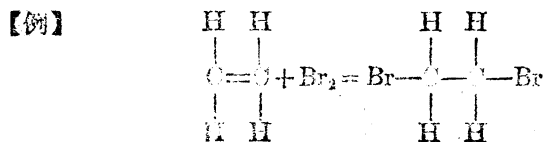
[答] 156, $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$

第四章 不飽烴和不飽醇

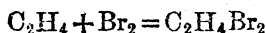
33. 成油氣屬 (Olefines, C_nH_{2n}) 成油氣屬又稱乙烯屬
即碳鏈中具有一雙鍵結合的碳氫化合物。



以前曾說過蘇俄所產石油的成分內具有 C_nH_{2n} 通式的
環狀飽和碳氫化合物。成油氣屬乃碳鏈中
雙鍵結合的鏈狀化合物，其能加入其他元素或化合物
顯示具有未飽和之特性一點，和飽和環烴完全不同。

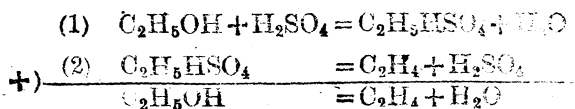


即



成油氣一名能由來，係因乙烯和氯及溴等所成的加成物 $C_2H_4X_2$ ，為一種油狀液體，致現在全部乙烯系的同系物均被稱為成油氣類。

乙烯的製法 將酒精和濃硫酸混合加熱至 160° 以上，即發生乙烯，惟同時有少量二氧化硫相伴產生。反應時係於一乙醇分子內取去一分子水，同時另有一部分濃硫酸被乙醇還原。茲僅就其主要反應表明於下：



盛酒精 30 cc. 於燒瓶內，漸次加入濃硫酸 120 cc.，另加砂一小匙，作為催化劑及氣體發生時緩和沸騰之用。並使氣體於盛濃氫氧化鉀溶液的洗瓶內通過，以吸收二氧化硫。

乙烯的性質 乙烯為無色而具甜香的氣體 (-103°)，不溶於水內。因燃燒時所分解的氫充分燃

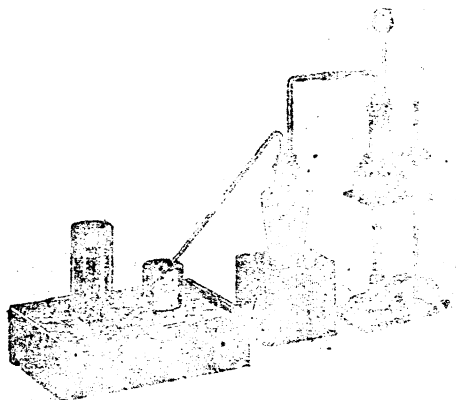
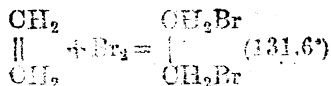


圖 13. 乙烯的製造

燒所達的高溫，可使一部分遊離的碳粒強熱，故能發生光輝的火焰。茲將乙烯和溴或其他物質所起的加成反應及其實驗法，表示於下：



【實驗】製備1,2-二溴乙烷時，其裝置如圖19，即於容積為1升的燒瓶內，置糖漿狀磷酸(預熱至200°，以祛除水分後的磷酸)120克，由滴液漏斗(Tap funnel)滴入酒精，用導管通入一盛氫氧化鉀濃溶液的富爾夫(Woulf)瓶內，再與盛25 cc. 溴和5 cc. 水的

燒瓶二個互相連結。
將燒瓶加熱至210°—220°，漸次置入酒精，則乙烯氣泡即由溴內通過，致使溴大體脫色，C₂H₄Br₂的油狀液體也和C₂H₅Br一樣，可用氫氧化鈉溶液洗滌，並以分液漏斗(Separating funnel)取出下層油狀液體，加氯化鈣於液內，密閉數小時以脫水後，再行蒸餾而收集130°附近的餾液。

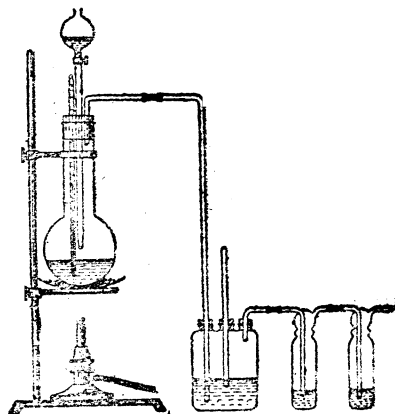
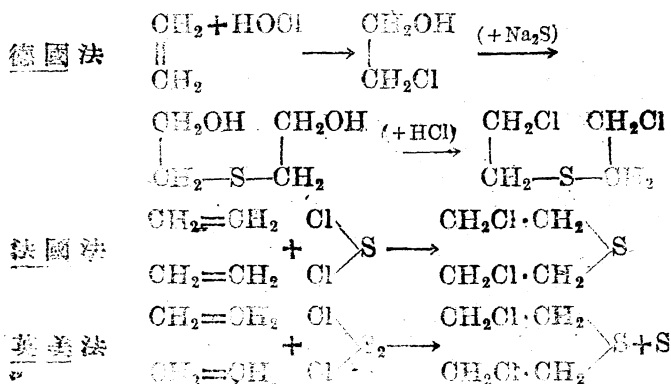


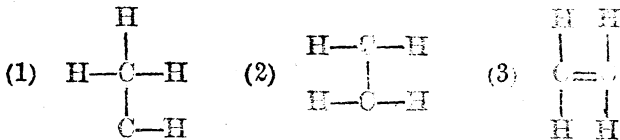
圖19. 製備1,2-二溴乙烷的裝置

歐戰時所用由乙烯製造的芥子氣(Mustard gas)，在德國和美國係通酒精蒸汽於熱至400°的氧化鋁上，在英國等處則係加酒精於熱磷酸以先製成乙烯，再藉乙烯所起的加成反應，以製造芥子氣，其製法各國均互異。

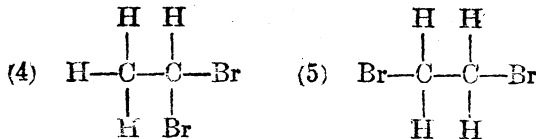


這種液體的蒸汽具有類似芥子油的刺激臭，故稱為芥子氣。芥子氣除具刺戟臭外，又具有腐蝕性和糜爛性。天然芥子油 (Mustard oil) 為異硫氰酸丙烯 (Allyl isocyanate, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NCS}$)，乃一種具丙烯基 $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot$ 的化合物。

乙炔的構造 依據原子價學說， C_2H_2 一分子式可有以下三種構造式：



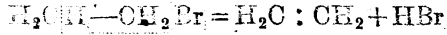
依 (1) 式則 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ 的構造式應如 (4)，依 (2) 或 (3) 則應如 (5)。



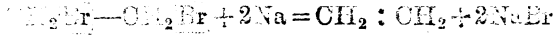
由乙炔和紅磷及溴反應所成如 (5) 式所示的 1, 2-二溴乙烷 (131.6°)，與 (4) 式所示的 1, 1-二溴乙烷 (110.5°) 不同，故惟 (2) 或 (3) 式與乙烯相合。但 (2) 式所示的分子內，具有和氫或簡單其結合的三價碳原子，實與通例相抵觸，故惟 (3) 式最為適當。

成油氣屬的一般生成法和性質 石油原油和煤氣內雖含有少量成油氣屬，但一般係由以下的各種反應製成：

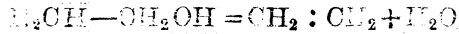
(1) 以氫氧化鉀的酒精溶液與鹵化烷基共熱以除去 HX 。



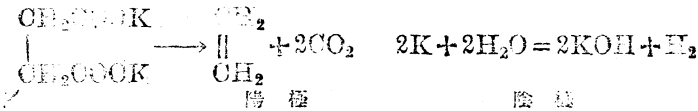
(2) 以金屬鈉移去與如1,2-二溴乙烷之相隣二碳原子的二鹵素原子以製備。



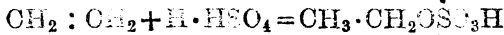
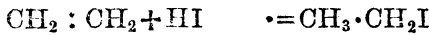
(3) 或濃硫酸或磷酸等以使醇類脫水。



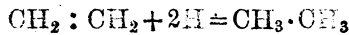
(4) 溶解飽和琥珀酸鉀(Potassium succinate, 學名丁二酸的鉀和溶液)以製備。



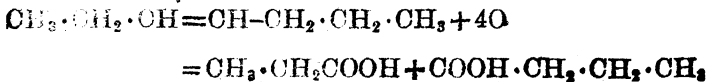
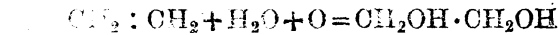
低級的烴屬煙為氣體,中級的為液體,高級的為固體。因各分子內均含有一雙鍵結合,故極易與鹵素二原子或鹵氫起加成反應,又能和濃硫酸化合。



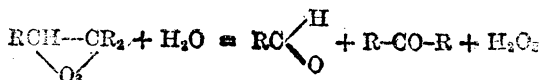
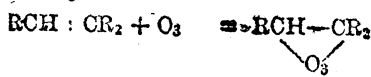
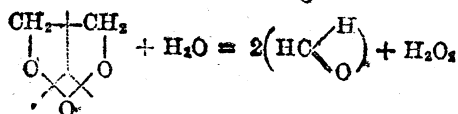
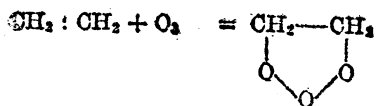
藉銻生氫和鎳為催化劑等之助,可使水煤氣對成油氣的雙鍵結合,起加成反應而產生飽和烴。



用高錳酸鉀的水溶液等的作用以氧化而產生二元醇,為長碳鏈,則常於雙鍵結合處破斷。

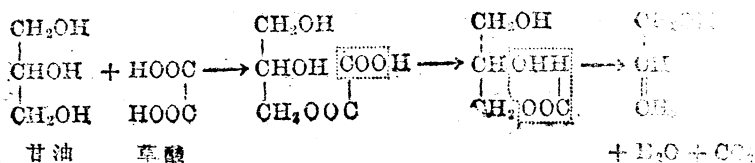


如和臭氧起加成反應，則成臭氧化物，臭氧化物起水解作用後，即於原來的雙鍵結合處，將碳鍵破斷。



34. 丙烯[1]醇[3] [Allyl alcohol, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ (97)]

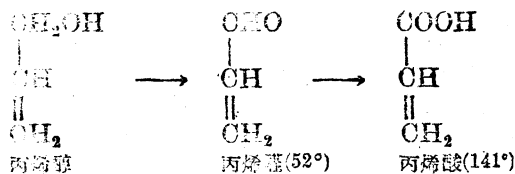
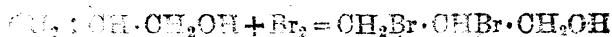
加草酸於甘油內，加熱至 220° 附近，即可將丙烯[1]醇[3]蒸餾出，反應時係先生草酸酯，再經甲酸酯而分解為丙烯[1]醇[3]和三氧化碳。



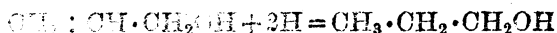
【實驗】 丙烯[1]醇[3]的製備 混甘油 200 克和草酸結晶 50 克於蒸餾瓶內，為使所生成的丙烯[1]醇[3]易於分離而餾出起見，並加入氯化鈉 0.5 克。加熱蒸餾，收集於 $200^\circ - 260^\circ$ 間的餾液，將餾液再餾兩次為 105° 以下的餾分，加 K_2CO_3 脫水後，再於固體氫氧化鉀上乾燥而得純品。

性質 丙烯[1]醇[3]為無色具刺激臭的液體，可和

水互相混和，其不飽醇的特性，能使溴脫色，又能和酸類造成酯。如葡萄糖則被氧化後，即經丙烯醛 (Acrolein) 而變為丙烯酸 (Acrylic acid)。



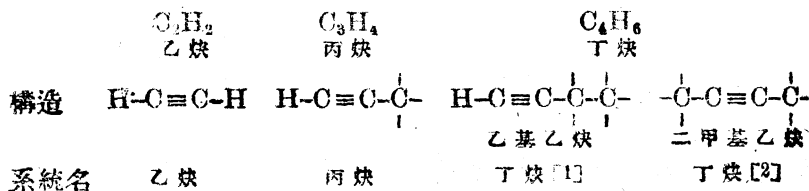
丙醇[1]醇[3]的蒸汽和氫混合，通於已熱的鎳上，或和新氫相遇，即可變成正丙醇。



氧化丙烯[(CH₂:CH·CH₂)₂S]乃蒜油等的油狀成分，能發生刺鼻臭。

異腈酸丙烯[CH₂:CH·CH₂·NCS]乃發生芥子油之刺鼻臭的油狀成分，含於芥子中最初所成的一種配醣物 (Glucoside) 內。

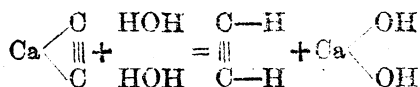
5. 炔系烴 C_nH_{2n-2} 乙炔系烴之同系物的碳鍵中，具有一套鍵結合和乙炔相同，其不飽度較成油氣屬烴為甚，須加入四原子的鹵素或氫方能飽和。



乙炔 (Acetylene, C_2H_2) 乙炔為具特臭的無色氣體, 自燃燒時供給極充分的空氣, 則發生光輝極強的火焰, 故用乙炔以供照明的場合頗多, 若於氧乙炔吹管 (Oxy-acetylene blowpipe) 內和適量的氧相混合發生約 2700° 的高熱火焰, 以便燒器熔融, 故廣用於鐵的熔接或熔斷, 設將乙炔和氧以 2:5 的體積比混合而點火, 則可發生極猛烈的爆鳴。

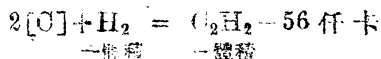


乙炔的製法和性質 加水於碳化鈣, 即起以下的反應而產生乙炔。



因工業上所製碳化鈣內含有雜質, 故製乙炔時, 常發生少量 H_2S 、 PH_3 和硫與磷等的有機化合物, 致具有惡臭和毒氣, 為除去這些雜質起見, 可使由盛硫酸銅和漂白粉等洗瓶內通過。

乙炔於約 800° 時可以自起爆發作用, 若和空氣混合, 則在和乙炔的體積比為 3—82% 的廣範圍內, 可於 480° 起燃燒, 這種結果由碳和氫化合為乙炔時, 須吸收多量的熱量一事, 適當可想到



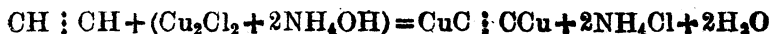
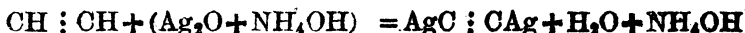
柏塞羅⁽¹⁾發見通氫於包含以碳極所作成之電極的球內, 可製出乙炔, 同時又曾測定該溫度時平衡氣體的成分和組成如下:

(1) Pierre Eugène Marcellin Berthelot (法) 1827—1907.

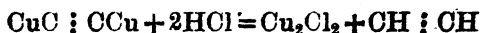
C_2H_2 7—8%, CH_4 1.25%, C_2H_6 0.75%, H_2 90—91%.

這個實驗乃由碳與氫以合成碳氫化合物的方法,此外,又曾作將碳於氫中熱至約達 1200° 時,可以合成甲烷的實驗.

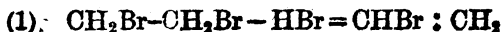
性質 通乙炔於氧化銀的氨溶液,或氯化亞銅的氨溶液內,即分別發生黃白色和紅色乙炔化合物的沉澱,將乙炔化合物加熱乾燥後,苟加衝擊,即可爆發.



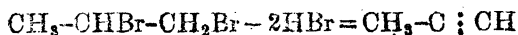
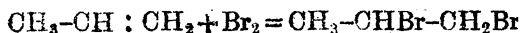
煤氣中所含少量的乙炔,也可用同樣的實驗以證明,因為甲烷和乙烯等完全沒有這種反應.又乙炔化合物,例如 $Eu.C_2$ 等,如受酸類的作用,即可發生純粹的乙炔.

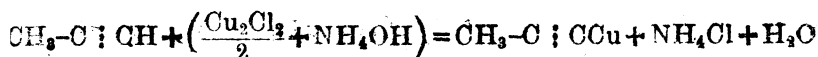


乙炔系炔的一般製法和特性 利用將 $CH_2Br.CH_2Br$ 和氫氧化鉀的酒精溶液加熱,以除去 HBr 而製備 $CH_2 : CH_2$ 的同一原理, $CH : CH$ 也可由 $CH_2Br.CH_2Br$ 以製備.



若於以丙烯和溴起加成反應後所造成的 CH_3-CHBr 內,依上法移去 $2HBr$,即得丙炔 $CH_3-C : CH(-23.5^\circ)$. 通於氯化亞銅的氨溶液內,則發生 $CH_3-C \downarrow + CCu$ 的沉澱.

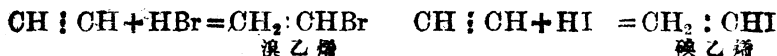




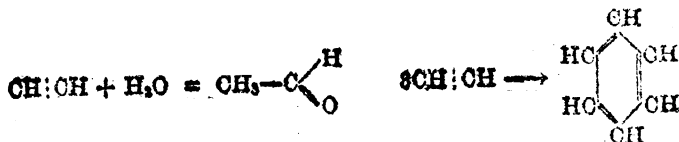
所以設想($\equiv\text{CH}$)基中的H也和**在酸內**一樣,具有能和金屬起取代作用的機能.實際上,乙炔系煙中的 $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$,不能發生金屬乙炔化合物的反應.

乙炔氣可於 0° 及26氣壓下液化,惟在液態或壓縮狀態時,偶受衝擊,即能爆發,故貯於鐵彈(Bomb)中實很危險.幸乙炔頗易溶於丙酮內,所以可壓入丙酮中以貯藏.減壓時,即發生乙炔氣.

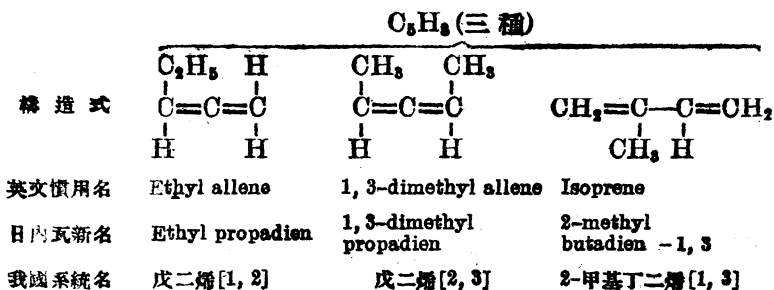
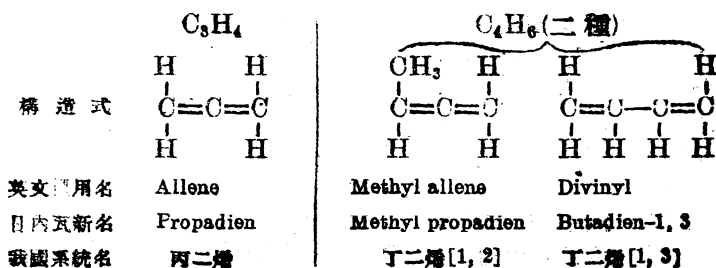
乙炔的構造 應用對於乙炔的同一理解,可設想 C_2H_2 分子式內的碳原子間,具有一叁鍵結合.乙炔如於常溫時和溴水或溴蒸汽相遇,即能加入二個或四個原子的溴,又和HBr以及HI等,也可起同樣的加成反應.



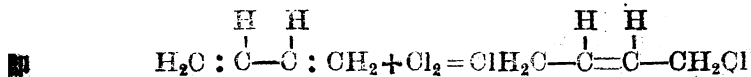
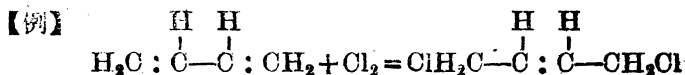
如用汞鹽為催化劑,則乙炔可與水起加成反應而變為乙醛,或將乙炔由赤熱的管內通過,則每三分子互相化合而成苯 C_6H_6 ,這兩種反應很好說明乙炔內具有叁鍵結合的構造.



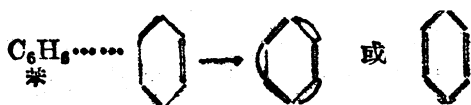
乙炔系烴的同分異構物爲不具叁鍵結合而具二雙鍵結合的碳氫化合物。茲將二種屬烴 C_nH_{2n-2} 的同系物二三種列舉於下：



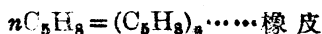
以上的構造式中，丁二烯 [1, 3] 和 2-甲基丁二烯 [1, 3] 的雙鍵結合，係於二雙鍵中夾一單鍵，像這樣的雙鍵結合就稱爲共軛雙鍵 (Conjugated double bond)。因此，丁二烯等，能與少數鹵素起如下之異常的加成反應：



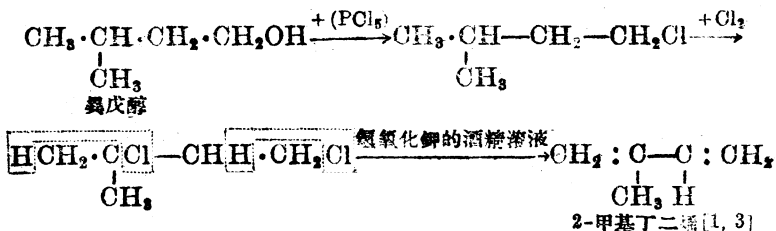
殘價說 (Residual or partial valency) 雙鍵結合的原子間於化合時，其原子價的一部分即遊離而殘存，蓋雙鍵結合的原子價頗為反常，故被認為有此結果。這種部分原子價的想像，稱為提挨爾 (Thiele) 的殘價說，依據這種學說，則上述的異常加成反應，和苯的雙鍵結合易於起加成反應等事實，很容易說明。



2-甲基丁二烯 [1,3], C_5H_8 2-甲基丁二烯 [1,3] 乃由乾蠟彈性橡膠 (Caoutchou) 而得的液體 (35°)，如加入鈉或其他催化劑又可聚合而再變成彈性橡膠。由這種事實的啓示，歐戰時遂發明合成橡皮的製造法。

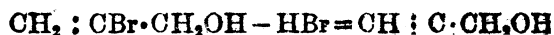


2-甲基丁二烯 [1,3] 也可由異戊醇依下法製造：



36. 丙炔醇 (Propargylalcohol) $\text{CH} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ (114°) 丙炔醇為具參鍵結合之最簡單的不飽醇，乃一種和丙醇類相類似的液體，施於氯化亞銅的氨溶液內，可發生 $\text{CuC} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$

的黃色沉澱。丙炔醇又可藉氫氧化鉀對 α -溴·丙烯醇的作用以製造。



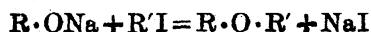
習 題

- (1) 試說明不飽有機化合物的意義和特有的反應。
- (2) 於有機化合物內造成雙鍵結合和參鍵結合的一般方法如何？
- (3) 試說明烯屬烴的臭氣化合物，於最初可利用以決定雙鍵結合的位置，和烯屬烴的構造的原理。
- (4) C_4H_8 共可成爲幾種同分異構物？試列舉其構造式。
(注意) 含 狀和環狀體五種。
- (5) 已知 C_2H_2 , $[\text{C}], 2\text{H}$ 的燃燒熱各爲 312 仟卡, 94.3 仟卡, 68.4 仟卡, 試算乙炔的生成熱。
[答] -55 仟卡。

第五章 醚類

37. 醚類 Ether, ROR' 一元醇 ROH 式中之羥基上的氫如被一烷基 R' 取代,即得醚 $R-O-R'$. 故醚即由氧連結兩烷基而成,可視為烷基的氧化物,若 $R=R'$ 則稱為單醚 (Simple ether), $R \neq R'$ 則稱為混醚 (Mixed ether). 最普通的醚為單醚中的乙醚 (Ethyl ether, $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$), 乙醚和乙醇均具有同樣的乙基,故名稱也兩兩相應.

製法和構造 醇內羥基中的氫被鈉取代後,再與 RI 作用以製 $R-O-R'$ 的方法極便於說明構造式.



但實際上的製法,係採用加濃硫酸於乙醇內,加熱至 $140^\circ - 145^\circ$ 而將醚餾出的方法,這種反應乃分兩步進行.(這反應的機構係依據威廉孫⁽¹⁾所決定.)



所用的硫酸形成使二分子乙醇脫水的催化劑,故漸變稀薄.實際上,乙醚可隨陸續供給乙醇而不斷的餾出,所以極為有利,這種方法,通稱為連續製法 (Continuous process).

(1) Alexander William Williamson (英) 1824—1904.

【實驗】 將滴液漏斗
 和溫度計置於一 500 cc.
 的蒸餾瓶上，先裝 100 cc. 酒
 精於瓶內，再徐徐加入 70 cc.
 濃硫酸並不時振盪。滴液漏
 斗內貯酒精，加熱至 140°—
 145°，將酒精徐徐滴入，則乙
 醚即與少量的水分，及由硫
 酸分解所生的 SO₂ 一同餽

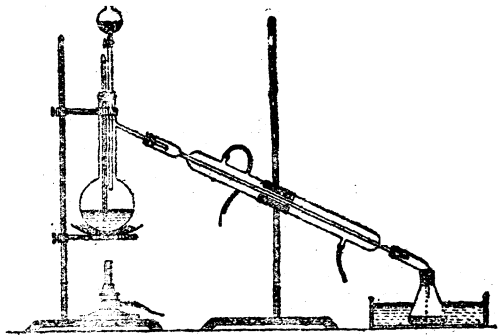
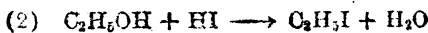
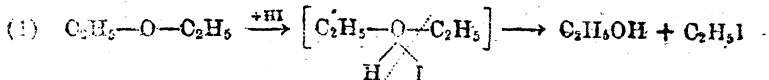


圖 30. 用連續法以製乙醚的裝置

出而集於接受器內，如圖 20。先用稀鹼液除去餽液內的 SO₂，再加濃食鹽水放
 置，以滌去酒精，並用固體氯化鈣以脫水後，又加入金屬鈉，以使水分完全分
 解，復進行蒸餾，就可獲得純粹的乙醚。

性質 乙醚為不溶於水的無色輕(比重 0.72)液體(34.9°)，
 呈醚臭，和三氯甲烷一樣具有麻醉性，極易揮發，故可用為冷
 劑。乙醚汽遠重於空氣，不易逃散，且非常的易於引火而爆發，
 故非與火焰充分隔離不可。其主要用途乃作為有機物的溶
 劑。雖加過量的鈉，也不起化學變化，即普通的酸類和鹼類也
 不能起作用，故乙醚為極不活潑的安定化合物，當作為溶劑
 時不致參與他物間的反應，但如係被 HI 飽和，則能起如下
 式的分解作用：



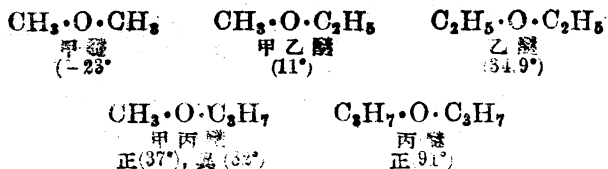
醚內不含羥基，為和醇類的一大區別。在常溫時，雖 POCl₃
 也對醚不起作用，惟加熱後，即能起以下的反應：



受鹵素的作用時，也和石蠟屬烴一樣，能產生 $\text{CH}_3\text{CHCl—O—C}_2\text{H}_5$ 等取代物

僅由以上很少的幾種反應，就很有鑒明醚的構造。

38. 乙醚的同系物 R·O·R'



醚類較一般醇類易於揮發，化學性極鈍，其同系物中最
重要的為乙醚，低於乙醚的二種，大體為氣體，高於乙醚的各
種醚為液體，可由所附的沸點看出。

同分異構物 醚類相互間，依在構造上和氧結合的烷
基之不同，而發生同分異構物。

【例】 $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_7^*$ 和 $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_9^*$ 和
 $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_7^*$

如上例內因和多價原子之氧結合的烷基之差異而成
的異構現象，稱為仲異構現象 (Metamerie)。

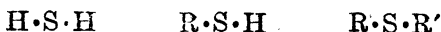
醚類和醇類間，也同樣的能成同分異構物**

* $-\text{C}_3\text{H}_7$ 有二種，即正丙基和異丙基。 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 有三種，即正丁基，異丁基
和第三丁基。

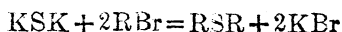
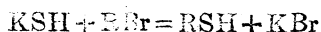
** 為便於說明同分異構物間性質之差異起見，通常多用醚和醇間
的同分異構物。

【例】 $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ 和 $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$

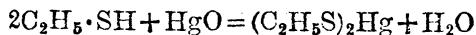
39. 硫醇 (Thioalcohol or mercaptane, $\text{R} \cdot \text{S} \cdot \text{H}$) 和 硫醚 (Thioether, $\text{R} \cdot \text{S} \cdot \text{R}'$) 以 SH 取代 ROH 內的 OH 所成的化合物, 稱為硫醇, 以 S 取代 $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{R}'$ 內的 O 所成的化合物, 稱為硫醚. 這兩種物質又可設想係用烷基取代 H_2S 的氫而成的有機化合物.



下列製法, 也可表明這種臆想頗為合理:

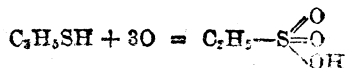


硫醇的代表 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, 為具惡臭的揮發性液體 (36°), 僅略溶於水內, 和 H_2S 相似, 呈微弱的酸性, 能溶解 HgO 而成白色結晶性的乙硫醇汞 (Mercury mercaptide)



因濃極易和汞化合, 所以硫醇類遂由 Mercurio captum 二字得一別名稱為 Mercaptanes.

若將 RSH 於醚內, 而投入金屬鈉時, 即產生硫醇鈉 RSNa . 硫醇鎊 (Mercaptide) 被無機酸分解時, 即再變為硫醇 RSH . 如以濃硝酸使之氧化, 則產生磺酸 (Sulfonic acid, RSO_3H).

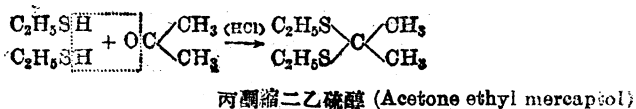
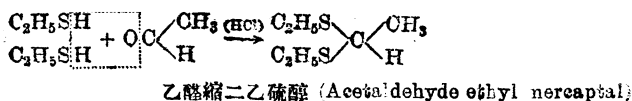


這樣所產生的乙磺酸,和同分子式的亞硫酸氫乙酯

$C_2H_5-OS\begin{matrix} OH \\ // \\ O \end{matrix}$, 成同分異構物的關係,惟乙磺酸係和硫酸相類似的一種安定的強酸,而亞硫酸氫乙酯則為不安定的酸性酯。

C_2H_5SH 經電解氧化,即變為二硫化二乙烷 ($C_2H_5-S-S-C_2H_5$)。

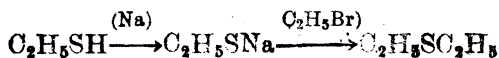
C_2H_5SH 無論和醛類或酮類混合,用 HCl 使之脫水,即發生如下式的變化:



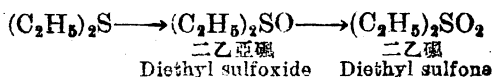
上述的丙酮縮二乙硫醇,如用 $KMnO_4$ 氧化時,則分子內的硫原子即被氧化而生成一種白色結晶的磺(Sulfone),普通稱為丙酮縮二乙磺(Sulfonal),

$C_2H_5SO_2 \diagdown C \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$, 可用作催眠藥 (Hypnotic)。

硫醚 (Thio-ether) 的代表 $C_2H_5-S-C_2H_5$, 乃由乙硫醇所造成的液體 (91°), 發生和硫醇相類似之刺激臭的蒸汽,幾完全不溶於水內。



和醚類相同,其化學性質極鈍,呈中性,因分子中有硫存在,容易被氧化。如以硝酸氧化時,則



天然蒜油的主要成分碲化丙烯 $[\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2)_2\text{S}]$ (140°) 和芥子氣 (β, β' -二巰二乙硫脲 $[(\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2)_2\text{S}]$) (216°) 均為一種特殊的硫醚 (參閱第 69 頁及第 8 頁)。

H_2Se 和 H_2Te 中的氫被烷基等取代, 所成的化合物也已發現, 約如下:



習 題

- (1) 試舉出可以簡單證明噻類之構造式的合成法。
- (2) 乙硫蒸氣比空氣重幾倍? 其為危險物的理由如何?
- (3) 蒸餾一般所應具的條件如何?
- (4) $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ 一分子式可成幾種同分異構物? 試說明之。

[答] 7 題

第六章 醛和酮

40. 醛 (Aldehyde, RCHO) 和 酮 (Ketone, RCOR') 概論

將醛和酮的化學式加以比較,可以發現其差異僅由於一係 R 和 H 與 >C=O 基相結合,而另一則係 R 和 R' 與 >C=O 基相結合,恰與醇和醚間的差異相等。



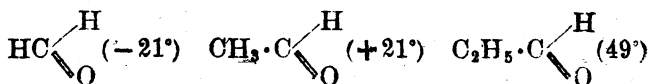
如同醇類 ROH 含有一特具的羥基 -OH 一樣,醛類 R-CHO 也含有一特具的醛基 -CHO, 而酮類 R-CO-R' 也含有一特具的碳醯基 (Carbonyl, >C=O), 通稱為醯基。由這些特具的基,就可推想出其特具的性質,例如醛類可知其具有還原作用、加成作用以及對於氨基化合物能起縮水作用等,而酮類則可知其除無還原作用外,其餘殆完全和醚類相同。即醛類 $\text{R}\cdot\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$ 於還原他物時,係獲得氧而變為酸類 $\text{R}\cdot\text{C}\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$, 惟酮類 RCOR' 因沒有能和氧結合的氫存在,故不呈還原作用,除此以外,其他反應殆完全相同,以後當以實例表明,茲先將鑑定醛類的實驗略述於下

(1) 銀鏡, 以及由腓林 (Fehling) 氏溶液以產生 Cu_2O 。(2) 喜夫 試劑的變色。腓林 氏溶液乃將硫酸銅 3.5 克於 50 cc 水內,再溶氫氧化鈉 7 克和酒石酸鈉鉀 18 克於另 50 cc. 水內,作成溶液兩份,使用時,各取同一容積互相混合。

喜夫氏試劑係通 SO_2 於一品紅溶液 (Fuch sine sol'n) 內以使之脫色, 當滴入醑類時, 即呈紫紅色或淡紅色, 而酮類則幾完全不顯發色反應。

41. 醑類 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$ 醑類乃伯醇氧化後最初的產

物, $\text{—C}\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$ 即由伯醇基 $\text{—C}\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$ 被氧化而成。醛基因能和不同的烷基結合, 故能組成一醑類的同系物系。

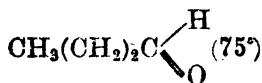


英文慣用名
日內瓦新名
我國系統名

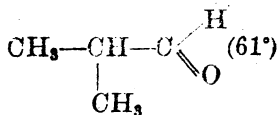
Formaldehyde
Methanal
甲醛

Acetaldehyde
Äthanal
乙醛

Propylaldehyde
Propanal
丙醛



n-butyl-aldehyde
n-butanal
正丁醛



iso-butyl-aldehyde
2-methyl propanal
2-甲基丙醛

甲醛 HCHO 將甲醇蒸汽和空氣混合, 以鉑為催化劑使適當氧化, 即可產生甲醛一事實, 已於論甲醇時說及(49頁) 惟實際上製備甲醛時, 係用銅鉍網(長約5厘米的銅鉍網捲)為催化劑。

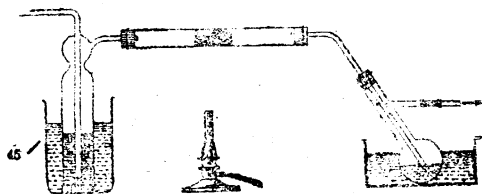
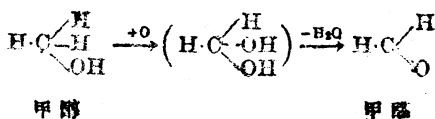


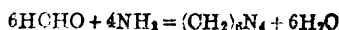
圖 21. 製備甲醛溶液的裝置

如圖 21 所示, 通空氣於 $40^\circ\text{—}45^\circ$ 的甲醇內, 再使混合氣體於熱至 300° 的銅鉍網上通過, 將所發生的氣體吸收於冷水內, 即得甲醛溶液。



純甲醛於常溫時爲具刺激臭的無色氣體(-21°), 易溶於水, 飽和於冷水內所作成約爲40%的溶液, 通俗稱爲福爾馬林(Formaline), 廣用作生物學標本保存液、殺菌劑、蛋白質凝固劑以及製造電木(Bakelite)等之用。

甲醛的殺菌作用, 想係由於能使蛋白質凝固。將加少許甲醛溶液於2%的白明膠(Gelatine)液內, 放置若干時, 則因縮合而固結的蛋白質以外的物質, 其分子間也往往起縮合作用而固結。電木乃雜質等爲催化劑, 以糖類和甲醛縮合而成, 又有機玻璃爲和尿素的縮合物。若和氨縮合, 則成六次甲基四胺(Hexamethylene-tetramine)的白色結晶, 這種晶體通稱爲脲縮脫質(Urotropin), 可用爲利尿劑。



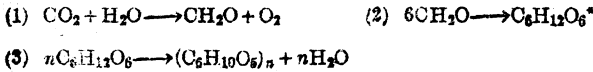
當將甲醛置於蒸發皿內加熱, 以實行氣體消毒時, 常見有白色塊狀物殘留於皿內, 這就是甲醛的聚合物, 通稱爲聚甲醛[Para-formaldehyde, $(\text{CH}_2\text{O})_n$], 聚甲醛高熱時, 復分解爲甲醛, $n\text{HCHO} \rightleftharpoons (\text{CH}_2\text{O})_n$ 。故常加聚甲醛於蠟內以製消毒用蠟燭。

又如將甲醛冷卻以飽液化, 則可聚合而成三聚甲醛[Tri-oxymethylene $(\text{CH}_2\text{O})_3$]



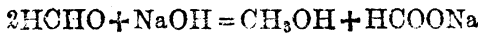
加氫氧化鈣於甲醛溶液內, 則聚合而成蠟糖[Formose, $(\text{CH}_2\text{O})_6$]

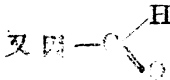
糖類乃糖類的混合物，含有果糖，且與澱粉有相互關係。植物葉中的 H_2O 因日光的作用，產生微量的甲醴，並組合產生澱粉的事實，可推測植物體內碳素同化的機構。此時葉綠素 (Chlorophyll) 想係發生一種光合作用的作用。

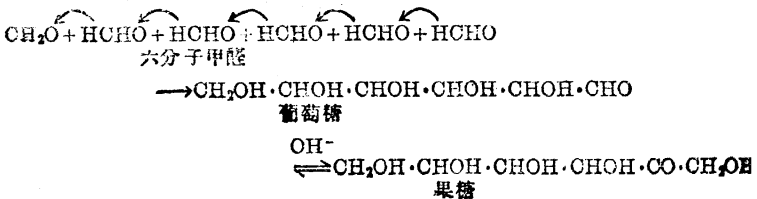


聚合和縮合 例如數分子甲醴互相加成，或變為高分子化合物時，如和原來的單分子體間具有平衡關係的稱為聚合 (Polymerisation)，不具實驗的平衡關係的，稱為縮合 (Condensation)。即產生聚甲醴時，乃聚合的場合，產生蠟糖，或更縮水而變成澱粉等時，為縮合。縮合在普通有表示數分子脫水相加成的場合之意，即使為不同分子相加成，或加成脫水時，一般也稱為縮合。例如酚和甲醴縮合而產生電木即其一例。

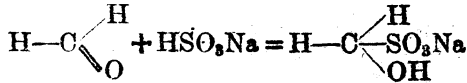
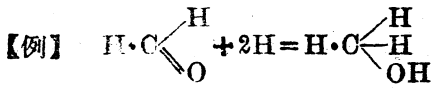
甲醴如和苛性鹼共熱時，則一方被還原而另一方則被氧化。



又因  上的雙鍵結合的存在，可知其必易於起加



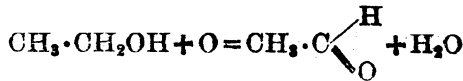
成反應



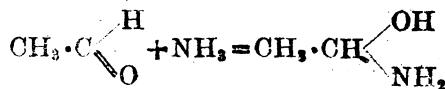
乙醛 (Acetaldehyde, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$) 乙醛也具有特臭, 惟不

若甲醛激烈, 爲極易揮發的液體 (21°), 易溶於水內, 但和醇類不同, 其普通示性式內不含羥基。

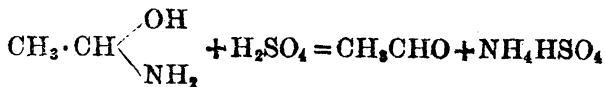
將酒精和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 混和, 緩緩加熱以使氧化, 即可釀出乙醛。(參閱圖 22.)



將乙醛吸收於冰冷的乙醚內後, 通入乾燥的氨, 則乙醛即與氨起加成反應而析出醛氨 (Aldehyde-ammonia) 的結晶。



將這種結晶由濾紙上取出乾燥, 加入稀硫酸蒸餾, 即得乙醛, 然後以氯化鈣充分脫水, 再行蒸餾, 就可獲得粹純無臭的乙醛。



【實驗】盛 $K_2Cr_2O_7$ 60 克和水 200 cc. 於容積為 1 升的燒瓶內，瓶口裝一
 磨漏斗，並和一冷滌器連結(圖 22)，次盛酒精 70 cc. 於燒杯內，徐徐注入

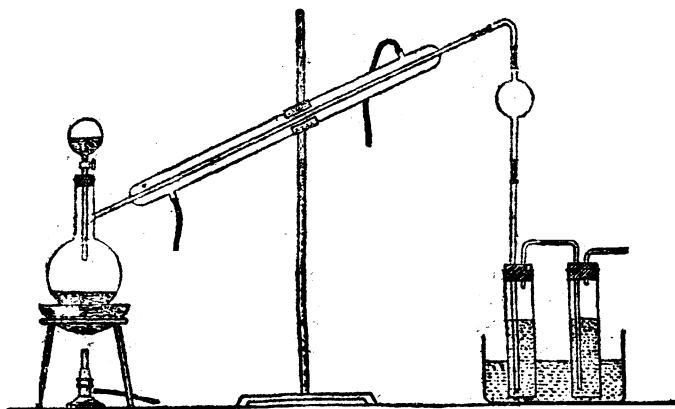
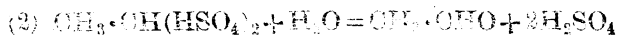


圖 22. 製造乙醛的裝置

濃酸 50 cc., 將這種混合液體由漏斗滴入燒瓶內，即自然發熱沸騰而產
 乙醛。最初盛 $30^{\circ}-40^{\circ}C$ 的溫水於冷滌器內，則酒精和水分仍可還流入原
 中，惟乙醛蒸汽則被接受器內已冷卻的乙醚所吸收，如必要時可置爐
 於水浴上加熱，以完成反應。俟乙醛蒸餾完畢後，即通已用生石灰充分
 燒的氫，於溶有乙醛的冷乙醚溶液內，即有噻氮析出。將這種結晶取出，
 入稀硫酸，則可使乙噻遊離，故可用普通蒸餾法將乙噻餾出而藥集於
 受器內。

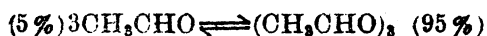
近來乙噻乃用硫酸汞為催化劑，使乙炔和硫酸起加成
 反應後，再行水解以合成。



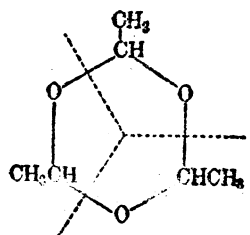
將(1)及(2)兩式約簡，即可看作係 $\text{CH} \equiv \text{CH}$ 和 H_2O 所起
 加成反應。

【實驗】將 HgSO_4 1 克溶於 10% 的硫酸 50 cc. 內，約加熱至 50° 而盛於洗瓶中，使吸收所通入的乙炔，俟用碳酸鈉中和後，即可由其溶液內檢出乙醛。

乙醛的聚合 滴濃硫酸於乙醛內，則大部分乙醛即變為三聚乙醛 (Paraldehyde) 而達平衡，如將殘存的乙醛和硫酸用稀鹼液和水洗滌，則可將不溶於水的液體三聚乙醛 (124) 分出。

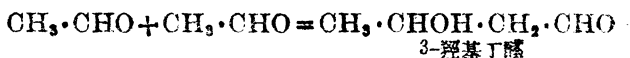


反之，如加硫酸於三聚乙醛內蒸餾，則復可將乙醛餾出。

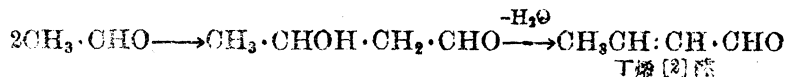


如冷至 0° 以下，用酸使聚合，則產生白色結晶的仲三聚乙醛 (Metaldehyde)，將仲三聚乙醛加熱至 60° — 65° ，即復還原為乙醛和三聚乙醛。

乙醛的縮合 乙醛當有苛性鹼或醋酸鈉等存在時，每兩分子可互相加成而起醇醛縮合作用 (Aldol condensation)。



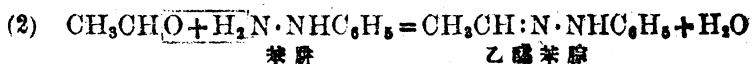
如和醋酸鈉共同煮沸時，則更脫水而成不飽醛 (丁烯[2]醛, Croton aldehyde)。這種變化稱為烯醛縮合作用 (Croton condensation)。



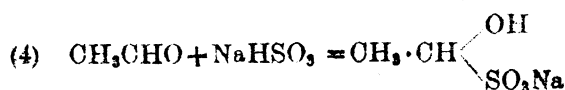
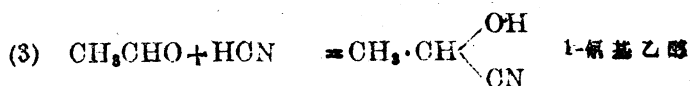
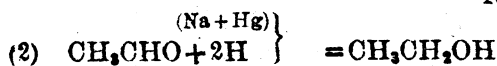
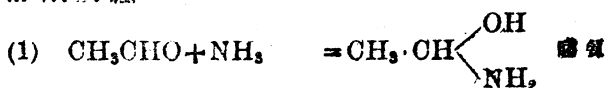
若加苛性鹼於乙醛內煮沸，則產生黃褐色粘塊狀的乙醛樹脂 (Aldehyde resin)，這想係由於高度縮合的結果。

具有氨基的下列化合物如與醛基作用,即行脫水.

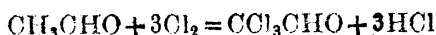
【例】



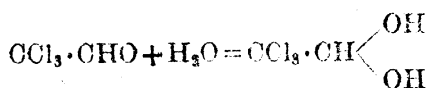
加成反應



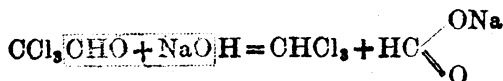
42. 三氯乙醛 (Chloral, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO}$) 通氣於乙醛內時,則於甲基中起取代作用而產生三氯乙醛.



三氯乙醛為具刺戟臭的液體 (97.7°), 當加入少量水時, 即變為三氯乙醛之水合物的板狀結晶 (57°), 可用作催眠劑.



其溶液能呈可被 Ag_2O 的氨溶液還原, 以及和 NaHSO_3 起加成反應等醛類特有的反應. 又如用苛性鹼使之分解, 則產生供麻醉用的純粹三氯甲烷和甲酸鹽.

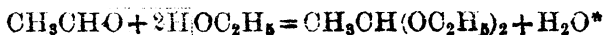


製法 三氯乙醛乃由通氯於絕對酒精內以製備。



上式內的反應係設想為先起氯的氧化作用(即脫氫)後,再起氯的取代作用而成。

43. 1,1-二乙氧基乙烷 [Acetal, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$] 乙醛於有鹽酸氣存在時,可和乙醇起作用而產生1,1-二乙氧基乙烷,又名二乙醇縮乙醛。

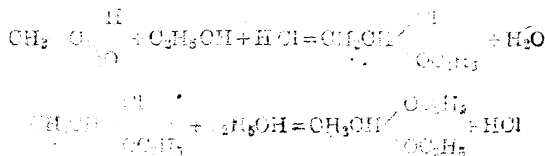


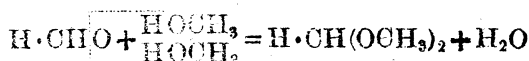
1,1-二乙氧基乙烷為難溶於水的液體(103°),其化學性質和乙醚頗相類似。實際上和 $\text{CCl}_3\text{CH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$ 相當的水合乙醛

$\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$ 雖不存在,但如設想正式的-CHO基為 $-\text{CH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$ 基,則1,1-二乙氧基乙烷就可看作一種醚類。

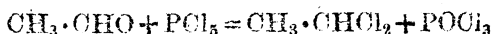
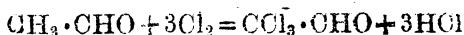
縮醛類中最簡單的厥為1,1-二甲氧基甲烷 [Methylal, $\text{H} \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$],可設想為甲醛的甲醚,乃一種無色液體(42°)。當由甲醇製造甲醛時,也可依下列反應產生少許。

這反應的機構可設想為如下所示:





44. 醛類的構造和一般生成法 由氯作用於乙醛時產生三氯乙醛,以及五氯化磷作用於乙醛時產生1,1-二氯乙烷等反應,極易證明醛類的構造

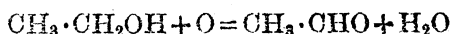


且 $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$ 等所具各種加成反應,均極便於證明

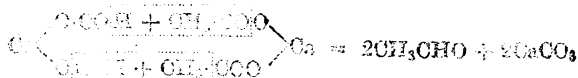
$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ // \\ \text{O} \end{array}$ 基的存在. 其他任何醛類的一般生成法,都能和

$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{R} \cdot \text{C} \\ // \\ \text{O} \end{array}$ 的構造一致.

一般生成法 伯醇的不完全氧化法



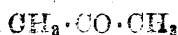
鹼土金屬的甲酸和乙酸鹽之混合物的乾餾法



45. 酮類的特徵 酮類的示性式 $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}'$ 與醛類的

示性式 $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{R}'$ 相似,與酮基 $-\text{CO}-$ 相結合的兩烷基如相同時,稱為單酮 (Simple ketone),相異時,稱為混酮 (Mixed ketone),除不具還原性和聚合反應外,其他反應均與醛類相似. 酮類中最簡單的為丙酮 (Acetone, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$),丙酮最普通而且用途也最廣.茲將酮類的同系物列舉數種如下:

德文慣用名
法內瓦語名
華文系統名

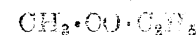


Acetone

Propanon

丙酮

(56°)



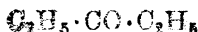
Methyl ethyl ketone

Butanon

丁酮

(81°)

德文慣用名
法內瓦語名
華文系統名

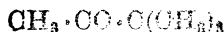


Diethyl ketone

Pentanon - 3

戊酮 [3*]

(103°)



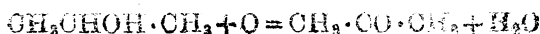
Pinacolone

1-trimethyl propanon - 2

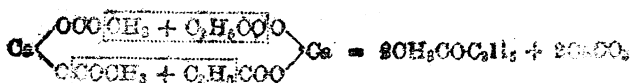
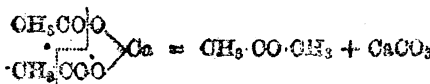
3,3-二甲基丁酮 [2*]

(106°)

酮類的一般生成法 (1) 仲醇的氧化



(2) 脂肪酸鈣之一種或二種混合物的分解



46. 丙酮的製造和精製 酮有一般製造法及其他各種

製法。

(1) 將乾醋酸鈣置於蒸餾瓶內乾餾(圖 28), 就可獲得精

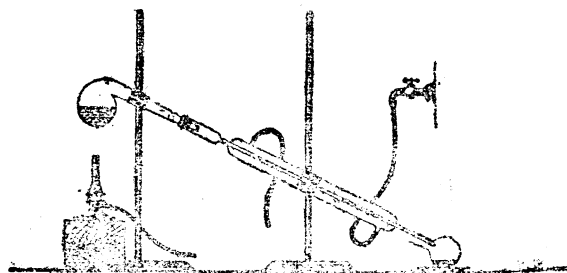


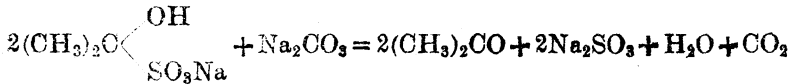
圖 28. 製造酮類的裝置

* 所附數字係表示 CO 的位號。

製丙酮 爲精製起見，可加入飽和亞硫酸鈉溶液攪拌，使

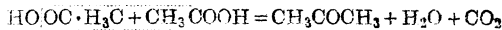
變爲 $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{matrix}$ 的結晶，再與碳酸鈉的溶液共同蒸餾，即

得純丙酮的水溶液，加氯化鈣的飽和溶液於這種水溶液內，則丙酮遂被鹽析而浮於液上。



最後更將上層液於焙製的氯化鈣上脫水，再行蒸餾即得。

(2) 延醋酸蒸汽於 Al_2O_3 和 ThO_2 上，使分解而產生丙酮。



(3) 分餾木醋酸中所含少量的丙酮而加以精製。

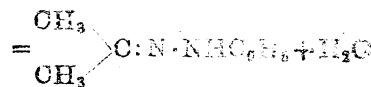
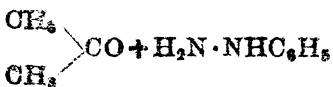
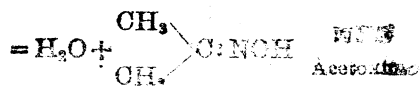
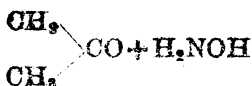
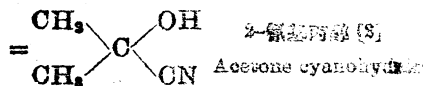
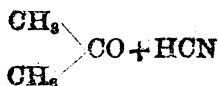
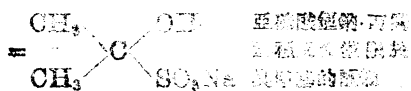
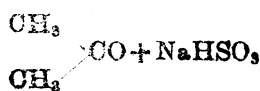
(4)* 用某種細菌使澱粉起正丁醇發酵時，獲得丙酮爲其副產品(雖含有少量酒精)

新精製法 用碘化鈉飽和丙酮溶液，冷卻至 -8° 即析出結晶丙酮的鹽 $\text{NaI} \cdot 3\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ ；乾燥後，置於蒸餾瓶內蒸餾，就可獲得純丙酮。

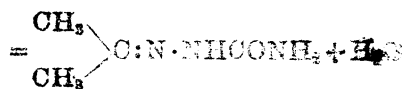
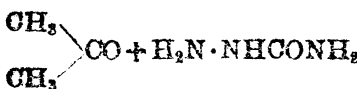
丙酮的所在、性質和應用 丙酮除於乾餾木料所得的木醋酸中有少量存在外，並含於多尿病者的尿中，爲溶於水(比重 0.792)的無色液體(56°)，能溶於水，與乙醇和乙醚均易於混和，又可和多數其他有機物混和溶解，故廣用爲香料和

* 歐戰時德國曾用這種方法製造大量的丙酮，其所用的細菌稱爲 *Clostridium acetbutylicum*。

賽璐珞等的溶劑實際上,無煙火藥的製造,因硝化甘油和硝化纖維素於溶於丙酮後,即可互相混和,故丙酮的需用量甚多。工業上用丙酮為原料以製造 CHCl_3 , CHBr_3 , CBr_4 和丙酮縮二乙醚等;已於前面說及(參閱第 64 頁)。丙酮實為酮類之代表,和乙醛一樣能起加成反應,受氨基化合物作用而脫水之反應,以及縮合和鹵素取代反應等。

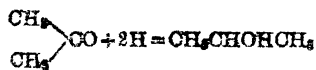


丙酮肟
Acetone hydroxime

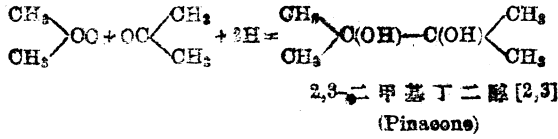


丙酮縮脲

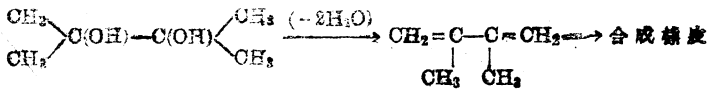
丙酮如用新生氫還原,則可發生如下所示的醇類型式:



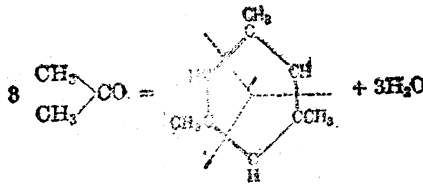
異丙醇



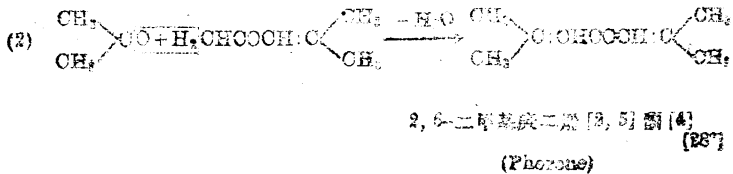
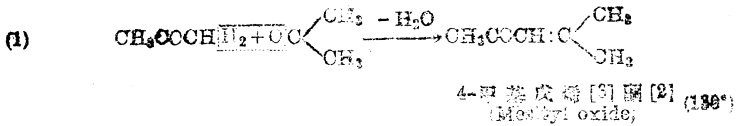
將 2,3-二甲基丁二醇 [2,3] 於高溫下加熱脫水，即產生二甲基丁二烯 [2,3] (Isoprene) 的同系物，也可用如合成橡皮的原料。



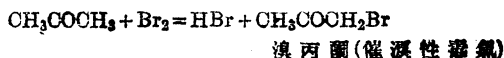
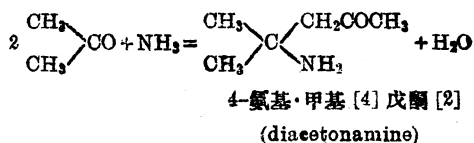
將丙酮與稀硫酸共同蒸餾，即縮合而成苯屬中的醌稱三甲苯 (163°)。



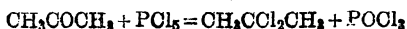
又如以氯化錳使丙酮飽和後，放置若干時，則脫水而成二分子或三分子的縮合物。



糖質與不能起縮合的聚合作用，糖和銀的反應也不同。

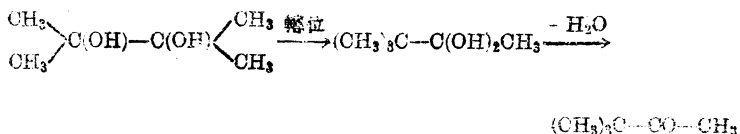


由和五氯化磷的反應,可知丙酮的構造內含有碳羰基。



47. 酮類的異構物 丙酮的分子式 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 和丙醛 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ 相同,含碳原子數相同的酮類和醛類可同以通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ 表示,且和如丙烯 [1] 醇 [3] $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ 等烯醇類以及如環氧丙烷 $\begin{array}{c} \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2 \\ \text{O} \end{array}$ 等內醚類的分子式也相同,故酮類可和多種物質成異構關係。

3-二甲基丁酮 [2] [Pinacolone, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$] 將丙酮的還原產物 3,3-二甲基丁二醇 [2,3] 和稀硫酸共同蒸餾,即進行轉位,並同時脫水而產生丙酮的一種同系物 3,3-二甲基丁酮 [2]。



48. 烯酮 (Ketenes) 酮內之羰基上的氧,如更被另一酮基取代,其所處具示性式 $\text{R}_2\text{O:CO}$ 的不飽化合物,稱為烯酮。

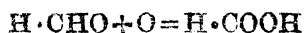
習 題

- (1) 試述醌類和醙類在性質上的異同點。
- (2) 試各以反應式表明由丙酮變為醇類、鹵素取代物和酸類等的方法。
- (3) 試述丙酮的一實驗室製法及其精製方法。
- (4) 如加腓林氏溶液於乙醯內，獲得 0.143 克 Cu_2O 的沉澱，試計算參與此反應之乙醯的重量。(已知銅原子量=63.57) [答] 0.044 克。
- (5) 試比較丙醌和乙醯的構造，並表明其與醇類以及燒鹵煙間的關係。
- (6) 試以醯類為實例，說明聚合和縮合的差異。
- (7) 試以反應式分別表明甲醯和 HCN 以及 NaHSO_3 的反應。
- (8) 試就可作為催眠劑之醯類與醌類的關係物中，各舉出其一種的名稱和化學式。

第七章 飽和脂肪酸類

同系物系	HCOOH	CH ₃ COOH	C ₂ H ₅ COOH	C ₃ H ₇ COOH	C ₄ H ₉ COOH
慣用名	蟻酸	醋酸		酪酸	糠酸
系統名	甲酸	乙酸	丙酸	丁酸	戊酸

49. 蟻酸 (Formic acid, HCOOH) 蟻酸係因存於赤蟻的體中而得名,並含於蕁麻的刺毛中,也可由甲醛溶液或甲醇靜置氧化以製成。



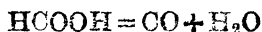
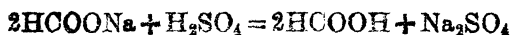
HCN 起水解作用,即變為蟻酸和氨。



根本的合成法,係通 CO 於被水潤濕的氫氧化鈉上,於 8 氣壓下約加熱至 210°,即起以下的反應:

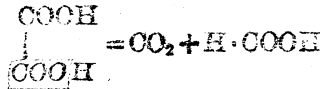


將這種蟻酸鈉蒸發乾燥,並加入計算量的濃硫酸蒸餾,若硫酸過多,則蟻酸即脫水而發生 CO,故 CO 可認為具有蟻酸的關係。



實驗室內的製法係以結晶草酸和約同量的甘油混和,於蒸餾瓶內加熱至 100°—120° 以餽出。

此時甘油對草酸形成一種催化作用，於100°--120°間使草酸連續分解而能出蟻酸。這反應可簡單的表明於下：



性質 蟻酸(比重1.22)乃能溶於水且具和水幾相同的沸點(101°)之刺激臭液體，其77%的水溶液具有一定沸點(107°)，正和具定沸點之20.24%的鹽酸(110°)相同，無論蒸餾其稀溶液或濃溶液，最後所得的餾出液均為77%的蟻酸溶液。因此不能用分

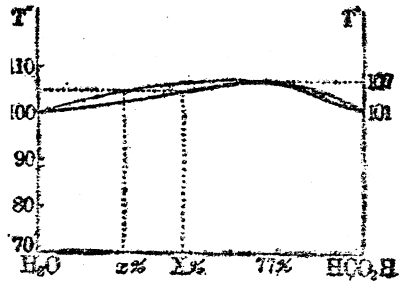
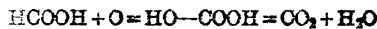


圖 24. 蟻酸溶液的沸點

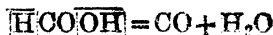
餾方法使水完全分離。惟先溶PbCO₃或PbO於內使結晶為蟻酸鉛(HCOO)₂Pb，再將這種結晶體裝入冷凝管的棉塞上，於100°下通入H₂S，就可獲得無水的蟻酸。

蟻酸溶液能使H₂SO₄+KMnO₄的紫色溶液脫色而放出CO₂，又用為臨時可量比較的強酸性。



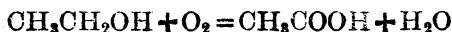
構造式 由HCOOH可表明含有羧基，而由HCOOH又可表明其含有羧基COOH，故其還原性與酸性均能和構造式一致。

加濃硫酸於少量蟻酸內，徐徐加熱，即發生CO，點火時，可成藍色火焰而燃燒。



這種反應不易使之逆向進行，惟如以氫氧化鈉代水，即得 $\text{H}\cdot\text{COONa}$ ，已孰知其為蟻酸的合成法。

50. 醋酸 (Acetic acid, CH_3COOH) 以醋母菌*使稀酒精溶液起發酵作用而氧化時，即產生醋酸。古時的食醋即用這種方法製成，惟現已多改用沖淡冰醋酸至4—6%以製造。



食醋速釀法 鬆置鉋木屑於空氣易於流通的桶內，最初滴入含有醋母的溶液，再以約含酒精10%的溶液和鉋木屑接觸多次，即得食醋。

冰醋酸 (Glacial acetic acid) 為不含水分的純醋酸，因於寒冷時期結晶 [17°] (118°) 如冰形，故名為冰醋酸。若吸收水分時，因每吸收1%的水分，則醋酸的凝固點必下降 2.16° ，故易成為液體。所以在精製含有水分的醋酸時，如將醋酸強冷至約有 $\frac{3}{4}$ 已經凝結，即將殘餘的液體除去，極為便利。至冰醋酸的工業製法則有木醋法和合成法兩種。

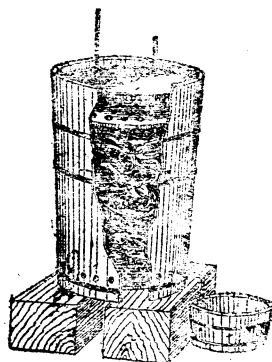
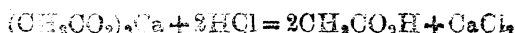


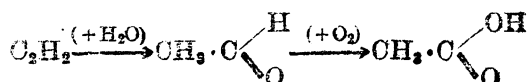
圖 25. 食醋速釀法

木醋法乃加稍過量的鹽酸於由木醋酸所得的醋酸鈣內，俾出製品，並行分餾精製，最後再使凝結以造成冰醋酸。

*醋母菌 (Acetobacter) 不能繁殖於含15%以上之酒精的酒內。



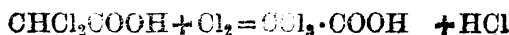
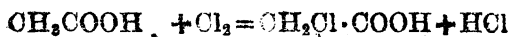
合成法乃將 CaCO_3 的稀硫酸溶液為催化劑，使加一分水於乙炔而造成乙醛，再藉醋酸鈣等的催化作用，使被鹽中的鎂所氧化。這種方法乃醋酸的最新合成法。



醋酸的水溶液 醋酸可和水自由混和，其水溶液和冰醋酸一樣，均發生食醋的刺激臭。其稀薄溶液的酸味極強，惟與普通無機酸相比較，則屬於極弱的酸類，其於 25° 時的電離常數為

$$K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.86 \times 10^{-5}$$

上式表明解離部分對不解離部分的濃度相差很大。過氯於煮沸的醋酸內，能產生三種氯代乙酸，其酸性優次第增強。



醋酸的酸性遠強於醋酸，惟丙酸 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ ，正丁酸 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ 等則愈弱，愈弱愈弱，可由下表看出。

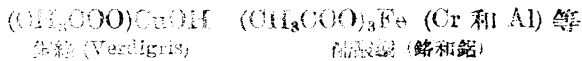
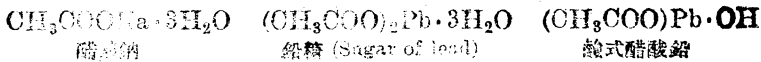
常溫時，由醋酸至正丁酸均易和水混和，其他高級脂肪酸的溶解度則愈減少，至如存於普通脂肪中的棕櫚酸 (Palmitic acid, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{O}_2$) 硬脂酸 (Stearic acid, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_2$) 等，則完全不溶於水。

第 10 表 脂 肪 酸 的 物 理 常 數

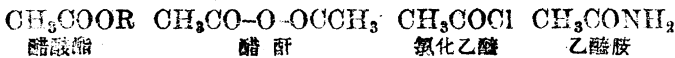
酸 名	分 子 式	沸 點	熔 點	比 重 (20°)	K_{Δ} [酸的電離常數 (25°)]
蟻 酸	H·COOH	(101°)	[8°]	1.220	2.14×10^{-4}
醋 酸	CH ₃ ·COOH	(118°)	[17°]	1.050	1.86×10^{-5}
丙 酸	C ₂ H ₅ ·COOH	(141°)	[-22°]	0.992	1.4×10^{-5}
正丁酸	CH ₃ ·(CH ₂) ₂ ·COOH	(164°)	[-8°]	0.949	1.6×10^{-5}
異丁酸	(CH ₃) ₂ CH·COOH	(154°)	[-47°]	0.942	1.45×10^{-5}
棕 櫚 酸	CH ₃ ·CH ₂ ₁₄ ·COOH	(268°) _{mm} ¹⁰⁰	[64°]	0.853	—
硬 脂 酸	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ ·COOH	(287°) _{mm} ¹⁰⁰	[69.3°]	0.845	—

醋酸的鑑定 醋酸可由加硫酸共熱時，所發生之強烈的食醋臭，或由加濃硫酸與酒精共熱時，其所成的酯揮發所發生之特具的果香以察出。如醋酸內不含雜質，則與 $KMnO_4$ 共同煮沸，也不致起脫色作用。

醋酸鹽類 重要的醋酸鹽有以下數種：



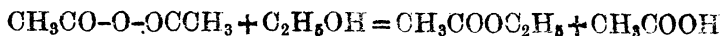
醋酸的其他衍生物 下列衍生物乃以醋酸為例，就一般脂肪酸中所舉出的重要物質。



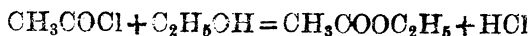
醋酸酯 如醋酸等低級脂肪酸和低級醇化合物所成的酯類，普通多和醋酸乙酯 (Ethyl acetate) 一樣，為具有果香的精油 (Ethereal oil)。

由這種脂肪酸和醇類直接製造酯類時，須加濃硫酸或

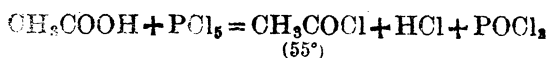
■ 入氯化氫以完成脫水和催化作用，惟如係使用酸酐，則無必要。



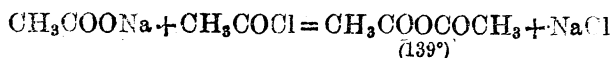
又如使用氯化乙醯 (Acetyl chloride) 時，也極易使酒精乙醯化。



氯化乙醯和醋酐 氯化乙醯係藉五氯化磷作用於冰醋酸以製備。

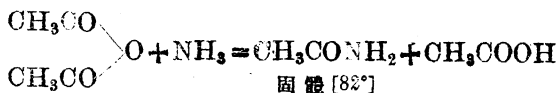
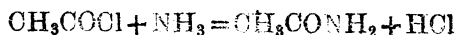


醋酐 (Acetic anhydride) 乃藉氯化乙醯作用於無水醋酸鎳以製備。



以上兩種液狀衍生物稱為乙醯化劑 (Acetylation agent)，乃供以乙醯基取代他種羥基化合物中的氫和取代其氫之金屬的重要試劑。

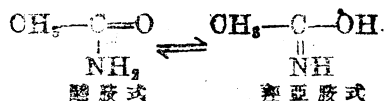
乙醯胺 (Acetamide) 這種衍生物也是用乙醯化劑作用於氨以製成。



性質 乙醯胺為無色晶體，呈緩鹼兩性，故能造成兩種

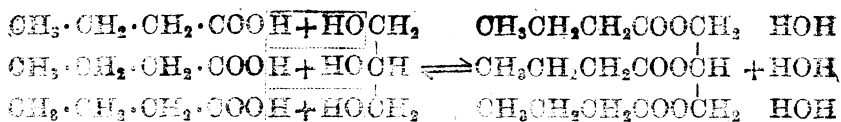
鹽類: $\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$ CH_3CONHM

構造 乙醯胺被認為具有如下式所示的互變異構性 (Dynamic isomerism).



31. 丙酸 (Propionic acid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$) 和正丁酸 (*n*-butyric acid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$) 這兩種酸均為發生酸敗臭的酸類, 難溶於水, 於加入 CaCl_2 時即析出油狀的鹽。

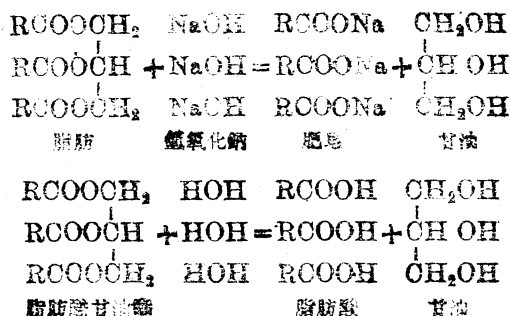
正丁酸和甘油化合所成的酯, 於牛酪中含有少許, 牛酪酸敗時, 因遊離少量的正丁酸, 故發生顯著的酸敗臭, 且呈弱酸性 (次式)。



用水蒸汽蒸餾, 或用碳酸鈉溶液洗滌, 以除去遊離正丁酸, 即得再製牛酪。

32. 棕櫚酸 [Palmitic acid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$] 和硬脂酸 [Stearic acid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$] 這兩種酸所成的甘油酯包含於牛酪內, 並為構成動物脂肪的主體, 故將牛脂、羊脂和豚脂等與氫氧化鈉的水溶液共煮, 以起水解作用, 則產生棕櫚酸和硬脂酸的鈉鹽, 通稱為肥皂。若以少量石灰代替氫氧化鈉和水與脂肪於高壓下強熱, 則有少量鈉肥皂和遊離脂肪酸共同析出。這樣水解後, 以稀硫酸使鈉肥皂分解, 則所有的脂

肪酸均集於液面，取出冷卻，使凝結為晶體。*最後將其中所含的液狀油酸 (Oleic acid) 壓出，而成白色蠟狀固體，就可以製得這兩種酸。如再將分離脂肪酸後所殘餘的甘油含有液，實施酸壓分離，即可精製成甘油。



【實驗】(1) 加石灰水於肥皂液內，即產生乳白色的沉澱(鈣肥皂)，充分加入並攪盪，即不能如最初時翻起肥皂泡。

(2) 加飽和食鹽水於肥皂水內，即析出肥皂。

(3) 加無機酸於肥皂液內使呈酸性，即析出脂肪酸而顯乳濁狀。

蠟燭的原料 古代的蠟燭係以由某種植物種子所取得的木蠟為原料，後來曾改用石蠟，現在則以造硬脂酸蠟燭為主。製造這種蠟燭時，係混和若干石蠟於硬脂酸和棕櫚酸的混合物內，以保持適當的熔點。燃點時，其棉紗燭心能自

製造肥皂時，也有改用 KOH 代替 NaOH 作為皂化劑的，故於鈉肥皂外，更有通稱為軟肥皂的鉀肥皂。

【注意】 過少量植物性脂肪質(例如椰子油)於動物性脂肪內皂化時，則可製得於實用上極優美的肥皂。又如加少量肥皂於酒釀內，則為圓形形狀的酒糟。

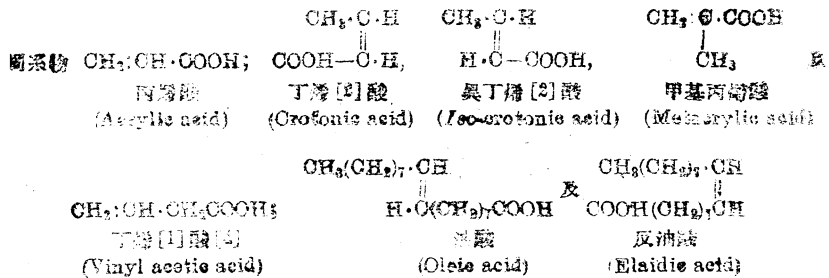
類之性質的一種常數。

第 11 表 皂化值

	比 重	熔 點	皂化值
蜜 蠟	0.938—0.963	64°	90—98
鯨 頭 蠟	0.950—0.960	45°	120—135
木 蠟	0.855—0.867 (100°)	53°	205—211
牛 脂	0.943—0.952	43°	193—200

第八章 不飽和脂肪酸

84. 烯酸類 不飽和脂肪酸可認為是以羧基取代如 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 等烯屬羰基中的 H 而成，或係如丙烯 [1] 醇 [3] 等烯醇類氧化時，經丙烯醛 ($\text{CH}_2=\text{CHCHO}$) 而達丙烯酸 ($\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{COOH}$) 一樣，所得不飽和的同系物，稱為烯酸類。其同系物中，以含十八碳原子的油酸，於動植物體的油脂中含量最多，為一種代表的不飽和脂肪酸。



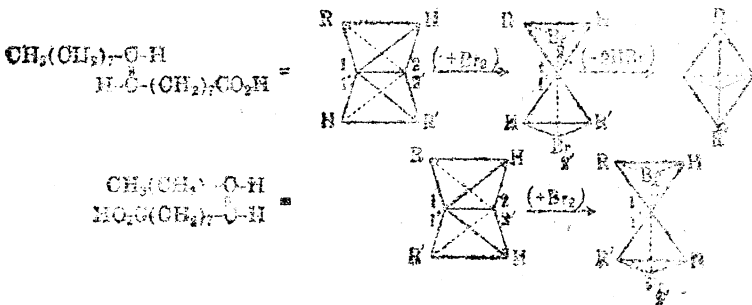
85. 油酸 (Oleic acid, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$) 橄欖油、山茶油和花生油等植物性不飽和性油，大體係由油酸的甘油酯所構成。這種油中混有少量硬脂酸和棕櫚酸的甘油酯，如使油皂化後所得的各種脂肪酸變為鉛鹽而沉澱，則因僅油酸鉛能溶解於乙醚中，故可與沉澱分離。將油酸鉛分解而精製成的油酸，為無色、無臭的油狀液體 (17.2°) [14]，惟因於空氣中略能受氧化而分解，致成有臭的黃色液。

構造 油酸中的十八個碳原子成一具有一雙鍵結合的直鏈，至於反油酸 (Elaidic acid) 的存在則可由以下的實驗證明。

(1) 和溴起加成反應，即變為 9,10-二溴硬脂酸，如再加入氫氧化鉀的酒精溶液加熱，則失去 2HBr 而成於碳鏈中具一雙鍵結合的十八碳鏈 [9] 酸 [Stearolic acid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$].

(2) 氧化十八碳烯 [9] 酸，則產生風呂草酸 (Pelargonic acid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, 學名壬酸) 和杜鵑花酸 (Azelaic acid, $\text{COOH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, 學名壬二酸)。

第(1)節所述各種反應僅限於“順式”時為可能，即 H 和 Br 如為上下相隣接，即產生易於失去的機會二個，而事實上亦已知其可失去 2HBr。若為反式，則 HBr 易於失去的機會只有一個，這樣恰和成為立體異構物之反油酸的性質和構造能相適合。



第(2)節的反應表示雙鍵結合恰在中央，且為十八碳

子成一直線的碳鏈，因為和壬酸同時產生的壬二酸，均同為由一直線碳鏈所成之已知構造的羧酸 (Carboxylic acid)。

加亞硝酸於油酸，或其甘油酯(油脂)中時，即變為反油酸，結果，遂因熔點增高而凝固，這種現象，稱為反油酸反應 (Elaidin test)。

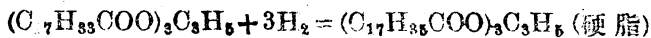
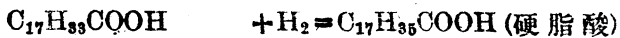
56. 乾性油及其成分 製塗料假漆、防水布和油紙等時，須用乾性油。乾性油最初係保持油狀，惟塗於物體表面，而曝露於空氣後，即次第樹脂化而固着於表面，其主要原因，係油被空氣氧化，並發生互相縮合的結果。實際上，普通乾性油中的脂肪酸成分為具有雙鍵結合二個以上的亞麻仁油酸 (Linoleic acid) 和大麻油酸 (Linolenic acid) 等。

例如亞麻仁油、荳油和桐油等乃以碳鏈中含兩個雙鍵結合的亞麻仁油酸 $C_{17}H_{31}COOH$ ，以及含三個雙鍵結合的大麻油酸 $C_{17}H_{29}COOH$ 的甘油酯為主成分，其不飽度，較僅以具一個雙鍵結合之油酸的甘油酯為主成分的普通不乾性油高。

熬沸油 (Boiled oil) 和塗料假漆 (Paint) 將亞麻仁油煮熟至約 200° ，即變為一種易於乾燥和固結的油，若加入鉛和錫等的鹽類加熱，則乾燥更為迅速，故稱這種漆入的物質為乾燥劑 (Drier)。塗料假漆即將顏料溶解於這種熬沸油內所成的塗料。

硬化油 一般不飽酸的熔點均低，尤以不飽度較大時為甚，這種關係於不飽酸的甘油酯間也能同樣的成立，乾性

油及其酸的碳原子數雖多最初也仍為液狀，如加入氫於不飽和脂肪酸類，或於其甘油酯所成的油類中時，則因變為飽和脂肪酸而成固體酸，或固體脂肪。這種硬化作用實際係藉鉛粉或鈹粉而成，惟自薩巴提埃 (Sabatier) 發明可用鎳粉以促進油類硬化的方法後，方能將動植物油和魚油等於工業上實行硬化。



欲加入氫於上式所示不飽和脂肪酸的雙鍵結合上，係混由還原氧化鎳所製得的鎳粉於試液內，加熱至 140° — 200° ，並吹入高壓的氫，使漸次吸收。依其氫化程度的高低，而得軟脂狀乃至硬脂狀的製品。所用的鎳粉可由過濾硬化油以收復，這樣所用原料雖為具有惡臭的粗製油，而硬化後所得的製品總能成為無色、無臭的脂肪，故可用以供製造肥皂和真珠酪之用。

曼齡酪 (Margarine) 又名假牛酪，乃混和各種油脂和少量牛乳脂而製成的人造牛酪，惟維他命等的含量較少。

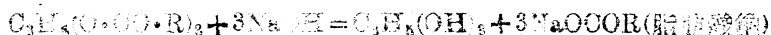
57. 脂肪和脂肪油的通性 脂肪酸之甘油酯的混合物，如在 20° 以上為固體的，稱為脂肪，如在 20° 以下仍為液體的，則稱為脂肪油。普通多帶淡黃色，純粹的係無色或呈白色，飽和脂肪酸的脂肪和脂肪油無味，其有特殊氣味者，係有不

揮發性的蠟質、脂肪和脂肪油的熔點均頗難確定，於常壓下加熱至沸點，實難免有多少分解，惟於減壓時，可進行蒸餾，一般均不溶於水，殆可溶於所有的有機溶劑內，尤以溶於乙醚為更易，但供洗滌用時，為便利計，多使用石油精和四氯化碳等。

脂肪油多於 300° 以上的溫度起分解而發生丙烯醛 (Acrolein) 的刺激臭，即使在常溫下，高度不飽和脂肪油的油類於空氣內，也能被氧化而成樹脂質。

在濕氣存在時，脂油可徐徐水解，產生甘油和脂肪酸，並多呈酸敗臭味，於常溫時，使脂油水解的酵素，稱為脂肪酶 (Lipase)，存於人體消化器官，以及某種植物種子和細菌等內。

將脂油和苛性鹼的溶液共同煮沸以促分解時，即產生甘油和鹼金屬的脂肪酸鹽。



所以油脂實為製造甘油和肥皂的原料。

若將 KOH 代替上式所示反應內的 NaOH，則產生鉀肥皂 (KCOOR)。脂肪酸鹽中僅鉀鹼金屬鹽可溶於水，其他金屬鹽均不溶解，以脂油和氧化鉛粉及水共同加熱，則製成造鉛肥皂的硬膏等。尋常硬水之所以須多消耗肥皂，就是因為能變成不溶性的硬水肥皂的緣故。

第12表 油脂類的主要成分和原料油脂

類型的甘油酯	酸的示性式	試料名	
飽和脂肪酸	月桂脂酸(Lauric acid)	$C_{11}H_{23}COOH$	椰子油
	棕櫚酸(Palmitic acid)	$C_{15}H_{31}COOH$	軟脂, 牛油等
	硬脂酸(Stearic acid)	$C_{17}H_{35}COOH$	硬脂, 豬脂等
具一個雙鍵結合的不飽和脂肪酸	油酸(Oleic acid)	$C_{17}H_{33}COOH$	橄欖油, 棕櫚油等
	葡萄油酸(Erucic acid)	$C_{21}H_{41}COOH$	菜油, 魚油等
具二個雙鍵結合以上的不飽和脂肪酸	亞麻仁油酸(Linoleic acid)	$C_{17}H_{31}COOH$	亞麻仁油, 桐油等
	大麻油酸(Linolenic acid)	$C_{17}H_{29}COOH$	亞麻仁油, 桐油等

58 肥皂的製法 取豚脂 15 克, 既於蒸發皿內, 於砂浴上加熱攪拌, 加 10% 的 NaOH 液 30 cc., 時時攪拌, 並徐徐加熱, 沸發時, 所消失的水分應予以補充, 繼續加熱直至脂肪完全消失為止。再傾入燒杯內, 加同體積的飽和食鹽水, 則肥皂的凝聚體即凝圓而浮於液面。若為使易於皂化計, 可用 10% 的氫氧化鉀酒精溶液 70 cc. 以代替 NaOH; 於水浴上加熱, 並時時攪拌, 直至酒精已全部蒸發, 則其殘留物即為含有甘油的鉀肥皂。

松脂肥皂 蒸餾松樹油液以取出松節油, 則殘留的松脂成為不定形的黃色塊, 具有酸性能和鹼類結合而產生鹼金屬的樹脂酸鹽。這種物質之水溶液的表面張力小, 易於產生泡沫, 因其洗滌效應甚強, 故多用於製造洗滌肥皂的原料, 並且有之也以少量混和於化驗肥皂內。

肥皂試驗法及其清潔作用 肥皂的主成分即脂肪酸鈉能溶於酒精, 如含有粘土和澱粉等不溶於酒精的雜質時, 則成為懸浮液。澱粉的存在, 可由其酒精溶液加酚酞(Phenolphthalein) 時, 呈深紅色以決定。若有脂肪殘存時, 則因振盪而呈乳濁狀態。一般污垢的主成分即為油脂, 肥皂的清潔作用, 最主要的是能使油脂細分為乳濁狀, 遂被其溶液的泡沫所吸附而移去, 至於肥皂溶液因水解而呈鹼性, 可溶解污垢中的脂肪, 現在已認為還是一種次要的作用。

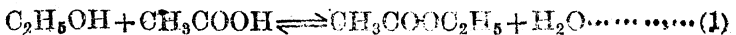
第 13 表 油脂的主要常數

油 脂	凝 固 點	皂 化 值	碘 價
椰子油	27°—42°	201—203	53—57
可可脂	28°—34°		33—42
橄欖油	+9°—-6°	185—205	78—93
花生油	+3°—-3°	185—197	83—101
棉子油	3°—4°	191—196	101—117
胡麻油	-5°—-6°	188—193	103—115
亞麻仁油	-25°—-27°	190—195	100—202
桐 油	-17°	190—211	140—166
牛 酪	28°—35°	219—232	26—33
豚 脂	36°—48°	195—196	53—77
牛 脂	45°—46°	193—200	35—47

59. 酯類概說 酯類 (Ester) 乃醇類和酸類結合而成的有機化合物,醇類的數量既多而酸的種類亦復不少,其互相組合所成酯類數量之多,當可想見.加以酸類並不以有機酸為限,無機酸和醇類所成的酯與有機酸並無何種差異,唯如僅從以醇類為有機性共通成分之點着想時,則一般所成的酯類均可認為有機化合物,並由此可理解其各種各樣的

存在.

酯類具有易於起水解作用的特性,則醇類和酸的酯化反應也自非可逆不可一事實,可由下式的例表明:



設以酒精一克分子 (46 克) 和醋酸一克分子 (60 克) 相作

* 100 克試料所吸收之碘的克數.

則，唯能產生 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 和 H_2O 各 $\frac{2}{3}$ 克分子，即原來兩物質各 $\frac{1}{3}$ 克分子和生成物各 $\frac{2}{3}$ 克分子保持平衡而反應中止。又如以 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 和水各一克分子互相混合，使起水解作用時，則起水解作用的，僅各 $\frac{1}{3}$ 克分子，而有 $\frac{2}{3}$ 克分子依然未變。這可以 [] 代表其濃度，而用質量作用定律說明。

$v_1 = k_1[\text{A}][\text{B}]$ $v_2 = k_2[\text{C}][\text{D}]$ 溫度保持不變，平衡時兩反應速度 v_1, v_2 相等即 $v_1 = v_2$ 。

$$\therefore k_1[\text{A}][\text{B}] = k_2[\text{C}][\text{D}]$$

$$\frac{[\text{C}][\text{D}]}{[\text{A}][\text{B}]} = \frac{k_1}{k_2} = K \text{ (平衡常數) } \dots\dots\dots(2)$$

實驗結果為

$$[\text{A}] = [\text{B}] = \frac{1}{3} \quad [\text{C}] = [\text{D}] = \frac{2}{3}$$

$$K = \frac{[\text{C}][\text{D}]}{[\text{A}][\text{B}]} = \frac{2 \times 2}{1 \times 1} = 4$$

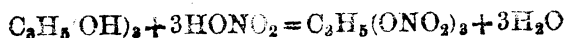
溫度相同時， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 CH_3COOH 間之反應的平衡常數為一定值，故 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 四克分子和 CH_3COOH 一克分子反應而達平衡狀態時，則可成立一如下所示的二次方程式，式中的 x 表示生成物的克分子數。

$$\frac{x^2}{(1-x)(4-x)} = 4 \quad x \doteq 0.93 \text{ 克分子。}$$

即如一方具必要以上的濃度，則可算出和該反應的另一方的全部克分子數幾均可變化。換句話說，如一反應物質的濃度過大，則其反應殆可完成。但於常溫時酯化反應的速度

太慢，故爲使其速度變大，並使反應完成起見，應於反應系內加入濃硫酸或鹽酸氣，所加入的濃硫酸等具有脫水劑和催化劑的作用，可充分而且容易的造成酯類，牠們在方程式(1)內係移去 H_2O ，因此可知反應乃從左向右進行；又在方程式(2)內， $[C][D]$ 之積減少時， $[A][B]$ 之積也應減少，因此，可知反應乃由分母方面向分子方面進行。其次又因爲催化劑對正逆兩反應方向的速度均可增進，這可由其相應場合的平衡狀態易於達到一事實以證明，即可設想在這場合內，由酸液所發生的 H^+ 具有催化劑的功用。

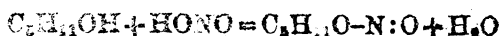
用硝酸和三元醇中的甘油反應，以製造硝化甘油(Nitro-glycerine)時，係先造成濃硝酸和濃硫酸的混合液，再使甘油成細雨狀吹入，這種用濃硫酸爲脫水劑的場合，於酯化反應方面甚多，惟如下式所示，參與這反應的酸實僅爲硝酸。



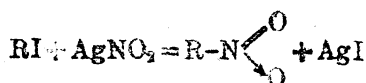
硝化甘油 $[C_3H_5(ONO_2)_3]$ 將上述混酸液上所浮出的液體，加以洗滌和精製，適稱爲硝化甘油(Nitro-glycerine)，其實並非硝基化合物(Nitro-compound)而爲甘油的硝酸酯，因此用NaOH極易使起水解作用而變爲甘油和硝酸。

亞硝酸乙酯 $(C_2H_5NO_2)$ 和亞硝酸戊酯 $(C_5H_{11}NO_2)$ 亞硝酸乙酯和亞硝酸戊酯係以相當的醇類和 KNO_2 與 H_2SO_4 直接反應以製成，可應用於醫藥方面。

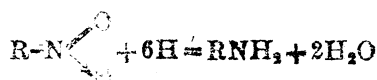




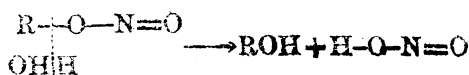
如以 RI 和 AgNO₂ 互相作用,則不產生亞硝酸酯而得其異構物硝基烷類 (Nitro-paraffin).



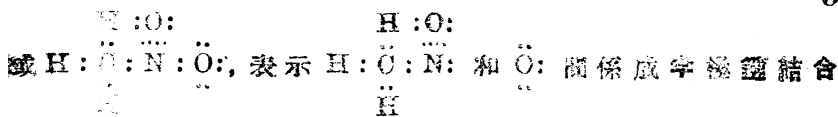
硝基烷類具有硝基(-NO₂),和其異構物之亞硝酸酯不同,不起酯類之特性的水解作用,被新生氫還原時,當產生胺類 (Amine, RNH₂).



此可知硝基中的氮係和烷基直接結合,相反的,亞硝酸酯於起水解作用時,烷基和 N 分離,而產生醇和亞硝酸。



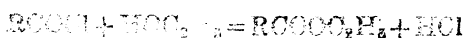
硝基甲烷 (Nitro-methane, CH₃NO₂) 的價電子式 $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}$

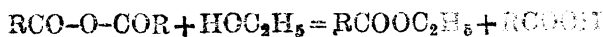


(Semipolar bond).

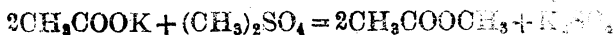
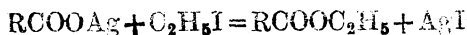
除以上所說的直接酯化反應外,酯類的製法尚有以下各種。

(C) 用氯化酰基和酸酐等與醇內的羥基反應。

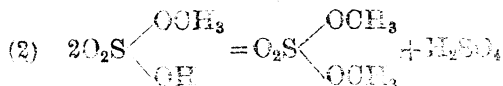
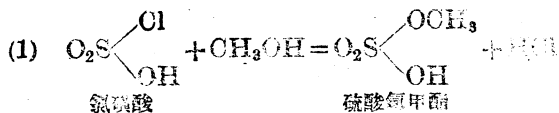




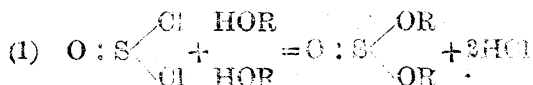
(2) 用烷基化劑和酸類的金屬鹽反應。



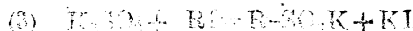
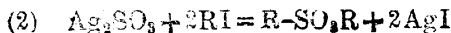
上式中的硫酸二甲酯 [Dimethyl sulphate, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$] 爲無色油狀液體 (188°), 吸入其蒸汽時, 因能遊離硫酸而呈毒性, 乃重要的甲基化劑 (Methylating agent). 硫酸二甲酯的製法, 乃滴加甲醇於氯磺酸 (Chloro-sulfonic acid) 內, 產生一液體爲硫酸氫甲酯 (Methyl sulfuric acid) 的酸性酯, 將硫酸氫甲酯減壓蒸餾, 即變爲中性酯 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$.



亞硫酸酯 (Esters of sulfurous acid) 及磺酸酯 (Esters of sulfonic acid) 這兩種同分異構物可依下式所示的方法分別製出:

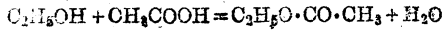


(但如以 RI 和 Ag_2SO_3 或 K_2SO_3 起作用時, 則均產生磺酸酯.)



由這實驗結果觀察時，因 $R-SO_3H$ 較亞硫酸氫酯安定，故起變分解反應時，不產生亞硫酸酯而產生其異構物之磺酸酯。又由乙硫醇氧化以製乙磺酸，乃變為一種安定的化合物，亞硫酸氫酯 $O : S \begin{cases} OR \\ OH \end{cases}$ 不安定，實際上和這構造式一致的結構，亞硫酸酯不能成立。

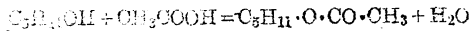
醋酸乙酯 ($C_2H_5O \cdot COCH_3$) 的製法和性質



取五滴液漏斗和溫度計於 500 cc. 的蒸餾瓶上，連結冷卻器和接受器，瓶內裝入酒精 50 cc. 和濃硫酸 50 cc. 所成的混合液，並以酒精和冰醋酸之同體積的混合液，由液滴漏斗緩緩滴下而蒸餾，控制滴入量，使恰可補償因蒸出而損失的分量，置瓶於砂浴上加熱，為使液溫約保持於 140° 起見，並將溫度計的水銀泡插入液面下，注意調節其溫度。這時的蒸液內除含醋酸乙酯外，尚混有少量的水份、酒精和 H_2SO_4 等，因此須以 Na_2CO_3 的濃液來回振盪，直至不發生氣泡為止。靜止時，設可分為上下二層，即取其上層，連同氯化鈣的同量水溶液洗滌，更於無水氯化鈣上乾燥一晝夜後，實行再餾以精製。

(CH_3COO) C_2H_5 為具果香的揮發性狀液體 (77°)，溶於約 8 倍的水內，而可被鹼類裂解而得。和水或 KOH 共熱，則水解為酒精和醋酸。

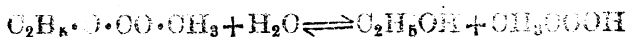
醋酸異戊酯 (iso-amyl-acetate, $C_5H_{11}O \cdot CO \cdot CH_3$) 的製法和應用



取取異戊醇 25 cc.，冰醋酸 25 cc. 和濃硫酸 60 cc. 於燒瓶內，在水浴上加熱一小時後，傾入 250 cc. 的冷水中，所分出的上層液體即為醋酸異戊酯。此酯與上述法所製出的醋酸乙酯相同。醋酸異戊酯為具梨香的無色液體，其用途與上述法所製出的醋酸乙酯相同。可用為多數有機物質的溶劑，尤善於溶解萘胺和脂肪的 (cellulose) 等。其蒸餾丁酯和類似。

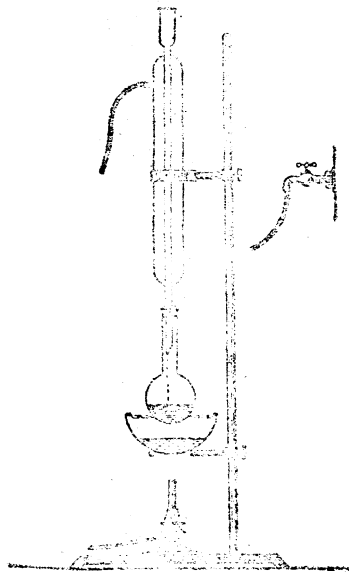
醋 酸 酯 類 的 通 性 液體或固體狀態的酯類，只要其成

分之醇或酸，有一種具揮發性，則其所成的酯，必也呈揮發性，且具有果香*。實際上果類的香味也多由酯類而生，均不溶於水而浮於水面，尤以高分子量的酯類為更難溶於水。至於其化學性質，則於空氣中加熱時可燃燒而放光，中性酯類的水解作用於普通的水中均進行緩慢，惟如加入鹼時，則對於反應速度的促進和 H^+ 的濃度成正比，又如和水在高壓下加熱，或最普通的羧酸鹼類或鹼類的酒精溶液共同煮沸，則更容易使分解為兩成分。



尤以使蠟和脂肪等不溶於水的酯類起皂化作用時使用鹼類的酒精溶液更為有效。

【實驗】 即選流冷凝器於一燒瓶上，瓶內盛醋酸乙酯 20 cc. 和 50% 的氫氧化鉀溶液 50 cc.，於水浴上加熱，直至上層的醋酸乙酯已消失為止，俟冷卻時，移入蒸餾瓶內，約餾出 20 cc. 這餾液內之含有酒精，可用三碘甲烷反應以證明，又溶解同量積的 K_2CO_3 於內，使酒精分離於上層，更加生石灰脫水將酒精蒸餾，蒸餾酒精的殘液內含 CH_3COOK 和剩餘的 KOH 。如用稀鹽酸中和殘餘鹼類，則蒸餾至

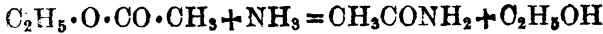


76 圖 24. 酯的水解

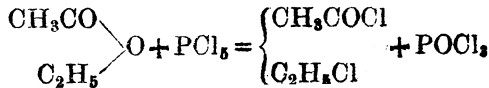
*具芳香味之油類特稱為精油 (Ethereal oil)，以與不揮發之乾性油類相區別。

乾後，再和濃硫酸共同蒸餾，即得 CH_3COOH 。

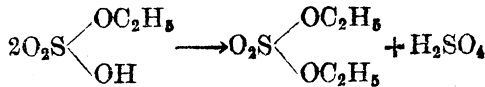
以氨和酯類作用，則產生鹽酸 (Acid amide) 而遊離其成分中的醇類。



酯類被 PCl_5 分解，即產生氯化醯基和氯化烷基。



酸性酯類 一般為難於揮發且不具香氣的液體，能溶於水而呈酸性，易起水解作用。例如 $\text{C}_2\text{H}_5\text{HSO}_4$ 和 H_2SO_4 不同，其鈹鹽 $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_2$ 能溶於水。又這種酯類於加熱時，即被分解而成中性酯類和遊離酸。



亞油酸類 $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{COOH}$ 或 $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_2$

亞麻仁油酸為一種二烯酸，其具有叁鍵結合而通式和牠相同的羧酸 (Carboxylic acid)，可用丙炔酸 (Propiolic acid, $\text{CH} \equiv \text{C} \cdot \text{COOH}$) 為一例。丙炔酸易失去 CO_2 而變為 $\text{CH} \equiv \text{CH}$ ，至於和丙炔酸相當之具有叁鍵結合的丙炔醇，則已於前面說及 (參閱第 78 頁)

習 題

- (1) 酯類為如何而成的化合物？試列出醋酸甲酯、硫酸鈉乙酯、亞麻仁油酸和醋酸丁酯的示性式。
- (2) 設欲鑑定某種酯類，並由牠分離成醇和酸，應採用何種方法？
- (3) 酯類和鹽類的同點和異點各如何？
- (4) 脂肪和蠟各為何種物質？又這些物質普通的用途如何？
- (5) 試區別乾性油、不乾性油和硬化油。
- (6) 肥皂製造法的原理和肥皂洗滌效應的原理各如何？

第九章 氰化合物和氮的有機衍生物

61. 氰化合物概論 氰化烷基 (Alkyl cyanide, RCN) 又稱為腈 (Nitrile), 通常係依其所含的碳原子數而稱為某腈, 其具異氰基 (-NC) 的異構物, 稱為脛 (Carbvlamine).

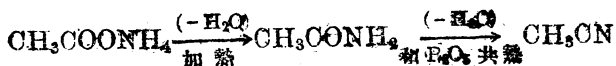


62. 乙腈 (Aceto-nitrile, CH_3CN) 腈一般能起水解作用, 產生含同數碳原子的羧酸和氨。



如加入少量的酸和水共同煮沸以產生 CH_3COOH 一事實, 和酯類的水解作用相同, 故上述的水解作用也稱為皂化。

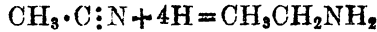
乙腈的製造 乙腈係以 KCN 作用於碘甲烷, 或由醋酸銨和 P_2O_5 加熱使脫水以製成。



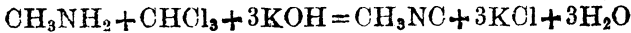
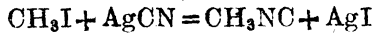
此時如以 AgCN 代替 KCN , 則產生甲脛 (Methyl carbvl-amine, CH_3NC)。

性質和構造 CH_3CN 為無色液體 (6%), 不具其異構物之脛類所具的惡臭和毒性, 易和水混和。再就 CH_3CN 的構造而

論,由其與醋酸的關係,可知其氰基(-CN)中的C係和甲基(CH₃-)直接連結,因此,N單獨變為NH₃而由碳鍵分離.由使CH₃CN還原,則產生乙胺(Ethyl amine, CH₃CH₂NH₂)一事實,也可看出其構造為CH₃·C:N.



甲脞(Methyl carbylamine, CH₃·NC)為乙脞CH₃CN的異構物,乃以AgCN作用於CH₃I,或以CHCl₃和氫氧化鉀的酒精溶液作用於甲胺(Methyl amine, CH₃NH₂)以製成.[可用以檢驗伯胺或CHCl₃,通稱為脞反應(Carbylamine reaction).]



異構性和構造 脞類為難溶於水的液體,一般均放出有毒的惡臭蒸汽,和脞類的性質迥異.又如加酸後,和水共同加熱,則起水解作用時,異氰基(-NC)中的C係單獨分離而成碳酸.



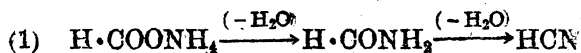
由這種水解作用和脞反應,可知CH₃和N係直接連結,而異氰基(-NC)中的C並不與甲基(CH₃-)連結,故從來承認其構造式為CH₃-N=C.

用價電子式表示為 $\text{H} : \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} : \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} : \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} :$, 即CH₃-N≡C(脞類). 又乙脞的價電

子式為 $\text{H} : \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} : \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} : \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} :$, 即CH₃-C≡N(脞類). C₂H₅CN及C₂H₅NC各和CH₃-C≡N:

及 $\text{CH}_3-\text{N}\equiv\text{C}$ 相當。

63. 氰化氫 (Hydrogen cyanide, HCN) 普通係用稀硫酸和 KCN 或 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 共同蒸餾以製出, 也可由以下的方法造成:



這種氫氰酸可設想為甲腈, 同時並可設想有如下的互變異構物存在:



尤以如從這物質的特臭和有毒等性質觀察時, 更可知有異氰式存在。

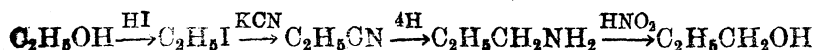
用 CaCl_2 使最初餾出的蒸氣脫水, 則得無色揮發性的液體 (26°), 如和少量的水混合時, 即次第分解而變為 NH_3 及 $\text{H}\cdot\text{COOH}$ 。



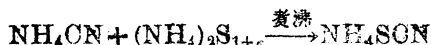
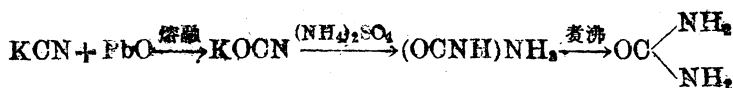
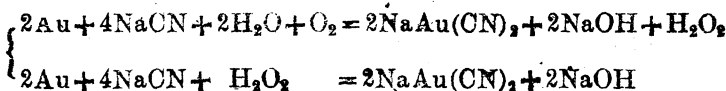
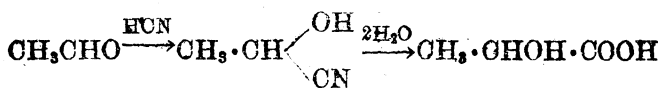
又還原時可變成甲胺 (Methyl amine), 和其他腈類相同。



氫氰酸的應用 氫氰酸 (Hydro-cyano acid) 為極弱的弱酸, 可造成各種鹽類, 其鹼金屬鹽於金銀的浸取, 氫鐵, 銅及硫氰酸之鹼金屬鹽的製造等方面, 有非常重要的應用。以於有機化學上由和 RX 的作用以造成 RCN , 可增大碳鏈一事實, 有極重要的應用。

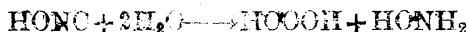


用HCN和醛類起加成反應，以製成氰醇類(Cyanhydrins)，也為增大碳鏈的一種方法。

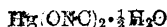


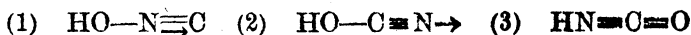
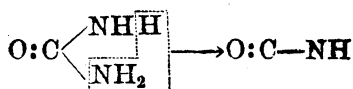
64. 雷汞 雷汞 [Fulminating mercury, $Hg(ONC)_2$] 乃氰酸 HOCN 的異構物之雷酸 HONC 的汞鹽，普通係溶汞於濃硝酸內，以酒精處理時，經複雜的變化而析出白色的晶體。* 經打擊或電花激動，即能爆發，最大部分係用為起爆劑 (Detonator)。

雷酸銀 AgONC 更易爆發。總之，如將這些鹽類於酸性的水內起水解作用，則均能發生如以下的變化：



由這些結果，可看出異氰基 (-NC) 的存在，正和肟類相同，又由 HONC 可知有 HON = 基的存在，因此，雙體的構造，如認為係 CO 的肟 (Oxime) 時，則顯便於記憶。這酸乃雷酸的異構物。HOCN 可說係於多數的場合變為異構物之異氰酸 OCNH，近來往往稱為異腈酸鹽類 (Carbanide)。異腈酸也可用 P_2O_5 由尿素 (Carbamide) 除去 NH_2 以製成。

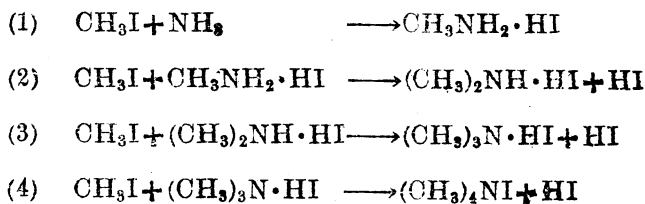




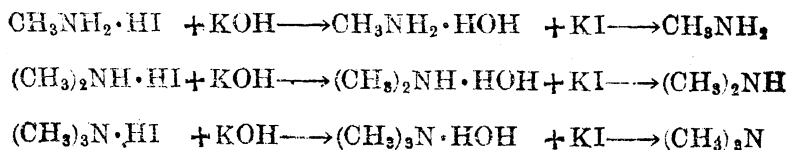
65. 胺類 (Amines) 胺類乃用烷基取代 NH_3 中的 H 而成如 RNH_2 樣的化合物, 可依其取代數而區分為伯胺 (Primary amine) 仲胺 (Secondary amine) 和叔胺 (Tertiary amine).

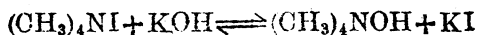
【例】	NH_2CH_3	$\text{NH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$
名稱	甲胺	二甲胺	三甲胺
種類	伯胺	仲胺	叔胺
	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
名稱	乙胺	二乙胺	三乙胺
種類	伯胺	仲胺	叔胺

一般製法 用 NH_3 以飽和酒精, 和碘化烷基混和, 導入密封管內, 約加熱至 100° , 則可產生四種的鹽.



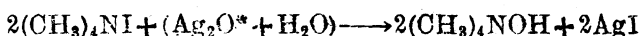
由 $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HI}$ 至 $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{HI}$ 於常壓下和氫氧化鉀共同加熱, 即能遊離胺類.





$(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 內因沒有和 N 直接結合的 H, 故與 NH_4OH 不同, 僅能作成其本身的溶液為止, 而不能被水分離。

通性 甲胺類為氣體, 乙胺以上大概為液體, 如下表所示, 其他如發放和氮相似的臭氣, 又能多量的溶於水內而呈和氮相似的鹼性, 和酸類接觸時, 即互相化合而成鹽類, 如於第(3)式, 係叔胺中的 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 和 HI 化合而產生氮碘化三甲胺。所有這些鹽類均和 NH_4Cl 相似, 為可溶於水的白色結晶, 其水溶液能導電。又於第(4)式內, 係以 CH_3I 代替 HI , 附加於 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 上, 而產生碘化四甲銨鹽, 這種鹽類稱為季銨鹽 (Quaternary ammonium compound), 和 AgOH 起雙分解作用, 即可得氮氧化季銨的結晶。



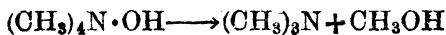
第 14 表 胺鹽基及季銨鹽基

沸 點		沸 點	
伯胺	NH_2CH_3 (-6°) 氣體	叔 胺	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$ (3.5°) 氣體
	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (19°)		$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (90°)
	$\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_7$ (49°)		$\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ (156°)
仲胺	$\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ (7°) 氣體	季鹽基	$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ [針狀晶]
	$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (56°)		$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OH}$ [固 體]
	$\text{NH}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ (98°)		

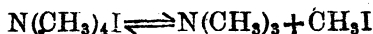
季烷基銨鹽基 $(\text{CH}_3)_4\text{N}\cdot\text{OH}$ 乃無色結晶性的固體, 呈 KOH 樣的強鹼性, 即和 NH_4OH 相似的有機鹽基, 實確實存在,

溶解度: —— 20 mg./L. Ag_2O 0.003 mg./L. AgI .

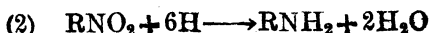
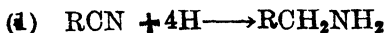
且已知當 NH_4 中的 H 被甲基等烷基所取代時，其鹽基性大增。將這種由胺類衍生的強鹽基加熱，則依下式分解：



而其鹽也能起和 NH_4Cl 相同的熱解離作用。



伯、仲、叔胺及氫氧化季烷基銨為重要的有機鹽基，其中尤以伯胺為有機鹽基中之最簡單的代表物質，幸如下所示之伯胺的獨特製法已知道的頗多。



(3) 式內脂肪酸的醯胺 $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ 變為其異構物之脛亞胺 (Imidohydrin) 式，受 KOH 的作用，同時發生溴素取代，再於濃 KOH 內轉位，使起水解作用。這就稱為 荷夫曼反應 或轉位。

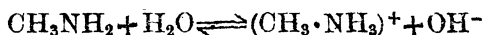


荷夫曼反應 乃用以縮短脂肪酸類之碳鏈的一種方法，在這反應內由 $\text{RCO}\cdot\text{NH}_2$ 除去 CO 而變為 RNH_2 ，如再將 RNH_2 變為醯類，更氧化為脂肪酸，則變成含少一碳原子的酸類。(碳鏈縮短法的一種。)

甲胺 (Methyl amine, CH_3NH_2) 甲胺為可燃的氣體，易溶

(1) August Wilhelm von Hofmann (德) 1818—1892.

於水,大體的性質和氨相類似,惟其鹼性較氨強。

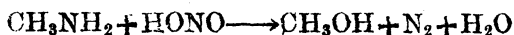
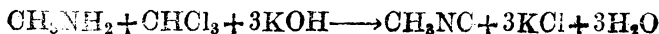


CH_3NH_2 的電離常數 $K_B = 5 \times 10^{-4}$ (常溫)

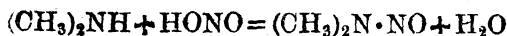
NH_3 的電離常數 $K_B = 1.85 \times 10^{-5}$ (常溫)

$\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$ 容易和 HCl 化合成氫氯化甲胺 $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ (即 $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Cl}$), 加 H_2PtCl_6 或 PtCl_4 於氫氯化甲胺內, 則澱出 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_6$ 的黃色結晶, 並且燒灼這種沉澱時, 則分解而殘留鉑粉一事實, 和 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 之分解而產生鉑絨極相類似。

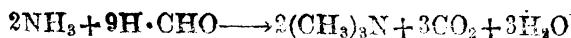
伯胺的特有反應為肟反應, 以及因 HONO 而產生醇類和氮的反應等。



二甲胺 [Dimethylamine, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$] 二甲胺為呈魚臭的可燃性氣體, 其水溶液呈較甲胺更強的鹼性。叔胺類受亞硝酸的作用, 產生亞硝基胺類 (Nitroso-amine) 的黃色揮發性油狀液體。



三甲胺 [Trimethylamine, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$] 將氨水和甲醛溶液置壓力釜內共同加熱即生成三甲胺。又動植物分解時, 也能產生。



三甲胺爲具不快臭味的無色氣體，易於液化(3.5°)，溶於水內而生鹽基。脂肪族的叔胺不和亞硝酸起特別的反應。

差別 一般如將伯、仲、叔胺的氫氯化物分別結晶，和鹼類共同煮沸，以便氣化或餾出，且各依其和亞硝酸的反應等以區別。

【實驗】 CH_3NH_2 的製法 將乙醚(135頁) 12.5 克，10% KOH 液 200 cc. 及溴 11.5 cc. 混和，再由滴液漏斗滴加 40% KOH 液 100 cc.，保持溫度於 70° 片刻後煮沸，使甲胺被吸收於 HCl 中。

膽汁鹼 (Choline) 和神經鹼 (Neurine)

膽汁鹼的學名爲 三甲基羥乙基羥胺

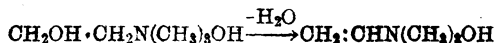
$[\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}]$ 爲季胺鹽基，並具

醇類性的物質，神經鹼的學名爲 三甲基乙

烯基羥胺 $[\text{CH}_2=\text{CHN}(\text{CH}_3)_3\text{OH}]$ ，屬於不飽季

胺鹽基類。膽汁鹼腐敗分解，則產生有毒的

神經鹼。神經鹼乃含於蛋白質腐敗生成物內之屍毒鹼 (Ptomaine) 中的一種：



66. 醯胺類 (Amide, RCONH_2) 醯胺類乃由醯基 (Acy radical) 取代氨中的氫所成的物質。恰和氨中的氫因被烷基的取代數不同而有多種的胺類一樣，代入氨內的醯基數也可以有幾種，其中最重要的醯胺爲僅以一醯基取代氨中的氫所成的伯醯胺 RCONH_2 。

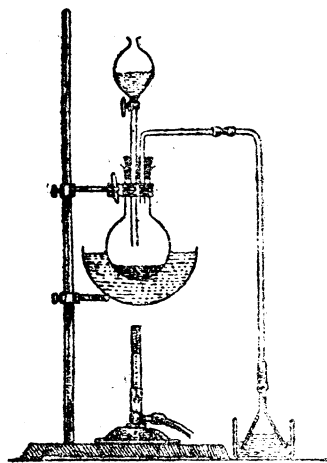
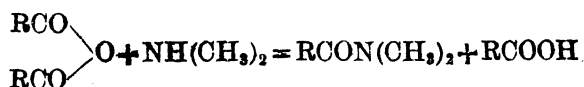
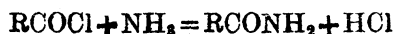
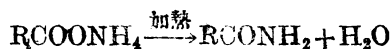


圖 27. 甲胺的製法

蒸發 HCl 溶液，用酒精抽出 $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ ，使結晶而與 NH_4Cl 分別

醯胺類的製法

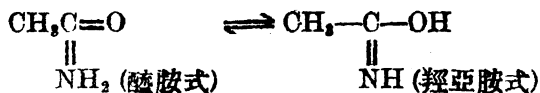


醯胺類的通性 醯胺類均為無色晶體，易溶於水而呈酸性 (1) 和 KOH 共同煮沸，則分解為酸和氨；(2) 分子中之具有氨基，可由用亞硝酸而發生氮的作用以證明。



(1) 式所示的反應表明醯胺類正和酯類起皂化作用時，則分解而產生酸類和氨(或胺類)一樣，所以這種分解作用也常被稱為皂化，又和稀酸同煮，也同樣的可進行皂化作用。

如荷夫曼反應(132 頁)內所示之由醯胺變為胺的變化，醯胺對鹼類等乃成羥亞胺式而起酸的作用，對強酸則起普通醯胺式的作用而造成鹽，故可呈兩性體的作用。



但胺類常顯示如氨一樣的鹼性，即一般均能呈有機鹽基的作用。

乙醯胺 (Aceto-amide, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}_2$) 的製法





爲避免這種副反應起見，預先加冰醋酸 50 克於 50 克用爲製造原料的 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 內，如圖 28 裝置，在使水和醋酸徐徐餾出的情況下，加熱約四小時後，將燒瓶內所生成的 CH_3CONH_2 和 CH_3COOH 的混合物移入蒸餾瓶內分餾，收集 $213^\circ\text{--}230^\circ$ 間的餾分，冷卻後，即得 CH_3CONH_2 的結晶。再將這種結晶溶於酒精內，使再結晶以精製。

性質 乙酰胺爲無色的晶體 $[\alpha_D^{25}] (225^\circ)$ ，通常因含有雜質而呈鼠臭，可溶於酒精內以精製。

乙酰胺和稀酸或鹼類共煮即行皂化，又可還原而成胺，脫水而成腈。

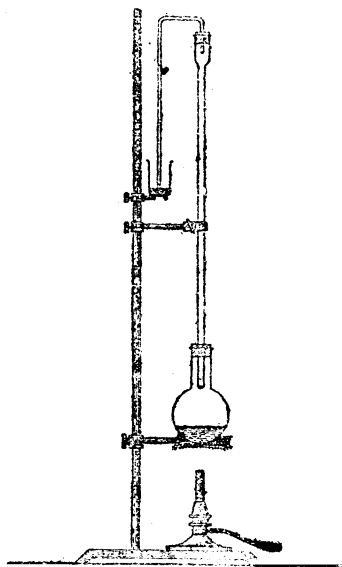
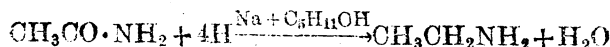
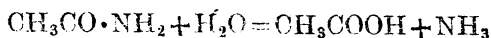
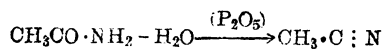


圖 28. 乙酰胺的製法



在這種場合內，產生具同數碳原子之碳鏈的胺，和荷夫曼反應之減少碳原子的不同。



這種脫水作用須和強脫水劑 P_2O_5 共同蒸餾。

甲酰胺 (Formamide, $\text{HCO}\cdot\text{NH}_2$) 甲酰胺乃唯一的液體酰胺，又和水一樣，爲善於使多種溶質電離的液體。

非金屬元素的烷基化合物 正和由氨與胺的關係所

見到的一樣,非金屬元素的氫化物能產生的烷基取代物一事實,可由下表看出:

第 15 表

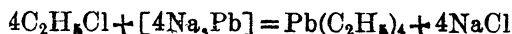
氫化物	烷基衍生物	甲基衍生物
PH_3 P_2H_4	伯 } 仲 } 烷基膦 Alkyl phosphine 叔 }	PH_2CH_3 $\text{PH}(\text{CH}_3)_2$ $\text{P}(\text{CH}_3)_3$
AsH_3	叔烷基胂 (Tertiary alkyl arsine) 四甲聯胂 (Caesodyl)	$\text{As}(\text{CH}_3)_3$ $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ $\text{As}(\text{CH}_3)_2$
SbH_3	叔烷基銻 Tertiary alkyl stibine.	$\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$
SiH_4	烷基矽類 (Alkyl silicane)	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
BH_3	烷基硼類 (Alkyl borane)	$\text{B}(\text{CH}_3)_3$

習 題

- (1) 試比較脛和醯胺中所含氨基(NH_2 -)的性質.
- (2) 試表明乙醯胺的製法,及其和酸、鹼、亞硝酸以及磷酐的反應.
- (3) 試表明甲胺、二甲胺及三甲胺的製法和共通性質,以及其互相差別的反應.
- (4) 試比較甲胺和氨的性質,並列舉其可互相區別的反應.
- (5) 變三甲胺為氫氧化四甲胺的方法如何?

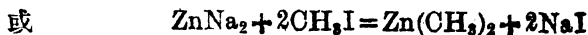
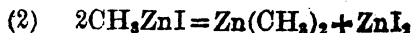
第十章 有機金屬化合物⁽¹⁾或金屬烷基 化合物及格利那爾試劑

67. 概說 多數金屬能和烷基結合，產生具強折光力的揮發性液體，此時金屬有呈最高原子價的傾向，例如四價鉛化合物中的四乙鉛 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ，常簡稱為“Ethyl”，可混入汽油內，作為早爆防止劑 (Anti-knock)。工業上係將 $[\text{4Na}, \text{Pb}]$ 的合金粉於高壓下加熱，使受氣態氯乙烷的作用以製成。



從來金屬烷基化合物係應用於其他有機化合物的合成。茲將其代表化合物 $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ 的製法，及其性質略述如下。

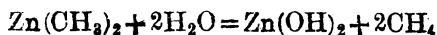
先將鋅片和 $[\text{2Na}, \text{Hg}]$ 與 CH_3I 混合，盛於充滿 CO_2 的燒瓶內，配以還流冷凝器，於水浴上徐徐加熱，冷凝器的下端插入水銀內，以與外部空氣始終隔離。約 36 小時後，移置油浴上加熱，將所生成的 $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ 於 CO_2 氣中餾至接受器內。



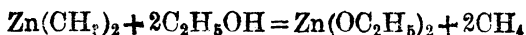
性質 二甲鋅 $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ 為具不快臭的無色重(比重 1.39)

(1) Organo-metallic compound.

酸體(46°),和空氣接觸,能自然發火,又可被水分解.

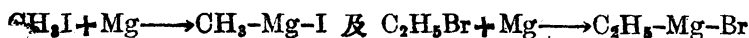


此外尚能和多種物質反應,發生 CH_3 基和Zn分離的結果.

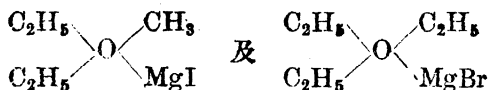


$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 的製法和 $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ 完全相同,也可用於有機合成方面,惟因製法較簡單,處理較便利,且具有同一作用的格利那爾⁽¹⁾試劑(Grignard reagent)的發明,現在已不用金屬烷基化合物而用此種試劑;即化學式為 R-Mg-X 的鹵化烷基鎂.

68. 格利那爾試劑 將鹵化烷基與完全脫水的醚混合,裝入燒瓶內,加一定量的鎂,配置還流冷凝器,於水浴上徐徐加熱,並時常攪拌,至鎂完全溶解時,即發生如下式所示的反應:



這種醚溶液就稱為格利那爾試劑.在這溶液中 $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Mg-I}$ 等尚可和乙醚分子起加成反應,而成易將烷基等附與他物的化合物.

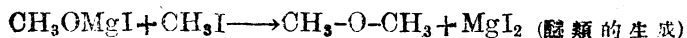
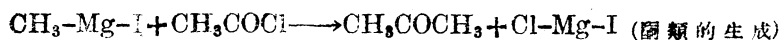
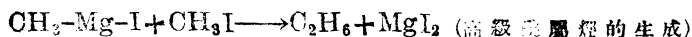
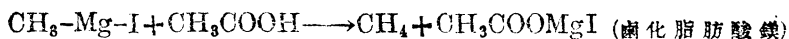
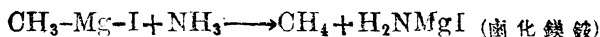
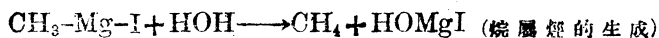


69. 格利那爾試劑的性質和應用 上述的醚溶液就

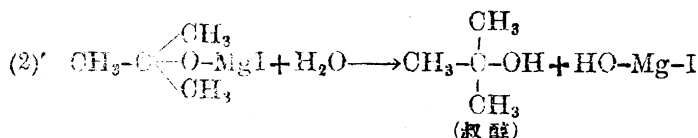
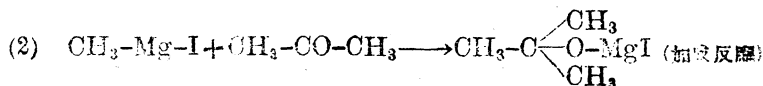
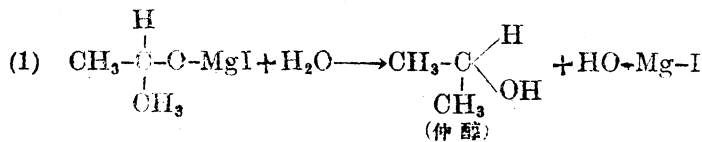
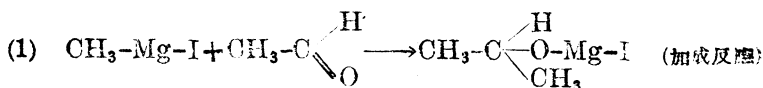
(1) Victor Grignard (法) 1871—現在.

可直接應用。若蒸發以除去乙醚時，則殘留 RMgX 的白色固體，故格利那爾試劑的主體可視為鹵化烷基鎂，而乙醚可僅視為一種催化劑。茲僅將實際應用的主要反應列舉於下：

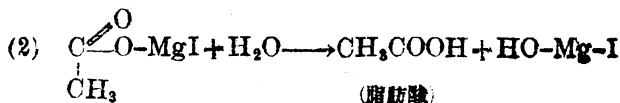
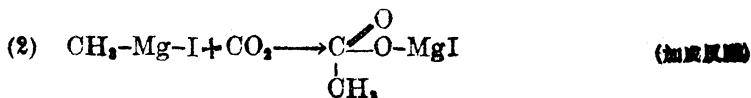
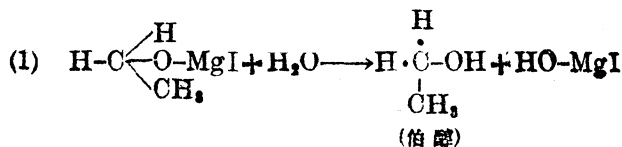
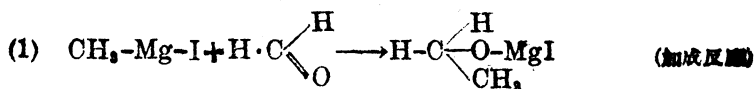
(a) 易被金屬取代的化合物以及鹵化烴基等的反應



(b) 和醇類以及酮類等所起的加成反應



(c) 和甲醛， CO_2 等所起的加成反應



習 題

- (1) 四乙鉛的製法如何? 有何用途?
- (2) 試述格利那爾試劑的製法和性質。
- (3) 試依格利那爾反應由羧類製仲醇。
- (4) 試依格利那爾反應製造丙酮, 再使丙酮變為叔醇。

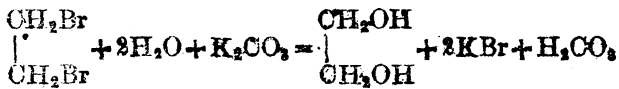
第十一章 多元醇

70. 二元醇 (Glycols) 和醇類之具一個羥基相對, 凡由二個以上之羥基所成的化合物, 稱為多元醇 (Polyhydric alcohol), 其中僅具兩個羥基的, 稱為二元醇類。

第 16 表 代表的多元醇 (參閱第 44 頁)

CH ₂ OH	CH ₂ OH	CH ₂ OH	CH ₂ OH	CH ₂ OH
CH ₂ OH	CH OH	CH OH	*CH OH	*CH OH
二元	CH ₂ OH	*CH OH	*CH OH	*CH OH
	三元	CH ₂ OH	*CH OH	*CH OH
		四元	CH ₂ OH	*CH OH
			五元	CH ₂ OH
				六元
Glycol	Glycerin	Erythrit	Arabit	Mannit
乙二醇	丙三醇(甘油)	丁四醇	戊五醇	己六醇

乙二醇 (CH₂OH·CH₂OH) 乙二醇 (Ethylene glycol) 為最簡單的二元醇, 可由 1,2-二溴乙烷起水解作用以製出。

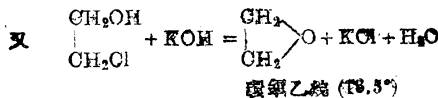
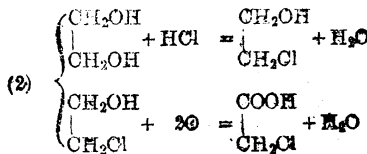
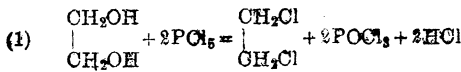


性質 乙二醇為無色粘稠液體, 其沸點比酒精高得多 (197°), 具有甘油樣的甜味, 易溶於水和酒精, 而難溶於乙醚內。因具有雙重伯羥基的緣故, 由下表即可知其能產生多種醇類的衍生物。

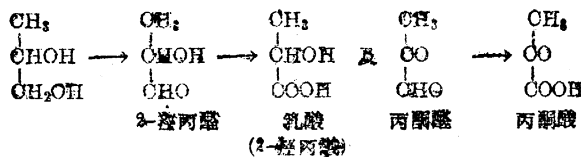
第 17 表 乙二醇的氧化生成物及其他衍生物

$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CHO} \end{array}$ [96°] 2-羧乙醇	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ [80°] 2-羧乙醇	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{CHO} \end{array}$ 乙二醛	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ 乙醛酸	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ 乙二酸
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{ONa} \end{array}$ 乙二醇鈉	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ 乙二醇乙酯	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{O}\cdot\text{COCH}_3 \end{array}$ 乙二醇乙酸酯	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$ 一氯乙醇	CH₂Cl CH₂NH₂ CH₂NH₂
$\begin{array}{c} \text{CHONa} \\ \\ \text{CHONa} \end{array}$ 乙二醇二鈉	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ 乙二醇二乙酯	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O}\cdot\text{COCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{O}\cdot\text{COCH}_3 \end{array}$ 乙二醇二乙酸酯	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$ 1,2-二氯乙醇	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array}$ 乙二胺

構造 由以 PCl_5 作用於乙二醇，則產生 1,2-二氯乙醇，又如以 HCl 作用於乙二醇，則產生一氯乙醇；一氯乙醇再氧化，則產生一氯乙醛 $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{COOH}$ 等事實，可知乙二醇分子內的兩個羥基係各分屬於一碳原子上。



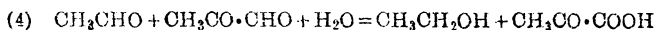
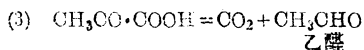
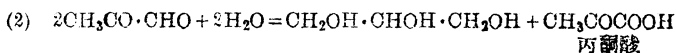
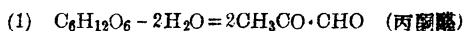
丙三醇 [1,2] (*n*-propylene glycol, $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$) 因置分子式內具有伯醇基和仲醇基，能呈各基的特性，例如氧化的結果，除可得醇酸、醇酸等外，尚可衍成酮酸和酮酸等物。



丙三醇 [1,3] (β -propylene glycol, $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$) 遺示性式中的兩羥基各位於一端，故稱為丙二醇 [1,3]。

71. 丙三醇 [Glycerine, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$] 丙三醇通稱為甘油，乃最簡單的三元醇，為難於蒸發的粘稠液體 (290°) [20°]，呈和乙二醇相類似的甜味，易和酒精及水混和，富於吸濕性，惟難與乙醚或三氯甲烷等混和，甘油為天然油脂類的成分，故歷來為油脂工業的副產物，惟歐洲大戰時，曾由研究特殊酒精發酵法以製造，作為製造硝化甘油 (Nitro-glycerine) 的原料。

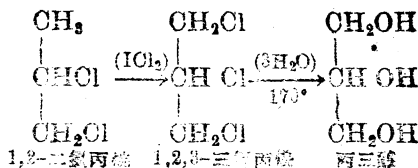
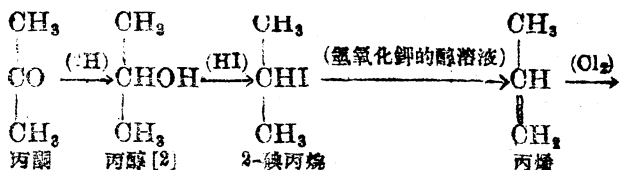
即於酒精發酵的原料溶液內，如加入 Na_2SO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等鹽類時，則於酒精外，更可產生多量的甘油。這種原因可說是由於酒精發酵的中途所產生的乙醛，可和由 Na_2SO_3 所生的 NaHSO_3 起加成反應，使酒精發酵作用於中途停止。這樣想就可使於酒精發酵時，不由葡萄糖直接變為酒精和二氧化碳，而發生如以下所示的各種複雜的反應：



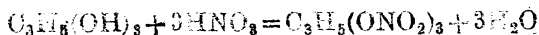
精製 由分離從脂肪皂化所生的脂肪酸或肥皂後的殘液以精製甘油時，係先使殘液呈酸性，於減壓下濃縮，濾去所析出的有機物和無機鹽類後，再用過熱蒸汽蒸發濾液，並將所得餾液真空蒸發，以逐去水分，即得純粹的甘油。

如在酒精和甘油混和的場合，則須先將酒精餾出後，再用過熱蒸汽蒸餾，及真空蒸發等手續以精製甘油。

構造和化學性質 甘油的構造可由下列合成法以證明。



甘油爲三元醇，故能起三重醇類的反應，對無機酸及有機酸能產生伯、仲和叔酯類，如受 HCl 的作用，即產生 1-氯丙二醇 [2,3] (α -chloro-glycerine, $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$)，和 1,3-二氯丙醇 [2] (α,α' -dichloro-glycerine, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$)，若受 PCl_5 的作用，則產生 1,2,3-三氯丙烷 (1,2,3-trichloro-propane, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$)，又如與 HNO_3 作用，也能產生三種酯類。叔硝酸酯通常稱爲硝化甘油 (Nitro-glycerine)，大量的用於代那買特 (Dynamite) 及無煙火藥 (Smokeless powder) 的製造。



一般天然脂肪酸類和甘油的叔脂肪酸酯相當，惟其脂肪酸並不限於同一種類，例如二棕櫚酸·硬脂酸甘油酯即含於普通的脂肪中。

甘油及脂肪類之化學式

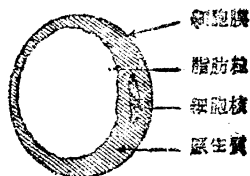
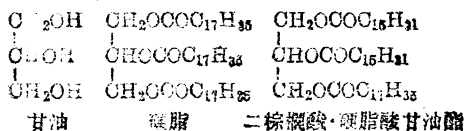
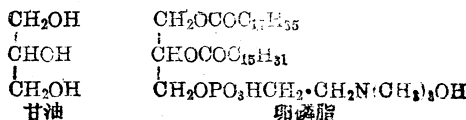
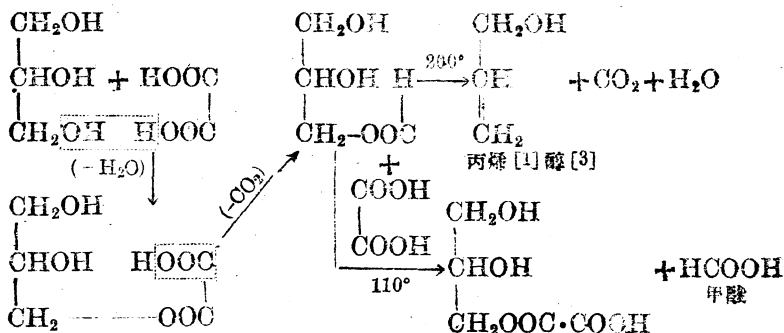


圖 29. 脂肪細胞

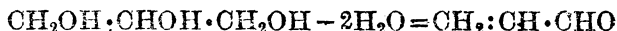
類脂質 (Lipoid 的代表卵磷脂 (Lecithine), 又稱卵黃素, 係以磷酸甘油 (Glycero-phosphoric acid, $C_3H_5(OH)_2OPO_2H_2$) 及普通的脂肪酸類, 所組成的脂肪類似物質, 乃含於腦漿和蛋黃等內的類脂質 (Phosphatids).



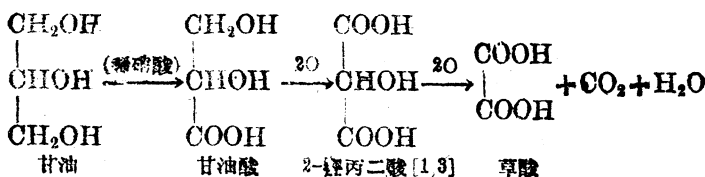
用途 甘油除用以製造硝化甘油外, 尚可用為防燥劑和甜味料. 化學上將甘油和草酸共熱, 則最初產生草酸丙二醇酯 (Mono-oxalin), 再產生甲酸丙二醇酯 (Monoformin), 最後則依情況和條件的不同, 而變為丙醇 [1] 醇 [3] 或甲酸.



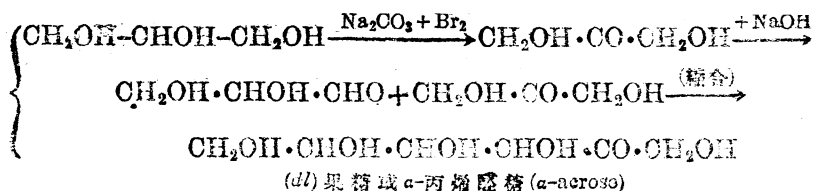
將甘油強熱或加入 $KHSO_4$ 加熱, 則易使脫水而發生丙烯醛 (Acrolein) 的蒸汽, 故常藉其刺戟性特臭, 以檢驗甘油的存在.



甘油和稀硝酸共熱, 則氧化為甘油酸 (Glyceric acid). 學名丙二醇 [2,3] 酸 [1], 次產生2-羥丙二酸 [1,3] (Tartronic acid), 如更氧化, 則變為草酸.



甘油受 Na_2CO_3 和 Br_2 的作用，產生 1,3-二羥基丙酮，這種產品在 NaOH 溶液內，可變為其異構物 2,3-二羥基丙醛，混合時，能起醛縮合作用而產生果糖 (Fruit sugar)。



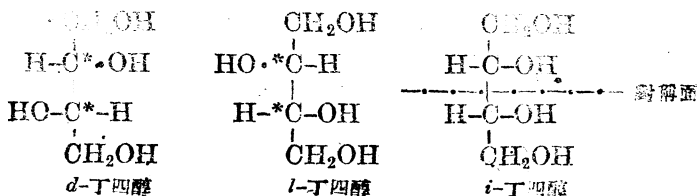
72. 硝化甘油 [Nitro-glycerine, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$] 這種甘油衍生物的製法，乃將甘油以細雨狀吹入濃硝酸和濃硫酸的混合液內，保持溫度在 25° 以下，即產生甘油的三硝酸酯。(第120頁)

精製和應用 最初硝化甘油成黃色油狀液，上浮於混酸液面，故分離後，須用水充分洗滌，以除去所含酸分。其精製品為無色、無臭，不與水混和的油狀液體，沈於水底 (比重 1.6)，冷卻時，生白色針狀結晶 [11°]，為極劇烈的爆發物，和具有 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}-\text{O}-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} \end{array}$ 的構造成分的三硝酸酯 $\text{CH}_2(\text{ONO}_2)\cdot\text{CH}(\text{ONO}_2)\cdot\text{CH}_2(\text{ONO}_2)$ 相當，加熱和衝擊，均易爆發。

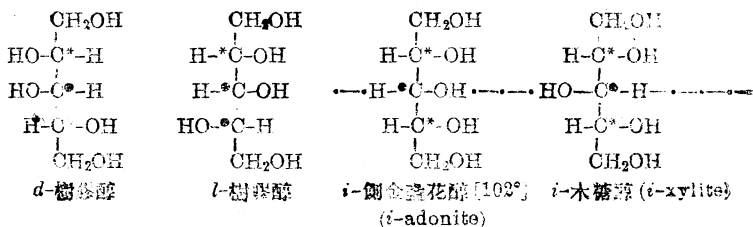
代那買特 (Dynamite) 乃於多孔質的矽藻土等內，吸收多量的硝化甘油而成的油土，普通約含矽藻土 25% 和硝化甘油 75%，既便於搬運，且極安全，而又易為雷汞 (Fulminating mercury) 等起爆劑 (Detonator) 以起爆。

1862年瑞典的諾貝爾⁽¹⁾繼發明代那買特之後，又發明以硝化甘油和7%的火藥棉混合而成之爆發膠(Explosion gelatine)的製法。近代的無煙火藥約含硝化甘油30%。

73. 四元醇(CH₂OH·CHOH·CHOH·CH₂OH) 學名爲丁四醇的原藻醇(Erythrite)，爲具有此示性式之最簡單的四元醇，含有兩個不對稱碳原子，除*d, l*和*dl*-光學異構物外，尚有*l*-丁四醇和*d*-丁四醇[126°]含於某種地衣草及海藻中。

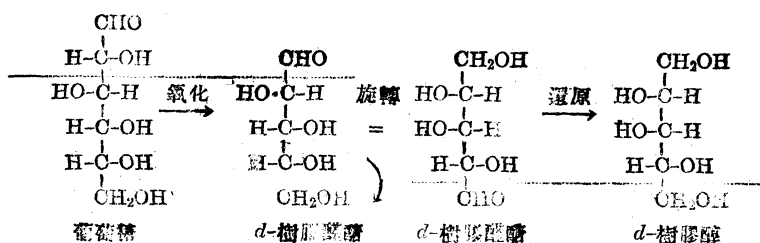


74. 五元醇(CH₂OH·CHOH·CHOH·CHOH·CH₂OH) 和這式相當的五元醇中的糖膠醇(Arabitol)，學名爲阿五醇，除其兩個不對稱碳原子外，中央尚含有一特殊的碳原子，其光學異構物除*d, l*和*dl*之外，另有兩個不旋體，共計有五種立體異構物。



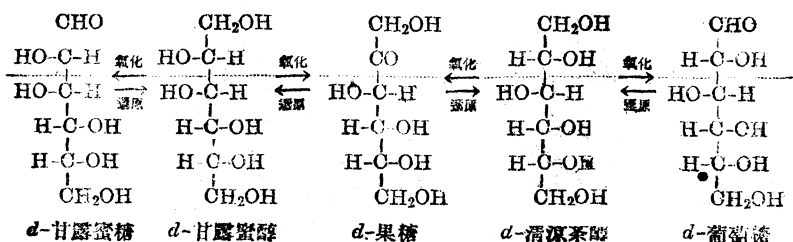
d-樹膠醇乃還原*d*-樹膠醛糖(*d*-arabinose)而成。

(1) Alfred Nobel, 1833--1896.



75. 六元醇 $[\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}]$ 和這式相當的有甘露蜜醇 (Mannitol)、清涼茶醇 (Sorbitol) 和甜醇 (Dulcitol) 等,其中 d -甘露蜜醇除存於稱為樺甘露 (Manna) 之某種植物的乾燥汁液中外,又可由香蛇蕨 (Hop) 及香蕈類等的莖汁中取得,為呈甜味的針狀結晶體 $[166^\circ]$.

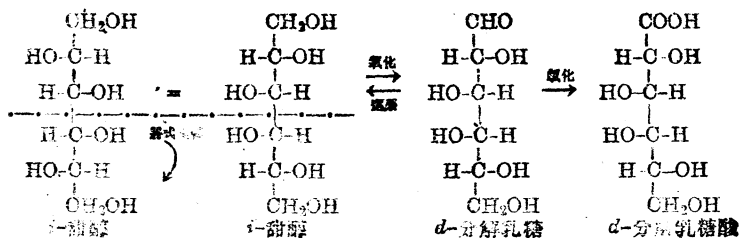
六元醇和天然的糖類有密切的關係,氧化時,產生各種糖類.例如將 d -甘露蜜醇氧化,則產生甘露蜜糖和果糖,反之,如用 $\text{Na} + \text{Hg}$ 使牠們還原,又可產生 d -甘露蜜醇.



六元醇中除甘露蜜醇所成一組 d -體外,尚有 l -和 dl -體,惟其他如清涼茶醇和甜醇所成各組立體異構物也存在.

上表內將果糖還原,則產生 d -甘露蜜醇和清涼茶醇,清涼茶醇成六元醇的一組,氧化時變為葡萄糖和果糖,至於六元醇中的甜醇,乃還原 d -分解乳糖而成,反之,如將甜醇氧化,

則成 *d*-分解乳糖，再用硝酸氧化時，則變為 *d*-分解乳糖酸 (*d*-galactonic acid)。



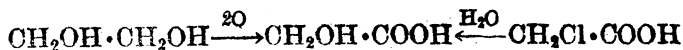
習 題

- (1) 試由酒精製造乙二醇 [1,2]，並比較兩物質的各種重要性質。
- (2) 試列舉甘油的性質和應用。
- (3) 試說明四元醇(樹膠醇)有四種立體異構物的理由。

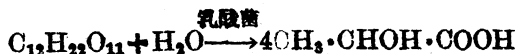
第十二章 醇 酸 類



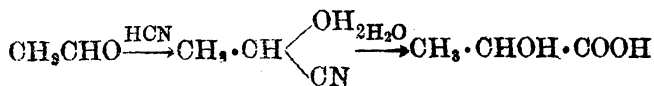
76. 2-羥乙酸 (Glycolic acid, $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{COOH}$) [80°] 2-羥乙酸爲最簡單的醇酸 (Hydroxy-acid), 乃由氧化乙二醇 [1,2] 或水解氯乙酸以造成。



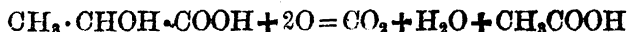
77. 乳酸 (Lactic acid, $\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{COOH}$) 普通乳酸的學名爲 2-羥丙酸, 因含有不對稱碳原子, 故呈立體異構性, 普通由糖類起乳酸發酵而產生時, 係產生 *d*-和 *l*-體的混成酸, 分離後即呈兩種光學活性。乳酸內可加入 CaCO_3 放置, 以次第中和其酸



用合成法製造時, 常產生 *d*-和 *l*-光學異構物的混成物。

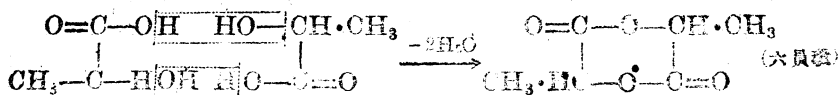


性質 普通爲粘稠的液體, 純粹的可結晶 [18°]. 其酸性相當強, 氧化時, 則放出 CO_2 而產生醋酸。

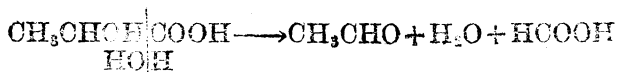


又如加熱, 則因二分子間發生酯化的結果, 變爲環狀無

水物的丙交酯(Lactide) (α -醇酸的特徵).

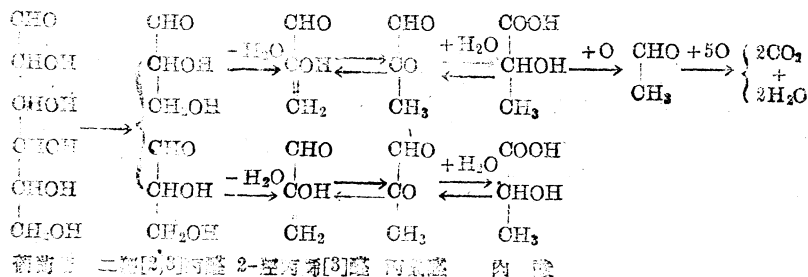


和稀硫酸共熱，則分解為乙醛和甲酸。



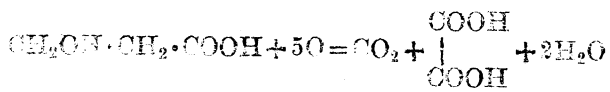
因 *d*-乳酸存於肌肉中，故稱為肉乳酸 (Sarco-lactic acid, para-lactic acid) [26°].

肌肉活動時，由糖原(Glycogen, $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$) 產生肉乳酸以發生能量，想其經葡萄糖，丙酮酸而起如下所示的變化：

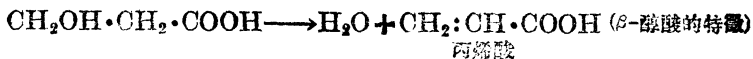


dl-2-羧基丙酮和鹽酸(Alkaloid) 中的 *l*-番木鱉鹼(Strychnine) 等個成結晶體，利用其 *d*, *l* 鹽和 *l*, *l* 鹽之溶解度的差異，由分晶法以使 *d*-乳酸鹽和 *l*-乳酸鹽分離，此外也可利用乳酸銨 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之對等的結晶之差異以分離，或藉青黴繁殖於 *dl*-乳酸銨溶液內時，*d*-乳酸銨次第分解而殘留 *l*-乳酸銨，以使溶液成右旋性。

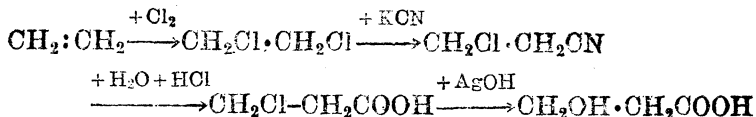
78. 2-羧丙酸($\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$) 3-羧丙酸被氧化，則放出 CO_2 而變成草酸。



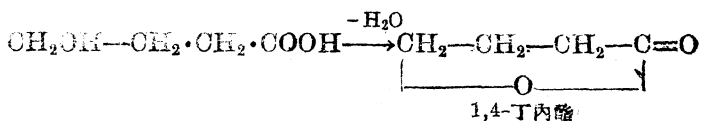
又如加熱，則由酸的一分子脫水而成不飽和。



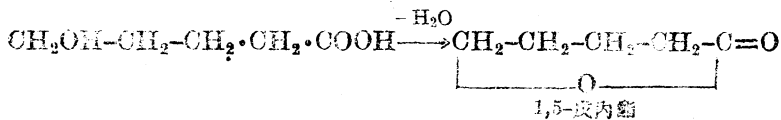
這種乳酸呈和2-羥丙酸全異的各種性質，與乳類並無何等關係，合成法以如下所示為較善：



γ -醇酸加熱，則由分子內酯化的結果，產內酯(Lactone)式的環狀無水物，蓋五員環頗容易生成的緣故。



δ -醇酸也同樣的具有產生1,5-戊內酯的特徵。



如由五員環和六員環一般為頗安定的環狀體一點，以及醇和酸的酯化反應合併考慮時，則 γ -及 δ -醇酸之內酯的生成，當易於理解。

1,4-丁內酯和1,5-戊內酯為於O外，另含有O的複環狀體，惟已知更有多數安定的六員碳素環狀體存在。

習 題

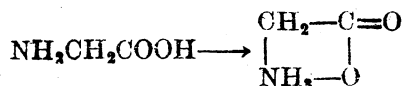
- (1) 試列舉任何四種醇酸的示性式和名稱。
- (2) 乳酸有幾種？試舉各種乳酸的示性式和其生成法，予以說明。
- (3) 交酯和內酯有何區別？
- (4) α , β , γ , δ 四種醇酸的特性如何？
- (5) 試述普通乳酸的合成法。

第十三章 氨基酸、蛋白質和酮酸

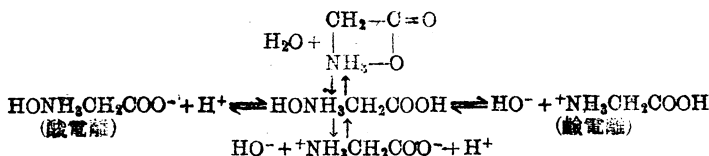
79. 氨基酸(Amino-acid) 代表的氨基酸中的氨基乙醯(NH₂CH₂·COOH), 乃由氨作用於一氯乙酸以製成, 也可由白明膠(Gelatine)或其他蛋白質起水解作用以製得, 爲呈酸鹼兩性的兩性物質, 可略成酸電離及鹼電離.



氨基乙醯 氨基乙醯爲無色的結晶體[236°], 易溶於水, 因其溶液不呈酸味而呈甜味, 故稱爲甘膠(Glycocoll or glycine) 在其分子內, 大體如下所示而被中和, 故其呈酸的電離常數並不比呈鹽基的電離常數會大多少.



如以式表明其在水溶液內的酸電離及鹼電離時, 則爲



即和其他鹽基化合, 則生成鹽類, 其銅鹽爲最美麗的藍色結晶體. 故精製甘膠時, 即採用造成這種結晶後再用 H₂S 分解的方法. 又如與鹽酸等化合, 則造成如 HOO·CH₂NH₃Cl 的鹽類.

氨基乙醯的製法 裝置如圖 30, 在 500 cc. 的燒杯內裝濃氨水(比重 0.88) 300 cc., 當液滴漏斗滴加 50% 的氯乙酸約 50 cc 時, 將溶液不斷攪拌

以便混和。24小時後，將反應液蒸發至濃縮，如仍呈臭，則應通入水蒸汽以驅出，分次加少許碳酸銅至無臭為止，並將不能溶解的過剩碳酸銅濾去。

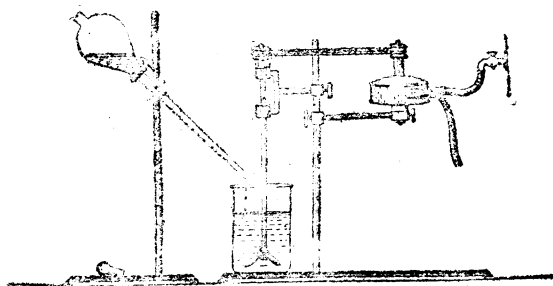
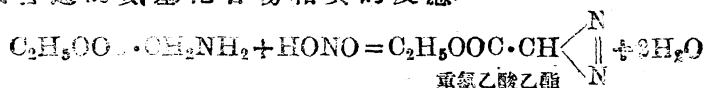


圖30. 氨基乙酸的製造

將濃液蒸發，則氨基乙酸的藍色銅鹽即結晶析出，冷卻後，取出這種結晶用稀酒精洗滌而溶於熱水內，通入二硫化氫，則銅分即變成硫化銅沉澱，濾液中的氨基乙酸則可於繼續冷卻後成為結晶。

又加以白明膠和稀鹽酸共同煮沸，以使起水解作用時，也產生多量的氨基乙酸，可依上述法將銅鹽的結晶 $\text{Cu}(\text{OCCOCH}_2\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 以精製。

特異性 氨基乙酸不溶於酒精和乙醚內，也和其他羧酸同樣的可造成酯類，其酯類和 HONO 作用，則產生脂肪族內為例頗少的重氮化合物(Diazo-compound)，呈和遊離氨基乙酸或普通的氨基化合物相異的反應。



30. 蛋白質(Protein) 乃造成羽毛、皮膚、肌肉、神經及內臟等動物組織中之重要部分的氮化合物，結晶的場合極少，常成膠狀的懸凝體(Gel)或膠溶液(Sol)，認為同一種化合物的蛋白質中，如蛋清中的白蛋白(Albumin)，乳汁中的乳白素(Casein)，肌肉中的纖維質(Fibrin)和結締組織中的白蛋白的物理

性質雖異，惟化學上的組成和反應均略相似，據分析知有含硫1%內外的蛋白質，故其分子量必已達3200附近，又血液中的血色素(Hemoglobin)含有0.4%的鐵，如計算其分子量當約為14,000，由這些結果觀察，可知一般蛋白質的分子量均頗大。

$$\frac{1}{100} = \frac{32(S)}{3200} ; \quad \frac{0.4}{100} = \frac{56(Fe)}{14,000}$$

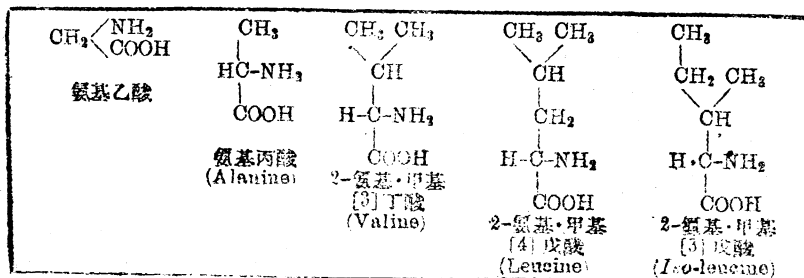
由蛋白質起水解作用，則變成 α -氨基酸一事實，可推知 α -氨基酸為蛋白質的構成單位，並且由下表更可知各種蛋白質的組成，僅略有差異。

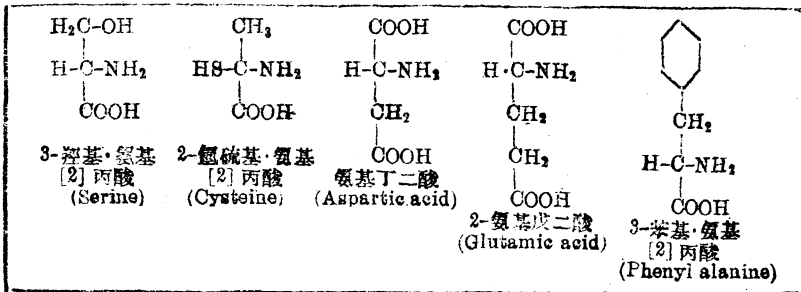
第18表 蛋白質的百分組成

蛋白質的成分元素	最低極限%	最高極限%
C	50.0	55.0
H	6.9	7.0
O	19.8	24.0
N	18.0	19.0
S	0.3	2.4

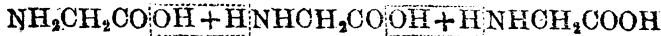
由各種蛋白質所得的氨基酸，無論何種，均為 α -氨基酸，而蛋白質內硫的含量係依蛋白質的種類而異，硬蛋白質之角質內含硫特多，乃極明晰的事實。茲特將構成蛋白質之簡單而又主要的氨基酸類，列舉於下：

第19表 蛋白質內所含氨基酸之例

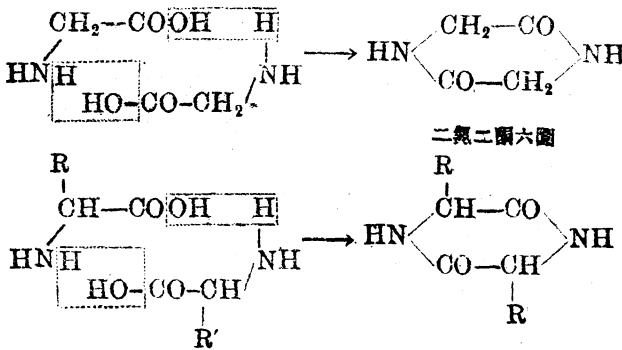




由氨基丙酸起，多數 α -氨基酸呈光學的活性，又 α -氨基酸及其酯類縮合，能產生高分子量的多縮氨基酸類 (Polypeptide) 和二氮二酮六圓 (Diketopiperazine)。



二縮叁 [氨基乙酸] (Diglycyl glycine)



認蛋白質為多數氨基酸脫水縮合所成多縮氨基酸類而成的，稱為多縮氨基酸說，又認為係由縮合所成之多數二氮二酮六圓，互相集結而成的，稱為二氮二酮六圓說，其他任何學說，也係將依水解作用產生 α -氨基酸等事實，加以充分

的說明。

蛋白質的種類 僅由氨基酸所構成的蛋白質，稱為單蛋白質 (Simple protein)，如為由氨基酸和他種化合物所構成的，稱為複蛋白質 (Conjugated protein)。

【例】蛋白、血清等內的蛋白質，小麥內的小麥蛋白質 (Glutenin)，米內的米蛋白質 (Oryzenin) 等軟蛋白質類 (Glutenin)，以及由軟骨等得來的白朧，蠶絲的絲質，毛髮羽毛的角質 (Keratin) 等硬蛋白質，其性狀雖各異，惟如和無機酸共煮，以使其水解作用時，均產生 α -氨基酸類，故統稱為單蛋白質。牛乳中乾酪素分解的結果，屬於單蛋白質和磷酸化合物所成的磷蛋白質 (Phospho-protein)，赤血球中的血色素則係由單蛋白質中的球蛋白質 (Globulin) 和含鐵色素的血紅素 (Haematein) 的複合體，這些物質都是複蛋白質，此外，複蛋白質尚已知有核蛋白質 (Nucleoprotein) 和糖蛋白質 (Glycoprotein) 等。

蛋清乃最熟知的蛋白質，可認為蛋白質的代表，先將蛋白用水沖洗，則產生乳濁狀的沉澱，這就是卵球蛋白質的沉澱，如加食鹽水則復能溶解，單蛋白質中的動植物性球蛋白質不溶於純水，而溶於鹽類的稀溶液內，這一種稀溶液稱濁液，如在蛋白液內加入等體積之 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的飽和溶液後，即成半飽和狀，則球蛋白質變為沉澱，而卵蛋白質溶於此溶液中。

卵蛋白質 加硫酸銨的飽和溶液於上述的溶液內，則蛋白質首先沉澱，如此點上和單蛋白質大不相同，蛋白液中即使為硫酸銨的飽和溶液，也仍含有殘存的蛋白質，故可用各種濃度不同的鹽類溶液以分離各種蛋白質，卵蛋白質溶液均為懸體溶液，可用若干鹽類以行鹽析，而其混合懸體，則可用透析法以使其分離，且表明具有氨基酸一樣之兩性電解質的性質，依溶液中鹽離子濃度的大小不同，而蛋白質質點的電荷，可變

此外尚有血球素 (Globlin)、膠蛋白質 (Prolamin)、組織蛋氨酸 (Histone) 及精蛋白質 (Protamine) 等。

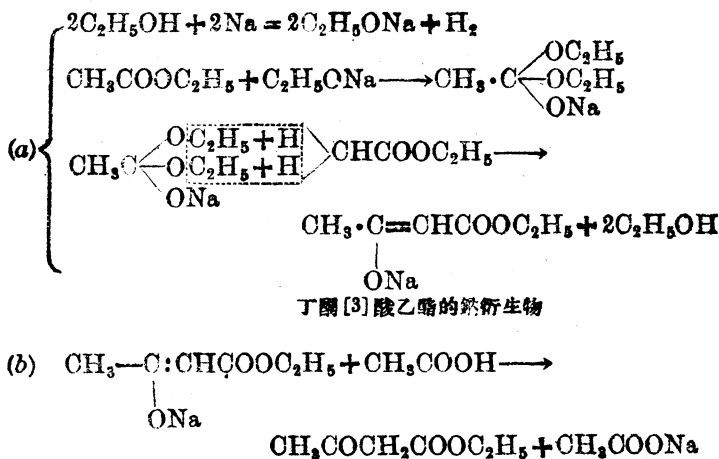
為正電質，如僅在水溶液內成酸電離時，則蛋白質質點帶負電荷，惟加入氫離子，則達正負相同的荷電狀態，即蛋白質質點正負的電離變為相等，此時蛋白質質點仿若已失去電荷而變為同樣的狀態，電泳性質和質點的分散力均同時消失，其溶解度也最小，和這樣的 PH 相當的溶液狀態，通稱為等電點 (Isoelectric point) 卵白素的等電點為 PH 4.8，且在此點時，具有最低的凝固溫度。

【實驗】 將蛋白僅用水稀釋，使成乳濁狀，再滴加鹽酸，至近等電點時，則乳濁增加至達最大限度，然如更滴加鹽酸，則又可變澄清，這想係因用強酸途使溶液超過等電點的緣故。同理，如在蛋白液內漸次滴加氯化鈣的稀薄溶液，則起始發生沉澱而最後復溶解，蛋白因熱凝固而變性，成爲一種衍生物質，雖再冷卻也已不能再溶解。

蛋白質的反應 使蛋白質溶液或沈澱所發生的呈色反應頗多，例如由鹼和硫酸銅所發生的貳縮脲反應 (Biuret reaction)，被熱濃硝酸凝固，更因氮以發黃的薑黃蛋白質反應 (Xantho-protein reaction)，由於含有亞硝酸的熱硝酸液溶液而起的密龍氏反應 (Millon's reaction)，和醋酸鉛及鹼類共同加熱以生成硫化鉛的褐色反應，以及如摩利施 (Molisch) 氏反應、阿丹諾威茲 (Adamkiewitz) 氏反應等呈色反應，想均係由於蛋白質的構造成分而起的化學反應。

81. 酮酸 (Keto-acid) 酮酸中有 α -酮酸和 β -酮酸等。爲葡萄糖又名因酮酸 $\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{COOH}$ ，即屬於 α -酮酸類，具有酮的反應和酸性，丙酮酸 (Aceto-acetic acid, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$) 則屬於 β -酮酸類， β -酮酸尤其是牠的酯類能呈特殊的反應性質，且其可應用於多數有機化合物之合成一點觀於賽格爾的製造酒精的反應，屬於有少量酒精在酒精完全時的作用。

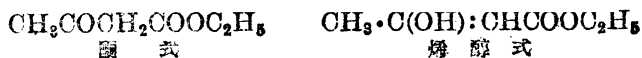
於醋酸乙酯，並用醋酸以分解其生成物，再將油狀物分離，即可由分餾以製出。



89. 丁酮[3]酸乙酯 丁酮[3]酸乙酯為無色的芳香油[181°]，難溶於水，惟注意使之皂化，則可以溶解。如將其酸性溶液加熱，則容易分解而產生丙酮。



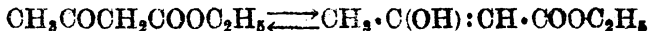
酸以及其酯類，可用兩種構造式以表明其具有酮和不飽醇的性質。



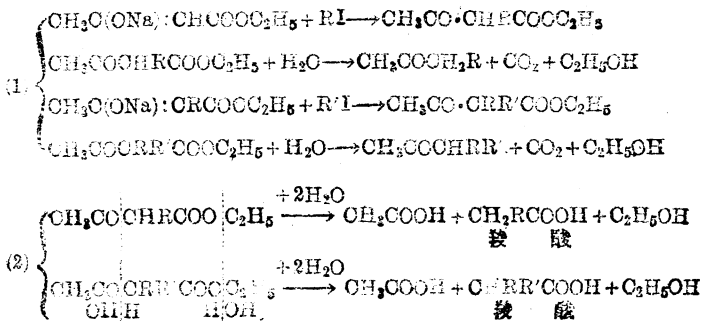
其酯類能產生鈉的衍生物，及與氯化鐵相遇能呈紫色兩事實，和烯醇式構造頗為相合

以上兩式為互相對立的兩種異構物，於一定情況下，已知其係以一定的比例而成平衡，這種異構稱為互變異構 (Dy-

namic isomerism), 上述的場合稱為酮醣醇互變異構 (Keto-enol-tautomerism).



這種酯類於有機合成上具有重要功用的原因, 係因受金屬鈉或 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ 的作用能變成 $\text{CH}_2\text{C}(\text{ONa})\text{:CH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, 再和 RI 等作用而成烷基化合物, 用稀薄的無機酸或鹼類以分解, 則起 (1) 的酮分解 (Ketone-decomposition) 而產生各種酮類, 又如與氫氧化鉀的酒精濃溶液共煮, 則起 (2) 的酸分解 (Acid decomposition) 而產生各種的酸。



習 題

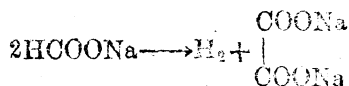
- (1) 試說明互變異構。
- (2) 試表明丁酮[3]酸乙酯有用於有機合成的理由。
- (3) 試由丁酮[3]酸乙酯以合成戊酮[2]和丙酸。
- (4) 試寫出最簡單之酮酸及 γ -酮酸的示性式。
- (5) 試說明羧基能成酸電離和鹼電離, 而造成兩種不同性質的離子的理由。
- (6) 何謂蛋白質溶液的等電點?

第十四章 飽和、不飽二羧酸、 羧二羧酸等

第 50 表 二羧酸的代表例

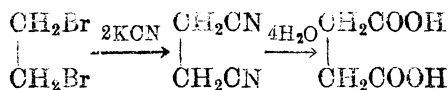
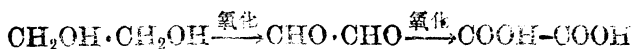
飽和二羧酸類	英 名	化 性 式	熔 點
丁二酸(草 酸)	Oxalic acid	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	昇華
丙二酸(胡蘿蔔酸)	Malonic acid	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	[132°]
丁二酸(琥珀酸)	Succinic acid	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array} \quad (\eta)$	[185°]
戊二酸(正魚酒石酸)	Glutaric acid	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ (\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	[97.5°]
己二酸(肥 酸)	Adipic acid	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	[153°]

83. 二羧酸 這種酸存於天然的植物中，惟被鉀和鈣等中和其一部或全部，例如草酸則成 $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOK} \end{array}$ ，存於酢漿草 (Oxalis) 及其他植物。此種酸在工業中，其合成法係強熱甲酸鈉以造成。



充分氧化其他二元醇類，也可以製出 (143 頁)。

又如琥珀酸等，則係經二氫基化合物以製造。



通性 這種酸類自草酸起，為無色的結晶，溶於水內呈相當強的酸性，碳原子愈多，則溶解度和酸性均逐漸減少。其熔點隨碳原子的奇偶可各分別畫成曲線，偶數的熔點較其前一奇數的稍高。一羧酸也有相類似的傾向(106頁)。

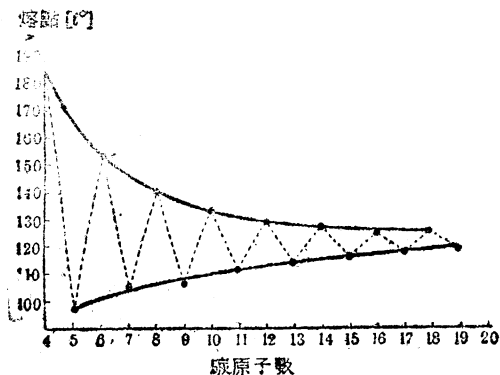


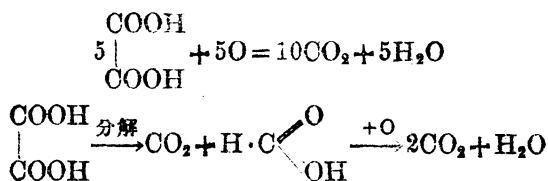
圖 31. 二羧酸 n - 熔點 [t°] 和 [C_n]

84. 草酸 (Oxalic acid, $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 草酸的學名為乙二

酸，其結晶易於再結晶以提純，因不起風化和潮解等作用，故可準確秤取其 $\frac{1}{20}$ 克分子，溶於水內以作成一升 $\frac{N}{10}$ 的標準溶液。用這種溶液可以滴定其他鹼液或高錳酸鉀 KMnO_4 等。惟草酸 5 克分子需氧 10 克當量 (2KMnO_4)。



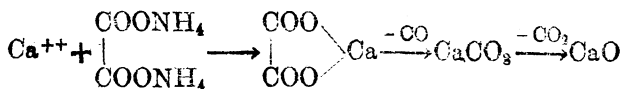
上述高錳酸鉀因草酸脫色,可以表明草酸的還原力,又因由草酸可製出甲酸(參閱第102頁甲酸的製法),也可以說明.



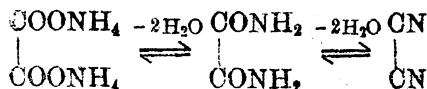
草酸的這種脫色作用最初極遲緩,有加熱的必要,以後即漸顯著,蓋因為亞錳離子 Mn^{++} 所促進,而不斷放出 CO_2 的緣故,像這樣的接觸作用,稱為自觸作用 (Auto-catalysis),又如

溶解 $\begin{array}{c} \text{COO} \\ | \\ \text{COO} \end{array} \text{Ca}$ 的沈澱於無機酸內,則用高錳酸鉀的標準溶液,可以測定草酸或鈣離子.

草酸鈣可用以使鈣離子成通常定量的沉澱,將沉澱加熱分解,保持不炭化而使成為生石灰以稱量其重量.

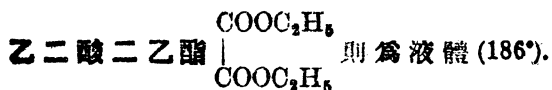


這種鹽的結晶如和 P_2O_5 共熱,則經乙二醯二胺 (Oxamide) 而變為氰 (Cyanogen), 反之,如使氰起水解作用,則變為草酸和氨.



故氰可視為草酸的腓 (126 頁)

草酸酯中的乙二醯二甲酯 $\begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\ | \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$ 為無色結晶 [54'], 而

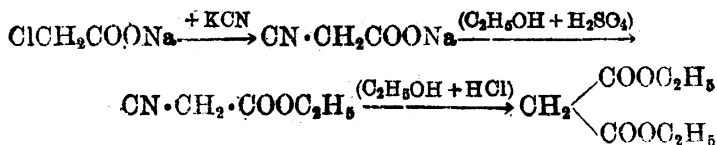


第 21 表 草酸的衍生物各二種

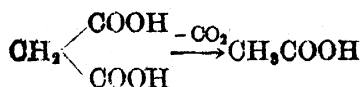
$\begin{array}{c} \text{COOK} \\ \\ \text{COOH} \\ \text{草酸鉀} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{COOH} \\ \text{乙二酸乙酯} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CONH}_2 \\ \\ \text{COOH} \\ \text{乙二酸醯胺} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{COOK} \\ \\ \text{COOK} \\ \text{草酸鉀} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{乙二酸二乙酯} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CONH}_2 \\ \\ \text{CONH}_2 \\ \text{乙二酸脒} \end{array}$

草酸的製法 普通係以鋸木屑和 NaOH 及 KOH 共同加熱熔融 [220°], 使氧化分解為鹼金屬的草酸鹽. 用水將這種草酸鹽抽出, 並以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 使變為鈣鹽的沉澱. 再用稀硫酸使之分解, 則可由濾液內使草酸結晶分出.

85. 丙二酸 $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ 丙二酸俗名胡蘿蔔酸, 略有少量成為鈣鹽存於甜菜 (Beet) 的糖蜜內, 惟這種酸和其酯類可依下式合成:

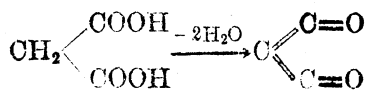


丙二酸為白色結晶體, 如加熱至超過其熔點 [132°] 的高溫度, 則起分解作用.

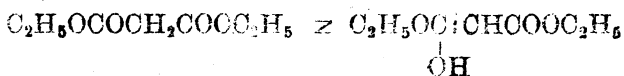


又如將此酸和 P_2O_5 共同徐熱至約 250° 時, 即變成次氯

化碳 (Carbon suboxide), 即丙二酸酐 (7') C_3O_2

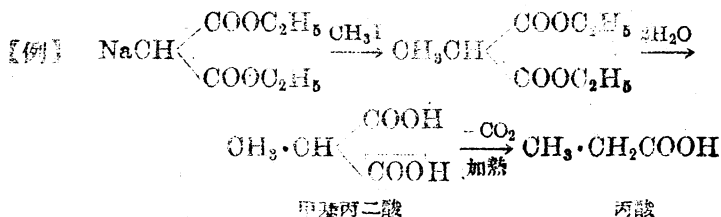


丙二酸酯的示性式, 係和 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ 之具有 $\text{CH}_2 \begin{cases} \text{CO-} \\ \text{CO-} \end{cases}$ 殘基時相同, 故可認為有如下所示之酮烯醇互變異構的關係。



因此可任意製成 $\text{CHNa} \begin{cases} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{cases}$, $\text{ONa} \begin{cases} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{cases}$ 等鈉化合物, 並可再用烷基等取代鈉以製造各種丙二酸式同系物的

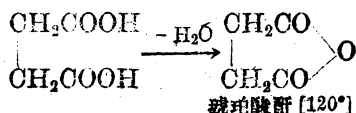
酯類, 使其酯類起水解作用, 又可以造成遊離酸, 如將這種酸加熱至其熔點以上, 則都和丙二酸相同, 可失去一分子 CO_2 , 而成一羧酸, 故這種方法可應用於一羧酸類的合成。



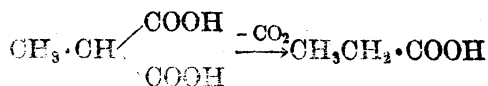
丙二酸加熱之易於失去一分子 CO_2 , 係由於具有 $\text{C} \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{cases}$ 結合的緣故。具有這種構造的二羧酸, 稱為丙二

酸類。

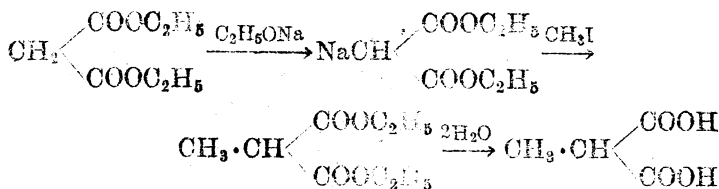
86. 琥珀酸 琥珀酸 (Succinic acid) 學名丁二酸, 其異構物之異琥珀酸 (Isosuccinic acid) 的學名即為甲基丙二酸。琥珀酸乃由蒸餾琥珀而得的普通種, 為無色柱狀結晶 [185°], 加熱時, 則脫水而變成酸酐。



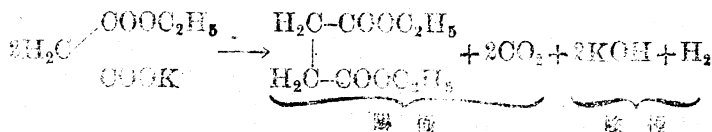
異琥珀酸因其結構和丙二酸相似, 故由加熱可放出 CO_2 而變成丙酸。



異琥珀酸和天然琥珀沒有關係, 乃由丙二酸酯合成法以製成。



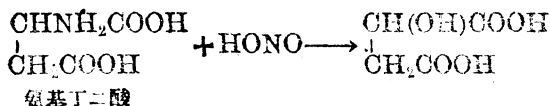
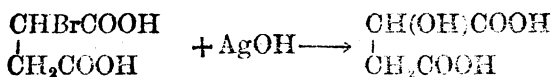
丁二酸二乙酯可由電解丙二酸乙酯鉀的溶液以製備。其構造和這酸的構造頗為一致。



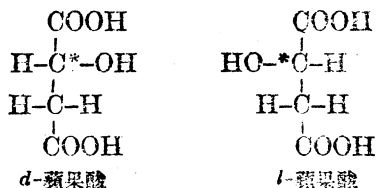
87. 蘋果酸 蘋果酸 (Malic acid, $\begin{array}{l} \text{*CHOHCOOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$) 學名

2-羥丁二酸,能成*d*-及*l*-兩種光學異構物,惟含於天然未熟之蘋果中的爲*d*-蘋果酸,蘋果酸爲無色針狀結晶 [100],具潮解性,易溶於水.

生成法 溴丁二酸和氫氧化銀化合,以及氨基丁二酸被亞硝酸分解,均可產生蘋果酸.

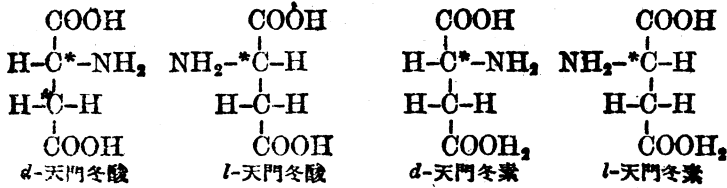


蘋果酸之具光學異構物,和一般有機化合物之光學異構的原因相同,也可用不對稱碳原子爲中心,而依各構造成分的立體配置以說明,茲將蘋果酸立體配置的投影式表明如下:



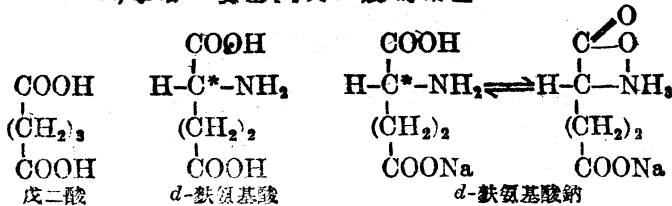
88. 天門冬酸 天門冬(Asparagus)中所含的天門冬素⁽¹⁾(Asparagine),即學名氨基丁二酸之天門冬酸(Asparatic acid)所成的一醯胺,其*d*-及*l*-光學異構物也和*d*-及*l*-蘋果酸的式相一致,茲將其投影式表明如下:

(1)天門冬素學名2,4-二氨基丁酸[4]酸



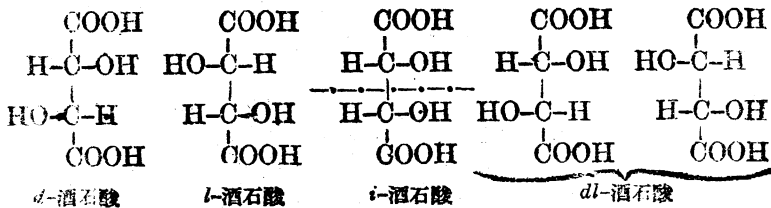
存於植物體中的天門冬素，其 *l*-體為淡白無味的物質，惟其 *d*-體則具甜味。

味之素⁽¹⁾和味精⁽²⁾等調味品，乃由植物性蛋白質水解所得 *d*-穀氨酸 (*d*-glutamic acid, 學名 *d*-氨基[2]戊二酸) 的鈉鹽。



19. 酒石酸 $\begin{array}{c} \text{CH}^*(\text{OH})\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}^*(\text{OH})\text{COOH} \end{array}$ 酒石酸 (Tartaric acid) 學名

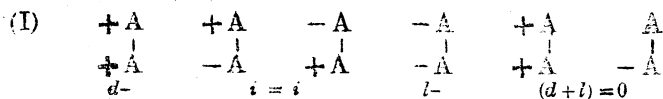
二羧丁二酸因其構造式中具有二不對稱碳原子，和相等的兩構造成分，故除 *d*-及 *l*-兩種光學異構物及 *dl*-體外，更有 *i*-體，故事實上能成四種立體異構物(參閱第148頁原藻醇)。如寫出其各種投影式，並互相比較，當可看出 *d*-及 *l*-體保持對掌的關係，*dl*-體係由 *d*-及 *l*-體混合而成，而 *i*-體則係於分子內互相抵消。



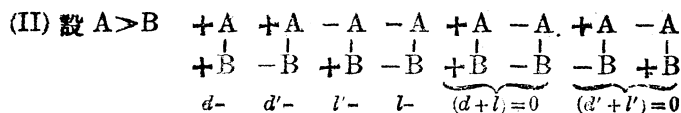
(1) 日 池田菊苗博士研究香蛇膽的味時所發明。

(2) 中國天廚味精廠的出品。

酒石酸的構造式 如等分酒石酸的構造式，令 $\text{COOH-CHOH-CHOH-COOH}=(A-A)$ ，並設想不對稱碳原子各具有光學的活性，則如(I)式的組合而成 $d-$ 及 $l-$ 體各一種， $i-$ 和 $dl-$ 體的產生一事實也可理解。

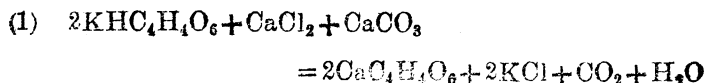


如在各構造成分完全不同的場合而以 n 表示分子中不對稱碳原子之數時，能產生 2^n 個的 $d-$ 及 $l-$ 異構物，例如 A 和 B 的旋光力設不相同，則成(II)式一樣的組合。

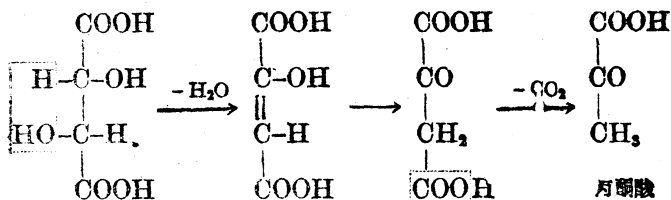


天然酒石酸和(I)式內的 $d-$ 相當，係呈右旋性。

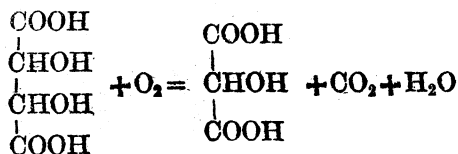
製法 使葡萄汁發酵以製葡萄酒時，由天然葡萄皮上所存酵母的作用，葡萄糖分發酵而殘留酒石酸鉀，因其不溶於酒精內，遂次第沉澱，故稱為酒石 (Tartar)。將酒石取出再結晶所精製成的酒石英 (Cream of tartar)，即可供製造酒石酸之用。



$d-$ 酒石酸的結晶如強熱至達其熔點 $[170^\circ]$ 以上時，則分解而發生焦臭，產生丙酮酸 (Pyruvic acid) 等最簡單的酮酸。



酒石酸被HI等還原時，經*d*-蘋果酸而變為琥珀酸，又如被他物徐徐氧化時，則變為2-羥丙二酸(Tartronic acid)。



這反應行於Ag₂O的氨溶液，作用於酒石酸鹽而產生鏡鏡的場合，

d-酒石酸鹽類中之最著名的為：

羅舍爾鹽(Rochelle salt, C₄H₄O₆KNa·4H₂O, 即酒石酸鈉鉀)

吐酒石(Tartar emetic, C₄H₄O₆KSbO·½H₂O, 即酒石酸鉀銻基)

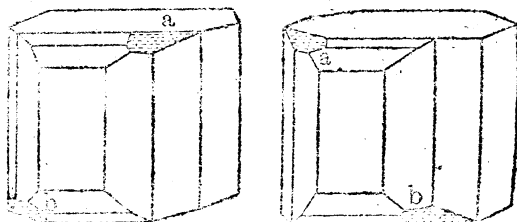
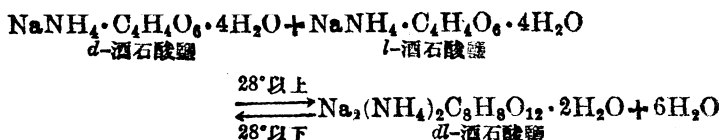


圖 32. *d*-*l*-酒石酸鹽類之變性的結晶 (a, b 為特殊小面)

l-酒石鹽 *l*-酒石酸的光學性質和*d*-酒石酸正相反，惟其他性質則幾完全相同。

外消旋酒石酸 外消旋酒石酸(Racemic acid) [205° - 206°] 又名葡萄酸,如造成其鈉銨鹽,使於28°以下結晶,則可成兩種對掌的結晶體(圖32),故將牠們分別後,可使*d*-及*l*-兩酸互極遊離.



將*d*-酒石酸的水溶液(10:1)於密封管內加熱至165°-175°則一部起外消旋化,而其餘則變成內消旋酒石酸.內消旋酒石酸易於溶解,可先將外消旋酸析出.兩種酸均能含結晶水以結晶,惟內消旋酸和外消旋酸不同,不能分離為*d*-及*l*-兩種異構物.

dl-酒石酸的分離(巴斯德⁽¹⁾法)成爲一般外消旋體分離法(Mesotomism)的標準.

[第一] 由鹽類所生對掌的結晶的分離法.

[第二] 相互的光學活性化合物的分晶法.

[第三] 微生物學的方法.

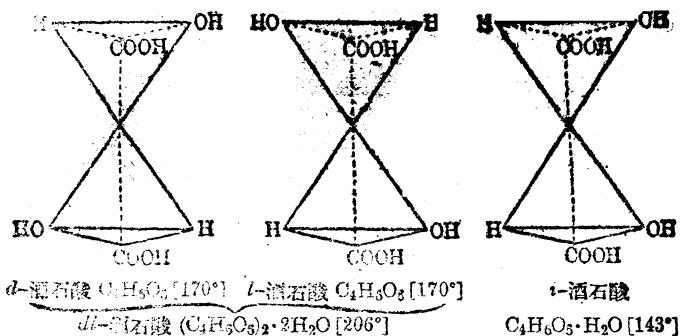
【例】(1) 將*dl*-酒石酸鈉銨的冷飽和溶液徐徐蒸發,冷後,分別加入*d*-酒石酸和*l*-酒石酸的晶體各一小片,作爲結晶的中心,於乾燥器內放置一夜,則*d*-母晶的周圍產生*d*-酒石酸的結晶,而*l*-母晶的周圍產生*l*-酒石酸的結晶.

(2) 使和光學活性鹼基中的*l*-弱金雞納鹼(*l*-einchonine)化合物以選

(1) Louis Pasteur (法) 1828—1895.

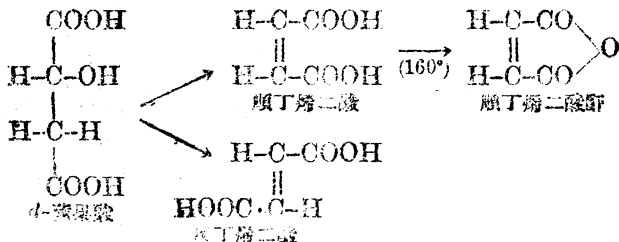
成鹽時，則因 *l*-酸和 *l*-鹽基之鹽的溶解度較 *d*-酸和 *d*-鹽基之鹽的小，故可首先析出。應用這種方法，也可使和活性醇等化合物成兩種化合物而互相分離。

(3) *dl*-酒石酸內加入由鉍鹽之稀薄溶液所培養的藍青黴 (*Penicillium glaucum*)，則能僅讓 *l*-酒石酸殘留於內。生物體內所存的光學異構物，總 *d*-及 *l*-體也原係等量的產生，惟因由細菌的作用，致選擇的消費其一體時，遂僅有一種殘留於內。



99. 反丁烯二酸 (Fumaric acid) 和順丁烯二酸 (Maleic acid)

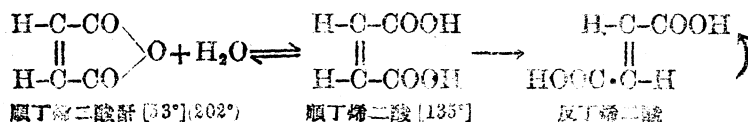
這兩種酸都是和 $\begin{array}{c} \text{CHCOOH} \\ || \\ \text{CHCOOH} \end{array}$ 相當之最簡單的不飽二羧酸，乃由蘋果酸加熱脫水時所產生。反丁烯二酸殘留於加熱器中，而順丁烯二酸則被帶出而且脫水。茲將其生成反應用反應式表明如下：



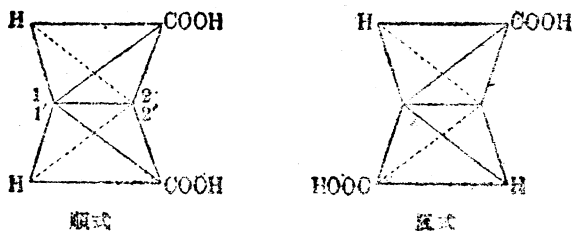
性質的比較 (I) 用 $\text{Na}+\text{Hg}$ 和水使這兩酸還原, 則變成琥珀酸。

(II) 和 HBr 起加成反應, 則由這兩酸產生 *dl*-溴琥珀酸。但如和稀鹽酸共煮, 則順丁烯二酸變為反丁烯二酸。順丁烯二酸在 (160°) 沸騰而成酸酐, 反丁烯二酸則約於 (200°) 昇華, 且同時變為順丁烯二酸酐。除這種差異外, 兩種酸的結晶形、溶解度和味等也互不相同。

(III) 反丁烯二酸存於植物中, 具普通酸味, 而順丁烯二酸則不存於自然界內, 係由上述的順丁烯二酸酐和水化合而成, 為有毒而且具不快味的酸。

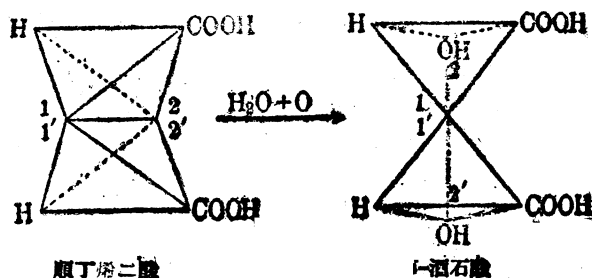


兩酸的立體構造比較



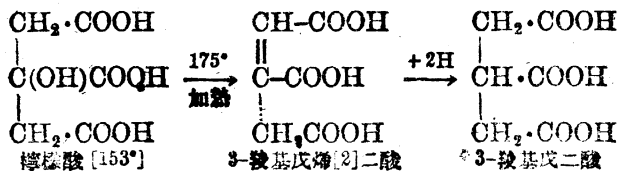
構造 上述順式的立體構造, 和順丁烯二酸相一致。事實, 可由用高錳酸鉀氧化時, 恰附加二氧化氫的成分而產生 *l*-酒石酸的變化以證明。又和反丁烯二酸相異, 惟順丁烯二酸能脫水, 也可證明兩 COOH 基係同在一邊。故這兩酸的

立體異構乃幾何學異構，和光學異構有區別。



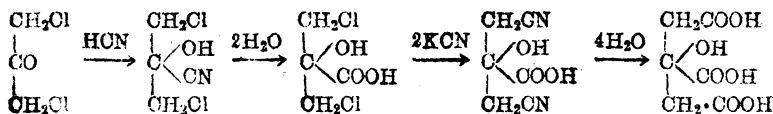
例如不飽一羧酸中的油酸和反油酸的立體異構 (113 頁)，也同屬於這種幾何學異構，通稱為順式-反式異構或順丁烯二酸式-反丁烯二酸式異構。

91. 檸檬酸 (Citric acid) 檸檬酸為具有如下式之關係的一羧三羧酸，其學名為 3-羧基羧 [3] 戊二酸，當加熱至其熔點以上時，則成 3-羧基戊烯 [2] 二酸 (Aconitic acid)，如再加入二氫原子，則有變成名為 3-羧基戊二酸 (Tricarballic acid) 的飽和三羧酸。



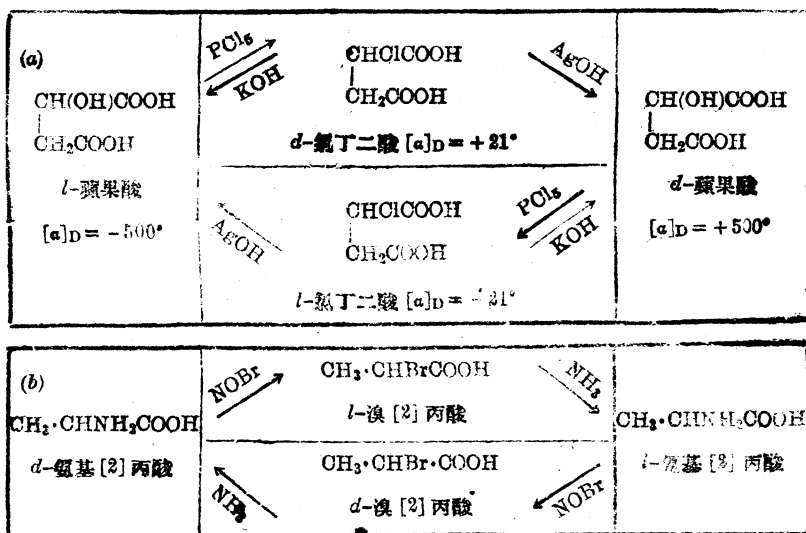
性質 檸檬酸含於檸檬、枸橼、蜜柑等內，尤以梅子中為最多，於石灰水內，則成鈣鹽而沉澱，具有酸性快味，可應用於食品 and 飲料等中。

構造 由以下所示的合成法可以證明檸檬酸的構造。



92. 華爾登(Walden)的轉位 以 PCl_5 處理 *l*-蘋果酸,則變爲 *d*-氯丁二酸,更使和 AgOH 反應則產生 *d*-蘋果酸,次再以 PCl_5 處理 *d*-蘋果酸,則變爲 *l*-氯丁二酸,更使和 AgOH 反應,則復變爲原來的 *l*-蘋果酸.爲表示以上的變遷起見,於第 22 表 (a) 以外, (b) 也同樣的可爲一實例.

第 22 表 華爾登轉位的二例



即旋光體變爲相反的旋光體,或再轉爲同方向的旋光體,最後復得原來旋光體之旋光的轉位,稱爲華爾登⁽¹⁾的轉位 (Inversion).

(1) Paul Walden (俄) 1863—1934

習 題

- (1) 草酸鈣對醋酸和鹽酸的反應, 以及其因加熱而起的變化如何?
- (2) 試表示蒸餾草酸銨時的變化, 及加強氨水於草酸甲酯時所發生的反應。
- (3) 試舉出酒石酸的光學異構物。
- (4) 試述光學異構的特徵, 及其和幾何學異構的差異。
- (5) 變反丁烯二酸為順丁烯二酸的處理法如何?
- (6) 以 PCl_5 作用於蘋果酸時的變化如何?

第十五章 醣類(碳水化合物)

93. 醣類 醣類(Carbohydrate)乃糖類以及因水解可變爲糖類之澱粉和纖維素等有機物的總稱,因其大多數的成分中和碳結合之氫和氧的比例,恰和在水分子內的組成一樣 $[C_x(H_2O)_y]$,且如用濃硫酸使之分解,則失去水分而炭化,故又稱爲碳水化合物. $C_x(H_2O)_y - yH_2O \rightarrow xC$

94. 醣類的分類

(1) 單醣類(Monosaccharide)的代表例 葡萄糖、果糖等已醣類.

除天然存在的己醣(Hexose, $C_6H_{12}O_6$)、戊醣(Pentose, $C_5H_{10}O_5$)、甲基戊醣(Methyl pentose, $CH_2 \cdot C_5H_9O_5$)外,如丙醣(Triose, $C_3H_6O_3$)、丁醣(Tetrose, $C_4H_8O_4$)、庚醣(Heptose, $C_7H_{14}O_7$)、辛醣(Octose, $C_8H_{16}O_8$)、壬醣(Nonose, $C_9H_{18}O_9$)等單醣,也可比較容易的合成.其中無論那種,均多少具有甜味,想係由於成多元醇一樣的化學構造以溶解的緣故.

如鼠李糖(Rhamnose, $C_6H_{12}O_6$)等甲基戊醣中的氫和氧不成 $2H:O$ (水的組成)的比例,於單醣中爲例極少.又如醋酸 $C_2H_4O_2$ 和乳酸 $C_3H_6O_3$ 等的分子式看來雖和醣類一樣,但爲完全不具醣類性質的物質.

(2) 多醣類(Polysaccharide)(第一種)的代表例 蔗糖、乳糖等貳醣類(Disaccharide, $C_{12}H_{22}O_{11}$)及叁醣類(Trisaccharide, $C_{18}H_{32}O_{16}$)、肆醣類(Tetrasaccharide, $C_{24}H_{42}O_{21}$)等,無論何種均具貳醣類一樣的結晶性,溶於水內而呈甜味,起水解作用時,則產生數單位的單醣,並賦予各單醣以甜味.

(3) 多醣類(第二種)的代表例 澱粉、糊精、纖維素等無

甜味的多醣類.

這種糖類多不溶於水,其分子式也仍不明晰,僅供如 $C_6H_{10}O_5$ 或 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 等實驗式以表示.

置澱粉或糊精於熱水或冷水內,以作成膠體溶液時,因究非真溶液,故不具甜味,但如在使起水解作用的場合,則產生多數的單糖.

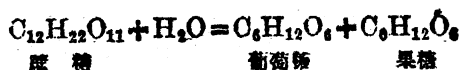
95. 單糖類 代表例

	葡萄糖 (Grape sugar)	果糖 (Fruit sugar)
分子式	$C_6H_{12}O_6$	$C_6H_{12}O_6$
示性式	$CH_2OH(CHOH)_4 \cdot CHO$	$CH_2OH(CHOH)_3 \cdot CO \cdot CH_2OH$
熔點	{ 一水合結晶 [86°] 無水結晶 [146°]	無水結晶 [95°]

葡萄糖 葡萄糖於葡萄中含有不少,且被認為極重要的營養品.現在並認為如澱粉和蔗糖等醣類在人體內,結果也幾全變為葡萄糖,和血液等共同循環,且被吸收而呈現營養的效應.

果糖 果糖乃由含於多數果實和蜂蜜類的菊糖(Inulin)水解以製成,蔗糖水解也產生等量的葡萄糖和果糖.葡萄糖呈右旋性而果糖則呈左旋性,故葡萄糖也單稱為右旋糖(Dextrose)而果糖單稱為左旋糖(Laevulose),且葡萄糖和果糖實為右旋糖類和左旋糖類的代表.

下列反應式即表示蔗糖依水解作用(和稀鹽酸共煮)而產生葡萄糖和果糖的化學變化(轉化).

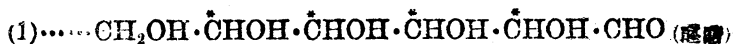


葡萄糖和果糖看來很像一對右旋及左旋的糖類,惟其

化學的構造完全不同，葡萄糖的右旋光力遠強於果糖的左旋光力，所以實在不是一對相互的對蹠體 (Antipode)。

單醣類的示性式 葡萄糖為具有醛類性質的多元醇，果糖則為具有酮類性質的多元醇，和前者相似的醣類通稱為**醛醣** (Aldose)，而和後者相類似的醣類則通稱為**酮醣** (Ketose)。

如認此等性質為多元醇的醛或酮時，則其暫定示性式可表明如下：



這種表現化學作用的式並非正確的示性式 (見後)，故祇稱為暫定示性式，而 (1) 式為具有 C 和 O 各六原子的醛性醣，故稱為**己醛醣** (Aldo-hexose)，(2) 式也為具有 C 和 O 各六原子的酮性醣，故稱為**己酮醣** (Keto-hexose)。

己醣的光學異構物 上列 (1) 及 (2) 式內可看出各含有多數 (n) 個不對稱碳原子 C^* ，即 (1) 式中有 4C^* 而 (2) 式中有 3C^* ，故各有光學異構物 (d, l) 2^n 個，即共有立體異構物 8 對 (16 個) 和 4 對 (8 個)。

(1) 屬於己醛醣之單醣的例

葡萄糖	$\dots \dots \dots d\text{-glucose}$ [145°]	(<i>l</i> -glucose)
甘露糖	$\dots \dots \dots d\text{-mannose}$ [136°]	(<i>l</i> -mannose)
分解乳糖	$\dots \dots \dots d\text{-galactose}$ [136°]	(<i>l</i> -galactose)

(2) 屬於己酮醣之單醣的例

果糖	$\dots \dots \dots d\text{-fructose}$ [15°]	(<i>l</i> -fructose)
----	---	-----------------------

清涼茶醣醣 *d*-sorbitose [165°] (*l*-sorbitose)

旋光計 (Polarimeter) 將尼科爾稜晶 (Nicol's prism) 二個, 裝置於一水平管的前後, 前面一個作為偏極稜晶, 後面一個作為檢光稜晶, 水平管中置一內部盛有旋光體液或其溶液的玻璃管, 如是在一定的溫度, 送入一定波長的光於偏極稜晶, 則由偏極稜晶所發出之偏極化光的振動面, 因由液體通過而向右方或左方旋轉, 由檢光稜晶向光源觀察時, 所讀得之向左方旋轉的度數為 $+r^\circ$, 而向右方旋轉的度數為 $-r^\circ$, 由這種度數, 就可依下式計算其旋光係數 (Specific rotation). 普通用 D 線於室溫為 t° 時, 所實測的度數, 以 r° 表示, 液層的長度為 L 分米, 液體的密度為 d , 則用 (1) 式計算. 如在溶液的場合, 則以 $\frac{C}{100}$ 代 d , 即取 100 cc. 中所溶 C 克物質之溶液的密度, 而用 (2) 式計算.

$$[\alpha]_D^t = \frac{r^\circ}{Ld} \dots \dots \dots (1) \qquad [\alpha]_D^t = \frac{r^\circ}{L} \cdot \frac{100}{C} \dots \dots \dots (2)$$

將葡萄糖的結晶溶解於水內, 在 20° 時最初為 $[\alpha]_D^{20} = +110^\circ$, 即其旋光係數或旋光力為右旋 110° . 但如放置數小時, 則變成 $+52^\circ$, 這種現象, 稱為 *d*-葡萄糖的變旋光性 (mutarotation). *d*-葡萄糖最初為 α 種, 惟在溶液中則次第變為 β 種, 直至 α 和 β 達到平衡的結果為止, 但由其溶液內所析出的結晶, 則仍為 α 種的 *d*-葡萄糖. 將 α -*d*-葡萄糖溶於吡啶 (Pyridine) 內, 再結晶析出, 則成 β -*d*-葡萄糖. 其水溶液最初為 $[\alpha]_D^{20} = +20^\circ$, 即其右旋性為 20° , 也能次第起變旋光作用而變成 $+52^\circ$.

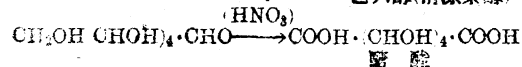
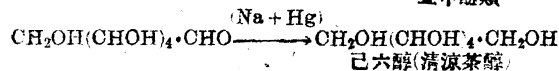
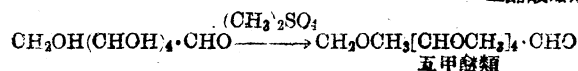
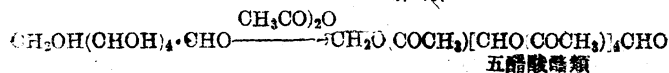
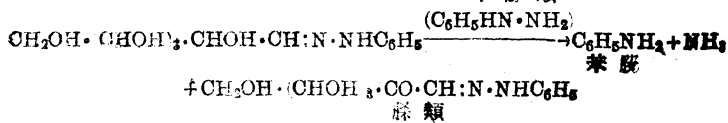
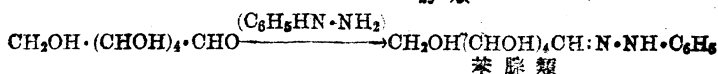
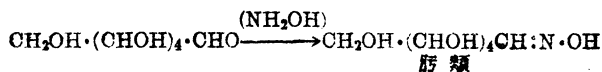
α -葡萄糖 [146°]	$[\alpha]_D^{20} = +110^\circ$
β -葡萄糖 [1·9°]	$[\alpha]_D^{20} = +20^\circ$
葡萄糖的旋光係數即 α 種及 β 種於溶液內的平衡值	$[\alpha]_D^{20} = +52^\circ$

果糖也有 α 種和 β 種存在. 於其 α 種和 β 種平衡時所測得的旋光力為 $[\alpha]_D^{20} = -92^\circ$.

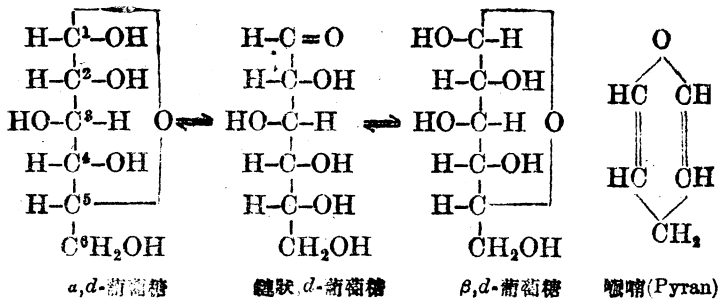
果糖不論其實為左旋性, 但仍附以冠詞 *d* 的原因, 可視為係由於 *d*-glucose 和其立體配置, 即其構造系統相同. 總而言之, 原來 *d, l* 乃用以表示其旋性 (Rotatory) 與左旋性 (Levorotatory) 等字, 惟關於糖

顯則已與旋光性無關，而成為用以表示其立體構造系統的符號。

96. 葡萄糖的性質和構造 葡萄糖乃無色的結晶，其甜味遜於蔗糖，由水中所析出的結晶 $[86^\circ]$ ，含有一分子的結晶水，而由甲醇內所析出的結晶粉，則為無水結晶 $[146^\circ]$ 。易溶於水而呈右旋性。由葡萄糖還原脍林氏溶液而發生 Cu_2O 的沈澱，又能還原氨性銀液而產生銀鏡，和脛氨 (NH_2OH)作用則產生脛類 (Oximes)。或和苯脒 (Phenyl hydrazine, $\text{C}_6\text{H}_5\text{HN}\cdot\text{NH}_2$)作用則經苯脒 (Phenyl hydrazone) 而產生脛 (Osazone)等各反應，以至和醋酸酐作用而產生五醋酸酯，受硫酸甲酯的作用則產生五甲醚等，均和醴性多元醇的反應相一致。其他如將葡萄糖還原，則產生名為清涼茶醇的六元正醇，又相反的，如以溴水氧化，則變成d-葡萄糖酸，以 HNO_3 氧化時，則成為d-糖酸等反應，可依下列示性式表明如下：

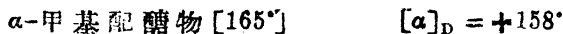


由這些反應及和其他物質的立體構造關係,常以下列
 價用鏈狀投影式以代表葡萄糖,更由有 α 和 β 種存在的緣
 故,推定有建立環狀之嘔喃糖式(Pyranose-form)立體構造式*
 的必要。



如採用嘔喃糖式的環狀式,則第一位之C成爲不對稱碳原
 子,故產生立體異構物的 α 種和 β 種一事實也可以判定,惟
 因式中已成五個不對稱碳原子的緣故,所以 $d\text{-}$ 及 $l\text{-}$ 光學異
 構物的總數已增加至 $2^5=32$ 種,而乙醚基或甲基和1,2,3,4,6
 位的C結合,則係取代羥基中的氫而成五醋酸酯或五甲醚

97. 配糖物 配糖物(Glucoside)乃葡萄糖於和他物化合
 時脫水而成的生成物,如使之起水解作用,則分解爲 $d\text{-}$ 葡萄糖
 和另一成分.若將 $d\text{-}$ 葡萄糖混於甲醇中,以HCl氣飽和,則產
 生甲基配糖物(Methyl-glucoside),其於最初析出的爲 α 種,以
 後所析出的爲 β 種。

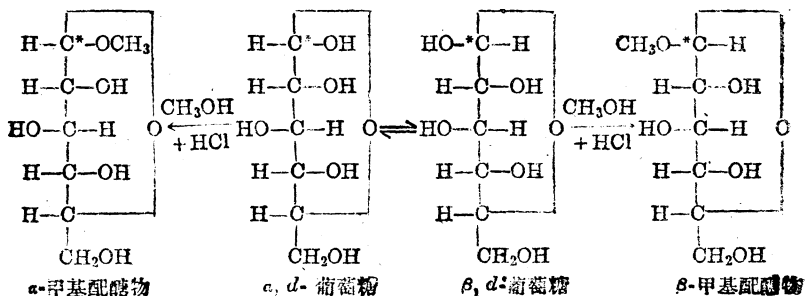


*在這場合因 $-\text{CHO}$ 基已經消失,故可判定葡萄糖當不起喜夫氏反
 應,也不能和 NaHSO_3 起加成反應。

β -甲基配醣物 [107°]

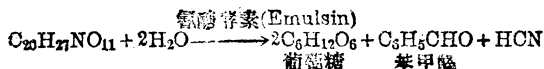
$[\alpha]_D = -32^\circ$

兩種均不具醛類的性質，故係先由 -CHO 變為原醛類，其中一羥基被氧化而構成嘓喃醣式環，而另一羥基則和甲醇起作用而脫水。這種以第 1 位 C* 為中心之 α, β 二立體異構物的生成，乃因 d-葡萄糖有 α, β 兩種之存在的當然結果。

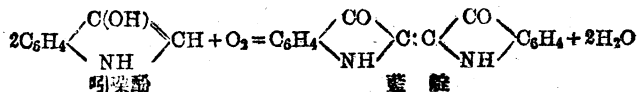
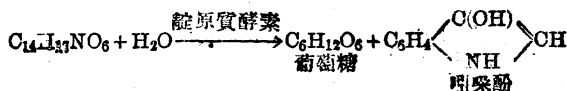


天然配醣物的數例

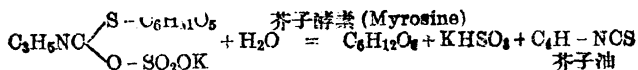
(1) 苦杏仁素 (Amygdaline)



(2) 靛原質 (Indican)



(3) 黑芥子素 (Sinigrin)



98. 葡糖糖的所在和製法 葡萄糖除以構成葡萄及

其他果汁的甜味成分而存在外，並存於血液和糖尿中，又爲配醱物、澱粉、麥芽糖、蔗糖、獸臟粉等的構造成分，而於自糖界多量的產出。其普通的製法係用無機酸和澱粉共煮，以發起水解作用。

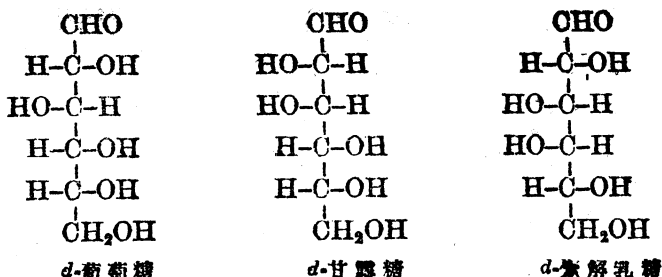


又由麥芽糖水解也可以製出。



99. 己 醱 糖 類

己 醱 糖 類 的 體 狀 投 影 式 和 性 質



d-甘露糖 $C_6H_{12}O_6$ [136°] **d-甘露糖** (*d*-mannose) 乃氧化元醇中的甘露醇所得之葡萄糖的立體異構物 ($[\alpha]_D = +14.2^\circ$) 和苯肼反應，則析出溶解度較小的 **d-甘露糖·苯脲** [200°] 的結晶，其所成的脲和 **d-葡萄糖脲** (*d*-glucosazone) 爲同一物質。**d-甘露糖** 氧化，則和葡萄糖酸相對，而產生甘露糖酸 (Mannonic acid)，如更強烈的氧化，則和糖酸相對而產生甘露糖二酸 (Manno-saccharic acid)。

d-分解乳糖 $C_6H_{12}O_6$ [168°] **d-分解乳糖** (*d*-galactose) 乃

由乳糖或瓊脂、布海苔 (*Gloiopeltis furcata*) 等起水解作用所得的一種己醛醇 $[\alpha]_D = +81^\circ$, 稍具有起酒精發酵的性質, 其所成的脛成一種特有的結晶形, 將 α -分解乳糖氧化, 則產生 d -分解乳糖酸 (galactonic acid), 如更氧化, 則變為粘液酸 (Mucic acid) $[\alpha]_{10}^\circ$].

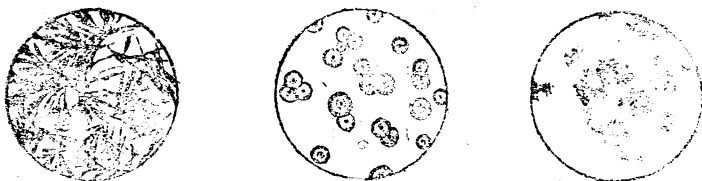


圖 33.

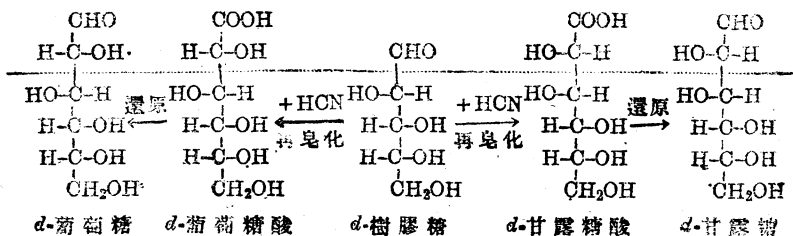
d -葡萄糖脛

d -甘露糖脛

d -分解乳糖脛

100. 戊糖、己糖等之相互的變遷關係

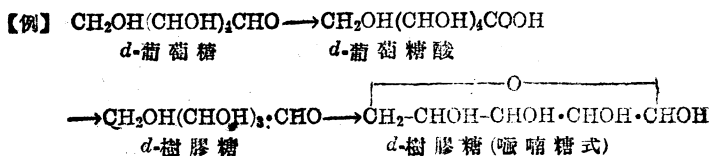
下式的虛線以下的立體配置完全相同, 即均由 d -樹膠糖所衍生.



101. 醛糖碳鏈的增大和減少法 如使具有 $-\text{CHO}$ 基的分子和 HCN 起加成反應, 則成氰基醇, 將氰基醇皂化, 則產生 $-\text{COOH}$ 而碳鏈可遞增. 上式中由 d -樹膠糖變為 d -葡萄糖和 d -甘露糖即依照這種方法, 或於變為氰基醇後, 再變原成

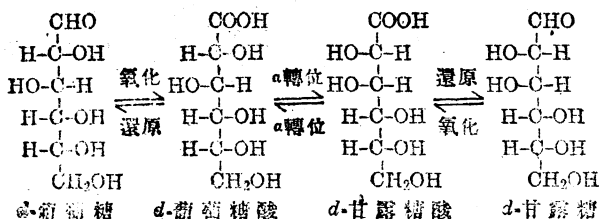
經胺,更和 HONO 作用而變為六元醇中的清涼茶醇和甘露醇,最後始再氧化成己醛醣。

反之,可使碳鏈遞減的一種方法,即先使己醛醣的-CHO 氧化為-COOH,再用 FeCl₃ 和 H₂O₂ 氧化,則失去一碳原子而成戊醛醣。



102. 己醛醣的 α 位轉位

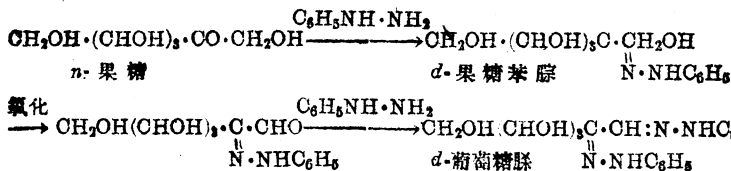
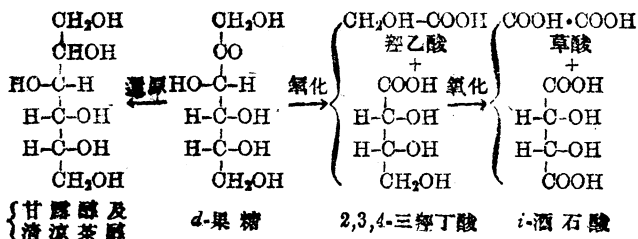
由前式可見 *d*-葡萄糖和 *d*-甘露糖置於第 2 位碳原子,即 α 位碳原子上的配置互異,具有這種關係的異構物稱為 α 位異構糖(Epimer).使其中的一方變為另一方的一種方法,即先將一方的糖靜靜的氧化成羧酸,使這種羧酸和喹啉和喹啉(Quinoline)共同加熱至約達 140°,則一半變為 α 位異構糖而成平衡狀態,然後分別還原時,可知葡萄糖和甘露糖可以相互的變遷。



103. 果糖的性質和構造

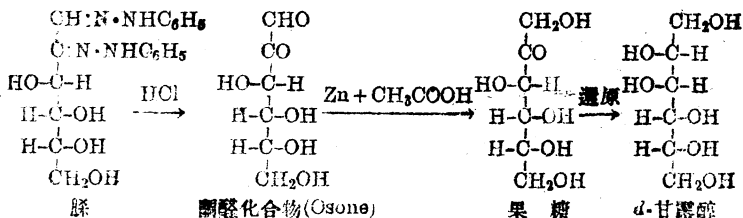
果糖乃由含於多數的天然果汁中,賦與果實以甜味而得名,其結晶性,易溶於水,通常成糖蜜狀其溶液雖為左旋性,惟因和 *d*-葡萄糖屬於同一系統,故仍稱 *d*-果糖. *d*-果糖是己酮醣之代表的單醣,其立體配置係依其氧化及還原生成物,以及其和苯肼的反應生成

物等所推定。

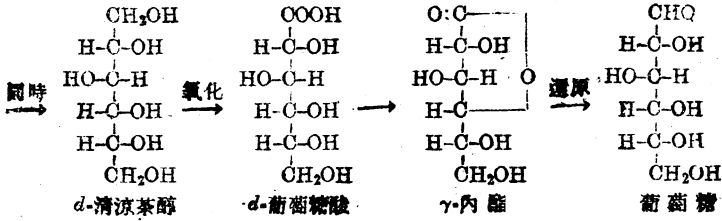


果糖能還原脲林氏溶液，想係由於其易變為 $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CHOH})_3 \cdot \text{COCOOH}$ 的緣故。因牠能隨塞利凡羅夫 (Seliwanoff) 氏試劑*而着色。故容易和葡萄糖區別。

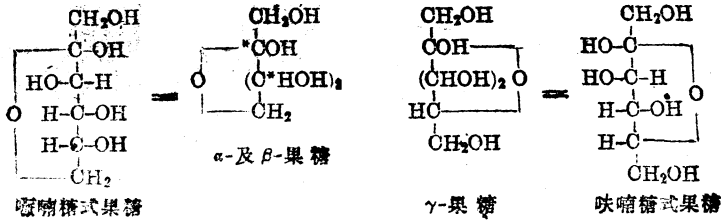
總之，果糖的鏈狀投影式中，僅第1及第2位碳原子所有的各基和葡萄糖相異，其他均相同。如將由d-葡萄糖苯脲和濃鹽酸共煮所得的葡萄糖酮醯化合物靜靜的還原，則變成果糖，且更可使再變為葡萄糖：



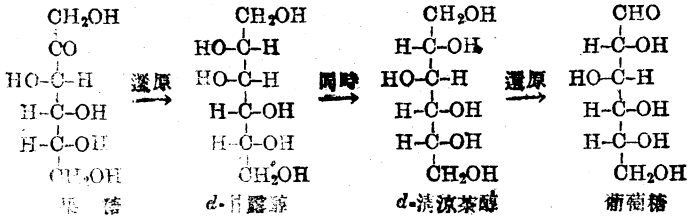
乃由溶劑茶二酚 [J,3] (Resorcine) 於鹽酸內而成。如加入果糖內煮沸，則呈紅色，而葡萄糖則不起這種反應。



果糖的變狀配置式 果糖之有 α 種和 β 種的存在,乃承認其變狀構造的主要理由。果糖溶液的旋光力 $[\alpha]_D = -92^\circ$,係表示 α 種和 β 種平衡時的數值。又 γ -果糖於有酶性的遊離酸雖極不安定。



如將一般的己醣還原,則 $=\text{CO}$ 基於變為仲醇基時,可取兩種不同的立體配置,而得兩種己醣(即成通常的甘露醇和清涼茶醱)。



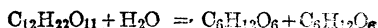
104. 式醣類 式醣類的代表的例為蔗糖、麥芽糖和乳糖等。由這幾種醣類的水解作用,可知其係由二單位的己醣所構成,故稱式醣類。



蔗糖 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 蔗糖(Cane sugar)為無色單斜系的結晶

體 [160°], 加鹽酸於其水溶液內共煮, 則產生葡萄糖和果糖各一分子, 這種水解作用稱為蔗糖的轉化 (Inversion), 產生的混合糖稱為轉化糖 (Invert sugar). 蔗糖最初的旋光力為 +66.5°, 惟起上述的變化後, 產生葡萄糖 (旋光力, +52°) 和果糖 (旋光力, -92°) 的混合溶液, 故呈和最初相反對的旋光力.

轉化的速度 蔗糖水溶液在轉化時的反應中所減少的水量, 和全體水量相比較實極微小, 故水的濃度可視為始終一定不變, 因此實際上如下所示的轉化反應式可作為一分子反應而適用質量作用定律.



即

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x) \dots\dots\dots(1)$$

a 蔗糖溶液的起初濃度
 x t 時間內蔗糖溶液所減少的濃度
 $a-x$ 在 t 時蔗糖溶液的濃度

將(1)式變換

$$\frac{dx}{a-x} = Kdt \quad K \dots\dots\dots \text{速度常數}$$

積分上式

$$\log_e a - \log_e(a-x) = Kt \dots\dots\dots(2)$$

$$\therefore \frac{1}{0.4343t} \log \frac{a}{a-x} = K \dots\dots\dots(3)$$

$$\begin{aligned} a &= a_0 - (-a_\infty) = a_0 + a_\infty \\ a-x &= a_t - (-a_\infty) = a_t + a_\infty \end{aligned} \left\{ \begin{array}{l} a_0 \dots\dots\dots \text{蔗糖溶液起初的旋光度} \\ -a_\infty \dots\dots\dots \text{最後轉化糖溶液的旋光度} \\ a_t \dots\dots\dots \text{在 } t \text{ 時溶液的旋光度} \end{array} \right.$$

$$\therefore \frac{a}{a-x} = \frac{a_0 + a_\infty}{a_t + a_\infty}$$

茲將於溫度 25°, HCl 一當量溶液所得之蔗糖轉化的實驗結果表列於下:

第 23 表 蔗糖的轉化

時 間(分)	α_t (旋光度)	$\log \frac{a_0 + a_\infty}{a_t + a_\infty}$	$0.4343K$
0	25.16° (a_0)	—	—
56	16.95°	0.1219	0.002177
176	5.46°	0.3844	0.002184
371	- 3.28°	0.8180	0.002205
∞	- 8.38° (a_∞)	—	平均 0.002189

蔗糖轉化的速度和酸的強弱略成比例，而酸的本身並不起變化，即爲由於受了酸或 H^+ 的接觸作用所促進的一種實例。

蔗糖的製法 普通係由甘蔗和甜菜等植物體內採製，因以前專以甘蔗爲原料，故稱爲蔗糖。

在由壓榨甘蔗所得的液汁內，加入石灰使呈鹼性，並加熱至 80° — 85° ，並有機酸、蛋白質和其他不純物等凝固析出，再將其濾液置於真空器內濃縮以結晶時，用離心分離機將附着於這種晶體周圍的母液除去後，就得粗製的蔗糖。其母液可再煮沸濃縮，使再析出粗糖的結晶，最後所殘餘的母液稱爲糖蜜(Molasses)，可用以製造酒精或供家畜的飼料。

用甜菜爲原料的製法 將甜菜根截成薄片，置於盛溫水的鐵製圓筒內將糖分浸出，因蛋白質、黏液質等的滲透速度極小，故仍殘留於不溶分中，如是乃混石灰於這種浸取液內，並且加熱以除去其中的夾雜物，再移入真空器內濃縮結晶，更採用和由甘蔗製糖的同樣處理方法，就可獲得粗製糖。

精製糖 粗製糖中總難免含有若干糖蜜，須置於離心機內，並噴水以洗去糖蜜，以取得約含98%糖分的結晶，然後加骨炭或活性炭於溶解這種結晶於少量溫水所得的褐色溶液內，以使脫色，並將濾液移入真空器內濃縮，以獲得結晶白糖後，再用離心機分離母液，並通入熱風以使乾燥，即得精製糖。

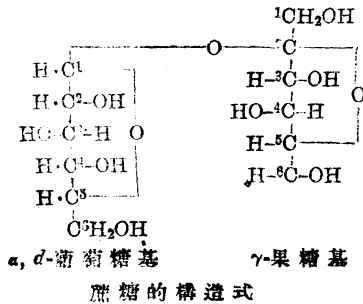
蔗糖的性質 蔗糖如熱至其熔點 $[160^{\circ}]$ 以上，則開始分解而產生無定形的褐色焦糖(Caramel)，可供食品、食醋和飲料等着色之用。蔗糖的水溶液呈右旋光性，爲測定蔗糖溶液的濃度起見，有一種不測出旋光度數(於一定溫度)而測明其濃度的旋光計，這種器具通稱爲糖量計(Saccharimeter)(參閱第181頁)。

蔗糖可和 CaO 或 SrO 反應，產生不溶性的化合物，故工業上也有製此

等物質於糖漿狀的糖液內，並用碳酸分解所獲得的沉澱，以增加蔗糖結晶的產量的。

蔗糖既無還原作用和加成反應，又不能和苯肼起作用，乃由葡萄糖中的-CHO和果糖中的-CO-相結合而互相抵消其特性的物質，惟由蔗糖於起乙酰化時，可造成八乙酰衍生物，又如和稀鹽酸共同煮沸，並藉轉化酵素(Invertase)的接觸作用，容易水解而變為葡萄糖和果糖等事實，可以推知蔗糖的構造乃葡萄糖和果糖中的醛基與酮基所造的構造成分，互以醚相似的結合而成。

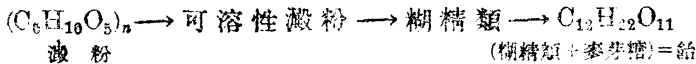
又由下式的構造，也當可推知蔗糖的合成等事項。



左式中以 γ -果糖為構造成分，乃因蔗糖合成時需要這種成分的緣故。但於起水解作用時，所得的仍為噁嗪糖式果糖的安定的溶液。

105. 麥芽糖 $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ 麥芽糖 (Malt sugar, Maltose)

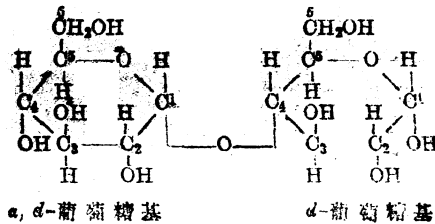
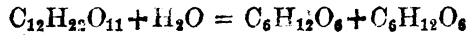
乃大麥於發芽時，其澱粉因受糖化酵素的作用而產生，當澱粉徐徐起水解作用時，想係經過如下所示的階段，蓋其途中產生飴一事頗易於想像的緣故。



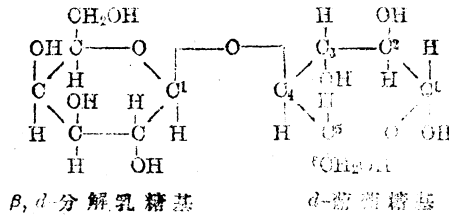
加水於飴內煮沸，並蒸發其水溶液至濃縮後，再加入酒精，則可使糊精析出，然後將其濾液蒸發，即可獲得麥芽糖的

結晶。

由麥芽糖能呈還原作用和脲生成反應等,且水解時,產生二分子葡萄糖一事實,可用次式表明如下。乳糖雖也呈同樣的化學反應,而起水解作用的結果,則係產生葡萄糖和分解乳糖,其成分中的單糖基及其連結方式和麥芽糖不同。



麥 芽 糖



乳 糖

106. 乳糖 $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ 牛乳中的主要成分為一種蛋白質中的乾酪素、及脂肪分和乳糖 (Milk sugar, lactose). 如將由乳糖內分出蛋白質(作為乾酪原料的乾酪素)和脂肪分後所殘餘的液分蒸發,則得白色結晶狀的乳糖,其味雖不及蔗糖之甜,惟易於消化,且不吸收溼氣,如使之起水解作用,則變成葡萄糖和分解乳糖。



麥基麥芽糖膠

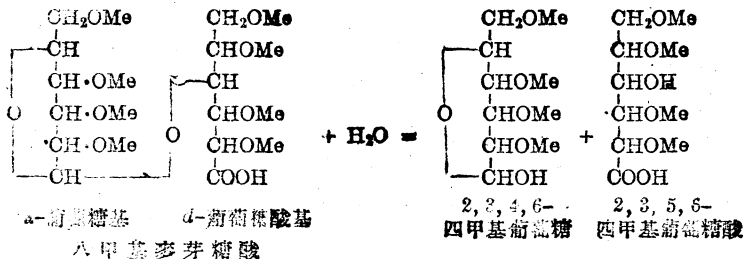


麥基乳糖膠

圖 34.

107. 式糖類的構造論 如使蔗糖 $(C_{12}H_{22}O_{11})$ 或適量的鹼類完全甲基化，則得八甲基蔗糖，再加稀鹽酸 (0.4%) 於這種八甲基蔗糖內，使起水解作用，則自產生 2, 3, 4, 6-四甲基葡萄糖和 1, 3, 4, 6-四甲基 γ -果糖一羧酸，即可推知上述八甲基蔗糖的構造。

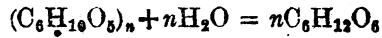
將麥芽糖氧化，則得一段段中的麥芽糖酸 (Malto-bionic acid)，再使於甲基化後起水解作用，即可列述麥芽糖中 α -葡萄糖的 C_1 係與另一葡萄糖的 C_4 相結合，即由麥芽糖的溶液具有還原力且可造成膠，可知另一葡萄糖的 C_1 為葡萄糖的不對稱碳原子。



麥芽糖可因麥芽糖酵素水解為 α -配糖物，而乳糖則因乳糖酵素而水解為分解乳糖膠。

108. 多醣類 (第二種) 多醣類 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 中最重要的為澱粉和植物纖維素，其次則為糊精、菊糖和獸臟粉等通常均非結晶狀，縱令溶解於水，也祇成膠體或膠溶體。因為現在尚無法決定其正確分子量，故常採用 $C_6H_{10}O_5$ 或其二倍乃至

數倍式，一般可由水解作用推知其為由己糖類縮合而成。



多醣類的構造成分 澱粉完全水解時須經過糊精及麥芽糖等階段，最後始產生葡萄糖，故可推想係由單醣及式醣類順次構成複雜的物質。同樣，纖維素也係先變成顯澱粉體 (Amyloid)，如更起水解作用時，則於某種場合係經式醣類中的纖維二醣 (Cellulo-biose) 而變成葡萄糖。屬於第二種多醣類中的物質，可視為由多數己糖類分子互相縮合而成的，當其靜靜的水解時，途中雖經各種的變遷，最後殆幾全變為己糖。

(a) 澱粉 ($C_6H_{10}O_5$)，澱粉 (Starch) 乃供給各種植物以必需餘份的貯藏物質，係由碳素的同化作用而產生於植物體中 (參閱第89頁甲醯項)

性質和用途 澱粉乃不溶於冷水的白色粉末，其質點極微細，由顯微鏡觀察時，當可看出澱粉粒係隨植物的種類不同，而具有各種固有的形狀。

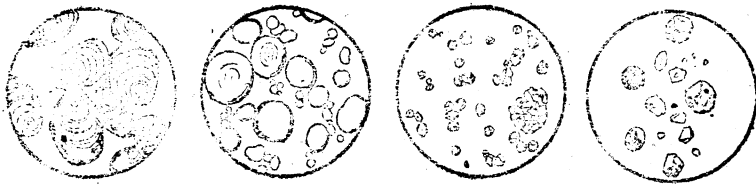


圖 35.

馬鈴薯

小麥

米

玉蜀黍

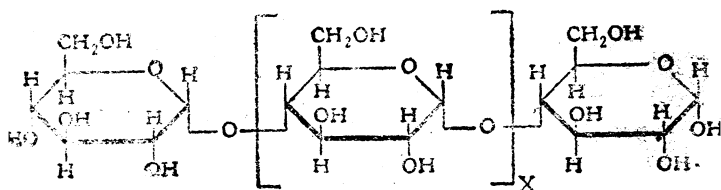
澱粉粒於熱水中膨脹破壞後，就成為糊液，其溶解部分名

爲膠溶澱粉 (Amylose), 其不溶部分則名爲膠凝澱粉 (Amylopectin). 澱粉糊液遇碘即呈藍色, 稱爲碘化澱粉反應 (Iodo-starch reaction), 這種反應的用處極多, 惟究僅爲吸附作用或爲化學反應, 現尙未能完全確定.

將澱粉於鹽酸 (7%) 內浸漬一星期, 或於甘油中加熱至 190°, 則變爲可溶於水, 和碘相遇能呈藍色, 與麥芽糖等相異而不具還原性的可溶性澱粉 (Soluble starch) 惟如以澱粉和稀薄的無機酸共同加熱時, 則經糊精而變爲葡萄糖. 故通稱爲澱粉糖 (starch sugar).

但現在澱粉的最大用途乃作爲食料和酒釀的原料.

澱粉的構造式 膠溶澱粉及膠凝澱粉的主要成分想係由葡萄糖分子依下式所示的方式, 縮合連結而成的高級分子.



澱粉的構造式

式中的 x 爲不明數, 而水解的結果, 由澱粉出發於途中所產生的麥芽糖, 其構造成分之葡萄糖基中的 C_1 係與次一葡萄糖基中的 C_4 互相連結, 均成 α -配醣物而分離.

【實驗】 取澱粉 0.5 克和水 5 cc. 混和, 再加 50 cc. 的沸水, 以造成澱粉糊. 然後取試管三支, 每管內各傾入糊液約 10 cc., 俟約冷卻至 35° 時, 乃於

第1管內注入稀硫酸1cc., 第2管內注入糖化酵素少許或麥芽的浸出液1cc., 第3管內加蒸餾水1cc., 同插入盛有約35°之水的燒杯中, 必要時並略微加熱, 如時時由各管內取出少量, 試以碘化澱粉反應, 當可發見第1, 第2兩試管內的糊液已次第糖化, 終於不呈藍色, 且如以腓林氏溶液試驗, 當發現其已具有還原性, 而第3管內的糊液則沒有這種變化。

(b) 糊精 ($C_6H_{10}O_5$)。澱粉單獨加熱, 或於加酸後因糖化酵素起某程度的水解作用, 則得可溶於水的粉末, 因其呈右旋性, 故原名為 Dextrine, 與水混和即呈強粘性, 廣用於糊着劑, 水解作用的結局雖為葡萄糖, 惟如中途產生各種糊精和葡萄糖的混合物, 通稱為澱粉鹼變紅糊精 (Erythro-dextrin) 為最普通的一種, 遇碘即呈紫紅色。此外尚有澱粉質糊精 (Amylo-dextrin)、無色糊精 (Achrom-dextrin) 和麥芽糊精 (Maltodextrin) 三種, 無色糊精的命名係由於對碘不呈顏色。

製法 糊精於大量製造時, 係於澱粉內注加2%的硝酸, 於空氣中乾燥, 並加熱至110°, 再於最後將酸中和。

(c) 糖原粉 ($C_6H_{10}O_5$)。糖原粉 (Glycogen) 為和澱粉相類似的物質, 存於肝臟及肌肉中, 於酸內易變為葡萄糖, 和澱粉一樣, 同為貯藏營養分的物質, 遇碘即呈黃褐色。

(d) 蔗糖 ($C_{12}H_{22}O_{11}$)。蔗糖存於天然牡丹 (Dahlia) (菊科植物) 的根內, 為和澱粉類似的物質, 其水溶液呈左旋性, 如使之甲基化, 則成三甲基蔗糖, 再經水解作用, 則產生 3, 6-二甲基- γ -果糖 (參閱 94 頁蔗糖構造中的 γ -果糖基), 推想其為果糖和呋喃糖的縮合物。

(e) 纖維素 (Cellulose) ($C_6H_{10}O_5$)。纖維素為植物細胞膜的主成分, 乃多量的生成於植物體中的有機物, 較澱粉難於分解, 具有構成和保護植物的功用。木材的大部分以及棉、麻、

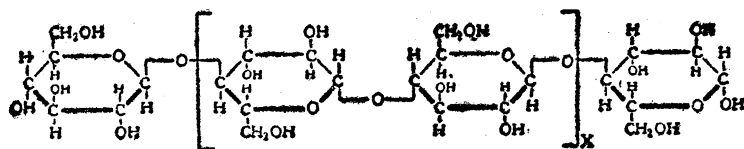
紙等均爲纖維素所組成，惟另雜有若干其他物質。其中以棉爲最純粹的天然纖維素，如以稀薄氫氧化鈉溶液(1%)蒸煮，再用稀醋酸處理，並經水洗和乾燥後，即得約含99.8%之纖維素的脫脂棉，如再以HF除去矽酸質灰分，則幾變成純粹的纖維素。可用以製造定量用濾紙(Filter paper)。

製紙·機械紙漿(Mechanical pulp)因係僅將木材經破碎和洗滌而成，故除纖維素外，尚含有木材中的木質和其他的夾雜物。化學紙漿乃用酸式亞硫酸鹽或氫氧化鈉和木材共同加熱，以溶去木質和樹脂等所精製成的纖維素。將紙漿作成膠性液而瀉於網上，即製成紙，普通更於此時加入填充料和光澤劑等，以增進其應用價值。

性質及構造式 纖維素對稀薄的酸類或鹼類均不起變化，惟可因濃硫酸而溶解，將這種溶液用水沖淡後加熱，則其最後的生成物爲葡萄糖。爲便利計，用濃鹽酸(41%)代替硫酸，較易使木材和鋸屑等溶解和糖化。食草動物的消化器官內因含有多種細菌，藉其酵素的作用，易使植物質消化，惟高等動物對於纖維素的消化，則頗感困難，設將濾紙浸於已用 $\frac{1}{2}$ 體積水所沖淡的硫酸內，短時間後，即取出用水洗滌，則於紙面產生膠狀的類澱粉體，乾燥後，即變成和皮相類似的紙，通稱爲牛皮紙(Parchment paper)或硫酸紙，可作爲膀胱膜和蠟紙等的代用品。

如用濃硫酸和醋酸酐的混合物處理纖維素，則產生式

糖類中之纖維二糖 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 的八乙酰基衍生物，將這種衍生物皂化，則變為纖維二糖，如更使起水解作用，則產生葡萄糖，故纖維素想係具有如下所示之構造式的物質：



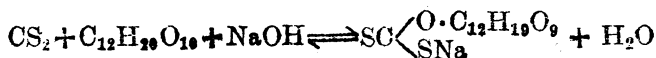
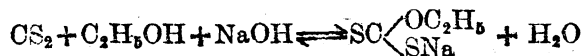
纖維素較重於水(比重1.58)，惟因具有多數氣孔，故變為平均比重頗小的輕物質。當加熱乾餾時，即變成棕色，並產生各種分解物質(醋酸、水、焦油等)，其結果和木材的乾餾相同。

纖維素如被濃氫氧化鈉溶液作用，則膨脹而呈膠狀。如將棉纖維張緊而浸於氫氧化鈉溶液(12—20%)內，則不獨變為具有蠶絲相類似的光澤，且易於染色，這種製品通稱為絲光紗，這種方法稱為絲光化法*(Mercerisation)。

溶氫氧化銅於濃氨溶液內，作成深藍色的 $Cu(NH_3)_4(OH)_2$ 溶液[什淮茲(Schweitzer)氏試劑]，再溶棉花於這種溶液內，而由小孔壓至稀薄的酸液中，即得稱為人造絲(Artificial silk, Rayon)的非常光澤的纖維，通稱為銅氨人造絲，惟現在所使用的人造絲係多由黏膠法製成。即先將纖維素(以木材紙漿為主)用氫氧化鈉溶液處理並壓榨後，更使和二硫化碳結合，再與水混和，就得稱為黏膠(Viscose)的強黏性液體，其中

1844年 John Mercer 所發明。

含有纖維素黃酸鈉 (Sodium cellulose-xanthogenate), 如由細孔壓至稀酸和鹽類的溶液中, 則立即起水解作用而凝成人造絲。又由上述黏膠液所製成之薄葉狀的物質稱為賽璐玢 (Cellophane)。茲將乙醇的黃酸鹽和纖維素的黃酸鹽用反應式比較如下:



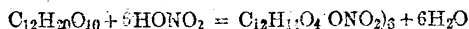
使這種黏膠起水解作用, 則得膠狀的 (C₁₂H₂₀O₁₀)。

真絲乃蛋白質中的一種絲質, 而人造絲則為纖維素或纖維素的衍生物 (如醋酸纖維素), 故為兩種完全不同的物質。

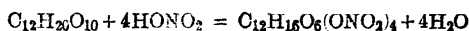
人造絲的種類 人造絲的製法除 (1) 黏膠法外, 尚有 (2) 銅氨法、(3) 醋酸纖維素法、(4) 硝化纖維素法等。一般人造絲的光澤均強, 且易於染色, 惟較水濡弱, 即缺乏耐伸力。

醋酸纖維素法 將醋酸和醋酐混和, 並加入少量的硫酸, 以處理纖維素則變為醋酸纖維素 (C₁₂H₁₄O₄·C₂H₃O₂)₆。如使醋酸纖維素於水中凝固, 並加以洗滌, 以作成紙漿的狀態後, 再溶解於丙酮等內, 即可用為耐火纖維塗料等用以製造人造絲。

硝化纖維素法 浸纖維素於濃硝酸 (通常混有濃硫酸) 內, 則產生纖維素的硝酸酯, 其中的六硝酸酯乃和最多量之硝酸化合而得的物質, 在水中凝固, 即變為紙漿的狀態, 具有極強的可燃性, 可用以製造炸藥和無煙火藥, 故稱為火藥棉 (Gun cotton)。



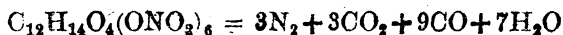
如將硝酸的濃度和作用時間減少, 則產生低級硝酸酯, 其外觀和火藥棉無多大差異, 惟具有易溶於多數溶劑內的傾向, 酒精和乙醚的混液也很容易溶解, 所成的溶液通稱為黏膠 (Colloidion, 較稀其溶質即低級硝酸纖維素為 Colloidion cotton)。



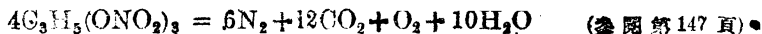
由嚴密分析的結果，發現六硝酸及四硝酸纖維素內的含氮量，較其相當的化學式為少，故如用 $C_{12}H_{20}O_{10}$ 為纖維素的化學式，則六硝酸纖維素可視為 $C_{12}H_{14}O_4(ONO_2)_6$ 和 $C_{12}H_{15}O_5(ONO_2)_5$ 的混合物，而四硝酸纖維素則可視為 $C_{12}H_{16}O_6(ONO_2)_4$ 和 $C_{12}H_{17}O_7(ONO_2)_3$ 的混合物。

將低級硝化棉的醃醱溶液於溫水內壓出，以凝成膠棉，可以製人造絲一事實，乃法國沙端萊 (Chardonnet 氏於 1884 年所發明，因為這種人造絲的可燃性很大，後來綫用 $(NH_4)_2S$ 或 CaS 的水溶液使起水解作用，以除去這種缺點。

硝化度較低的硝化纖維素的爆發性和可燃性均較小，硝化度較高的纖維素，則因其爆發力甚強，當用作炸藥和無煙火藥而藉雷酸汞等起爆劑以起爆時，大體依照下式所示的反應而爆發：



無煙火藥 乃混和硝化甘油等於火藥棉內所製成。硝化甘油爆發時，大體如下式分解：



【例】科戴特 (Cordite) (65% 火藥棉，30% 硝化甘油，5% 凡士林)。

【註】纖維素的硝酸酯通俗稱為硝化纖維素。

將樟腦混和於硝化度較低的硝化棉內，可以製造賽璐珞 (Celluloid)，又如將低級硝化棉溶解於乙酯丁酯 (127°) 內，更可以製造纖維素假漆 (Pyroxylin lacquer)。

半纖維素 (Hemicellulose) 也是普通植物體的構成材料，乃和纖維素相作產生之單糖的縮合物，比纖維素較易於因酸或酵素以起水解作用而變成單糖類，此時能變為戊糖的稱為戊糖無水物 (Pentosan)，樹膠 (Gum)

類多屬於其中。產生樹膠醣(Arabinose)的戊糖無水物稱為樹膠醣體 (Araban), 產生木質醣(Xylose)的稱為木質醣體 (Xylan), 又產生已糖的縮合物稱為已糖無水物 (Hexosan), 產生甘露糖的縮合物稱為甘露糖體 (Mannan), 產生分解乳糖的已糖無水物稱為分解乳糖體 (Galactan)。這些物質的縮合程度, 可視為位於纖維素和葡萄糖之間。

習 題

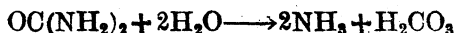
- (1) 真絲和人造絲的簡易鑑定方法如何?
- (2) 那幾點可以看出葡萄糖和果糖分別具有和醛類及酮類相類似的性質, 但為何沒有 $-CHO$ 及 $-CO-$ 以其本來的形狀存在?
- (3) 果糖脛為何與葡萄糖脛為同一物質?
- (4) 糖類和澱粉自然的產生於植物體中的何部分?
- (5) 試舉例以說明單醣、貳醣和多醣(第二種)的區別。
- (6) 分析某種醣類的結晶, 由試料 0.162 克獲得 CO_2 0.2376 克和 H_2O 0.0972 克, 又如將同一試料 0.56 克溶解於 35 克水內所成的溶液係於 -0.168° 凝固。試求這種醣類的分子式。已知 K (凝固點的分子下降常數) = 18.6。

【答】 $C_6H_{12}O_6$

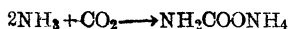
第十六章 脲類和碳酸的衍生物

109. 尿素 $\text{OC} \begin{matrix} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{matrix}$ 尿素(Urea)又特稱為脲,乃蛋白質的

分解產物,含於動物所排泄的尿中(成人一日平均30克)。尿素可因脲酵素(Urease)加速其水解作用,而變為氨和碳酸。(這種酵素存於尿素球菌 *Micrococcus ureae*, 大豆和刀豆等內。)

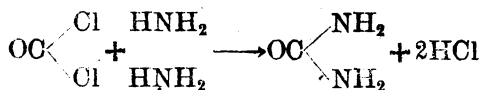


反之,如混合二氧化碳和氨,使互相化合時,則產生氨基甲酸銨。



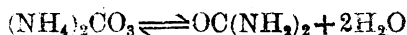
故 $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ 和 NH_4HCO_3 等同含於普通的碳酸銨中。

尿素的合成 以通俗稱為光氣(Phosgene)的二氯化碳醯 COCl_2 和 2NH_3 作用,即產生尿素。

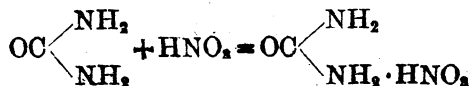


構造 由這種合成法,可證明尿素乃碳酸 $\text{CC} \begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$ 的醯胺,故化學上的英文名稱為碳醯胺(Carbamide)。

製法 工業上製造尿素時,乃使液體氨於約200氣壓下,和液體無水碳酸作用以生成 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 於加壓加熱下,其大部分即依下列平衡式而變為尿素:

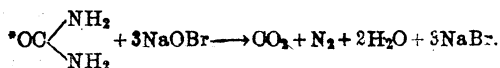
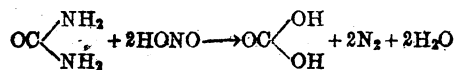


性質 尿素乃柱狀的結晶[132^o],溶於酒精或水內而呈中性反應,可用作肥料,以及製造脲衍生物和有機玻璃等.一般醯,胺可呈兩性反應,惟在這種場合內,因含有兩個氨基,故以鹼性反應為主體,即尿素可和各種的酸類化合,尤以對於濃硝酸時,則產生難溶於硝酸的硝酸鹽沉澱,如下式所示:



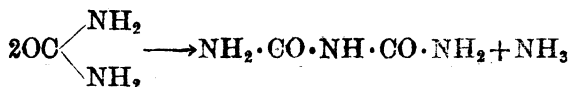
利用這種沉澱可於尿內分離尿素.

尿素和亞硝酸作用,即遊離 N_2 和 CO_2 , 又如以次溴酸鈉的鹼性溶液使體氧化,則幾可定量的發生氮,而那時所發生的 CO_2 , 係被吸收於鹼液內.



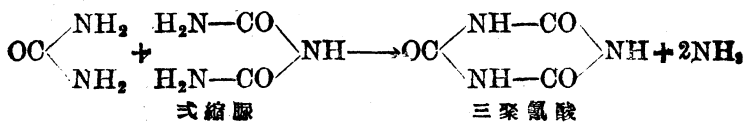
將尿素和氫氧化鈣溶液共煮,以起水解作用,則 CO_2 變為 BaCO_3 的沉澱,同時所發生的氮可用以定尿素的量,近來則常將脲酵素水解所生的氮,和空氣流共同送入標準鹼液內,以定其量.

置尿素的結晶於坩堝內,加熱至 150° , 則產生式縮脲(Biuret) [190^o], 故可利用式縮脲反應以檢驗尿素



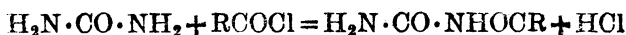
更加熱至高溫度則變成 三聚氰酸 (Cyanuric acid).

*由一克分子尿素(60克)可發生一克分子的氮(24克).



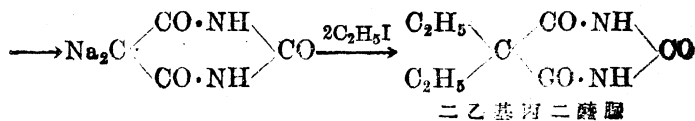
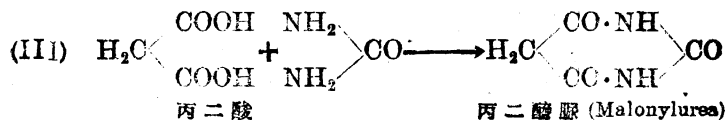
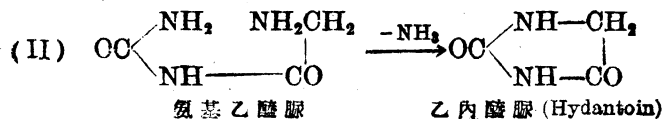
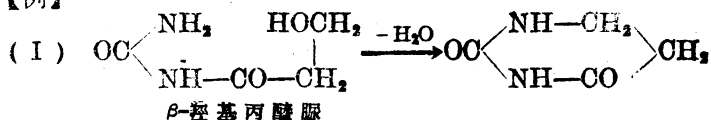
式縮脲反應 將試料溶於鹼液內，加入硫酸銅溶液，呈紫紅色。蛋白質也能呈式縮脲反應，故可認為係有相類型的構造成分存在的緣故。

110. **烷基脲和醯脲** 在尿素內的 $-\text{NH}_2$ 中的 H，被巰基取代所成的物質 $(\text{OC} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NHR} \end{array})$ ，稱為烷基脲 (Alkyl urea, urein)，被醯基取代所成的物質 $(\text{OC} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NHCOR} \end{array})$ 稱為醯脲 (ureid)。



醇酸和氨基酸等的醯脲，易於脫水或氨，而成環狀醯脲

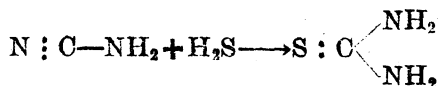
【例】



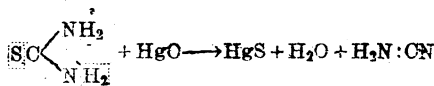
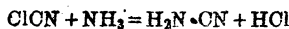
二乙基丙二醯脲乃通稱為費格那爾 (Veronale) 的一種催眠藥。其儘可視為醯脲之衍生物的催眠藥 (Hypnotic) 尙有多種。

【例】溴異戊醯脲 [Bromurale, Calmotine, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}\text{HBr}\cdot\text{CO}\cdot\text{NHCONH}_2$] 及溴二乙基乙醯脲 [Adaline, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CBr}\cdot\text{CO}\cdot\text{NHCONH}_2$] 等均為著名的催眠藥。

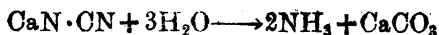
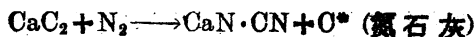
111. 硫脲 $\text{SC} \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{cases}$ 硫脲 (Thiourea) [172°] 的製法和性質均與尿素相似，可將 NH_4SCN 加熱至 $170^\circ\text{--}180^\circ$ ，或使 H_2S 作用於氰胺 (Cyanamide, $\text{CN}\cdot\text{NH}_2$) 以製備。



【附】氰胺 $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CN}$ [42.9°] 氰胺乃由氮作用於氯化氫或由硫脲和氯化汞反應以產生。



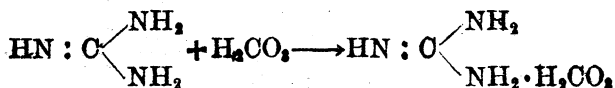
氰胺中之氨基內的二氫原子，如被鈣取代後所成的 $\text{CaN}\cdot\text{CN}$ ，稱為氰氨基化鈣 (Calcium cyanamide)，可作為氮的原料，及氮肥料之用，常大規模的由碳化鈣製造。



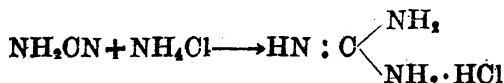
112. 胍 $\text{HN}:\text{C} \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{cases}$ 胍 (Guanidine) 乃由尿素中的 $>\text{CO}$

* $\text{CaN}\cdot\text{CN} + \text{C}$ 的混合物稱為氮石灰 (Lime-nitrogen)。

基被 >CNH 所取代而成的物質，具強鹼性，能於空氣中次第吸收碳酸，而產生碳酸脲。

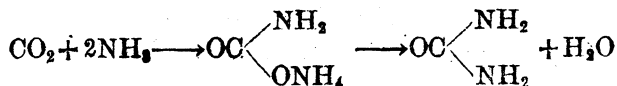


脲乃由氰胺和氯化銨共同加熱以製備。



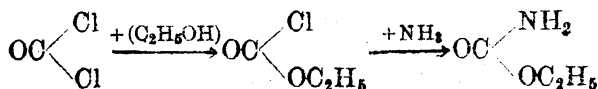
118 氨基甲酸 $\text{OC} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{array}$ 氨基甲酸 (Carbamic acid) 乃碳

酸的一醯胺，惟不能遊離存在，其銨鹽係由乾燥的 CO_2 和 NH_3 反應以製得，能於加壓加熱下脫水而產生尿素。



氨基甲酸的乙酯 $\text{OC} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ 乃稱為氨基甲酸乙酯

(urethane) 的一種催眠藥，係依以下的程序造成：



習 題

- (1) 試說當尿腐敗時，發生臭的原因。
- (2) 氨基甲酸乙酯為何種物質？並試舉屬於氨基甲酸乙酯之衍生物的催眠藥二種。
- (3) 試比較脲和尿的異同。

第 三 篇

環 狀 化 合 物

第一章 苯衍生物(或芳香族)

114. 煤焦油的分餾 將煤乾餾所生的煤焦油(Coaltar)內含有多數中性、酸性和鹼性的物質,且幾全部均為環狀化合物.茲將其主要成分及作為環狀化合物之重要原料的餾分,各別表列於下:

第 24 表 煤焦油中的主成分表

成 分	[熔點]	(沸點)	煤焦油中的產量
苯 C_6H_6	[5.4°]	(80.4°)	} 1.5%
甲苯 $C_6H_5 \cdot CH_3$	[-98°]	(110.5°)	
二甲苯 $C_6H_4(CH_3)_2$	o-(142°), m-(139°), p-(138°)		
酚(石炭酸) $C_6H_5 \cdot OH$	[42.5°]	(181°)	0.5%
萘 $C_{10}H_8$	[80°]	(218°)	6%
蔥 $C_{14}H_{10}$	[213°]	(351°)	0.4%

第 25 表 煤焦油分餾表

餾 分 名	分 餾 溫 度	主 成 分
(I) 輕 油	至 170°	C_6H_6 , $C_6H_5CH_3$, $C_6H_4(CH_3)_2$, 及吡啶(C_5H_5N), 噻吩(C_4H_4S)等
(II) 中 油	至 230°	C_6H_5OH , $C_{10}H_8$ 等
(III) 重 油	至 270°	中油, 蔥油的成分, 吡啶及異吡啶 C_5H_7N 等
(IV) 蔥 油	至 400° 或減壓蒸餾	蔥及非 $C_{14}H_{10}$ 等
(V) 渣 膏	蒸餾殘渣	油膠質及其同種物質.

輕油中以含苯及其同系物為主，此外尚常含有吡啶(Pyridine)和噻吩(thiophene)，以及少量的酚。先用濃硫酸除去吡啶和噻吩(噻吩頗難移除)，再用氫氧化鈉以除去酚，再行分餾，即可分出苯和甲苯等如再將其殘部高溫蒸餾，即得溶劑石腦油(Solvent naphtha)。

中油中含有萘(218°)、酚(181°)、甲酚[鄰(191°)，間(203°)，對(202°)]及少的吡啶(115°)等，先將輕油分和混有同樣的碳氫化合物之殘渣的中油稍微分餾，再將其殘渣冷卻，則萘即結晶析出。這種結晶可用濃硫酸洗並使昇華以精製至於其母液中所殘留的酚則可使溶解於10%的氫氧鈉內，以與含吡啶的殘渣分別後，再用硫酸分解，更採用分解法以分出遊離的酚類。

蠶油含有中油和綠油中的各種成分，冷卻時，常析出萘。這種液分可為木材等的防腐劑，其中含有酚和甲酚等酚類；噻吩(236°)和異噻吩(246°)鹽基類，又在萘和蔥外，尚含有芴(Acenaphthene, $C_{12}H_{10}$) (278°)和聯苯(Dimyl, $C_6H_5 \cdot C_6H_5$) (254°)等稠環碳氫化合物，欲一一分離，實非常困難；故多接用為木材等的防腐劑，通稱為焦精油(Creosote oil)

蔥油又稱為綠油(Green oil)，其成分中的蔥和菲等可略放螢光。冷卻蔥即結晶析出，因其周圍包含油分，故須壓榨以除去，再用石腦油和吡的混液洗滌，或更行再結晶和昇華等手續以精製。

根據上表，可以確定苯衍生物的主要原料存於煤焦油中，但為何煤油中含有這種苯衍生物，想係煤成分中的碳和氫於乾餾溫度時，先產稀噻吩和炔屬類，再起聚合和縮合等反應而成；或由於 H_2O ， H_2S ， NH_3 焦油中含有O，S，N等的化合物相作用而變為苯的衍生物，或竟係由構煤的碳化合物於乾餾時所直接產生。

苯衍生物又稱為芳香族化合物，這是因為在有機化合物尚不能用學的分區的時代，將植物質中的安息香(Benzoin)、吐魯香膠(Tolu-balsam)、扁桃油等以及其衍生物，統稱為芳香族化合物的緣故。現在芳香族一語依然存在，但僅具為苯衍生物的意義，對芳香的有無並無關係，實際芳香族化合物為無臭或竟具病院臭之不快氣味的物質。

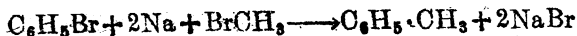
115. 苯屬烴 C_nH_{2n-6} ($n=6$ 以上) 的 [例]

分子式	C_6H_6	$C_6H_5(CH_3)$	$C_6H_4(CH_3)_2$	$C_6H_3(CH_3)_3$	$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ CH(CH_3)_2 \end{cases}$
構造式					
英文名	Benzene	Toluene	m-xylene	Mesitylene	p-cymene
名稱	苯	甲苯	間二甲苯	對稱三甲苯	對甲苯異丙烷 (紫徽花質)
沸點	(80.4°)	(110.5°)	(139°)	(164.6°)	(175°)

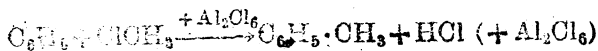
上列構造式中所指六角形部分稱為苯核 (Benzene nucleus), 苯的殘基 C_6H_5- 稱為苯基 (Phenyl), C_6H_4- 稱為次苯基 (Phenylene).

一般生成法

(1) 腓特克 (Fittig) 氏反應 將鹵化芳香族烴基 (Aryl) 和鹵化烷基的混合物於乙醚溶液中脫去鹵素而成。(這是和浮茲氏烷屬烴合成法, 為同一原理的方法)



(2) 夫里得爾及克刺突脫氏反應 (Friedel and Crafts reaction).

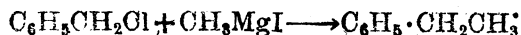
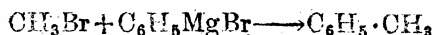


(3) 芳香羧酸的 CO_2 脫離法



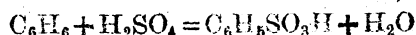
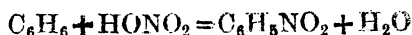
由此法可獲得純苯。

(1) Charles Friedel (法) 1832—1899 (和克刺夫脫氏共同研究)。

(4) 格利那爾氏反應 (參閱第42頁)

通性 苯屬烴多為具石油樣之臭氣的可燃液體，惟如聚繖花質等，則為具芳香氣味的液體，且和樟腦有頗密切的關係，一般均不溶於水而能溶於其他的有機溶劑內。其構造上雖具不飽形式，但其化學性質方面，却起飽和烴相類似的反應，僅於特殊的狀況下，方能起加成反應，例如 Cl_2 和 Br_2 等可藉如鐵或碘等鹵素傳遞劑之助，起核取代作用，使 C_6H_6 於最後變為 C_6Cl_6 ；如欲獲得如 $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ 的加成化合物，可僅借助於直射光線以製成；又如於還原鎳粉上，使氫和苯蒸汽相混，約加熱至 200° 時，則漸次產生六氫化苯 $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{H}_6$ (又名環己烷)。這種具有不起普通加成反應之核的物質，可視為一種特殊的碳氫化合物。茲將因具有苯核的結果，所發生之和脂肪族反應不同的各種特殊反應分述於下。

(1) 苯類因濃硝酸的作用，能產生硝基取代物(Nitro-substitution)，又如用發煙硫酸以使磺酸化(Sulphonation)，則產生磺酸取代物。

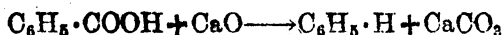


(2) 在側鏈上不論其碳鏈的長短，因 KMnO_4 ， $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等

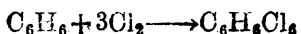
而氧化的結果,一般均易變為 $-\text{COOH}$ 。



當側鏈上具有 COOH 時,則如和氧化鈣共同強熱,易將 CO_2 除去:



(3) 如加入 I_2 , Fe 等鹵素傳遞劑 (Halogen carrier), 於常溫下通入鹵素,一般均具有發生核取代作用的傾向。若將側鏈物煮沸,並通入鹵素,則發生側鏈取代作用,又如以直射光線代替接觸劑而加入鹵素時,則鹵素即於核上漸次起加成反應。



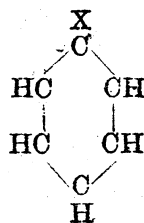
116. 苯 (Benzene, C_6H_6)

製法 由煤焦油分餾所得的苯內含有多種雜質,為除去噻吩 (Thiophene, $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) 計,應用濃硫酸反復振盪數次,再用冷劑冷卻,以使結晶,而將液體部分(甲苯等)除去,然後取其在 $80^\circ-81^\circ$ 間的餾分,使再結晶以精製,但仍不免含有微量的噻吩,故由煤焦油所製得的苯,可因吲哚醌 [α , β] 的濃硫酸溶液而呈藍綠色 [醌磺反應 (Indophenine reaction)]。

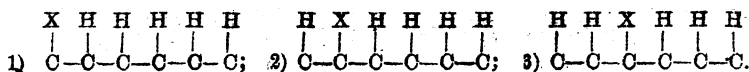
特別純粹的苯係由苯甲酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) 和石灰共同強熱,以餾出 (第 211 頁)

性質 苯乃和揮發油相似的液體(80.4°) [5.4°], 能揮發水面(比重. 0.884/15°), 除可溶解各種有機物外, 也可溶解少量 P, S, I₂ 等, 當其燃燒時, 發生多量的黑煙。

構造 根據苯可由三分子乙炔於加熱管中縮合以產生, 以及由丙酮與硫酸共同蒸餾, 可起縮合作用以合成三甲苯的變化; 另一方面, 由苯的一元衍生物祇有一種一事實, 以及依其他各種反應觀察, 可以推知苯係由六碳環構成, 較為適當



(a) 如為碳的鏈狀體, 則 C₆H₆ 的一元取代物應有二種以上存在。



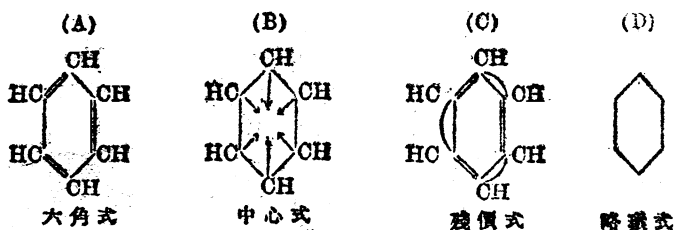
(b) C₆H₆ (即 C_nH_{2n-6} 苯類) 在實際上的飽和性和安定性, 不能認為係不飽的鏈狀體. 例如己二炔 [1,5] 乃和苯完全不同的不飽性物質。

在六碳環式內, 對四價碳原子之第四價原子價的處置, 學說頗多, 較通行的為⁽¹⁾刻庫雷 (Kekulé) 的六角式 (A)、⁽²⁾阿姆斯特隆 (Armstrong) 及⁽³⁾培頁 (Baeyer) 的中心式 (B)、⁽³⁾提挨爾 (Thiele) 的殘價式 (C) 等, 惟通常係以其略式 (D) 表示苯和苯核

(1) Friedrich August Kekulé (德) 1829—1896.

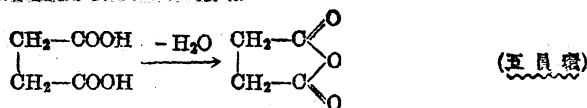
(2) Adolf von Baeyer (德) 1835—1917.

(3) Johanno Thiele (德) 1865—1913.

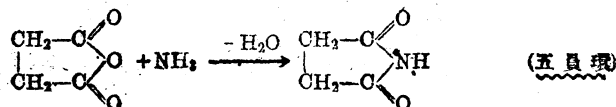


117 環狀體和塔頁的張力脫 (Strain theory) 由鏈狀體的鏈端互相連結而變為環狀體, 以造成五員環或六員環的場合甚多, 茲將其代表例列舉如下:

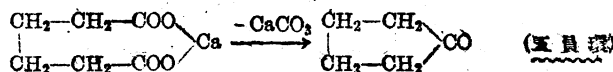
(1) 丁二酸加熱變為環狀丁二酸酐。



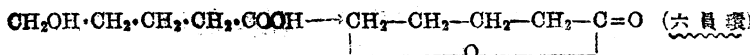
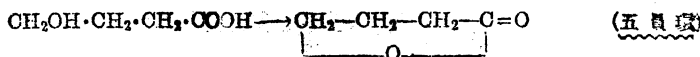
(2) 將丁二酸酐於 NH_3 氣中加熱, 則產生丁二酸亞胺 (Succinimide)。



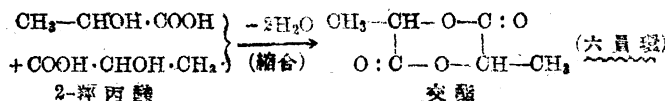
(3) 己二酸鈣因乾燥而產生環戊酮 (Adipinketon)。



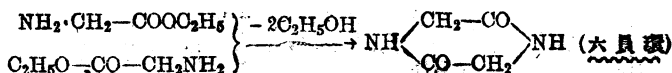
(4) γ -及 δ -醇酸因加熱而變為 γ -和 δ -內酯 (Lactone)。



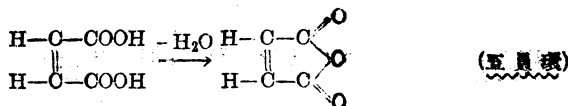
α -醇酸因加熱而產生交酯 (Lactid)。



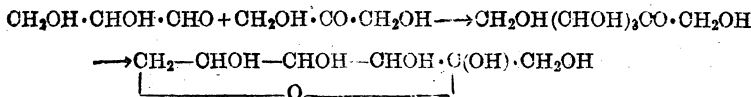
(5) 氨基乙酸乙酯因加熱而產生二氮二酮六環(第157頁)。



(6) 丁烯二酸加熱而變成丁烯二酸酐。



(7) 甲糖因石灰等鹼類之存在,變為羰糖,而產生含果糖之各種類之六員環。又甘油因Br₂之Na₂CO₃溶液氧化所產生之1,3-二羧丙酮[2]和2,3-二羧丙酮起醇醣縮合,而產生α-果糖(即d-,l-果糖之六員環)。



依據培頁氏的意見,有機化合物中的O和不對稱碳原子一樣,一般均位於正四面體的中心,其四價鍵伸向四隅,致各價鍵間互成109°28'的角度。惟三員環內兩價鍵間成60°,四員環成90°,雖漸次與109°28'相接近,然仍均向內略形撓屈。但五員環和六員環由與π(n-2)相當之正n角形的內角所計算出的度數為108°及120°,故五員環的價鍵僅向內撓屈 $\frac{1}{2}(109^\circ 28' - 108^\circ) = 0^\circ 44'$,六員環為 $\frac{1}{2}(109^\circ 28' - 120^\circ) = -5^\circ 16'$,即係向外撓屈5°16'。這樣無論向內或向外撓屈的度數均稱為張力,張力愈大,環即愈易破壞,這種學說就稱為培頁氏的張力說。

依據這種學說,如構成十員環、二十員環等碳原子數愈大的鈉環,理應愈不穩定,惟近來固歸於多次甲基(Polymethylen)類的合成,已發現C₃₂的

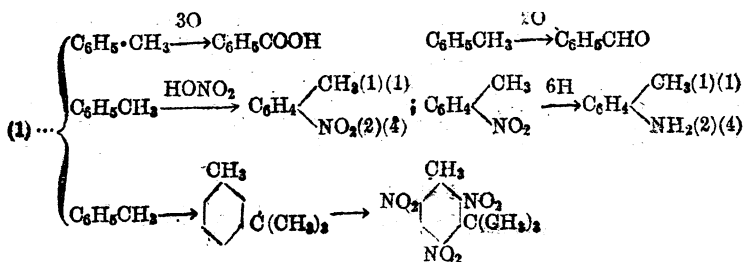
安定環狀體,故C₆以上的環狀化合物對於上述的張力說頗難適用,而五員環,尤其是六員環甚為安定,並有多數此種化合物存在,實可依事實以證明。

第 26 表 張力表

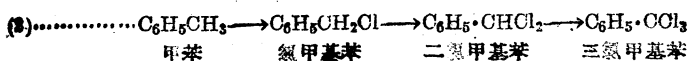
內 向 張 力		外 向 張 力	
三員環	+24° 44'	六員環	- 5° 16'
四員環	+ 9° 44'	七員環	- 9° 33'
五員環	+ 0° 44'	十員環	-17° 16'

118 甲苯 C₆H₅·CH₃ 甲苯(Toluene)原來乃由乾餾吐魯香膠和其他樹脂類所得的油狀液,惟現在普通係分餾煤焦油以製出.此外也可由苯以合成(第 211 頁)。

性質和用途 甲苯的比重為 0.872(15°),沸點為 110.5°,可用作多種有機物的溶劑.將牠氧化時,則變成學名苯甲酸(Benzoic acid, C₆H₅·COOH)的安息香酸;如用 MnO₂ 和 H₂SO₄ 氧化,則僅氧化至苯甲醛(Benzaldehyde, C₆H₅CHO)為止.當甲苯硝基化時,則生成鄰及對硝基甲苯[Nitro-toluene, C₆H₄CH₃·(NO₂)],更進一步則變成三硝基甲苯(Trinitro-toluene, C₆H₂CH₃·(NO₂)₃[2, 4, 6]),如將前者還原,則變成甲苯胺(Toluidine, CH₃·C₆H₄·NH₂),可用以製造染料,而後者則廣用為爆炸藥,通常採用其英文名稱 Tri nitro toluene 的節略,稱為 T. N. T. 如在三硝基甲苯上更導入一仲丁基 -C(CH₃)₂,則變為人造麝香的

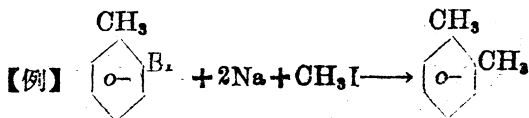


又如在日光直射下，將甲苯煮沸以進行鹵素取代作用，則



119. 二甲苯 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ 二甲苯 (Xylene) 也存於煤焦

油中，但又可由三種溴甲苯(隣、間、對)和 CH_3I 以合成。

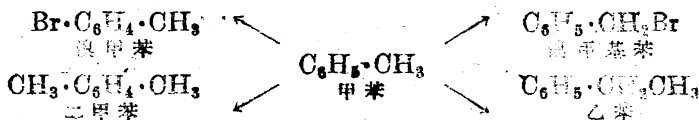


隣二甲苯 (142°) 間二甲苯 (139°) 對二甲苯 (138°)

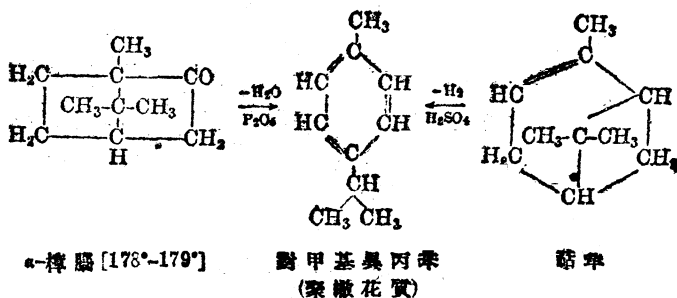
隣、間、對等核異構物 (Nucleus isomer) 乃由在苯核上之取代位置不同，而成的異構物。

二甲苯也和甲苯一樣，可用作溶劑，並能經硝基二甲苯以製成二甲基苯胺 [Xylidine, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$]。

又二甲苯和乙苯 (Ethyl benzene, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$) 為一種異構物，這種異構物係由 $-\text{CH}_3$ 導入甲苯的核上或側鏈上而起，這種關係通稱為混成異構。

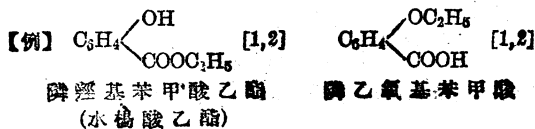


120. 對甲基異丙苯 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ [1, 4] 這種液體 (175°) 存於多種芳香油中, 尤以對樟腦和蒎烯 (Terpene) 的構造上有密切的關係。



如以正丙基代聚繖花質內的異丙基, 則這種由側鏈的差異而起的異構現象, 稱為側鏈異構 (Side chain isomerism)。

【注意】二價的亞苯基 $\text{C}_6\text{H}_4 <$ (Phenylene) 和兩種不同的基相結合, 而具有同一組成之關係的, 稱為仲異構現象 (Metamerie)。



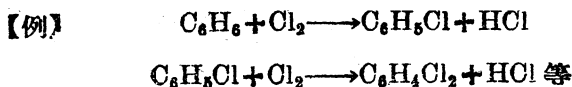
習 題

- (1) 試述製取純苯的方法。
- (2) 試述由苯以製造甲苯以及由甲苯以製造苯的方法。
- (3) 試就芳香族碳氫化合物 C_8H_{10} 的異構現象, 以說明各種場合。

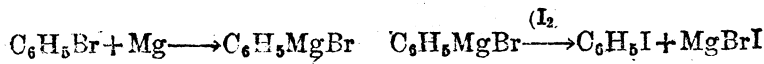
第二章 芳香族鹵素取代物

磺酸基取代物及酚類

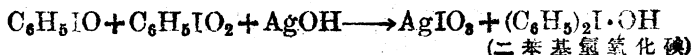
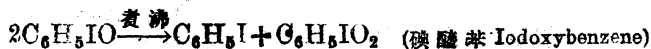
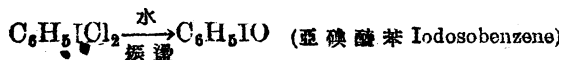
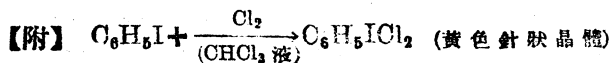
131. 苯的鹵素取代物 加適當鹵素傳遞劑於苯內,再和氯或溴加熱,則直接取代作用可以逐步進行.



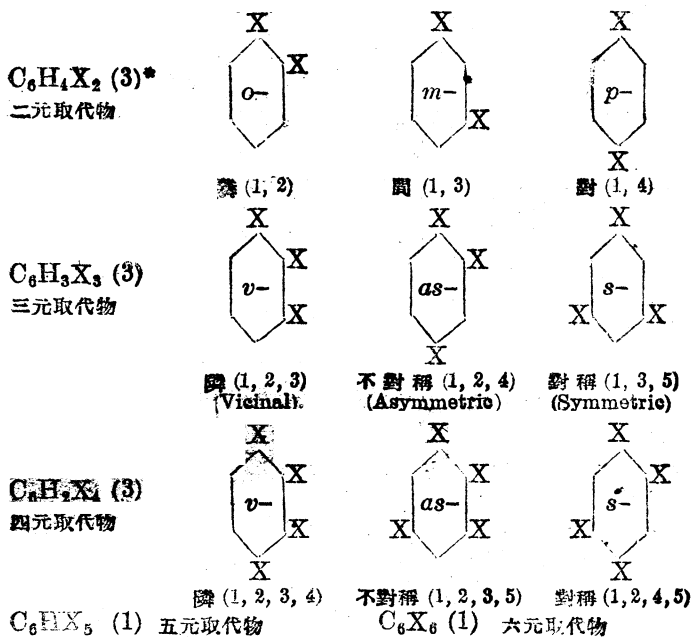
氯苯 (Chlorobenzene, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) (131.8°) 乃加鐵粉及氯化鐵於苯內,附以還流冷凝器於水浴上煮沸,再直接通氯以製成. 同樣,溴苯 (Bromobenzene, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$) (155°) 也是於加傳遞劑後,依直接取代以製造. 但碘苯 (Iodobenzene, $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$) (188°) 則不易由起直接取代作用,惟可依格利那爾反應以製成.



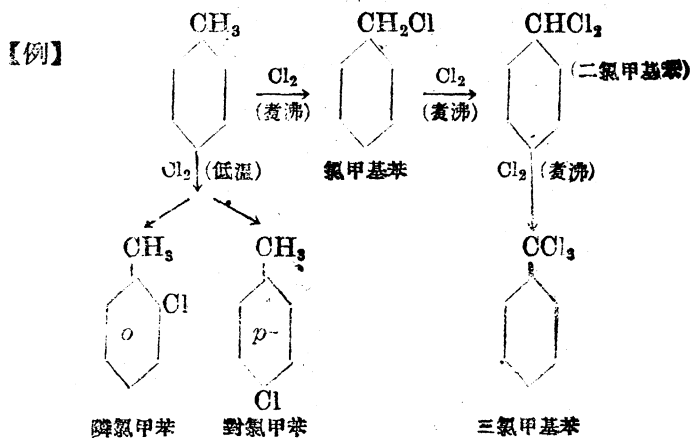
一般的一元鹵素取代物可依重氮反應,由苯胺以製備,這些都是無色液體,其沸點較苯高,其比重也較苯大.



二元取代物以上的核異構物 茲將在同一種取代基的場合,表示如下:



122 鹵素的側鏈取代物



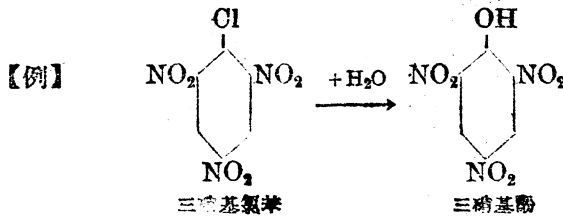
*此後括弧內的數字乃表示異構物的數目。

123. 鹵素取代物的性質 鹵素取代物分側鏈和核兩種。

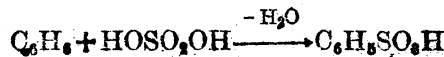
(1) 側鏈取代物呈和脂肪族取代物同樣的活動性,例如氯甲基苯 $C_6H_5CH_2Cl$ 容易和 H_2O , NH_3 , KCN , $KHSO_3$ 等反應而產生 $C_6H_5CH_2OH$, $C_6H_5CH_2NH_2$, $C_6H_5CH_2CN$, $C_6H_5CH_2SO_3H$ 等。

(2) 核取代物缺乏活動性,不能起上述的反應,唯腓蒂格氏反應及格利那爾反應等少數反應,於高溫度時可以發生。例如在高溫度可以起 $C_6H_5Cl + NaOCH_3 \longrightarrow C_6H_5OCH_3$ 的反應。

但如有其他陰性基 (NO_2^-) 和鹵素取代物結合,則其活動性增大而易起反應。



124. 苯磺酸 $C_6H_5SO_3H$ 苯磺酸 (Benzene sulphonic acid) 係由苯和濃硫酸反應以造成。



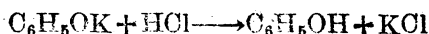
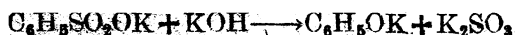
【實驗】 將苯 50 cc. 和濃硫酸 50 cc 裝入附有回流冷凝器的燒瓶內, 同時攪拌於水浴上煮沸 6 小時, 俟苯液層消失後, 即使之冷卻而注入水中, 再用 $BaCO_3$ 中和, 則所成的苯磺酸即溶存於液內, 而殘餘的硫酸則變為 $BaSO_4$ 而沉澱。然後於這液內加適量的硫酸以分解鉍鹽, 並濾去 $BaSO_4$ 的

沉澱，再將濾液蒸發，以便 $C_6H_5SO_3H$ 結晶。

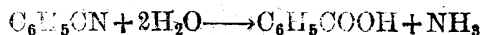
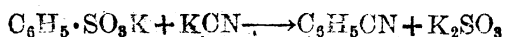
又加 K_2CO_3 於 $(C_6H_5SO_3)_2Ba$ 的溶液內，以沉澱 $BaCO_3$ ，如將其濾液蒸發，則可獲得 $C_6H_5SO_3K$ 的小結晶體。在這種結晶體內加入適量的硫酸，即可製得其遊離酸。

性質和應用 苯磺酸 [42°] 可算是一種強酸，可造成各種金屬鹽。

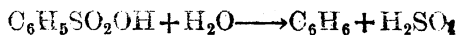
(1) 以苯磺酸鉀和氫氧化鉀共同熔融，可以造成石炭酸 (Carbolic acid, C_6H_5OH) (學名酚)



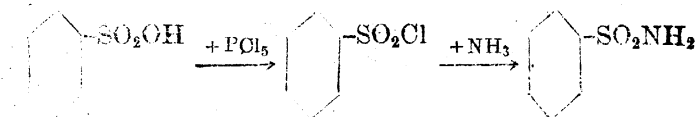
(2) 以苯磺酸鉀和 KCN 共同蒸餾，則得苯甲腈 (Benzonitrile, C_6H_5CN)，將苯甲腈皂化，即產生安息香酸 C_6H_5COOH (學名苯甲酸)。



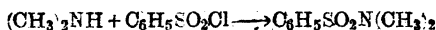
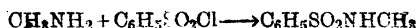
(3) 將苯磺酸於加壓下，和濃鹽酸共同加熱至 $150^\circ - 180^\circ$ ，則分解為苯。



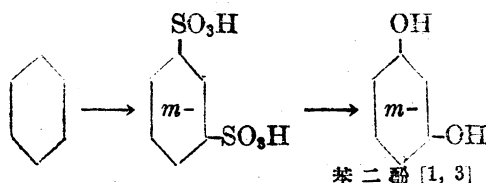
(4) $C_6H_5SO_3H$ 和 PCl_5 作用，則產生氯化苯磺醯 (Benzene sulphonyl chloride) $C_6H_5SO_2Cl$ [14.5°]，再和氨作用，則產生苯磺醯胺 (Benzene sulphonylamide) $C_6H_5SO_2NH_2$ [156°]。



$C_6H_5SO_2Cl$ 能和伯胺反應而溶解，和仲胺反應的生成物係發生沉澱，叔胺則完全不起反應，故可用以分離胺類。

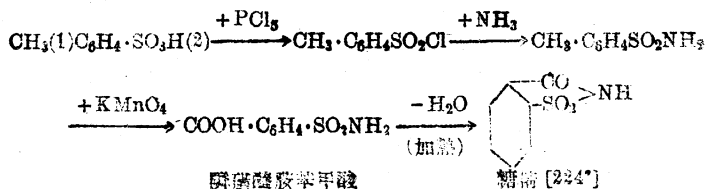


125. 苯二磺酸 以發煙硫酸作用於苯，即產生間苯二磺酸 (*m*-benzene disulphonic acid)。如再和固體氫氧化鉀混合熔融，則變成間苯二酚 (Resorcin) $C_6H_4(OH)_2$ [1, 3]。



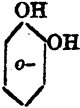


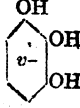
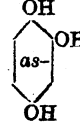
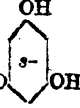
126. 隣及對甲苯磺酸 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ 如以熱濃硫酸作用於甲苯，則於核上起磺酸基取代作用而產生隣及對甲苯磺酸 (Toluene sulphonic acid)，並可於其中將隣甲苯磺酸取出。

製法和反應 隣甲苯磺酸可和苯磺酸起同樣的反應，經氯化甲苯磺醯而變為甲苯磺醯胺。如再氧化，則側鏈中的 CH_3- 即變為 $-COOH$ 而產生隣磺醯胺苯甲酸 (*o*-sulfamide of benzoic acid)，再行加熱即產生糖精 (Saccharin) (學名隣磺醯胺苯甲醯亞胺)



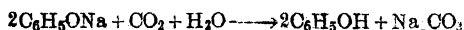
127. 酚類 苯核上的氫被羥基取代所成的物質稱為酚類 (Phenols)。酚類呈微弱的酸性，又於其他的各種反應也顯示苯核的特異性，大體上和叔醇相類似。一般也稱為羥基化合物，依羥基的數而類分為一元、二元、三元酚等。

第 27 表 主要的多元酚類

二元酚 $C_6H_4(OH)_2$			
	苯二酚 [1, 2] (Pyrocatechol) [104°]	苯二酚 [1, 3] (Resorcinol) [118°]	苯二酚 [1, 4] (Hydrochinol) [169°]
三元酚 $C_6H_3(OH)_3$			
	苯三酚 [1, 2, 3] (焦性五倍子酸) (Pyrogallol) [132°]	苯三酚 [1, 2, 4] (Hydroxychinol) [146°]	苯三酚 [1, 3, 5] (Phloroglucinol) [218°]

石炭酸 C_6H_5OH 石炭酸 (Carbolic acid) 的學名為酚，乃由煤、焦油內取出，又可由 $C_6H_5SO_3K$ 與 KOH 共同熔融以製備 (223 頁)。

用 $NaOH$ 液由煤焦油的中油部分抽出，並於加壓下，用 CO_2 分解，再將所遊離的石炭酸及若干量甲酚 (Cresol) $CH_3C_6H_4OH$ 的油狀液，謹慎分層以製取。



酚 (181.8°) 於最初餾出而甲酚類 (188°—200°) 於高溫下餾出，唯於全分

變，實頗為困難冷後隨即結晶而單酚的混合物仍保持液狀。

【實驗】 在線區內裝 KOH 20 克和水 30 cc，徐熱熔融，加 $C_6H_5SO_3K$ 12 克，用圖 36 所示附有保護玻璃管的溫度計攪拌，保持液體的溫度於 240° — 250° ，約加熱一小時，然後使自然冷卻，溶於少量的水內，用濃鹽酸將其分離，再以少量乙醚將所遊離的酚抽取數次，並以無水硫酸鎂脫水後乾燥，於水浴上蒸餾以除去乙醚，然後將冷凝器內的水放出，用火直接加熱至 175° — 185° 以餾出酚。

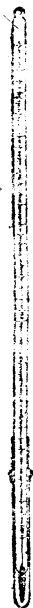


圖 36. 附有保護玻璃管的溫度計。

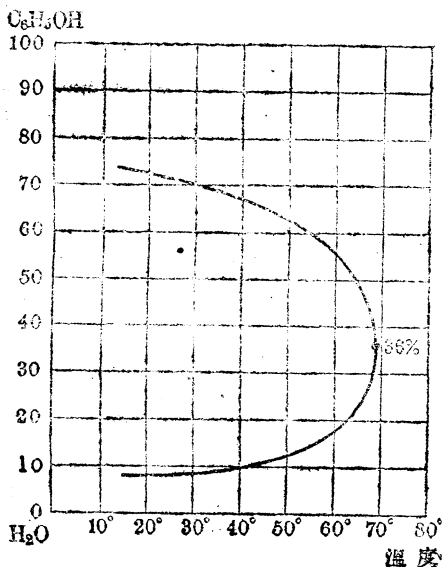
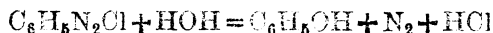


圖 37. 酚和水的溶解度曲線。

此外，酚也可由氯化重氮苯水解以製備 (249 頁)。



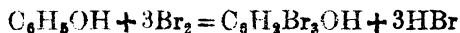
物理性質 純石炭酸為無色而具特臭的針狀晶體 [43] (181.8°)，僅用於空氣中因次節氧化而呈紅色，如加水於石炭酸中，則一部分溶解於水，另一部分則溶於其內，成上下兩

液層面平衡。其相互間的溶解度係隨溫度而遞增，約於70°時即成同一組成(36%)的溶液，若溫度再高，則可以任意比率互相混合(圖 37)。

石炭酸對蛋白質具有激烈的凝固作用，故作成膏藥時很有害，作成稀薄水溶液，則為有效的消毒劑。在酒精和乙醚內均易於溶解。

鑑定法 (1) 石炭酸內滴加氯化鐵溶液，則呈紫色，再加酒精，則復褪色。(和水楊酸 $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ 的區別)。

(2) 滴加溴水時，則直接產生 2,4,6-三溴酚 $C_6H_2Br_3OH$ 之淡黃白色的沈澱。



(3) 徐熱亞硝酸鈉的濃硫酸溶液，加入石炭酸，即呈綠色，注入水中則轉為淡紅色，可因鹼類而變藍，通稱為利柏曼⁽¹⁾(Liebermann) 氏反應，可用為石炭酸和亞硝基化合物的呈色反應。

化學性質和應用 石炭酸既為弱酸，又能起醇類相似的作用。


(a) 石炭酸易溶於氫氧化鈉內而成鈉鹽 (C_6H_5ONa)，將這種溶液蒸發，則得白色固體(酚鹽, Phenolate)，再使烷基化時，則得酚的醚類。

(1) Carl Theodor Liebermann (德) 1842—1914.

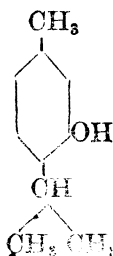
三種,其同由煤焦油內得出,並含有少量的醇、醇類和樹脂與鹼類混合煮沸,則成樹脂肥皂和甲酚的鈉化合物,用水稀釋後,使略起水解作用的溶液,稱為萊沙爾 (Lysol),乃常用的一種消毒液。

純甲酚各由甲苯磺酸以合成。

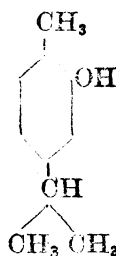
甲酚對氯化鐵能呈藍色反應。

百里香酚及香荊芥酚 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3$  百里香酚 (Thymol)

mol) 學名甲基 [4] 甲·乙基酚 [3], 可用作防腐劑, 香荊芥酚 (Carvacrol) 學名甲基 [4] 甲·乙基酚 [2], 兩種物質均存於百里香精油中, 互成核異構的關係。

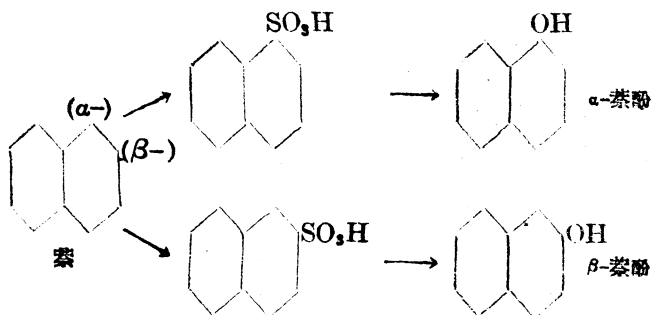


百里香酚 [51°] (230°)

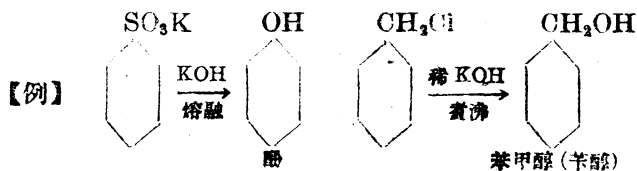


香荊芥酚 [1°] (236°)

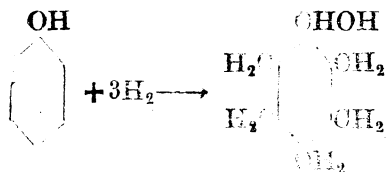
129. α, β -萘酚 注濃硫酸於萘 C_{10}H_8 內, 加熱至 80° , 則產生 α -萘磺酸 [88°], 若加熱至 160° , 則產生 β -萘磺酸 [124°], 如再使與氫氧化鈉共同熔融, 則各變為 α - (β -) 萘酚 C_{10}H_7 (OH)



130. 酚和芳香族醇 酚類的羥基存於苯核上，而醇類的羥基則存於側鏈上，因此，致使前者具有微弱的酸性和防腐性等酚類的特性。



酚也和苯甲醇一樣，可被普通的還原劑還原，惟如係受鋅粉的作用，則脫氧而成苯(228頁)；若和鎳共熱至 160° — 180° ，則加入六原子氫而成環己醇(Cyclohexanol) $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ (161)，即工業上作為洗滌油使用的“Hexalin”。

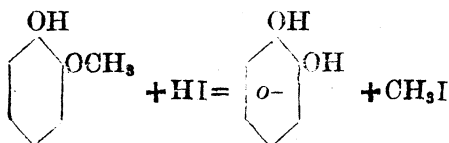


131. 兒茶酚 C_6H_4 $\begin{matrix} \text{OH} (1) \\ \text{OH} (2) \end{matrix}$ 兒茶酚 (Pyrocatechine) 學名麟

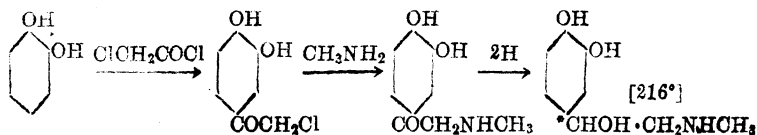
茶二酚,存於毛山櫟的木焦油中,如以癒瘡膠酚(Guaiacol,學

名2-甲氧基酚[1]) $C_6H_4 \begin{cases} OH(1) \\ OCH_3(2) \end{cases}$ 和HI的發煙溶液共同加

熱,則所得的兒茶酚係無色的結晶體 [104°] (240°).



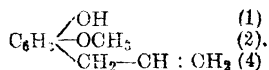
副腎素(Adrenaline)乃存於動物的副腎中的一種刺激素(Hormone),由其合成法,可知為兒茶酚的衍生物.



天然的副腎素呈左旋性,可使血管收縮和血壓增高.

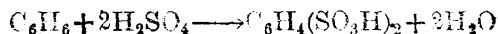
漆汁酚(Urushiol)存於漆樹液中,其組成為 $C_6H_3 \begin{cases} OH(1) \\ OH(2) \\ C_{15}H_{17}(3) \end{cases}$

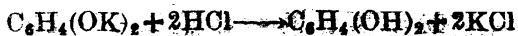
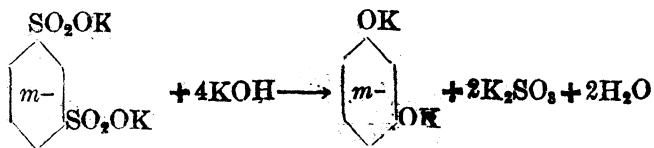
丁香油酚(Eugenol)乃丁香油(Clove oil)的主成分,其組成為



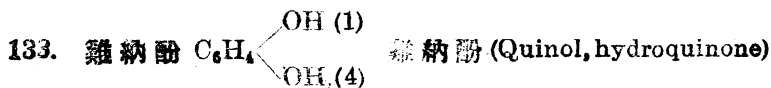
132 樹脂酚 $C_6H_4 \begin{cases} OH(1) \\ OH(3) \end{cases}$ 樹脂酚(Resoreinol)學名間苯

二酚,乃將由發煙硫酸作用於苯所得的間苯二磺酸經驗熔融處理,再以鹽酸分解,並用乙醚抽出精製而成.

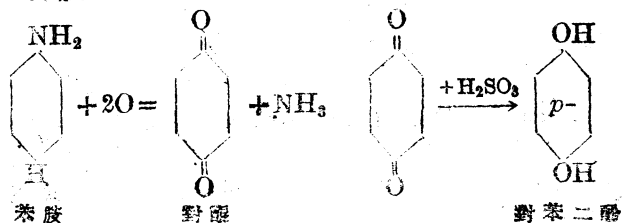




樹脂酚為無色針狀結晶 [118°], (276.5°), 易溶於水和石炭酸不同, 既不具臭氣, 又可用於藥膏以作為皮膚消毒劑, 也可用以製造伊紅 (Eosin) 等染料. 在另一方面, 又和石炭酸相同, 可用溴水使產生三溴樹脂酚的沉澱.

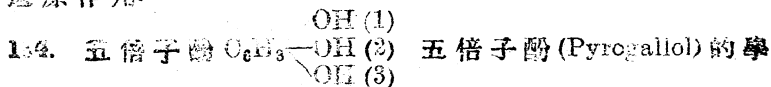


學名對苯二酚, 乃先將苯胺用重鉻酸 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化, 再用亞硫酸還原以製成.

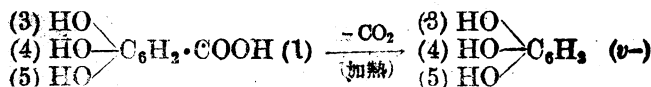


這反應的途中產生醌合苯二酚 (Quinhydrone), 係一種具暗紫色金屬光澤的結晶.

對苯二酚為可溶於水的無色結晶 [170°], 易溶於鹼類, 這種溶液多用為顯色劑, 因能變成醌 (Quinone) $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, 故可起還原作用.

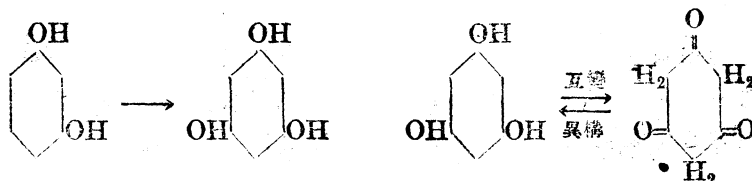


名爲苯三酚 [1, 2, 3], 因係由五倍子酸 (Gallic acid) 加熱以製成, 故又名焦性五倍子酸 (Pyrogallic acid)



五倍子酚 [132'] (210°) 的鹼性溶液常用於氣體分析上以定氧之量, 又可用爲照相術上的顯像液, 無論那種場合都是吸收氧, 卽由起還原作用被氧化而呈暗褐色。

135. 藤黃酚 C_6H_2 $\begin{array}{l} \text{OH (4)} \\ \text{OH (3)} \\ \text{OH (5)} \end{array}$ 藤黃酚 (Phloroglucin) 的學名爲苯三酚 [1, 3, 5], 存於稱爲蘋果根皮素 (Phloridzin) 之天然配糖物中, 惟係將兒茶酚經鹼熔融以製造。

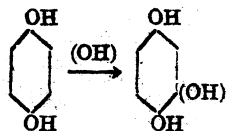


其無水結晶 [218] 能熔融, 同時又能呈昇華的傾向。其濃液液體對木質能呈紫紅色, 故可用以檢驗由機械紙漿所製的紙以及植物細胞中木質之有無。溶於水內具甜味, 又能溶於酒精和乙醚。

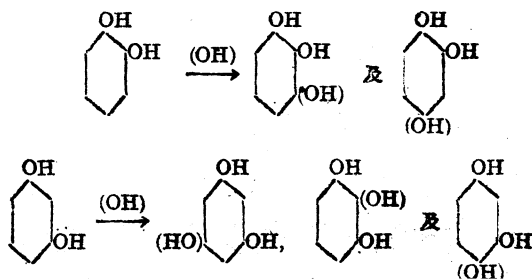
136 羥基醌納酚 C_6H_2 $\begin{array}{l} \text{OH (1)} \\ \text{OH (2)} \\ \text{OH (4)} \end{array}$ 羥基醌納酚 (Oxyhydro-

quinone) 學名苯三酚 [1, 2, 4], 乃因醌納酚的鹼熔融, 或石炭酸的磺酸化以製造, 其熔點爲 140°, 還原性頗強。

核取代基的位置決定法 如於雜納酚內導入(OH), 僅能產生一種三
基雜納酚, 恰和實驗的結果一致.



在兒茶酚的場合, 當可得出兩種三羟基取代物, 而在樹膠酚的場合, 則
應能得出三種三羟基取代物.



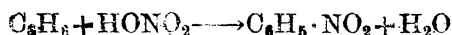
由這種取代作用的結果如何, 即可推知最初物質之取代基的位置.
又在另一方面, 由該物質的合成原料及方法等, 或由氧化、還原等的反應
生成物等, 也可決定核異構物的構造, 和核內取代基的位置.

習 題

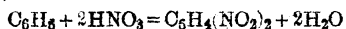
- (1) 溴苯的製法及和溴乙烷在反應上的差異如何?
- (2) 試比較石炭酸和酒精的性質.
- (3) 試述由煤焦油以精製石炭酸的方法.
- (4) 試略述苯磺酸鉀的製法.
- (5) 由苯磺酸鉀以製石炭酸的方法如何?

第三章 芳香族硝基化合物

137. 硝基苯 $C_6H_5 \cdot NO_2$ 用濃硝酸使苯硝基化時，先產生一硝基取代物，通稱為硝基苯 (Nitro-benzene).



【實驗】 將濃硝酸 80 cc. 和濃硫酸 120 cc. 的混合液徐徐加入 50 cc. 苯內，保持溫度在 55° 以下，使起硝基取代作用，最後為使其反應完成起見，置於水浴上加熱，並時時攪拌約半小時，冷卻後，移入分液漏斗內以除去濃酸液，即可取得硝基苯。若最初加入酸液時的溫度過高，則可同時產生一二硝基苯 $C_6H_4 \begin{cases} NO_2 (1) \\ NO_2 (2) \end{cases}$ 。



硝基苯的油狀液分經水及碳酸鈉溶液洗滌，並用氯化鈣乾燥後，即收集其於 $207^\circ - 210^\circ$ 間的體分。

性質和應用 硝基苯為黃色液體，(208°)，不溶於水而溶於水內 ($d=1.208$)。略呈毒性，有時用為香料，最大部分係用以製造苯胺 $C_6H_5NH_2$ 。

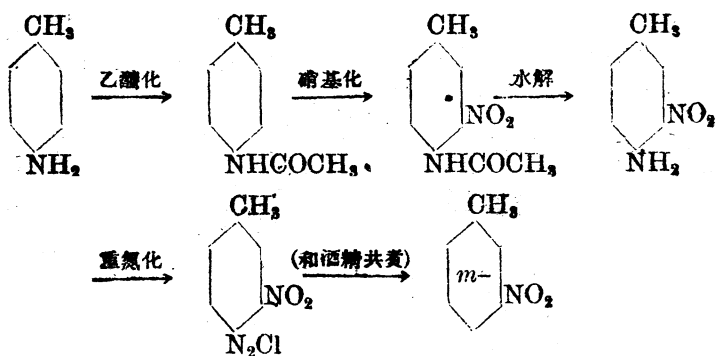
凡苯核內具有三個硝基的物質，均富於爆發性，而硝基苯則僅易於燃燒，並無危險性，且不受其他普通酸鹼的作用。

138. 硝基甲苯 $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ NO_2 \end{cases}$ 硝基甲苯 (Nitro-toluene) 有隣、間、對等三種。隣硝基甲苯和對硝基甲苯可同用製造硝基苯相同的方法由甲苯以製造。*

如不用硝酸和硝酸的混合液而加入稀硝酸於甲苯內以煮沸，則苯基被氧化而變為安息香酸 C_6H_5COOH 。

純對硝基甲苯為結晶體 [51.6°] (238°), 可由分餾法以異
液狀的隣硝基甲苯分離, 還原時, 均能變為甲苯胺(Toluidine):

間硝基甲苯 C_6H_4 $\begin{cases} CH_3(1) \\ NO_2(3) \end{cases}$ 雖不能由甲苯直接行硝基取
代法以製出, 但可由先使對甲苯胺 C_6H_4 $\begin{cases} CH_3(1) \\ NH_2(4) \end{cases}$ 的氨基乙醯
化, 再行硝基取代作用, 最後始藉重氮化反應 (249 頁) 除去氮
基以製造。



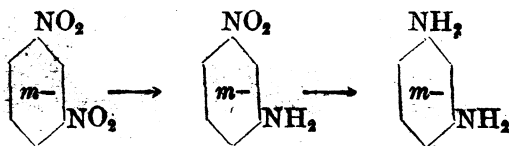
第 28 表 硝基甲苯的異構物

名 稱	化 學 式	[熔 點]	(沸 點)
隣硝基甲苯	C_6H_4 $\begin{cases} CH_3(1) \\ NO_2(2) \end{cases}$	-4°	222°
間硝基甲苯	C_6H_4 $\begin{cases} CH_3(1) \\ NO_2(3) \end{cases}$	16.1°	230°-231°
對硝基甲苯	C_6H_4 $\begin{cases} CH_3(1) \\ NO_2(4) \end{cases}$	51.6°	238°


2,4,6-三硝基甲苯 (2,4,6-trinitro-toluene, T. N. T.) 乃將甲
苯壓入發煙硫酸和硝酸的混酸液內以造成 (217 頁), 係淡黃

色的結晶體，為一種重要的爆炸藥 (Eursting explosive)。以這種物質一分和硝酸銨四分混合，稱為阿馬脫 (Amatol)，常大量的用為爆炸藥。

139. 二硝基苯 $C_6H_4(NO_2)_2$ 以發煙硝酸處理硝基苯，則大部分變為間二硝基苯，可注入冷水內以使凝結，並用酒精使再結晶，即成無色針狀的晶體 $[90^\circ]$ (297°)。還原時，則硝基漸次變為氨基。



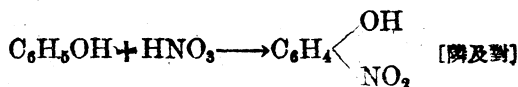
140. 核取代法則 在苯的一元衍生物或一元取代物上，導入第二取代基的場合中，其大部分的產品或為隣及對衍生物或為間衍生物，視核中原有的基而定，這就稱為核取代法則，從來說明第二基導入核內的位置與原有 (xy) 基之關係的學說有多種，茲將近代的說明表示如下：

第 29 表 對  的第二核取代

示性式	x 在週期表中的類次	y 在週期表中的類次	取代配置
$C_6H_5NC_2$	5	6	間
C_6H_5Cl	7	—	隣及對
$C_6H_5SO_3H$	6	6	間
C_6H_5OH	6	1	隣及對
C_6H_5CN	4	5	間
$C_6H_5NH_2$	5	1	隣及對
$C_6H_5CH_3$	4	1	隣及對
C_6H_5COOH	4	6	間

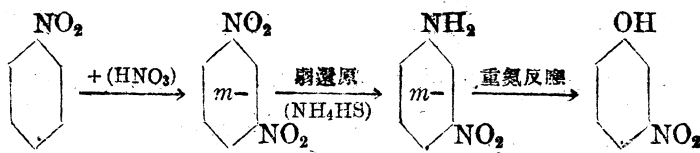
即在第一基(xy)內,如在y於元素週期表中的類次較高於x,或與x為同屬,而y的原子序數較x低的場合,則第二基或原子均係進入間位;而在其他的場合,則均係進入隣及對位。

141. 硝基酚 $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$ 以稀硝酸作用於石炭酸 C_6H_5OH , 即易使之硝基化而產生隣及對硝基酚 (o-及 p- nitro-phenol),



因隣硝基酚可被水蒸汽餾出而對硝基酚不能,故可使互相分離。

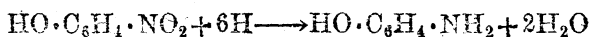
間硝基酚係由間硝基苯胺 $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH}_2 \text{ (1)} \\ \text{NO}_2 \text{ (3)} \end{matrix}$ 以製造



第 30 表 三種硝基酚的比較

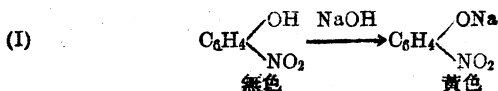
物 質	外 觀	[熔 點]	(沸 點) 及 揮 發 度
隣 (1, 2)	淡黃色針狀	44°	214° 用水蒸汽蒸餾
間 (1, 3)	黃色晶狀	96°	分解 用水蒸汽不揮發
對 (1, 4)	無色針狀	114°	分解 用水蒸汽不揮發

無論那種均容易還原為氨基酚(Amino-phenol) $HO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, 而對氨基酚可用於染料製造和照相顯像劑(Rodinal)等。



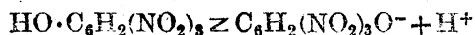
特性 硝基酚因有硝基存在,致使酚的酸性增強,容易將碳酸鹽分解而放出二氧化碳的氣泡。

【註】對硝基酚不獨可和鹼類產生紅色及黃色的兩種鹽類,並可供製法的不同,而產生無色及紅色的兩種鹽類,由普通方法所造成的烷基鹽無色,惟由銀鹽合成的則為不安定的紅色烷基鹽,故此種硝基酚可用下列兩種構造式以說明其異構關係。



遊離的對硝基酚變為鹼金屬鹽時呈黃色,如用為指示劑,則其變色範圍約在 pH 值 5.0—7.0 之間,故為位於甲基橙和石蕊間的指示劑。

142. 苦味酸 (1) $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ (2, 4, 6) 苦味酸 (Picric acid) 的學名為 2,4,6-三硝基酚,因濃硝酸和石炭酸的反應過於激烈,故先加濃硫酸 20cc. 於石炭酸 20cc. 內徐熱,使產生羥基苯磺酸,然後用 20cc. 水沖淡,再分次滴加少量於 55cc. 濃硝酸中,並不斷攪盪,最後復加入 20cc. 發煙硝酸,於水浴上約加熱二小時,冷卻後,即析出苦味酸的黃色結晶,因其中尚含有少量硫酸,故須溶於溫水內,並使冷卻以再結晶,如將結晶充分乾燥更由石油醚等內再結晶數次,即可獲得無色的晶體,故現認通常所呈的黃色係由黃色離子所發生

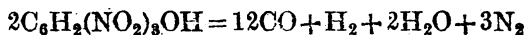


性質 苦味酸的黃色水溶液呈酸性,具有苦味,可將羽毛和蠶絲等染成黃色,惟不能染附於植物纖維上(兩種纖維

的區別)。

其重金屬鹽尤其是苦味酸鉛易於爆發，故這種酸不體和鉛器或鉛化合物共置於一處。苦味酸的酒精溶液能和有機鹽基、萘和蔥類化合，產生黃色及橙紅色的難溶性結晶。其鉀鹽可取代鈉鹽而沈澱。

應用 (a) 將苦味酸的結晶 [122.5°] 熔融成黃色塊以用作炸藥，稱為黃色火藥。爆發的結果略如下式所示：



又由其鉍鹽可以製造“美利乃特”(Melinite) 炸藥。

(b) 將苦味酸和漂白粉的濃溶液共同徐熱，則產生具刺激性和催淚性的氣體，這就是具揮發性的液體氯化苦劑 (Chloropicrin) CCl_3NO_2 ，其學名為硝基三氯甲烷。也可用為殺蟲劑。

(c) 苦味酸對皮膚具有殺菌和止痛的效應。

習 題

- (1) 由苯以製造酚、萘及對硝基氯苯以何法較優？
- (2) 硝基酚變為鹽及醌類時，為何能產生異構物？
- (3) 試比較 T. N. T. 及苦味酸的製法和性質。
- (4) 硝基苯為何可說名實二方都是真的硝基化合物？

第四章 芳香族氨基化合物

143. 苯胺 $C_6H_5NH_2$ 芳香族胺一般較脂肪族胺的鹼性弱,又由其和亞硝酸反應而產生重氮鹽中間物一點,實與脂肪族胺大異.

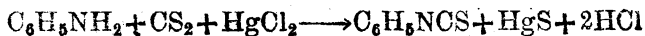
(1) 芳香族胺中之代表的苯胺 (Phenylamine, aniline) 能略溶於水,而其溶液不能使石蕊變藍,但可與鹽酸及硫酸等生成如 $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ [即普通的苯胺鹽 (Aniline salt)], $C_6H_5NH_2 \cdot HSO_4$ 等鹽類.這種鹽類於製造染料時需量頗多.如以亞硝酸作用於此等苯胺鹽類的冰冷溶液,則如次式所示而產生重氮鹽,和烷基胺的場合相異,不致發出氮.



(2) 苯胺和脂肪族的仲胺相同,可起脲反應而發出苯脲 (Phenyl carbylamine) 的惡臭.

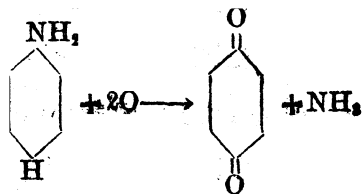


(3) 加 CS_2 的酒精溶液於苯胺,並使溫熱,再加過量的氯化汞,更將混合液加熱時,即起芥子油反應而發生苯基芥子油 [學名異硫氰基化苯酯 $C_6H_5 \cdot NCS$ (Phenyl iso-thio-cyanic ester)] 的特臭.



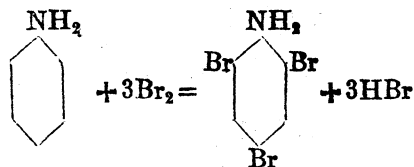
(4) 如鹽酸作用於苯胺以製成苯胺鹽，再加重鉻酸鉀或氯酸鉀及少量的鐵鹽，則起黑色變化，如改用鈳鹽代鐵鹽作為接觸劑，則獲得這種苯胺黑 (Aniline black) 的作用更為有效。

但如用重鉻酸氧化，則最後生成對醌。

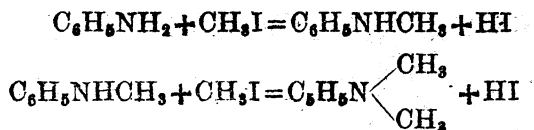


(5) 加漂白粉溶液於微量的苯胺內，則起紫色的呈色反應而次第褪色，因其呈色敏銳，故可用以檢驗苯胺。

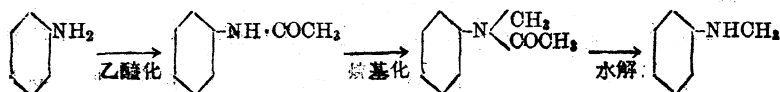
(6) 加溴水於苯胺溶液，則直接產生三溴苯胺 (Tribromo-aniline) 的沈澱，由溴的消耗量，即可定苯胺的量。



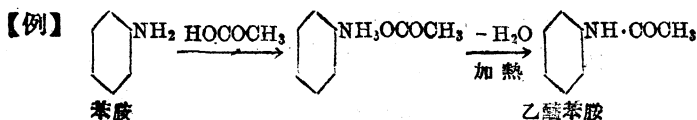
(7) 以碘甲烷樣的碘化烷基作用於苯胺，則產生甲苯胺及二甲苯胺等。



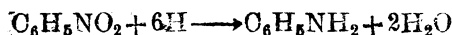
如僅要一烷基苯胺 (Mono-alkyl-aniline) 則可如 (8) 法行乙醯化後，再行鹼基化，然後使起水解作用較佳。



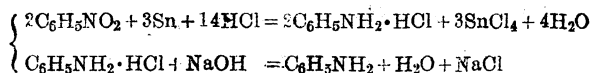
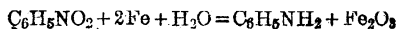
(8) 由苯胺和醋酸所成的鹽，和醋酸的銨鹽相同，可因加熱而產生與乙酰胺 CH_3CONH_2 相當的乙醯苯胺 (Acetanilide) $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_5$ 。



苯胺的還原 硝基伯胺乃依氮的烷基化，或肟及硝基烷類的還原等以製備，而在苯胺的場合，則專依硝基苯的還原法。



現在工業上用鐵和酸性的水，而在實驗室內，則用錫和濃鹽酸以製備。



上述反應內所生成的遊離苯胺，其水蒸汽餾液呈乳濁狀，在餾液內加入 1 重量的食鹽，不時振盪而用乙醚抽出，再取其上層液於固體氫氧化鉀上乾燥，然後於水浴上蒸餾以除去乙醚，最後始將冷凝器內的水放出，改用直接火加熱以餾出苯胺 (184°)。(參閱第 10 頁)。

性狀 苯胺於最初餾出時，為無色的油狀液體，而因空氣和光線的關係，帶紅棕色，具有樹脂化的傾向，呈微弱的特臭，僅略溶於水內 (3%)，較常溫水稍重 ($d=1.024$) 而較熱水稍輕，故能浮於熱水上。

【實驗】 乙醯苯胺和“安替比林”的製備。

將苯胺 20 克和冰醋酸 25 cc. 混合，裝入附有直立空氣冷凝器的燒瓶內，約靜靜煮沸八小時後，即注入 400 cc. 冷水中，充分攪拌，並將固塊粉碎，隨後過濾和水洗，更與 800 cc. 水共煮，以使溶解。此時為使之充分溶解計，須加入若干酒精，若有濾除殘滓的必要時，則可採用如圖 39 所示的熱漏斗。將所得的濾液冷卻，即產生乙醯苯胺的結晶 [115]

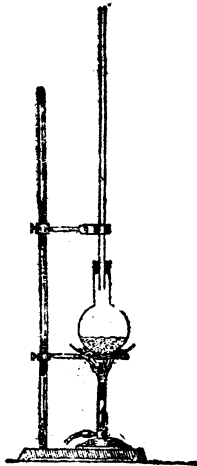


圖 38. 乙醯苯胺的製造

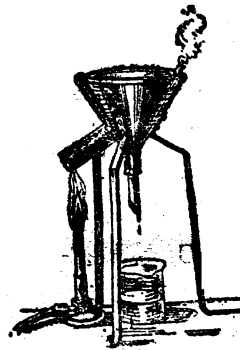
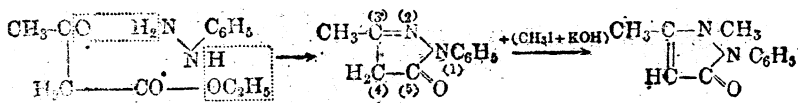


圖 39. 熱漏斗

解熱劑 (Antifebrics) 因乙醯苯胺可用為解熱劑，故稱為 (a) 解熱水 (Antifebrine)，其關係體 (b) 非那西汀 (Phenacetine) $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_4\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ 也具有同樣的藥效，由其組成上，可視為對乙氧基·乙醯苯胺 (*p*-ethoxy-acetanilide)，惟又稱為乙醯基非那西汀 (Acetyl-phenetidol)。其他如 (c) 安替比林 Antipyrine 解熱劑乃一種複環狀化合物，其組成為 1-苯基-2, 3-二甲基吡唑啉 (1-phenyl-2, 3-dimethyl pyrazolon)。



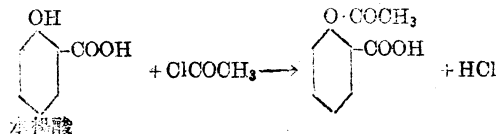
丁酮 [3] 酸乙酯

苯胺

1-苯基-3-年基吡唑啉

安替比林

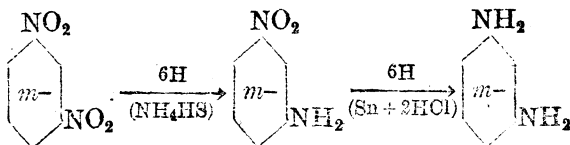
d) 阿司匹靈 (Aspirin) 即 乙酰水楊酸 C_6H_4 $\begin{cases} OOCCH_3 & (1) \\ COOH & (2) \end{cases}$ 具有止痛作用, Aspirin 乃 德國拜耳 (Baeyer) 公司的商品名



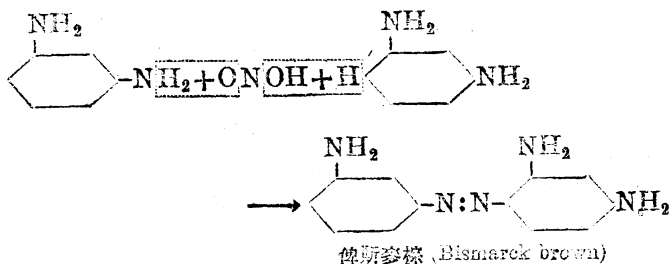
144. 二元胺類 在苯核上具有兩個氨基的 $C_6H_4(NH_2)_2$,

通稱為苯二胺 (Phenyl diamine), 共有隣、間、對三種異構物。

隣及對苯二胺各由還原其相當的硝基苯胺 $NO_2-C_6H_4NH_2$ 以製備, 而間苯二胺則可由間二硝基苯的還原以製成。

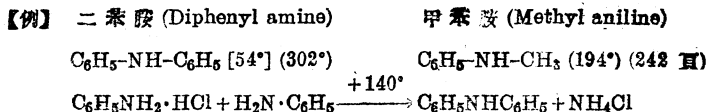


純品最初皆由溫水內成無色的結晶而次第變成棕色。間苯二胺和亞硝酸作用, 則生成棕色染料 (染革用)。



又可用於飲料水中微量的亞硝酸和亞硝酸鹽之檢驗等。

145. 仲胺類 仲胺類 (Secondary amines) 除純芳香族外, 尚有和脂肪族所成的混胺。

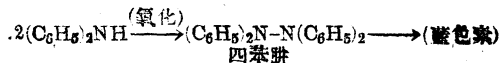


二苯胺的鹼性較苯胺稍弱，混仲胺例如甲苯胺的鹼性則比較的強，由下表所示，可知苯核比烷基較近於電陰性和鹼酸性。

第 31 表 苯核及烷基的特性比較

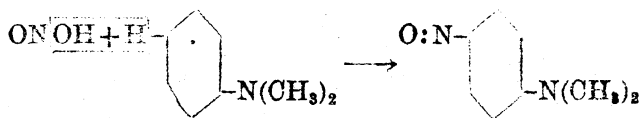
弱酸性，微鹼性乃至中性	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$
中性 弱鹼性乃至鹼性	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$	$(\text{CH}_2)_3\text{N}$

二苯胺的濃硫酸溶液遇硝酸即呈深藍色。

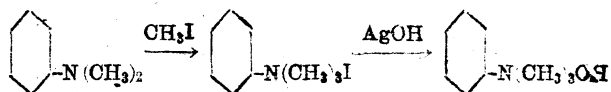


146. 叔胺類 叔胺類 (Tertiary amine) 中，純芳香族的例有三苯胺 (Triphenyl amine) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ ，而混叔胺的例則有二甲苯胺 (Dimethyl aniline) $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot (\text{CH}_3)_2$ 。前者因氮基中和 ($\equiv \text{N}$) 的鹼性的結果，遂不具鹼性，但後者則具有鹼性，可和酸化合劑造成鹽。

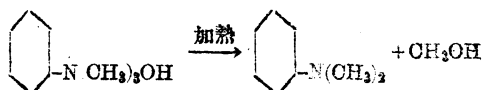
製二甲苯胺時，係混過量的甲醇於苯胺內，於有硫酸存在時，加熱至 230° 以合成。二甲苯胺為無色液體 (193°)，乃製造藥料的極重要原料。因為係叔胺，故不呈腓反應，惟和脂肪族叔胺相異，可與亞硝酸作用而造成對亞硝基化合物。



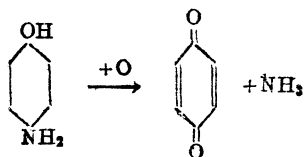
147. 季銨鹽基 上述的 $C_6H_5N(CH_3)_2$ 和 CH_3I 起加成反應後，再用 $AgOH$ 使之分解，即得季銨鹽基 (Quarternary ammonium base).



氫氧化三甲苯胺具強鹼性，加熱即分解，即純鹼基化合物的場合相同。



148. 氨基酚 $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ 氨基酚 Amino-phenol 有鄰、間、對三種，其中以對氨基酚最關重要。對氨基酚係由還原對硝基酚以製成。在格丁納爾 (Rodinal) 顯像液內，起如下所示的還原作用 (238 頁)：

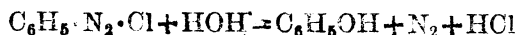


習 題

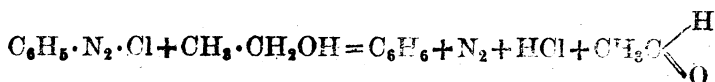
- (1) 試略述由苯出發，以製造苯胺的方法。
- (2) 略寫出苯胺、間苯二胺、二甲苯胺、二苯胺和對硝基苯胺的示性式，並表明各屬於何種胺類。

150. 重氮反應(Diazo-reaction) 重氮鹽能與多種物質作用,放出氮而使苯核與作用物質的一價基相結合。這就稱為重氮反應,可應用於多種芳香族化合物之合成。

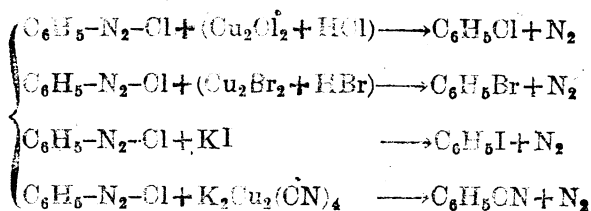
(1) 將重氮苯鹽和水共煮,則產生酚。



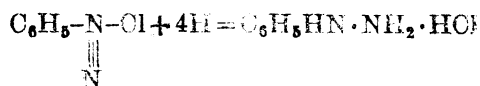
(2) 和酒精共煮,則被還原成碳氫化合物,並於同時使酒精氧化成醛類。



(3) 以下和亞銅化合物等所起的反應,亦稱為桑德遜反應(Sandmeyer reaction)。



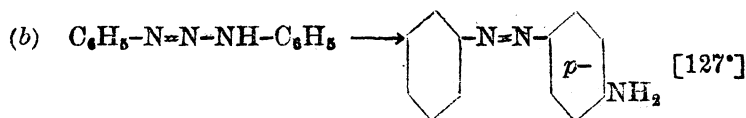
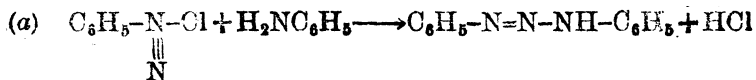
(4) 用氯化亞錫還原,則產生苯肼的鹽酸鹽(試與348頁末行的反應式比較)



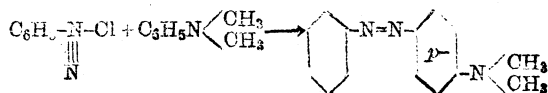
將這種鹽酸鹽取出,加氫氧化鈉蒸餾,則得苯肼 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HN} \cdot \text{NH}_2$ (237) [23],最初為無色結晶,而能逐漸變成棕色,和水化合成 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 後,即難溶於水。因對皮膚非常有害,故須嚴加注意。

(5) 重氮鹽和苯胺反應,則先互相結合以產生三氮二

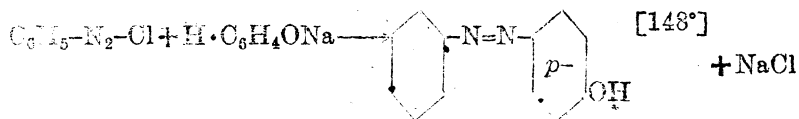
苯 (Diazo-amino-benzene) 而藉無機酸或 $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ 的接觸作用又可變為對氨基偶氮苯 (Amino-azo-benzene).



但與二甲胺 $C_6H_5N(CH_3)_2$ 反應，則直接變成偶氮化合物。



(5) 同樣，加酚的鹼溶液於重氮鹽的溶液內，則產生對羟基偶氮苯 (*p*-oxy-azobenzene).

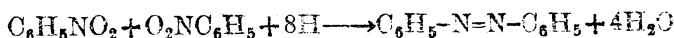


這種重氮化合物和胺類及酚類相結合成對氨基及對羟基偶氮化合物的變化，即偶氮化合物的生成稱為偶氮耦合 (Azocoupling)。偶氮化合物中可作為染料的重要物質頗多，這種染料稱為偶氮染料 (Azo-dyes)。

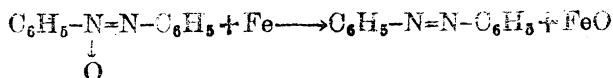
上述的重氮反應分類時，可大別為偶氮耦合及發生氮的各種分解反應 (即重氮分解)。

151. 偶氮苯 $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ 偶氮苯 (Azo-benzene) 乃偶氮化合物中的基本化合物，採用鹼性還原劑，例如錳粉與氫

氧化鈉還原硝基苯以製成。

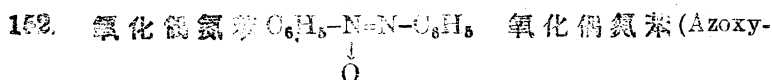


實驗室之製法係採用將氧化偶氮苯和鐵屑共熱，以使其還原的方法。



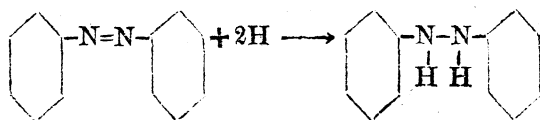
性狀 偶氮苯為橙紅色結晶 [68°] (293°)，不溶於水作為染料時，須於其苯核上附以羥基和氨基等助色團 (Auxochromous group)。一般偶氮化合物均和重氮鹽相異，頗為安定，不易因普通的作用而分解出氮，且即能加熱，也不易分解。

但將偶氮苯氧化，即成氧化偶氮苯

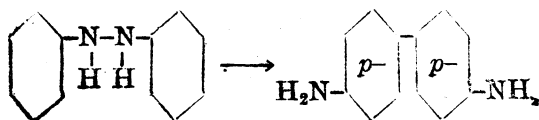


benzene) 普通係以硝基苯和 $\text{CH}_3\text{ONa} + \text{CH}_3\text{OH}$ 混合，附以還流冷凝器，加熱還原數小時以製成，開始係變為油狀液，最後始成黃色的結晶 [36°]。

153. 二苯肼 $\text{C}_6\text{H}_5\text{·NH·NH·C}_6\text{H}_5$ 將偶氮苯或氧化偶氮苯用鈉汞齊還原，即變為二苯肼 (Hydrazobenzene) [131°] 的無色結晶體。



二氨基聯苯轉位 二苯肼於有鹽酸存在時，即發生如下式所示的轉位，而生成對二氨基聯苯 (Benzidine)。



第 32 表 偶氮染料的例

構 造 式	慣 用 名 稱	顏 色
	苯 偶 氮 酚 (Benzene azo-phenol)	黃
	甲 基 橙 (Methyl orange)	橙 黃
	樹 脂 酚 黃 (Resorcin yellow)	黃
	橘 紅 染 料 (Chrysoidine)	橙 黃
	剛 果 紅 (Congo red) (對二氨基聯苯染料)	紅 (但和酸類接 觸時即變為 紫色)

煤焦油染料 鹽酸苯胺乃製造偶氮染料及苯胺黑等以煤焦油為原料之人造染料的主要鹽類。硫酸苯胺 $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HSO_4$ 加熱至 200° 以變為對氨基苯磺酸 (Sulphanilic acid) $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$, 也常用以製造偶氮染料。和對氨基苯磺酸相類的萘之衍生物 1-氨基萘磺酸 [4] (Naphthionic acid), 則用以構成剛果紅等。

15 色素和構造 物質分子之具有顏色, 必係能吸收可見光譜中的一部分, 而呈現其餘色。一般有機染料均為環狀化合物, 其中具有苯核的甚多, 惟苯的自身並無色, 不能於可見光譜中保持吸收光譜線。但於紫外線部分具有多數的吸收線, 當某種不飽基即發色團連結於苯核時, 則吸收線的位置, 即向可見部分內移動, 結果, 遂變為有色的分子。如同偶氮染料之具有發色團中之偶氮基 $-N=N-$ 一樣, 可設想各種染料和色素中也具有各種的發色團。

第 53 表 發色團的例

發色團名	發色團之式
硝基	$-\text{NO}_2$
偶氮基	$-\text{N}=\text{N}-$
對醌式基 (Quinoid form)	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \quad \text{O}=\text{C} \end{array}$
次乙連結基	$>\text{C}=\text{C}<$

染料分子尚可依 OH , NH_2 等酸性或鹼性的助色團, 以增進其發色和染着的能力。故染料乃含有發色團及助色團的

有色分子，經染着於適當的纖維後不致被洗去的物質。

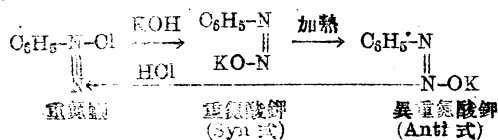
155. 染色法的分類 染色法可依染料的性質，大別為四種。

(I) 直接染料 (Substantive dye) 無論絲、毛、棉、麻、人造絲等均可於染料溶液內直接染色。

(II) 媒染染料 (Mordant dye) 在酸性染料的場合，可浸於金屬之醋酸鹽溶液內，並通入水蒸汽，使起水解作用以染著。若在鹼性染料的場合，則多用鞣酸為媒染劑。

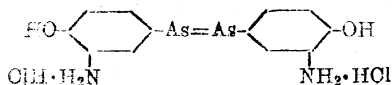
(III) 顯色染料 (ingrain dye) 先浸於酚的鹼溶液內，再浸於重氮鹽的溶液內以顯色。

【註】重氮醃鉀 $C_6H_5-N_2-OK$ 將重氮鹽類以過剩的氫氧化鉀處理，則發生 $C_6H_5-N_2-OK$ 的沉澱，如更和氫氧化鉀加熱至 $130^\circ-135^\circ$ ，則生成異重氮醃鉀。異重氮醃鉀比較最安定，也可保存，惟如加鹽酸使呈酸性，則復變為重氮鹽。



(IV) 匹染染料 (Vat dye) 將不溶性染料於鹼性還原液內作成無色溶液，浸潤於織物的纖維後，於空氣中自然氧化，即復變為不溶性染料。(靛藍的染色法)

156. 砷素劑 和偶氮化合物之偶氮基相當的砷素化合物，乃醫藥上極重要之物質，其中六〇六 (Salvarsan) 的構造式如下：



製法 將砷酸和苯胺加熱至 220° ，以製成對氨基苯砷酸 (*p*-amino-phenyl arsenic acid) $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{AsO}(\text{OH})_2$ ，並使氨基起重氮反應以換成羰基。再行 NO_2 -取代，當使之還原時， NO_2 和 $\text{AsO}(\text{OH})_2$ 即同時還原而成 3,3'-二氨基-4,4'-二羥基偶砷苯 (3,3'-diamino, 4,4'-dihydroxy-arseno-benzene)，其二氫化物稱為六〇六 (Salvarsan)。

含有砷以外之銻和銻等的芳香化合物也有存在，惟因篇幅有限，茲暫從略。

習 題

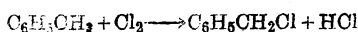
- (1) 試俟重氮反應由 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 以製造 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ， $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ， $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 及 C_6H_6 。
- (2) 偶氮染料係由何種原子團及核所成的化合物？試以實例說明之。
- (3) 硝基的製法及其主要性質如何？

第六章 芳香族鹵化物、醇類、醛類、酮類及羧酸等

157. 氯甲基苯 $C_6H_5CH_2Cl$ 氯甲基苯 (Benzyl chloride) 乃甲苯 $C_6H_5 \cdot CH_3$ 側鏈上甲基 CH_3- 的一氯取代物, 因又可視為苄基 $C_6H_5CH_2-$ 的氯化物, 故又稱為氯化苄。

【實驗】 氯甲基苯的製法

裝置如右圖, 在燒瓶內盛甲苯 50 克以煮沸, 並直接通入氯, 至重量已增加 20 克時, 即可知取代作用已經完畢, 可停止加熱及通氯, 冷後用碳酸鈉溶液洗滌, 再加氯化鈣以使乾燥, 而收集於 $175^\circ-180^\circ$ 間的餾分。



性質 氯甲基苯為具刺激臭的液體 (177°), 不溶於水, 如加碳酸鈉溶液而於附有還流冷凝器的燒瓶內沸煮, 則容易產生苯甲醇 (Benzyl alcohol)。

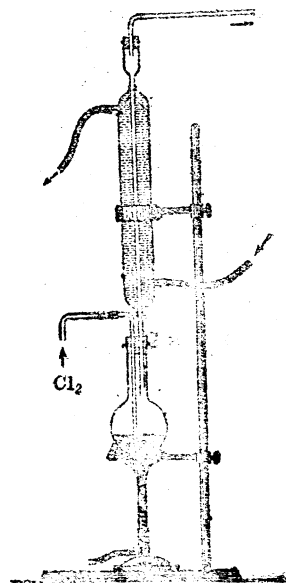
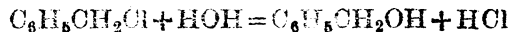


圖 40. 氯甲基苯的製造

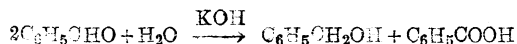


苯甲醇乃芳香族醇類的代表, 為無色的芳香液體 (20°), 因僅略溶於水內, 故可用乙醚以使由水分離, 其各種反應均和脂肪族醇類相似, 即和酚類相異而呈中性反應, 如用稀硝酸以使氧化, 則成苯甲醛 (Benzaldehyde) C_6H_5CHO , 而用重鉻

酸時，則得安息香酸 (Benzoic acid, 學名苯甲酸) C_6H_5COOH 。以五氯化磷或濃鹽酸作用於苯甲醇，可使變為氯甲基苯，如更和氮作用，則成苯甲胺 (Benzylamine) $C_6H_5CH_2NH_2$ (183)。

乙酸苯甲酯 (Benzyl acetate) $C_6H_5CH_2 \cdot O \cdot COCH_3$ (106°) 乃用為具有麝香草 (Jasmine) 之香氣的香料。

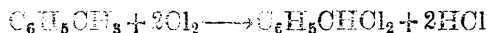
苯甲醇又可於應用鹼類以作用於苯甲醛時，和安息香酸共同產生。



即一方還原而於另一方起氧化作用。這種醛類反應和甲醛之因濃鹼液所起的反應 (89 頁) 相同，一般稱為康尼乍羅(1)反應 (Cannizzaro's reaction)，凡 α 位 C 不和 H 結合的醛類，均可因鹼類以起同樣的作用。乙醛則不起這種反應而起縮合作用，以產生 3-羥丁醛和乙醛樹脂 (92 頁)。

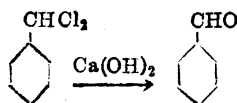
【實驗】由康尼乍羅反應以製苯甲醇法 將氫氧化鉀 18 克溶於水 12 克內，並和苯甲醛 20 克混合置於燒瓶中激烈振盪，約放置一晝夜。如有苯甲酸鉀析出，則和極少量的水振盪使剛可溶解，然後用乙醚將溶液中的苯甲醇抽出，移置水浴上先於低溫時使乙醚縮出後，再加熱至高溫以鑷取苯甲醇。

158. 二氯甲基苯 $C_6H_5CHCl_2$ 二氯甲基苯 (Benzal chloride) 乃將甲苯煮沸，於日光直射下通入氯，使連續起直接取代作用，直至所增加的重量已相當於二氯取代物時所得的液體 (206°)，可用以製造苯甲醛和不飽和的桂皮酸等。

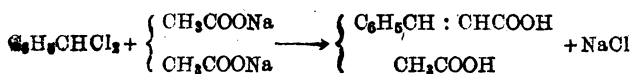


反應和應用 (1) 將二氯甲基苯和石灰水或稀鹼液共煮，則產生苯甲

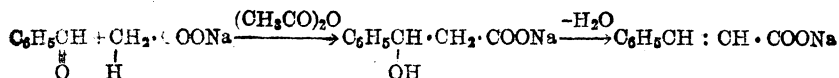
(1) Stanislao Cannizzaro (意) 1826—1910.



(II) 和無水醋酸鈉加熱，則變為不飽和芳香族羧酸中的桂皮酸 (Cinnamic acid, 學名萊丙梯酸) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCOOH}$ [133°].



【註】一般如桂皮酸之芳香族不飽和類，係由柏金反應(1)以製造。即將苯甲醛和無水醋酸鈉及醋酐共同加熱。



這反應係由於-CHO和脂肪酸鹽的 α 位H間，發生醯醇縮合作用。

(III) 將甲苯或二氯甲基苯煮沸，以使氯素取代，直至重量增加已達最大時，即得三氯甲基苯 (Benzo-trichloride) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$ (213°)。這是一種和氯甲烷相似的物質，惟尚極富於反應性，和稀鹼液共同煮沸，容易產生和羧酸相當的安息香酸。



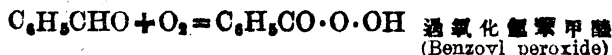
159. 飽和及不飽和羧類 苯甲醛 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$) 僅由具苯核的苯基 (Phenyl) 與一種官能基 -CHO 相結合而成，但苯丙羧酸 (Cinnamic aldehyde) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}:\text{CH}\cdot\text{CHO}$ 則於上述的兩基間，

更插有一 $-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-$ 的不飽雙鍵結合碳素鏈。即前者為飽和羧的例，而後者為不飽羧的例。

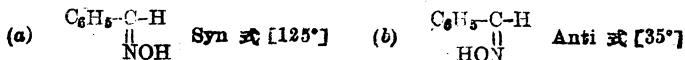
兩者因均含有一醛基，故可呈喜夫試劑的發色反應(87頁)，及氨性銀液的還原反應等。將苯甲醛曝露於空氣內，則

(1) William Henry Perkin (英) 1838—1907.

常自然氧化而析出安息香酸等的結晶，因同一理由往往能保存瓊的栓固着。

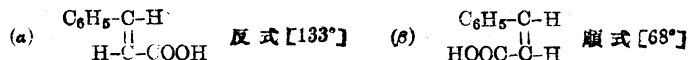


異構物 苯甲醃的脛 (Oxime) 具有特種的幾何學異構物。



Syn 式容易失水而變成苯甲腈 (Benzonitrile) C_6H_5CN

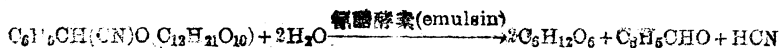
桂皮酸 $C_6H_5-CH:CHCOOH$ 也具有普通的幾何學異構物。



普通桂皮酸和反式 (Trans-form) 一致，如用紫外線作用於這酸的鹼液，則變為順桂皮酸 (Allo-cinnamic acid)，和順式相一致。

應用 苯甲醃和苯丙烯甲醃均為具芳香的液體，歷來即用作香料，惟也可用為製造其他芳香族化合物的原料。

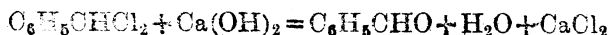
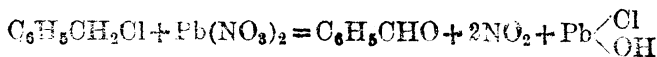
苯甲醃 C_6H_5CHO 天然存於杏、桃、梅等，尤其是苦扁桃中所含一種 為苦杏仁素 (Amygdalin) $C_{20}H_{27}O_{11}N$ 的配鹽物中。如將苦扁桃搗碎，壓去其油分，使殘留物和水混和，放置一晝夜後，用水蒸汽蒸餾，則苯甲醃即和少量的氫氰酸共同蒸出。



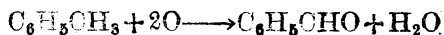
故又稱為苦扁桃油 (Oil of bitter almond)。

又和脂肪族醃相同，可由乾餾甲酸鈣和安息香酸鈣的混合物以製造，而工業上現在大都用甲苯為原料，即先將甲

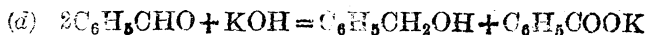
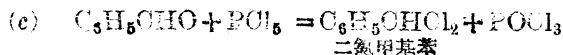
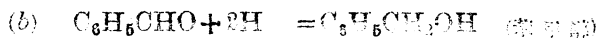
末製成氯取代物,次用硝酸鉛的溶液,最後用消石灰共同煮沸,以使其水解作用:



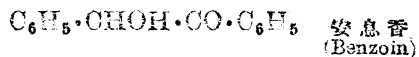
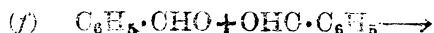
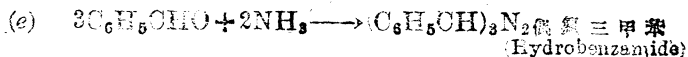
又用 MnO_2 和 H_2SO_4 , 則可將甲苯氧化至苯甲醛。



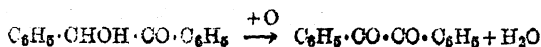
反應 芳香族醛類的反應大體和脂肪族醛類相似。



但對銀及銅的反應,則和脂肪族醛稍異。



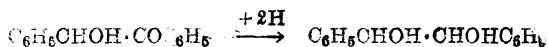
【實驗】 盛苯甲醛 10 克和酒精 25 cc. 於圓底燒瓶內, 附以還流冷凝器, 再將氫化鉀 2 克於 5 cc. 水中而加入瓶內, 於水浴上加熱一小時, 則急起作用, 致使全部固化, 否則可加入安息香晶體一二粒, 以作為結晶的核心。然後將燒瓶內的物質注入燒杯內, 俟冷卻後將結晶過濾, 並用少許酒精洗滌, 以使乾燥。或更用少許酒精使再結晶, 即可獲得安息香 (Benzoin) 的柱狀晶體 [144°]。用濃硝酸和安息香共煮, 以使氧化, 則變成二苯基乙二酮 (Benzil) $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ [95°] (347°)。



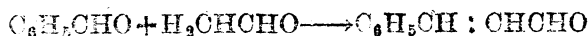
其構造乃乙二醛 (Glyoxal) $\left(\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right)$ 的二苯基衍生物, 當造成二元醇時, 則恰變成和丁二爾勝 [1, 2] (Di-methyl glyoxime) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{NOH} \quad \text{NOH} \end{array}$

相當的二苯基乙二醛勝 (Di-phenyl-glyoxime) $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{NOH} \quad \text{NOH} \end{array}$

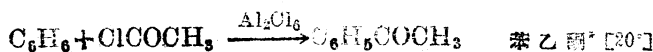
又將安息香還原, 則變為芳香族二元醇中的 *s*-二苯基乙二醇 *s*-di-phenyl-glycol: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}-\text{CHOHC}_6\text{H}_5$.



羧丙醛乃天然桂皮油 (Cinnamon oil) 的主要成分, 也可由 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ 和 CH_3CHO 混合, 於有稀鹼液存在時經和縮醛縮合相同的變化以造成.



100. 芳香族酮類 純芳香族酮的代表有二苯甲酮 (Benzophenone) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$, 芳香族和脂肪族之混酮的代表則有苯乙酮 (Acetophenone) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$, 均可用乾餾其羧酸鈣的方法 (96 頁) 以製備, 而普通則係由 夫利得爾 及 克拉夫茲 反應以造成.



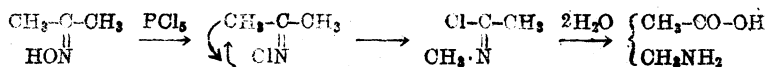
【注意】在 夫利得爾 及 克拉夫茲 反應內, 成 HCl 以除去之 Cl , 須非直接與苯核相連結的, 因此 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ 及 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ 不起反應而 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 不能. 據制劑 AlCl_3 想係先變為中間物, 再和芳香族羧基化合物起作用, 因為常用 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ 時, 則得 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ 和 AlCl_3 所成的結晶體, 即加入

苯乙酮又名 Hypnone, 乃由催眠劑 Hypnoticum 一字而來.

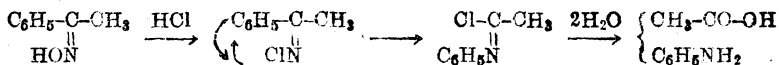
C_6H_5 內以優起反應，即變成 $C_6H_5COOC_6H_5AlCl_3$ ，再使水解，方始產生 $C_6H_5COOC_6H_5$ 。

在此反應內，如用 $O(CH_2)OCl$ ，則得氯苯乙酮 (Chlor-acetophenone) $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2Cl$ ，為一種最普通的催溴性變氣。

普克曼轉位 酮肟的乙醯溶液受 PCl_5 的作用，則其烷基或芳香族羰基 (Aryl) 和 $-NOH$ 上之 OH 的位置互相交換一事實，可由水解的結果以推知。



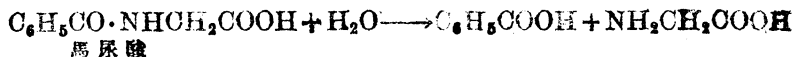
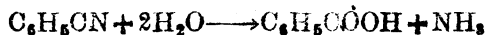
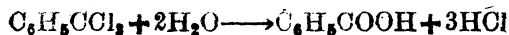
又溶苯基乙酮肟 (Phenyl methyl ketoxime) 於冰醋酸內，使受濃硫酸或氯化氫的作用，則發生轉位



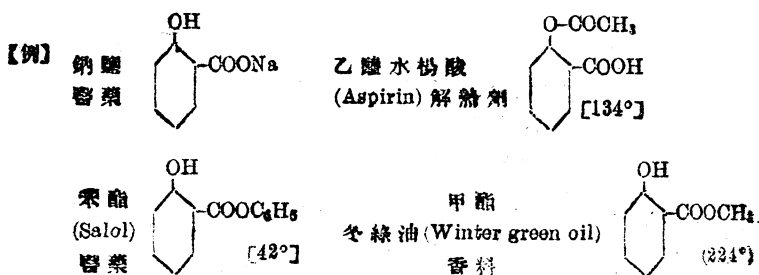
混酮肟中具有“Syn”及“Anti”兩種幾何學異構物。

【注意】因上記肟基中的 OH 和芳香族羰基的轉位起於具 Syn 關係之羰基方面，可以推知此等基的配置關係。

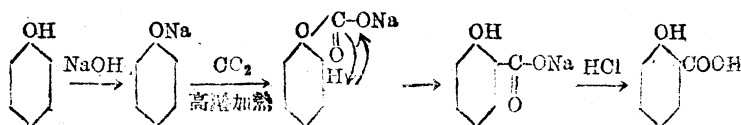
161. 芳香族羧酸 安息香酸 (學名苯甲酸) C_6H_5COOH 乃最簡單之代表的芳香族羧酸，存於香膠及樹脂中，因以前係由加熱於一種名為安息香的樹脂時，使此酸昇華而製出，故名為安息香酸。現在則由苯甲醚和甲苯的氧化以及三氯甲基苯、苯甲腈和馬尿酸 (Hipuric acid) 等之水解以造成。



在光線的直射下，通氯於煮沸的甲苯內時，即順次產生 $C_6H_5CH_2Cl$ ， $C_6H_5CHCl_2$ ， $C_6H_5CCl_3$ ，這種取代程度，可由重量的

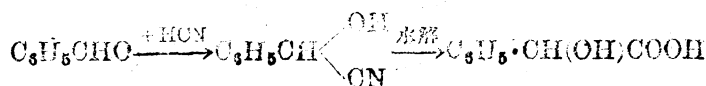


製法 先將石炭酸用氫氧化鈉中和，乾燥後移入壓力鍋內，於高壓下加熱至 120°—140°，使充分吸收二氧化碳，結果遂產生水楊酸鈉，然後用鹽酸以使水楊酸遊離。



性質 水楊酸為無色無臭的針狀晶體[155°]，難溶於冷水而易溶於熱水或酒精內，並易由再結晶法以精製。和石炭酸相似其殺菌作用明顯，惟不具臭氣和刺激性，故適於清潔等的防菌。可因氯化鐵而呈紫色反應，由構造式觀察時，一方為安息香酸而他方又為酚，故同時具有兩者的各種性質。

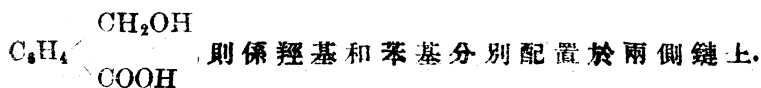
(b) 芳香族醃酸類 同一側鏈上，共具有羥基和羧基的，可以苯基羥乙酸 (Mandelic acid) $C_6H_5 \cdot CH(OH)COOH$ 為例，即由苯甲醛和氫化氫起加成作用後，再使水解以製成。



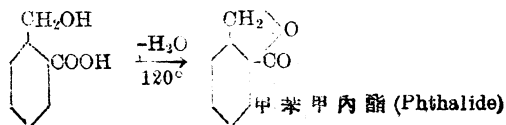
苯基羥乙酸能成光學異構物，其合成品為外消旋體

水解配醣物中的苦杏仁素(259頁),則得左旋苯基羥乙酸的結晶[133°].

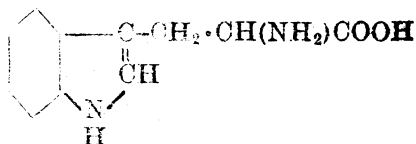
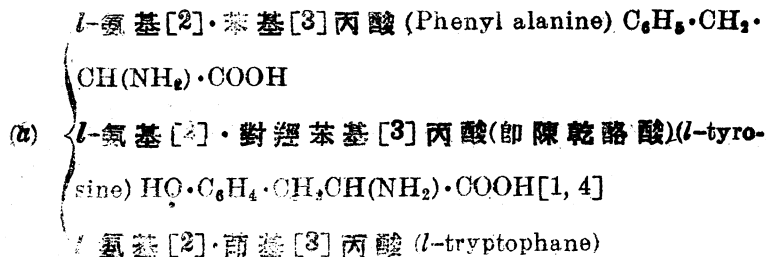
又如羥甲基苯甲酸(Hydroxy methyl benzoic acid)



如前者在同一側鏈上具有羥基和羧基的代表例,有苯基羥乙酸[118°]及3-苯基羥[2]丙酸(Phenyl lactic acid: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHOHCOOH}$ [97°],均為具有一不對稱碳原子的同系物,可知其能產生光學異構物.又設羥基和羧基於核上成隣位的關係時,則易因加熱而縮化以脫水.



163. 芳香族氨基酸 芳香族氨基酸也和羥基羧酸一樣,有多種,惟本章內僅列舉存於蛋白質內的(a) α -氨基酸及(b)其他氨基酸.



- (b) { 膾氨基苯甲酸 (Anthranilic acid) $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$
 [1, 2] (製法 270 頁)
 膾羧基·苯氨基乙酸 (Phenylglycine-*o*-carboxylic acid)
 $\text{HCOCH}_2\text{C} \cdot \text{HNC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ [1, 2] (製法 270 頁)

164. 五倍子酸 $\cdot \text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_3$ [1, 3, 4, 5] 五倍子酸 (Gallic acid) 乃用熱水由五倍子* (Gal nut) 內和鞣酸共同抽出, 並用稀硫酸處理以精製, 成可溶於水的絲狀結晶, 含有一分子的結晶水, 如加熱至 200° 以上, 則失去 CO_2 而變成焦性五倍子酸 (Pyrogallic acid) $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ [1, 2, 3].

應用 五倍子酸用以製造焦性五倍子酸, 又可與硫酸亞鐵及靛藍磺酸的溶液混合, 以製造墨水。

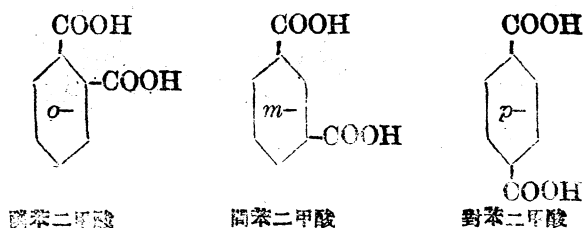
165. 鞣酸 鞣酸 (Tannin) 乃由植物生產的淡黃色無定形粉末, 其溶液帶澀味, 可使蛋白質 (例如白明膠) 凝固, 而變為不溶解的物質, 故為可用以鞣製生皮之有機物的總稱, 五倍子、鞣皮和茶葉內均含有鞣酸, 最簡單的雙五倍子酸 (Digallic acid) 的配醣物, 稱為五倍子鞣酸 (Gallo-tannin), 但因種類不同, 而鞣酸的成分亦不一樣。

雙五倍子酸 $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH}_2)]\text{COOH}$ 乃將五倍子酸和三氯化磷醴 POCl_3 共同加熱時, 每二分子失去一分子水所成, 如醣類相似的五羥一羧酸。

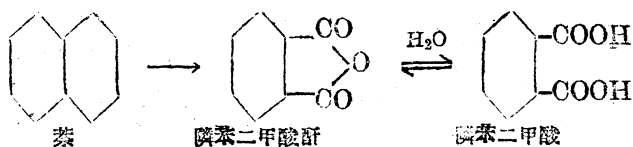
* 五倍子乃由五倍子樹剝傷一種隱屬樹枝所生之多角形或圓形的瘡。

應用 鞣酸的水溶液既為可使白明膠或質鹼凝固的沉澱劑，又為鹼性染料的媒染劑，其水解後所產生的五倍子酸，可用於墨水的製造，以及收斂、止血與火傷治療劑等之用，惟自古即以其最大部分應用於製革工業。

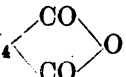
166. 二羧酸 芳香族二羧酸之代表的物質為苯二甲酸 (Phthalic acid) $C_6H_4(COOH)_2$ ，共有三種異構物。



製法 將萘 $C_{10}H_8$ 和發煙硫酸混合，藉硫酸汞為接觸劑，共同加熱至 270° — 300° 以使其氧化，或將萘蒸氣與空氣所成的混合氣體由熱至 300° — 350° 的五氧化二銦上通過，以製成隣苯二甲酸酐如必要時，可再使和水共同煮沸，以使其變為苯二甲酸。





性質 隣苯二甲酸為無色柱狀結晶，如加以強熱，則熔融且同時脫水變為隣苯二甲酸酐而昇華，但其異構物則雖加熱，亦不能變成酸酐。

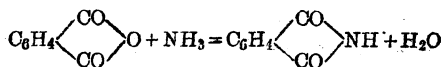
167. 酞苯二甲酸酐 C_6H_4  酞苯二甲酸酐 (Phthalic anhydride)

爲白色針狀結晶 [128°] (284°), 幾不溶於冷水內, 惟和水共同煮沸, 則變成酞苯二甲酸, 並約有 18% 溶解於沸水內. 可用以製造靛藍和酞苯二甲酸色素, 茲先將靛藍的合成法略述如下:

酞苯二甲酸酐 → 酞氨基苯甲酸 → 吲哚酚 → 靛藍

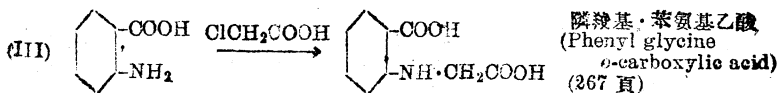
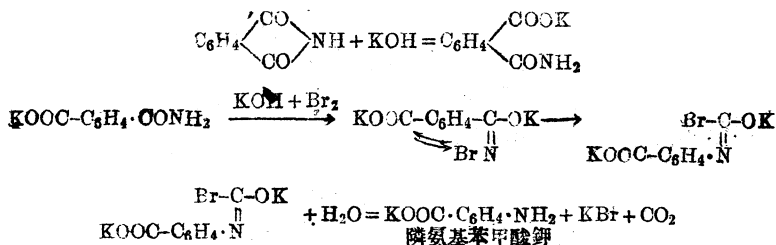
(I) 在熔融的酞苯二甲酸酐內, 長時間通入乾燥的氨, 則產生酞苯二甲醞胺 (Phthalamide) C_6H_4  NH [233.5°].

酞苯二甲醞胺 (Phthalamide) C_6H_4  NH [233.5°].



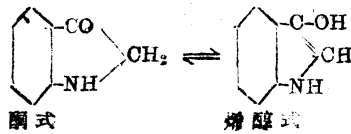
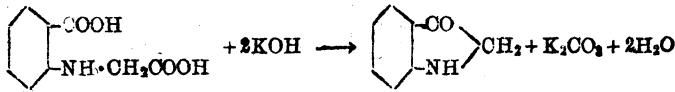
(II) 用氫氧化鉀和溴作用於酞苯二甲醞胺, 即變成酞苯二甲酸一醞胺 (Phthalic monamide) C_6H_4 , 恰好如同起乙醞胺的荷夫曼轉位

(132 頁), 於 $-CONH_2$ 基上失去 CO 而成 $-NH_2$ 一樣, 可產生酞氨基苯甲酸 [144°] (267 頁).

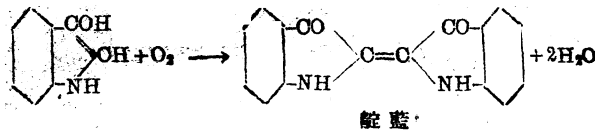


(IV) 酞羧基·苯氨基乙酸和氫氧化鉀共同熔融, 則產生吲哚酚 (In-

doxyl) 吡啶酚於水溶液中成兩種互變異構物。



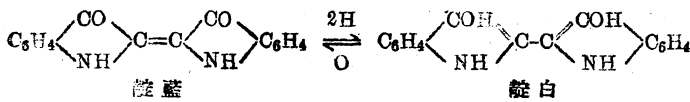
(V) 吡啶酚被空氣氧化，即變成不溶性的靛藍 (Indigo)。



因靛藍植物最初栽種於印度 (India)，故名爲“Indigo”，係以稱爲靛藍質的醣物狀存於植物中 (184頁)。

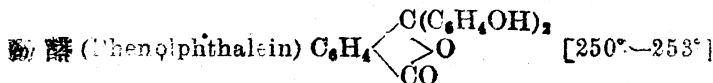
起水解作用後，即產生吡啶酚而變成靛藍。

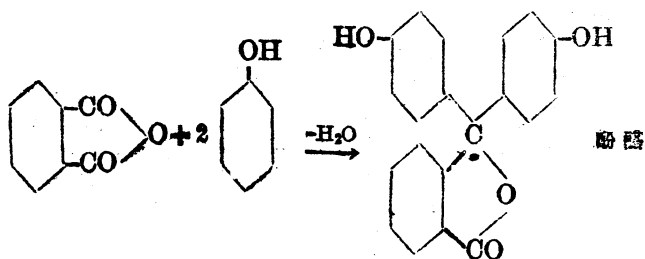
靛藍乃一種不溶性的藍色結晶 [390°—392°]，使染附於纖維時，係先將靛藍傾入綠礬 (Vat) 或鉍石灰 (等還原性液) 中，使變爲可溶性的靛白。俟已吸附於纖維上後，再因空氣自然氧化復變爲靛藍。



158. 三苯二甲內酯類 (Phthaleins) 將鄰苯二甲酸

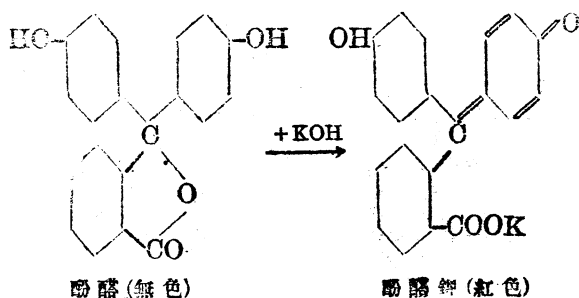
酐和酚混合，用濃硫酸等脫水劑共同加熱至約 120°，則產生



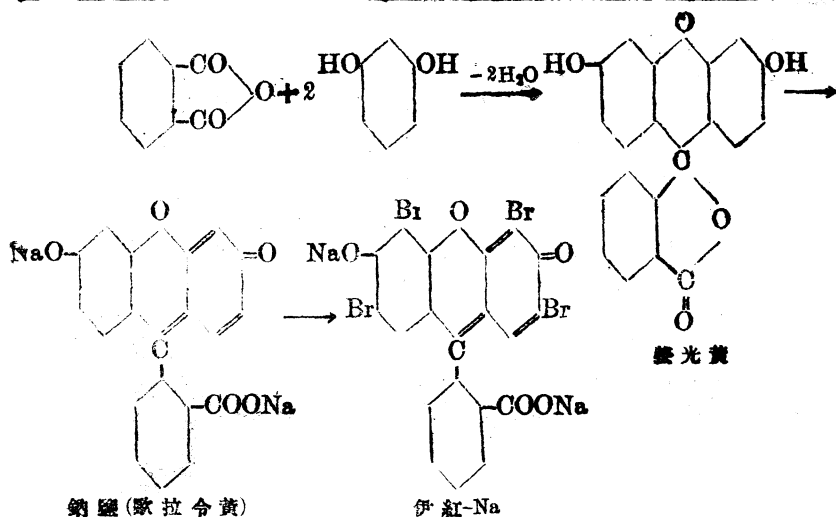


酚酞可溶於酒精及鹼性水內，但不溶於純水而成乳狀析出，遇微鹼性液 (PH>8) 即變紅色。除普通的酸不用說外並可用於弱酸之滴定，當 PH \approx 8 時，可敏銳的由無色液變為紅色，故為極重要的指示劑。

微鹼性液中，如滴入酚酞的稀薄酒精溶液 1—2 滴，俟由無色以呈現紅色的場合，係變成醌式。

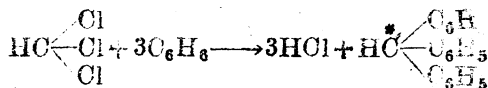


酚酞非染料，惟如用二元酚中的樹脂酚以替代酚時，則產生螢光黃 (Fluorescein) 而呈綠色的螢光，適用於動物性纖維的染色。

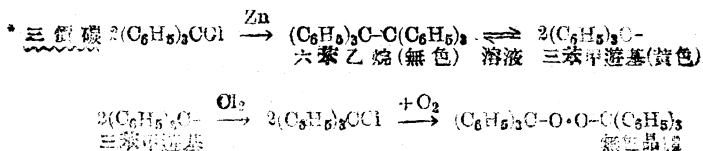


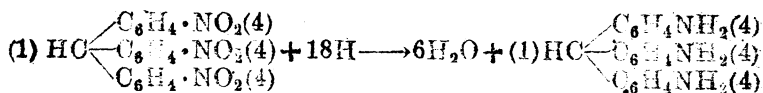
上列的鈉鹽稱為歐拉令黃(Uranin), 其四溴取代物為一種稱為伊紅(Eosine)的紅色染料, 可用於紅墨水的製造。

169. 三苯甲烷染料 . 三苯甲烷 (Triphenyl methane) $\text{HC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [98] 乃於有 Al_2Cl_6 存在時, 使 CHCl_3 和 C_6H_6 起夫利得爾及克拉夫茲氏反應以造成。

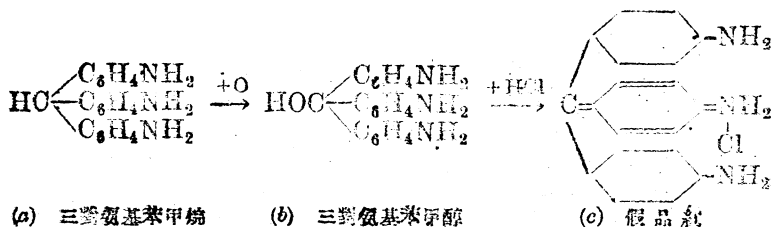


三苯甲烷為三苯甲烷染料的母體, 設用硝基取代, 則變為三對硝基苯甲烷, 如更使還原, 即產生三對氨基苯甲烷。



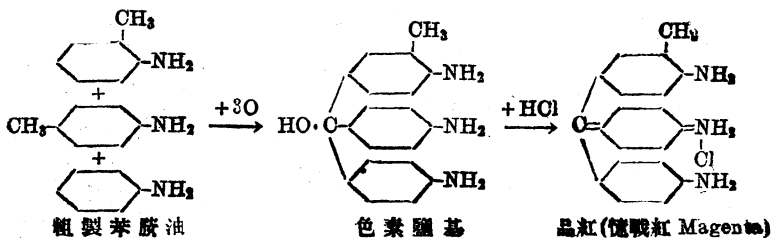


三對氨基苯甲烷再行氧化，即變為三對氨基苯甲醇。此氨基鹽基並不發色，惟如與一分子 HCl 作用，則變成假玫瑰色素 (p-rosaniline)，即又名為假品紅 (Para-fuchsine) 的紅色染料。



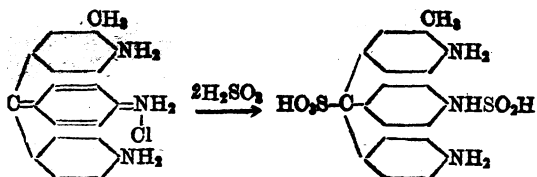
變成這種鹽時，既產生了醌式 $\text{C}=\text{C}$ 發色團，又具有氨基 NH_2 助色團，故 (c) 假品紅已具有染料所必備的條件。(b) 三對氨基苯甲醇雖無色，然因於加酸時可變成鹽，且同時發色，故稱為色素鹽基。(a) 三對氨基苯甲烷為無論適當氧化與否，也完全不能發色的鹽基，故稱為無色鹽基 (Leuco-base)。將染料或色素鹽基還原，則多能消失發色團而變成無色鹽基。

在煤焦油染料發明的初期，係用矽酸氧化粗製的苯胺的殘渣粗製苯胺油的主成分為鄰甲苯胺、對甲苯胺及苯胺的混合物，故可將玫瑰色素即品紅 (Fuchsine) 的製造反應說明如下：

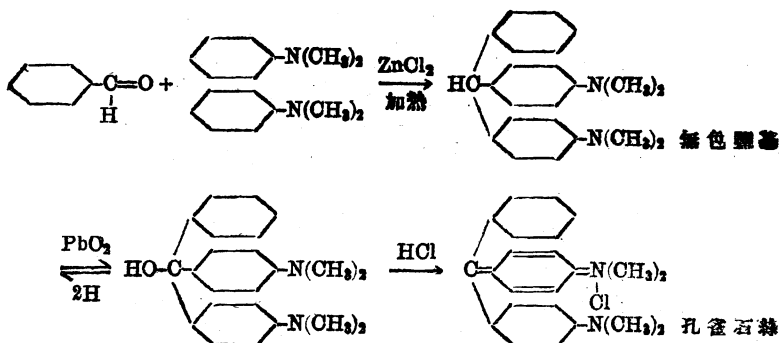


近代的製法，係改用硝基苯以替代硝酸作為氧化劑，而其製造原理並無若何變化。

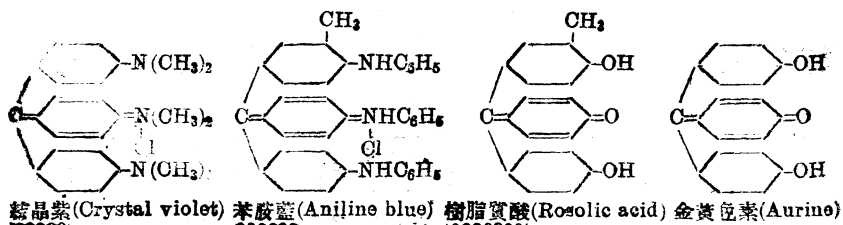
性質 品紅為具有綠色光澤的結晶，溶於水內呈紅色。其溶液被亞硫酸脫色，即變成喜夫氏溶液。



孔雀石綠 (Malachite green) 乃苯甲醯和兩分子二甲苯胺縮合所得的產物，再行氧化以製成。



茲更將具有和假玫瑰色素及品紅相類似之化學構造的其他色素列舉如下：



此等染料均屬於三苯甲烷系色素，因 $-NH_2$ 、 $-OH$ 等助色團而呈現各種顏色，並可顯示產生鹼性染料和酸性染料的差異，僅具有發色團的物質常無色，即使有色也不能完全染着，這種物質通稱為色原體 (Chromogen)，例如偶氮苯，即僅略具橙色，且無染着力。

吸收曲線 (Absorption-curve) 色素溶液對所通過的光線可選擇的吸收，而於連續光譜上產生吸收帶，故用可以發生連續光譜的光源，即可藉分光照相器以攝取吸收光譜，如將檢驗溶液的液層順次改變，並每次將乾片略微移動，則於一乾片上，可並列多數的吸收光譜，以表示吸收帶 (Absorption-band) 的變遷，而造成波長 (波數的倒數) 和吸收量 (Absorption-edge) 間的吸收曲線。

普通係將某濃度的溶液盛入巴利 (Baly) 氏管內，並順次移動內管，使液層逐漸改變，用鐵弧光由分光鏡相器以攝取吸收光譜 (圖 41)，而繪成吸收波數曲線。此種吸收曲線與各物質的構造有相當的關係，由圖 41 所示的吸收照片即可表明葉綠素 (Chlorophyll) *a* 及 *b* 乃兩種不同的物質。

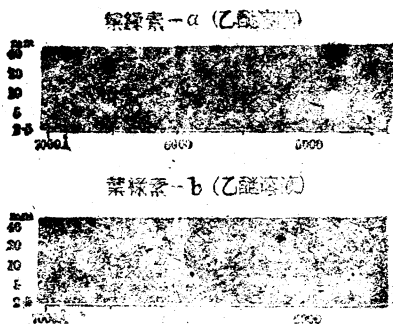


圖 41. 吸收光譜

表示這種吸收稜的位置，通常係取液層厚度的對數(m. m. 單位)為縱軸，而以波長的倒數(即波數)為橫軸，以畫吸收曲線。故可用以表示何種波長的光線依液中物質的不同而吸收亦有強弱之關係。因此種曲線與物質的分子構造間具有關係，凡構造相類似的各種物質，其吸收曲線也相類似，故與分子折射、液體分子容積、以及其他物理學數據相同，對於有機化合物構造的研究上實頗關重要。

習 題

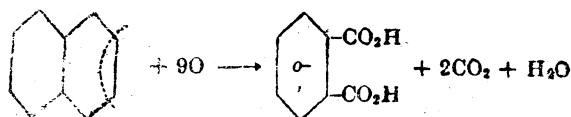
- (1) 由甲苯以製造純對甲酚的方法如何?
- (2) 試表示將 $C_6H_5CH_2Cl$, $C_6H_5CHCl_2$, C_6H_5COCl 水解時的生成物。
- (3) 試表示和分子式 C_7H_7Cl 相當之四種甲苯的氯取代物。
- (4) 試略述三苯甲烷系染料的代表物質之構造和合成法的要領。
- (5) 試說明靛藍染色法的原理。
- (6) 試說明黃色圈及色原體的意義。

第七章 萘、蔥及其他相關的化合物

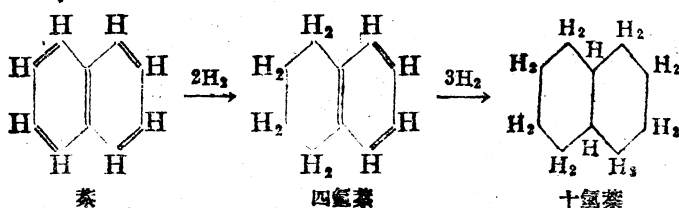
170. 萘 $C_{10}H_8$ 將煤焦油的中油冷卻，即有粗製萘(Naphthalene) 結晶析出。俟榨去其所吸附的油分後，可用昇華法以精製。

性質和應用 萘為具有特臭的無色結晶體 $[80^\circ](218^\circ)$ 。不溶於水而易溶於各種有機溶劑內。

(a) 將其結晶直接用為防腐劑，(b) 氧化成隣羧二甲酸以製各種染料。氧化時，係用熱濃硫酸而以 $HgSO_4$ 為接觸劑。或用 $300^\circ-350^\circ$ 的高熱空氣而以 V_2O_5 為接觸劑。

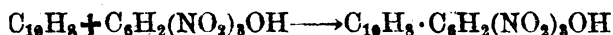


(c) 如用鎳及銅為接觸劑，則可附加四氫原子而成四氫萘(Tetraline) $C_{10}H_{12}$ (206°)，或附加十氫原子而成十氫萘(Decalene) $C_{10}H_{18}$ (189°)，可供溶劑及自動車燃料等之用。

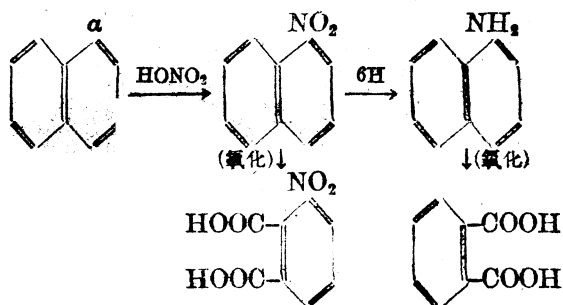


鑑定 萘係根據其為具有特臭的昇華性結晶，以及可

和苦味酸產生針狀黃色沈澱等性質以鑑定(即混合兩物質的飽和醇溶液)。



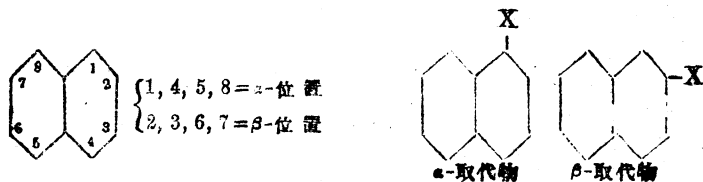
構造 先在濃硝酸內硝化以造成 α -硝基萘,將 α -硝基萘氧化,則變成隣硝基萘二甲酸,又如使 α -硝基萘還原以製成 α -萘胺,再使氧化,即產生隣萘二甲酸。



故萘的兩苯核非為公用兩碳原子以互相連結的縮合環(Condensed ring)不可,其構造與以二苯核獨立相連而成的聯苯(Diphenyl) $C_6H_5 \cdot C_6H_5$ 完全不同。



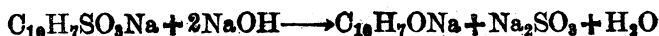
萘的一元取代物有 α 及 β 兩種。



一般 α -取代較易於發生。

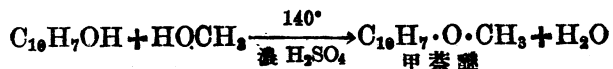
171. α -及 β -萘醇 $C_{10}H_7OH$ 以濃硫酸作用於萘,則約

於 80° 時產生 α -萘磺酸 [88°]，於 160°—180° 間產生 β -萘磺酸 [124°]。如各分別與濃鹼液混和，將加熱至 300° 約經一小時所得的熔塊溶解於水內，再加入鹽酸，即可析出 α -(β -)萘酚 (Naphthol)。



所得的粗製品須再依減壓蒸餾以精製。

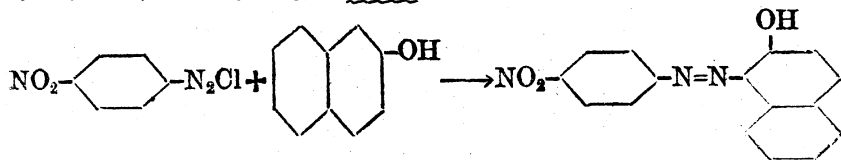
性質 α -萘酚為白色針狀晶體 [94°] (280°)，可用水蒸汽以蒸餾，如用氯化鐵氧化，則產生 α -聯萘二酚 (α -dinaphthol) $\text{HO}\text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}$ 而呈紫色。 β -萘酚為具光澤的板狀結晶 [122°] (286°)，其揮發性較 α -萘酚小，不易用水蒸汽以蒸餾，可用為防腐劑，遇氯化鐵係呈綠色。兩者均具有和石炭酸相似的反應頗多。



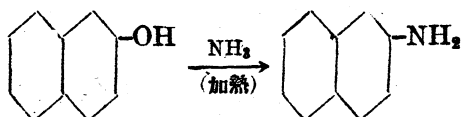
β -甲萘醚及其他烷基醚類具有橙花的香氣，可使用於香油內。

α -及 β -萘酚和酚相似，可結成重氮鹽而產生多種偶氮染料。

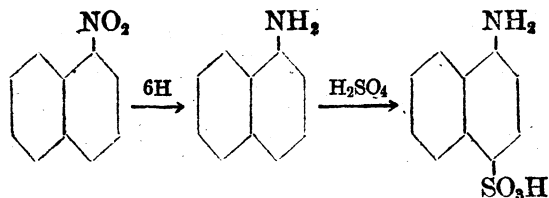
【例】萘酚染色法 先將棉布用 β -萘酚的鹼溶液浸濕，再浸於重氮鹽的溶液內時，即可染著顯著的毛巾紅 (Parared) 色。



172. 萘胺 $C_{10}H_7NH_2$ 將萘於硝酸內行硝基取代時，則產生 α -硝基萘。如使之還原，則變成 α -萘胺的無色而具惡臭的鱗狀結晶 [50°]。但 β -萘胺(無色而具光澤的葉狀結晶 [112°]) 則係先取 β -萘磺酸使變成 β -萘酚後，再和氨同置於耐壓器內加熱以製造。

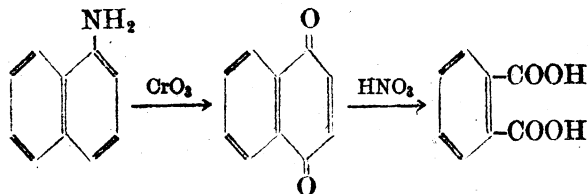


1-氨基萘磺酸 [4] (Naphthionic acid) 乃使 α -萘酚磺酸化以製造。

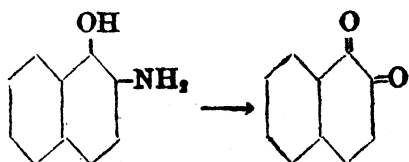


這酸可用於偶氮染料的製造。(剛果紅，參閱第 253 頁)。

對萘醌 (α -naphtho-quinone) 乃由用鉻酸氧化 α -萘胺以製成，為具有醜臭的黃色板狀晶體 [125°]，如再用硝酸氧化，則羰環被破壞而變成隣苯二甲酸。

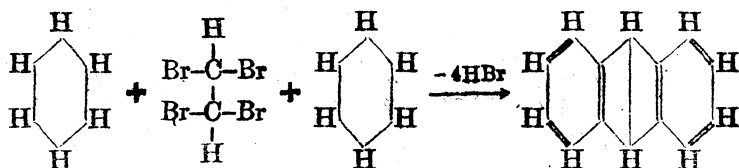


隣萘醌 (β -naphtho-quinone) 乃用氯化鐵氧化 2-氨基萘酚以製成，為一種無臭的紅色針狀晶體 [115°]。

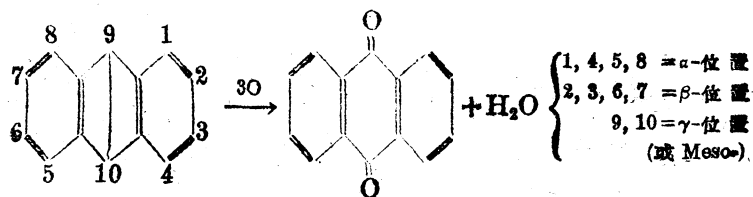


173. 蒽 $C_{14}H_{10}$. 蒽油為蒽 (Anthracene) 和油液的混合物,故可於用離心機以分出油分並經壓榨後,再使之溶解於吡啶內以再結晶,更使經昇華以精製.蒽為無色板狀晶體 $[218^\circ](342^\circ)$,呈紫色螢光.

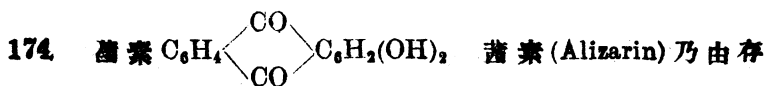
總造 由兩分子苯與四溴乙烷經夫利得爾及克拉夫茲反應,可以合成蒽一事實,很可說明如下所示的構造式:



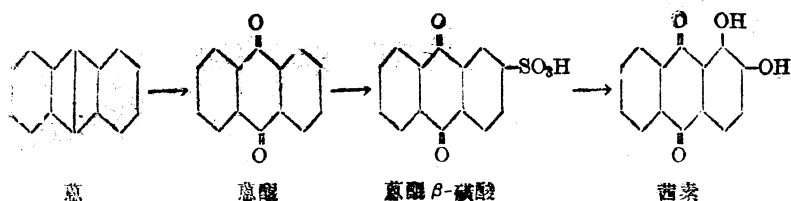
又用重鉻酸氧化蒽,即可產生蒽醌 (Anthraquinone) 一事實,也和以上所示之蒽的構造式一致.



蒽醌 $C_{14}H_8O_2$ 為無臭的淡黃色結晶 $[285^\circ]$,易於昇華.工業上係將蒽蒸汽與空氣混合,於接觸劑 V_2O_5 上通過,約加熱至 450° ,使蒽氧化以製備.這種物質的主要用途為製造蒽染料.



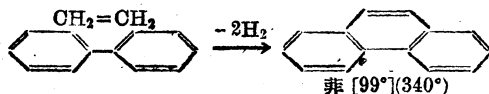
於茜根 (Madder) 中之配醣物所得的色素。因如將蔥醌和鋅粉加熱，以使還原而蒸餾時，可產生蔥，故由這種事實的啓示，遂發明了合成茜素的方法。即先將蔥氧化以製成蔥醌，再使受發煙硫酸的作用，以變成蔥醌 β -磺酸，然後加入少量氫酸鉀以行鹼熔融處理，即可獲具 1,2-二羥蔥醌之構造的茜素。



性質和應用 商品茜素多為黃色糊狀物，惟依昇華精製，即變成橙紅色的針狀晶體 [290°]。如將金屬 (鋁、鐵、鉻等) 的水解性鹽糊於纖維上，俟大體已乾燥後，再浸入茜素的弱鹼性溶液內加熱，即可染成各種顏色。因為無論毛、絲、棉等纖維均須應用金屬鹽為媒染劑以染色，故為代表的媒染染料 (Mordant dyes)。

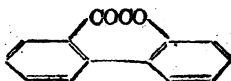
茜素為不溶於水而具有鹼性的物質，溶於鹼內則產生紫紅色的溶液，如加入各種金屬鹽類，即有各種沈澱色質 (Lake color) 發生。例如鋁鹽產生紅色沈澱色質，而鐵鹽則係產生紫黑色沈澱色質等，上述媒染法及沈澱色質的生成乃由於產生各種金屬之有色茜素鹽而沈澱的緣故。

綠油中除蒽外，尚含有其異構物的菲 (Phenanthrene) $C_{14}H_{10}$ 。這種物質也可由使聯苯與乙烯從赤熱管內通過以合成。



性質 菲為呈藍色螢光的無色板狀晶體，設於重鉻酸內氧化，即成

醌菲酮 (Phenanthroquinone)



的黃色晶體。

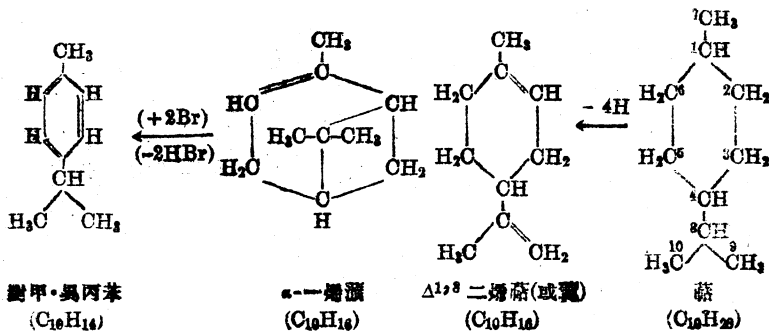
習 題

- (1) 試述用萘為原料以製造隣苯二甲酸酐的方法。
- (2) 試用式表明由煤焦油合成茜素之程序。
- (3) 試寫出下列化合物的構造式：

(a) α -萘酚。	(b) β -萘基蔥醌。
(c) β -萘醌。	(d) 茜素。

第八章 複雜環烴

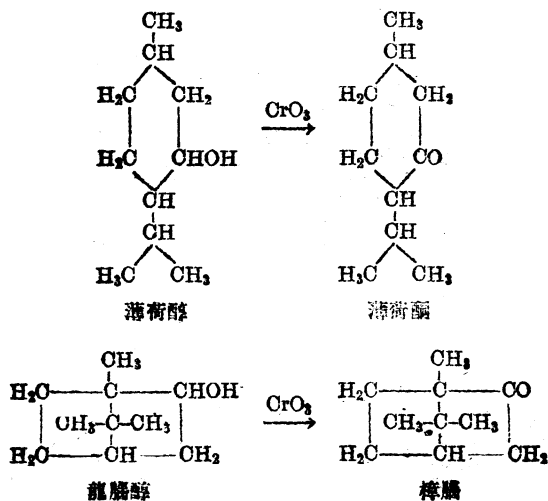
175. 萜萜類 (Terpene) 碳氫化合物 $C_{10}H_{16}$ 。凡具有於羰核上更加入數原子氫而成的基或核的碳氫化合物稱為複雜環烴，其中含有 $CHOH$ 基或 CO 基的，如薄荷醇、薄荷酮、龍腦醇及樟腦等物質，具有複雜環醇及酮的性質，即當仔細加以化學的檢討時，由其構造式可說是具有芳香族之性質及反應等的脂肪族物質。例如普通的松節油 (Turpentin oil) 乃將松樹脂或其根的碎片，由水蒸汽蒸餾所得之具松臭的油狀液體 ($155^{\circ}-165^{\circ}$)，其主成分為左旋或右旋的一鱈蒎 (Pinene)，因其構造式具有雙鍵結合，故可加入一原子溴，若再將其結晶加熱，則放出 $2HBr$ 而變成芳香族中的對甲·異丙苯 (*p*-cymene，即聚繖花質)。鱈 (Limonene) 又名二鱈蒎，乃用水蒸汽蒸餾法由柑橘類的果皮中餾出，為萜萜類的主成分。其構造式係由



於對甲異丙苯上加入 6H 所成的萜 (Terpane or menthane) 分子上拔去 4H 而成,故呈不飽性.萜的構造屬於單環式萜,而一烯萜則屬於複環式萜. (參看上式.)

萜係無色的芳香液體,普通為右旋性的 *d*-式 $[\alpha]_D = +125^\circ$, 惟也有具左旋性的.將 *d*-式加熱至約 300° , 則變為 *dl*-萜 (175°), 即成外消旋化合物,稱為 二戊烯 (Dipentene).

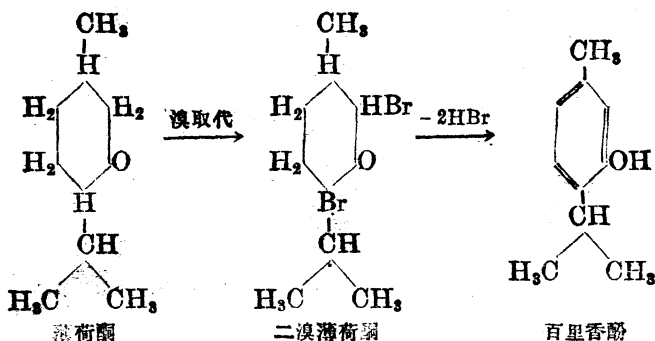
除萜外,尚有倍半萜 (Sesquiterpene) ($C_{15}H_{24}$) 存在, 又複雜萜屬精油中,也有含有如下式所示之萜醇類與萜酮類.



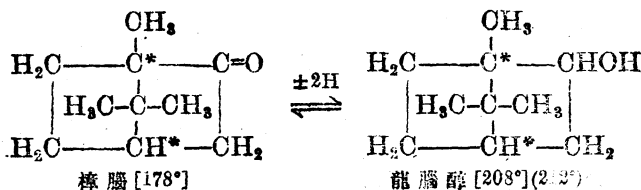
176. 薄荷醇 $C_{10}H_{18}OH$ 先將薄荷的枝葉等用水蒸汽蒸餾以取得薄荷油,再使冷卻,即有揮發性之芳香薄荷醇 $[42^\circ]$ 析出.薄荷醇呈仲醇的反應.

薄荷酮 $C_{10}H_{18}O$ 薄荷酮 (Menthone) 為存於薄荷油中,又

可由薄荷醇氧化以製備的油狀液體 (208°), 能呈酮類的反應。將薄荷酮溶於三氯甲烷內, 可加入二原子溴於其分子中而產生二溴取代物, 最後復脫去 2HBr 而變為百里香酚 (Thymol)。

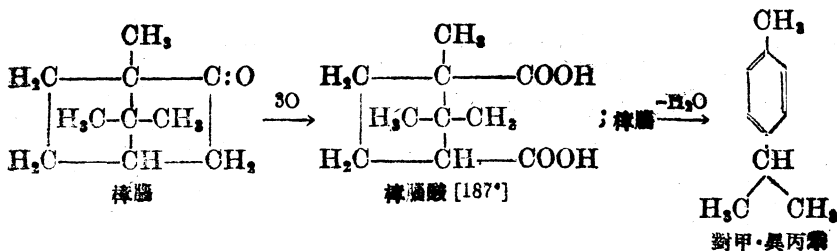


177. 樟腦及龍腦醇 樟腦 (Camphor) 和龍腦醇 (Borneol) 恰保持薄荷酮和薄荷醇的關係, 可施行如下式所示之相互的變化:

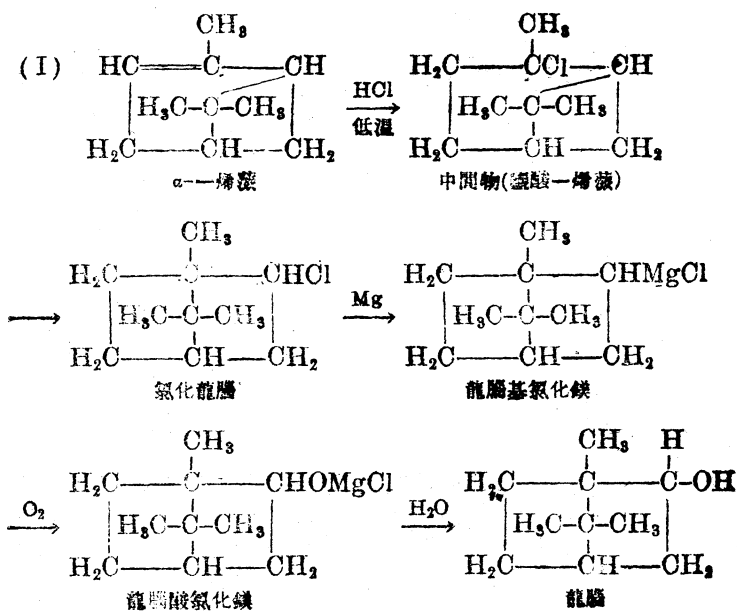


樟腦 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ 樟腦乃將樟樹木片用水蒸汽蒸餾以製備, 為具昇華性的美麗而純白的晶體 [178°], 產於台灣的呈右旋性, 故稱為 *d*-樟腦。於稀酒精溶液 (20%) 內, $[\alpha]_D^{20} = +44.2^\circ$, 除用於醫藥 (強心劑) 與除蟲劑外, 又可用以製造賽璐珞。樟腦呈酮性, 和羥氨結合, 即變成脲脞。龍腦醇的 HO- 直接連結於

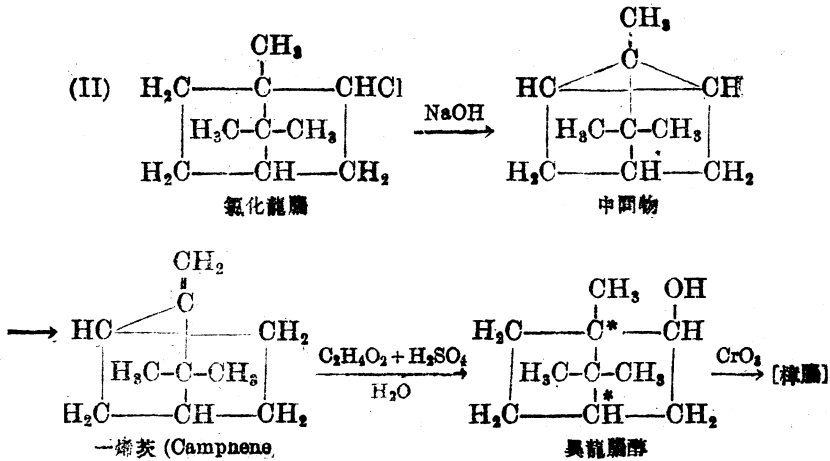
六員環的 C 上, 氧化時顯仲醇基的反應, 而變成複雜環酮中的樟腦, 又如下式所示, 如用硝酸氧化, 則產生樟腦酸 (Camphoric acid), 而和五氧化二磷共同蒸餾, 即變成對甲·異丙紫。



樟腦的合成法



[樟腦]



合成樟腦為一種外消旋體，而普通由樟樹取出的係具有右旋性，但與這種 *d*-式成左右體之關係的 *l*-樟腦也可由天然的 *Matriaria* 樟樹內得出。

龍腦醇 $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$ 龍腦醇 (Borneol) 乃由用水蒸汽蒸餾天然龍腦樹所得呈樟腦臭之右旋性結晶體 $[\alpha]_D^{20} + 3.03^\circ$ ，如將樟腦溶於酒精內，用鈉還原，則和異龍腦醇 $[\alpha]_D^{20} + 2.17^\circ$ 共同產生。異龍腦醇為龍腦醇之幾何學異構物，惟一般因龍腦醇和樟腦的分子內含有二個不對稱碳原子，所以也有 *d*-式和 *l*-式等光學異構物。

178. 彈性橡膠及馬索乳膠 (Gutta-percha) (C_5H_8)_n

這兩種物質乃由產於熱帶之特殊樹木所分泌的黏液以製造。有時又稱為半萜烯 (Hemi-terpene)。

彈性橡膠又可因 2-甲基丁二烯 [1, 3] 或丁二烯 (Butadiene) 衍生物之聚合以合成，已於前面說及 (78 頁)。

179. 高級不飽一元醇類 (Sterine) 及膽汁酸 (Bile acid)

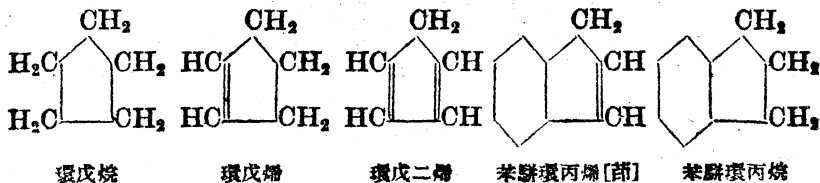
縮合環中名爲多萜萃 (Polyterpene) 的物質, 有動物性高級不飽一元醇及植物性高級不飽一元醇二種, 前者的代表爲膽脂醇 (Cholesterine) $C_{27}H_{46}OH$ [148°], 於化學上屬於多萜萃醇類, 常成酯類或以遊離狀態多量的存於神經組織及膽汁中。又膽石即以膽脂醇爲其主成分。

膽汁中含有膽汁酸, 這種膽汁酸乃膽酸 (Cholic acid) $C_{23}H_{34}(OH)_3COOH$ 和氨基乙酸 (154 頁) 等氨基酸所成的化合物。

植物性高級不飽一元醇中已知有穀油醇 (Sito-sterine) 及麥角醇 (Ergosterine) 等。麥角醇乃由酵母中取出, 現認爲可由紫外線使之變爲維他命 D (Vitamin D)。

180. 飽和環烴類 C_nH_{2n} 。飽和環烴乃不具加成反應性的環狀烴, 常存於蘇俄所產的石油中, 已於前面說及 (39 頁), 其性質與烷屬烴極相類似。

煤焦油中所含的蒽 (Indene) C_9H_8 (182°) 乃環戊二烯和苯核縮合而成的化合物, 故又稱爲苯駢環丙烯。如使苯駢環丙烯還原, 則加入二原子氫而變爲苯駢環丙烷 (Hydrindene) C_9H_{10} [177°]。

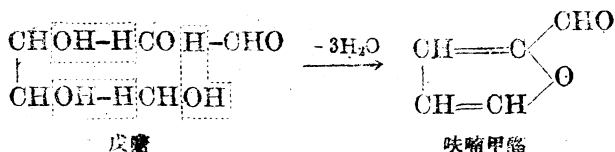


膽酸、膽脂醇及麥角醇等之構造均係由氫化萘環和苯蒾環丙烷環的
雜合環所組成。

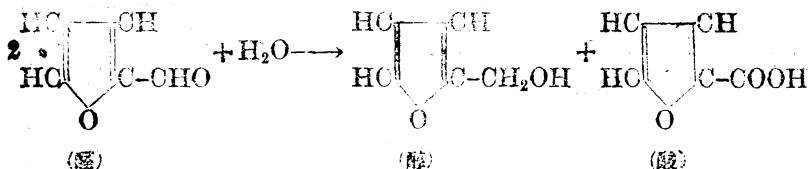
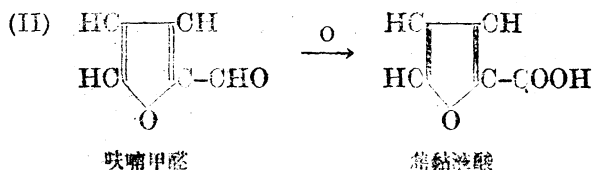
習 題

- (1) 聚徽花質和甾在構造上的關係如何?
- (2) 聚徽花質和薄荷醇在構造上的關係如何?
- (3) α -蒾萜和樟腦在構造上的關係如何?
- (4) 環戊二烯和苯蒾環丙烯在構造上的關係如何?

呋喃甲醛 (Furfural) $C_4H_3O \cdot CHO$ (162°) 乃將稀硫酸或鹽酸和戊糖無水物或戊糖共煮並由蒸餾以製出。其蒸汽可用醋酸苯胺浸濕的紙片變紅色，又可使浸有鹽酸的木片變綠。

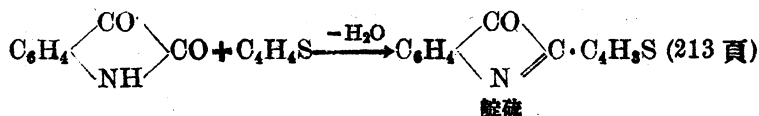


呋喃甲醛氧化，即產生焦粘液酸 (Pyromucic acid) [134°]，如用鹼處理，則係產生 α -呋喃甲醇 (170°) 和稱為焦粘液酸的 α -呋喃甲酸。(康尼乍羅氏反應, 257 頁)。



183. 噻吩 C_4H_4S 乃少量的存於煤焦油中的液體，其沸點 (84°) 和苯 (80°) 相差不遠，因此普通的苯中常含有少量的噻吩。欲除去時，可用濃硫酸共同振盪，使變為磺酸而溶解於酸液內以除去。將這種硫酸溶液和多量的水混合以蒸餾即可將噻吩餾出。

鑑定 如在含有噻吩的苯內加入濃硫酸和吡啶醌[α, β] (Isatin), 則呈藍色, 稱爲靛醌反應 (Indophenin reaction).

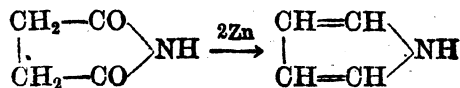


一般噻吩類和苯系醌的沸點相似一事實可由下表以表明。

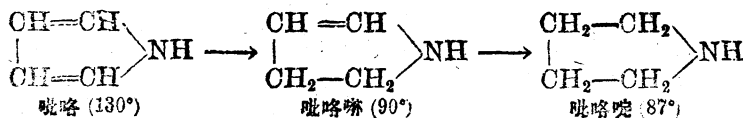
第 34 表 苯類及噻吩類的沸點比較

苯 類	沸 點	噻 吩 類	沸 點
苯	80°	噻吩	84°
對二甲苯	137.7°	二甲噻吩	137°
異丙苯	153°	異丙基噻吩	154°

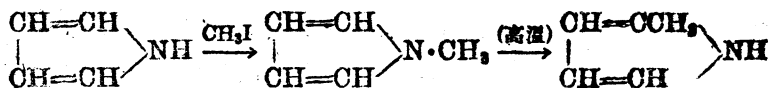
184. 吡咯 $\text{C}_4\text{H}_4 : \text{NH}$ 在生物化學上頗關重要, 因爲血色素 (Hæmoglobin)、葉綠素和如菸鹼、古柯鹼等醌、靛藍以及其吡啶類等有機物均爲由其衍生物所構成。吡咯自身存於焦油和骨油之 130° 附近的餾分中, 但也可由丁二醌亞胺與鋅粉共同蒸餾以合成。



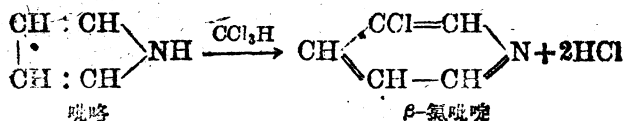
性質、吡咯爲具特臭的無色液體 (130°), 和空氣接觸, 即變成棕色。如將吡咯還原, 則經吡咯啉 (Pyrrolin) 而變成吡咯啉 (Pyrrolidin)。




吡咯在氫氧化鉀內可變為 $\begin{matrix} \text{CH}:\text{CH} \\ | \\ \text{CH}:\text{CH} \end{matrix} \text{NK}$, 再由水解而復變成吡咯。由骨油內分離吡咯就是利用這種方法。又和碘甲烷作用, 則產生 N-甲基吡咯, 若反應溫度略高, 則產生 α-甲基吡咯

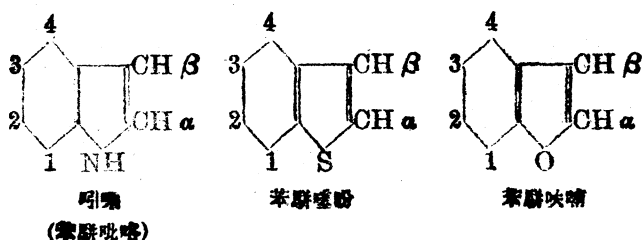


吡咯在含鹵類存在時, 容易起碘取代作用而產生黃棕色的結晶四碘吡咯 (Iodol) [140°] $\begin{matrix} \text{IC}:\text{Cl} \\ | \\ \text{IC}:\text{Cl} \end{matrix} \text{NH}$ 。四碘吡咯不具不快的臭味, 可代三碘甲烷用作防腐劑。吡咯之最特殊的反應, 係可由五員環增大為六員環。例如將吡咯和三氯甲烷及乙醇鈉共熱, 則變為 β-氯吡咯



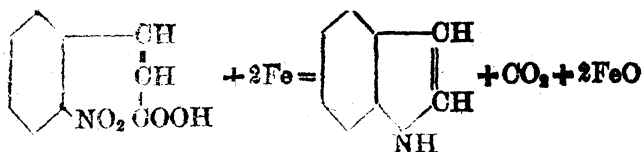
鑑定 吡咯的蒸汽可使曾用鹽酸浸濕的火柴桿顯紅色, 這種呈色反應, 稱為吡咯反應, 也可行於吡咯衍生物中之吡嗪等。英文 Pyrrole 一字乃由希臘文 Pyrrhos (紅) 與 ole (油) 兩字導出, 故具有紅油的意味。

吡咯核與苯核的縮合環狀物 如同苯核和另一苯核可縮合成  一樣, 吡咯核等也可和苯核成縮合環狀物

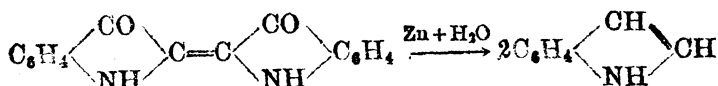


185. 吲哚 $C_8H_7 \cdot C_6H_5NH$ 吲哚最初係由靛藍與鋅粉共同蒸餾以製成，為光澤的無色片狀晶體 $[52^\circ]$ (245°)，具有一種臭氣，能和水蒸汽共同蒸發，其構造可由多種合成法以證明。

【例】(I) 將隣硝基苯丙烯酸和氫氧化鉀及鐵屑共熱以還原，則產生吲哚。



(II) 如以前所述依鋅粉還原法由靛藍以製出。

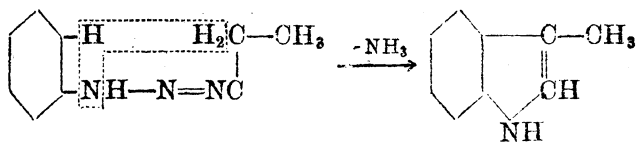


(III) 將乙醯苯胺和氯化鋅共同強熱，則放出氮而產生吲哚。

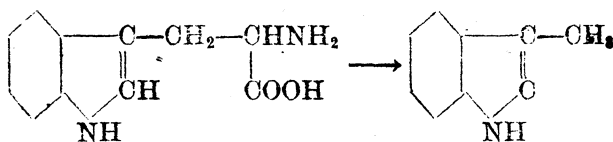


鑑定 吲哚可經常用鹽酸和酒精浸濕的大柴桿顯紅色，又因其具有亞胺基，故呈弱鹼性，和吡咯相類似。

186. β -甲基吲哚 $C_8H_7 \cdot C_2H_3 \cdot (HCH_3) (\beta)$ β -甲基吲哚 (Skatol) 係由丙醛苯胺的脫氨法(即和氯化鋅共熱)以製造。

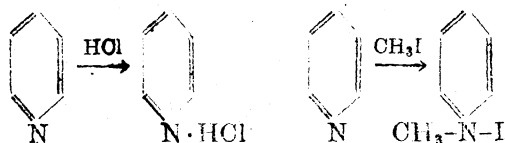


性質 β -甲基吲哚存於糞中,乃一種具有特異的白色葉狀晶體[95]。
 α -氨基酸中的3-吲哚基·氨基[2]丙酸 (Tryptophane) 含於多種蛋白質中,故當蛋白質因腸內的酵素以消化時,想係經 3-吲哚基·氨基[2]丙酸而產生 β -甲基吲哚等以排洩於體外。



3-吲哚基·氨基[2]丙酸

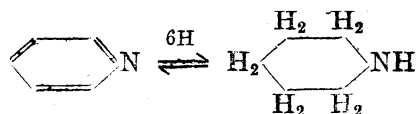
187. 吡啶 C_5H_5N 吡啶 (Pyridine) 存於煤焦油及骨油中,其構造和苯相似,取代反應較加成作用易於發生,為一種具刺戟臭的無色液體(115°),易溶於水內,多用以使酒精變性,及作為溶劑等之用。因為係由一氮原子替代苯中的 >CH ,故具有微弱的鹼性,可和 HCl 及 CH_3I 等化合,而變成與銨鹽相當之吡啶鹽 (Pyridinium salt)。



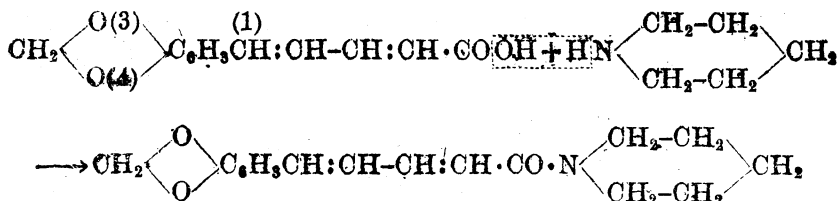
第35表 吡啶的同系物及沸點

α -甲基吡啶 (α -picoline)	β -甲基吡啶	γ -甲基吡啶	α, γ -二甲基吡啶 (α, γ -lutidine)	α, α' -二甲基吡啶
(129°)	(143°)	(145°)	(157°)	(143°)

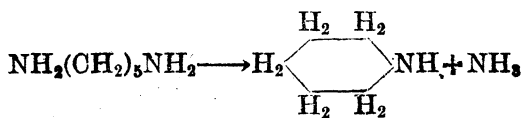
188. 多六氫吡啶 $C_5H_{11}N$ 多六氫吡啶 (Piperidine) 又名胡椒鹼，乃將吡啶於鈉及酒精內還原或由電解還原所獲得之最高的還原生成物。若於 200° 的還原鎳上通過，復可變為 C_6H_5N 。



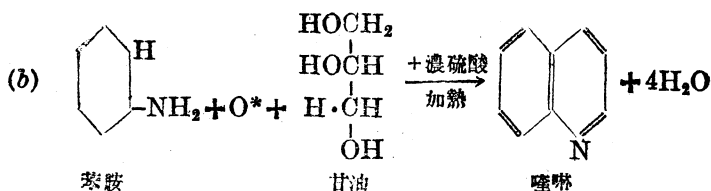
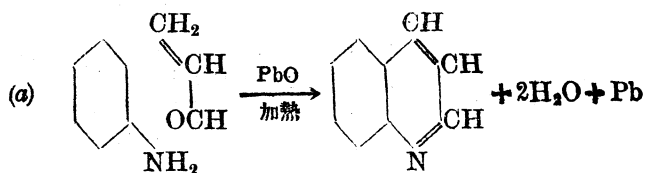
性質 多六氫吡啶為具薄荷香的無色液體 (106°)，其水溶液的鹼性稍強。在自然界內和胡椒酸 (Piperic acid) 化合成胡椒鹼 (Piperine) [128°] 而存於胡椒中。



總論 多六氫吡啶可由將戊二酸 [1,5] 和鹽酸共同蒸餾以製備，很好說明其構造。



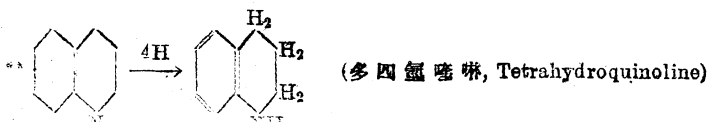
189. 噻啉 $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ 噻啉也是存於煤焦油及骨油中的液體, 又名苯駢吡啶 (Benzopyridine), 其構造可由下述之苯胺和丙烯醛混合加熱於氧化鉛上通過的合成法(a), 以及同原理的斯克勞普 (Skraup) 合成法 (b) 推出。



噻啉可因氫化而先於吡啶核上加入四氫原子**。

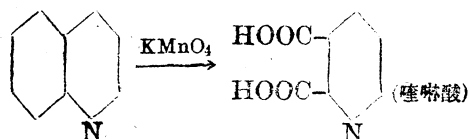
性質 噻啉為具刺戟臭而難溶於水的液體 $[-22.6^\circ]$ (238°), 和吡啶相似, 可呈核取代作用及叔胺鹽基的反應。遇重鉻酸即造成橙黃色鹽 $(\text{C}_9\text{H}_7\text{NH}_2)_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7$ 而沈澱。

* 用硝基苯氧化。



[實驗] 將少量喹啉溶解於稀鹽酸或稀硫酸內，加入過鉻酸鉀的鹽和水溶液，即產生重鉻酸喹啉的橙黃色沉澱。

如用高錳酸鉀將喹啉氧化時，則苯核被破壞而產生喹啉酸(Quinolic acid)，即吡啶二甲酸[α, β]。

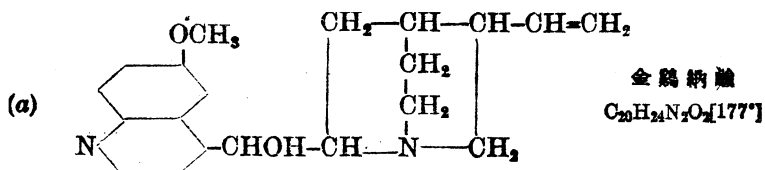


喹啉和碘化烷基化合，即造成烷基喹啉鹽。

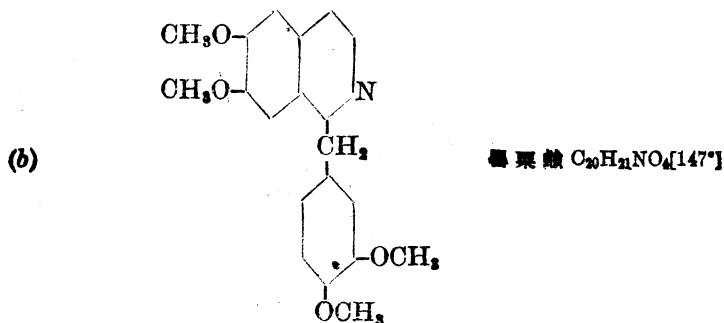
190. 異喹啉 $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$ 異喹啉(Isoquinoline)乃喹啉的異構物，同發見於煤焦油中，係作成難溶於水的硫酸鹽，由分晶法以使其與喹啉等分離。異喹啉為無色晶體[21°](246°)，如用高錳酸鉀氧化，則一方產生隣苯二甲酸，而另一方則產生喹啉酸的異構物吡啶二甲酸[β, γ]，故可決定其構造式如下：

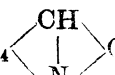


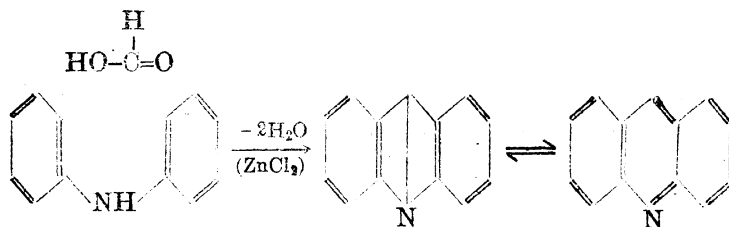
喹啉和異喹啉同為多種質鹼中的構造成分，例如將金鷄納鹼(Quinine)及弱金鷄納鹼(Cinchonine)等蒸餾時產生喹啉，而喹啉與異喹啉又為嗎啡鹼(Morphine)及罌粟鹼(Papaverine)等鴉片質鹼的成分，因此可知此兩種物質實為某種質鹼的基體。由下列構造的例可以表明：



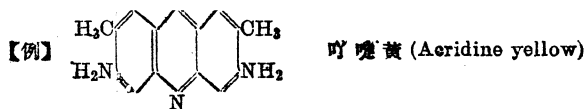
其硫酸溶液呈藍色的螢光。



191. 吡啶 C_5H_5  C_5H_4 吡啶 (Acridine) 具有於噻嘧之 α, β 位置上與一苯環縮合而成的構造, 煤焦油中略含有少許, 又可由二苯胺與甲酸縮合而成。



性質 吡啶為無色針狀結晶 [109°], 其稀水溶液呈藍色的螢光, 為螢光性染料的基本原料。



習 題

- (1) 試說明合成吡啶的斯克勞普氏法。
- (2) 試寫出吡啶的構造式。

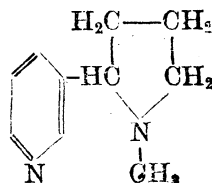
第十章 質鹼、脲酸及嘔哈衍生物

192. 質鹼 凡因含有氨基氮而呈鹽基性，由吡啶、嘔啉、異嘔啉核等所成之複雜環狀植物性物質，總稱為質鹼 (Alkaloid)。

- 【例】 (a) 具吡啶環的，如菸鹼、毒芹鹼 (Coniine) 等
 (b) 具嘔啉環的，如金雞納鹼類。
 (c) 具異嘔啉環的，如罌粟鹼、嗎啡等。

通性 (a) 種為僅由 C, H, N 三元素所組成而不含氧的質鹼，於常溫時成液體。

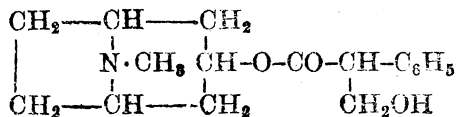
【例】 菸鹼 (Nicotine) $C_{10}H_{14}N_2$ (246°)
 (菸草中) $(\alpha)_D = -168.2^\circ$



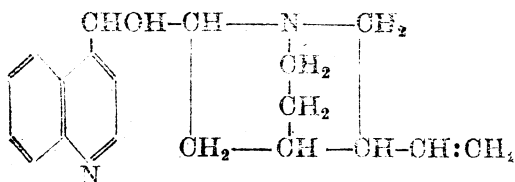
(b) 及 (c) 除 C, H, N 三元素外，尚含有氧，一般係成無色的結晶體 (301 頁)。

【例】 莨菪鹼 (Atropine) $C_{17}H_{23}NO_3$ [115.5°]

$[\alpha]_D = \pm 0$ (外消旋性酯類)



弱金雞納鹼 (Cinchonine) $C_{19}H_{22}N_2O$ [264°]
(錫納鹼) $[\alpha]_D^{17} = +23^\circ$



特徵 一般呈苦味，具有強烈的生理作用。例如**賽鹼**可使神經興奮，惟**嗎啡**可使之麻痺，**顛茄鹼**則可使瞳孔放大，而**金雞納鹼**則為瘧疾 (Malaria) 的特效藥及強壯劑等。

浸取法 將試料碎成粉末，加稀酸液攪盪，以便使鹼溶出，再加三氯甲烷和鹼液則遊離的鹼鹼即溶解於三氯甲烷內，使鹼存於植物體中時，多係和蘋果酸及檸檬酸等成爲鹽類。

沉澱作用及呈色反應

第36表 鹼鹼沉澱劑

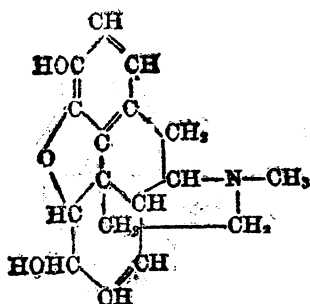
(a) 錳酸	(b) 磷鉀酸	(c) 磷鎢酸
(d) 氯化汞	(e) 碘化汞鉀	(f) 苦酸等

此等物質和鹼鹼作用，即產生特殊沉澱。

鹼鹼可因濃硫酸、濃硝酸或於濃硫酸內滴加少許硝酸所成的溶液而顯多種的顏色。

193. **嗎啡** $C_{17}H_{19}NO_5 \cdot H_2O$ **嗎啡** (Morphine) 爲鴉片中最主要的鴉片鹼，可用爲鎮痛劑及催眠劑。其構造雖尚未確定，惟由魯濱遜 (R. Robinson) 式可見其頗爲複雜，殆由其核和噁啡喃之核所交錯組成的物質，和錳粉共同蒸餾，則產生**菲**、**吡**

啞、吡咯及嗒啉等。



嗎啡 (R. Robinson 式)

$[230^\circ] [\alpha]_D = -130.9^\circ$

第 37 表 主要的鴉片鹼

嗎啡	Morphin	$C_{17}H_{19}NO_3$	12%
可待因	Codein	$C_{18}H_{21}NO_3$	0.3%
蒂巴因	Thebain	$C_{19}H_{21}NO_3$	0.4%
罌粟鹼	Papaverin	$C_{20}H_{21}NO_4$	0.8%
那可汀	Narcotin	$C_{22}H_{23}NO_7$	5%
那碎因	Narcein	$C_{23}H_{27}NO_8$	0.2%

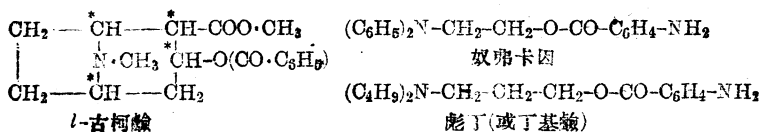
[實驗] 嗎啡具鹼性，也能溶解於酸液中，滴氯化鐵於氫氧化嗎啡內，則呈紫藍色。加濃硫酸數滴於水浴上暫熱，並放冷後，再加硝酸一滴，即呈紫色。

使嗎啡鹼鈉甲基化，則變成可待因 $[150^\circ]$ 。

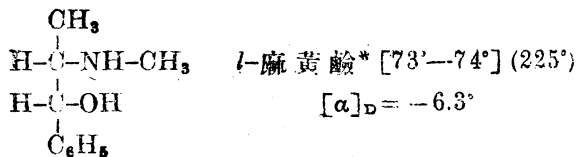
194. 古柯鹼 $C_{17}H_{21}NO_4$ 古柯鹼 (Cocaine) 為含於古柯樹葉中的無色結晶體，其鹽類可溶於水內，普通採用其鹽酸鹽以作為局部麻醉劑，即將其溶液注射於皮下，以麻痺其局部神經。其代用品如奴弗卡因 (Novocaine) 等局部麻醉劑現已合成了許多種。

一般藥物的生理作用係以化合物之構成分為主，故認古柯鹼構造式中的 $\text{>N-C-C-O-(CO-C}_6\text{H}_5\text{)}$ ，即為其麻醉作用的主因。當由合成法以製成含碳原子較古柯鹼略少 ($\text{>N-C-C-O-(CO-C}_6\text{H}_5\text{)}$) 之化合物時，遂發見具顯期以上之好結果的奴弗卡因。

如先將奴弗卡因及古柯鹼的構造式加以比較，再與牙科以及眼科上所用局部麻醉劑中之彪丁 (Bytyn) 相比較，即可明確的看出類似的生理作用和構造式的關係。

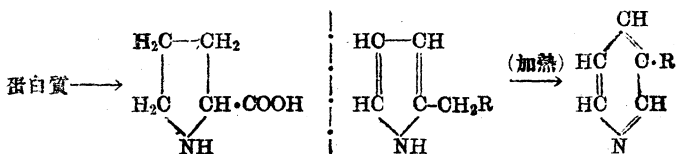


195. 顛茄鹼 $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3$ 顛茄鹼 (Atropine) 乃存於顛茄 (*Atropa belladonna*)、曼陀羅花 (*Datura alba*) 等中的植物性基，具有放大瞳孔的效力。其分子構造係顛茄醇 (Tropine) $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$ 之顛茄醇酸 (Tropic acid) $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ 的酯 (303 頁)，惟如以苯羧乙酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOH}$ 替代顛茄醇酸，則其放大瞳孔的力量更大，這種苯羧乙酸顛茄酯稱為后馬託品 (Hyomatropine)。又麻黃中所含的麻黃鹼 (Ephedrin) 也和顛茄鹼一樣，能呈放大瞳孔的作用。

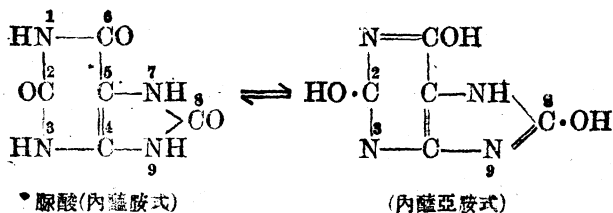


* 依 1909 年日人長井長義氏所決定的構造。

【註】 植物體中如嘔酸等毒物之產生，係相當於其廢棄代謝物，如羧酸、顯茄酸、古柯酸等的構造式中大都含有吡咯核，此想係由於因蛋白質的分解而產生吡咯啉甲酸(Proline)一事實相關。又葉綠素中也含有吡咯核，故於生物體內因新陳代謝，先產生具吡咯核的物質，再由吡咯衍生物以產生嘔啉核等。俟實驗將烷基嘔啉加熱，則產生嘔啉的衍生物。

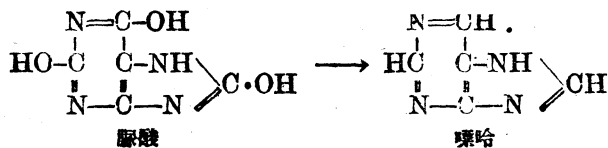


196. 脲酸及嘔啉衍生物 脲酸(Uric acid) $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3$ 學名三氧化嘔啉，因存於尿石中而得名，惟人尿中含量極少，以肉食動物的尿以及鳥類與蛇類排泄物中為最多。實際上，易由含有多量脲酸銨鹽之鳥糞石(Guano)中製出。脲酸具特殊二鹽基性酸的作用，其鎳鹽與多六氫嘔啉鹽易溶於水，惟酸的本身實為難溶於水的結晶質粉末，其和普通羧酸之不同，可由下式看出：

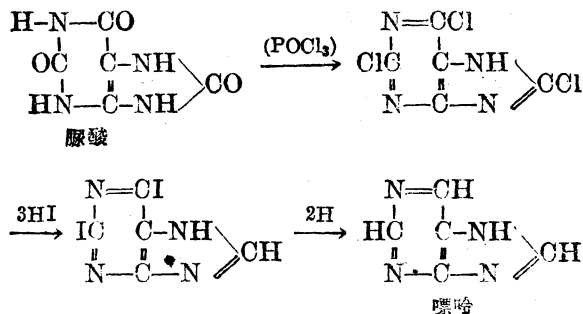


即其酸性係由於在3及9位置的H移於2及8位置而變為HO-以呈現，而脲酸乃由二尿素基所構成。

嘌呤 (Purine) $C_5H_4N_4$ 也具有和尿素相類似的構造, 惟比較簡單, 故可視為尿素的母體。茲於表示脲酸和嘌呤的關係之前, 先將兩者的構造加以比較。

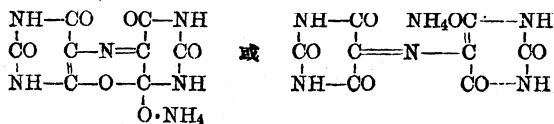


將脲酸變為嘌呤的反應 脲酸受 POCl_3 的作用, 變成氯化物, 再和 HI 作用, 即變成二碘化嘌呤。如更用鋅和水以使二碘化嘌呤還原, 即獲得嘌呤。

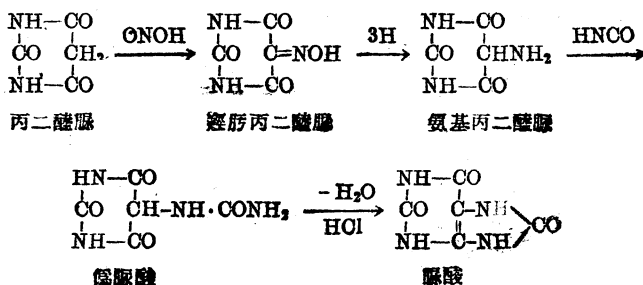


嘌呤為易溶於水的晶體 [216°], 於呈鹽基作用一點, 却難溶於鹽酸液內, 和二鹽基酸的作用相反。

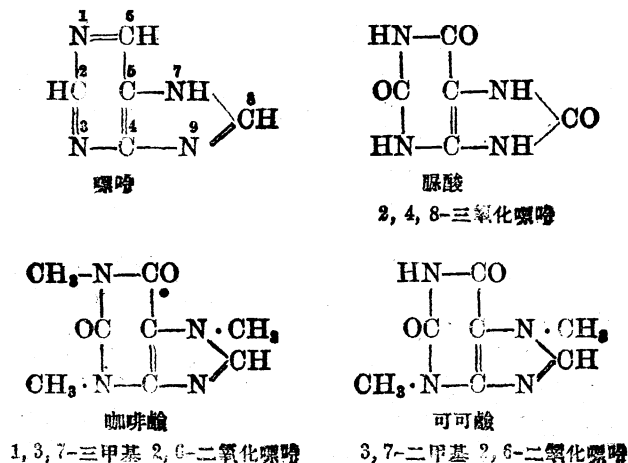
脲酸的鑑定法 紫紅脲反應 (Murexid reaction) 乃將脲酸和稀硝酸共同蒸發以使氧化, 再加氨水於其殘滓中, 則呈紫紅色。又如使脲酸變成 1, 4-二氮六圓 (Piperazine) 鹽, 則可溶於 50 倍的水內。



脲酸的構造由下述的合成法也可證明脲酸的構造即先用亞硝酸作用於丙二醯脲,以製成脛脲丙二醯脲(Violuric acid),再使還原為氨基丙二醯脲(Uramil),然後用酸作用於KONO以加入HNCO而製成偽脲酸(Pseudouric acid),最後更與鹽酸共同煮沸以使脫水,即縮合為五員環。



197. 咖啡鹼及可可鹼 如同脲酸可視為嘧啶的衍生物一樣,存於咖啡豆與茶葉中的咖啡鹼(Caffeine),一名茶鹼(Theine)[235°],以及存於可可中的可可鹼(Theobromine)[351°]也可視為嘧啶的衍生物,如下式所示:



咖啡鹼及可可鹼均略呈興奮作用,爲植物性含氮化合物,可作爲質鹼應用。

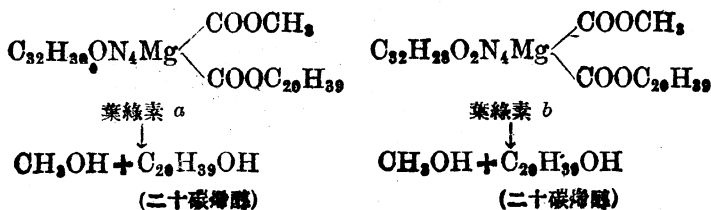
習 題

- (1) 那裏種物質爲質鹼的沉澱劑?
- (2) 試證明尿酸爲嘌呤的衍生物
- (3) 尿酸、咖啡鹼和可可鹼於構造上具有何種關係?

第十一章 葉綠素、血色素

及生物色素類

198. 葉綠素 (Chlorophyll) 將綠葉用 90% 的酒精浸取, 即可獲得 *a*, *b* 二種葉綠素, 這兩種物質均為含有鎂之有機酸的二元酯類, 各具有不同的吸收光譜 (第 276 頁), 和葉紅素 (Carotin) 共存於葉中的藍綠色的葉綠素 *a* 及黃綠色的葉綠素 *b* 之含量的比約為 3 : 1. 因其為酯類, 故於皂化時, 即產生一種不飽醇中的二十碳醇 (Phytol) $C_{20}H_{39}OH$ 和甲醇以及二羧酸中的葉綠素酸 (Chlorophylline) *a* 及 *b*. 如將這種葉綠素酸分解以除去羧基, 即同產生分解葉綠素 (Aethiophylline) $C_{32}H_{36}N_4Mg$, 故可推知鎂或係與氮直接結合. 如更使和酸作用, 由二原子氫以取代鎂, 則變成無鎂分解葉綠素 (Aethioporphyrene) $C_{32}H_{38}N_4$, 同樣的無鎂分解葉綠素也可由如次節所述的血色素以衍生.

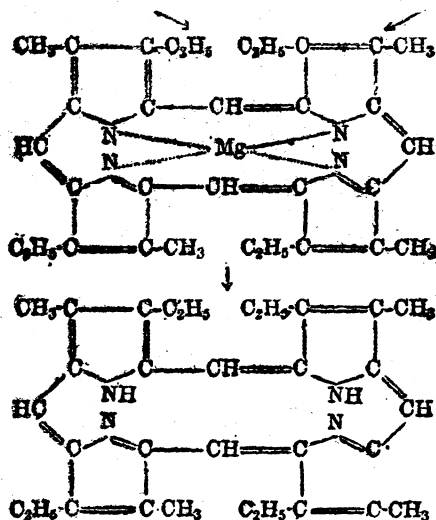




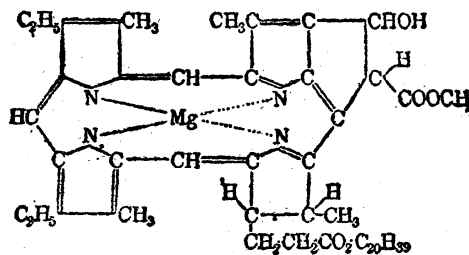
葉綠素酸 a



葉綠素酸 b

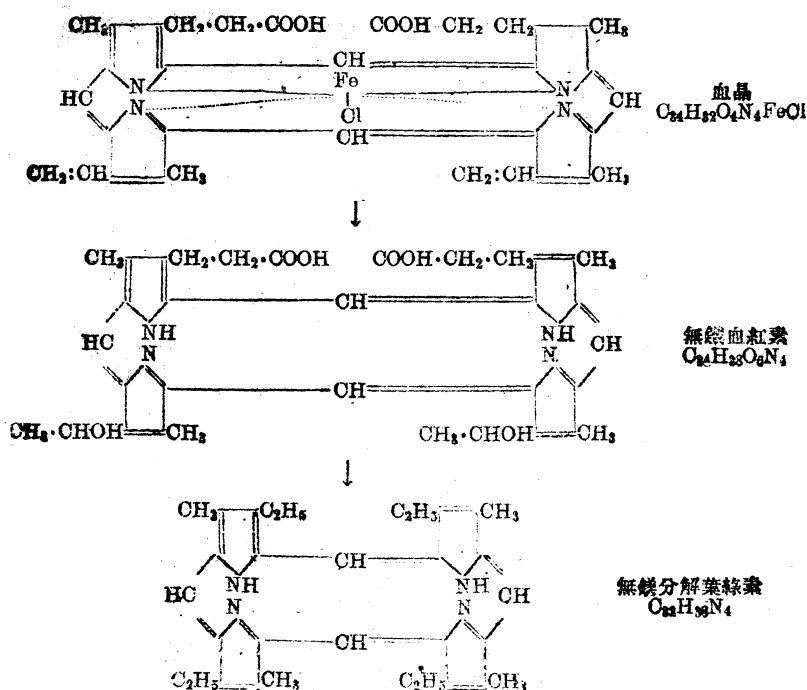


即無鎂分解葉綠素(Aethioporphyryne)乃由四吡咯核所構成，並可推定其構造式如上，因此分解葉綠素(Aethiophylline)的構造式也可推出，而斯托爾(A. Stoll)氏遂建議葉綠素 a 的構造式係如下：



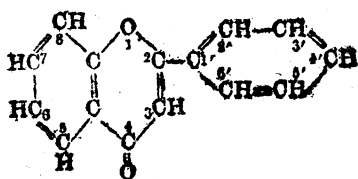
199. 血色素(Haemoglobin) 血色素乃稱為血球素(Glo-

bin) 的單蛋白質和血色原 (Hæmochromogene) 的結合體, 惟於空氣中, 則變為由血球素和血紅素 (Hæmatin) 二成分所構成的足氧血紅素 (Methemoglobin). 即由血液所得的色素實際上為具血紅素之組成的鹽基, 故其鹽酸鹽 $C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$ 稱為血晶 (Hæmin). 由血晶內除去鐵, 則產生由四個吡咯核所構成的無鐵血紅素 (Hæmatoporphyrin) $C_{34}H_{30}O_6H_4$, 再使分解以除去碳酸, 即獲得一種無鎂分解葉綠素 (Aethioporphyrin) $C_{22}H_{30}N_4$, 故血色素和葉綠素之構成分的根原可說是完全相同.

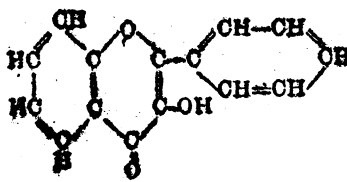


【註】血液中的鐵也可和吡咯核中的氮結合而成錯化合物，和藍血色素相對，在軟體動物中有一種稱為血藍素 (Haemocyanin) 的含銅蛋白質，於氧化狀態時呈藍色。

200. 吡啶及吡啶咯系色素 乃存於自然界的一羣植物性黃色素，由其構造上可知其為吡啶 (Flavone, 學名 2-羥基苯駢吡啶 $C_{15}H_{10}O_2$) 及吡啶咯 (Flavonol, 學名 2-羥基-3-羥基 [3] 苯駢吡啶 $C_{15}H_{10}O_3$) 的衍生物。

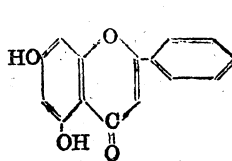


吡啶

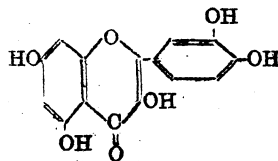


吡啶咯

【例】5, 7-二羥吡啶 (Chrysin) 乃吡啶系的二羥基衍生物，係由白蠟及白藜的芽中取出，又吡啶咯系色素中的5, 7, 3', 4'-四羥吡啶咯 (Quercetine) 則係由北美所產的槲皮中得出，常成配糖物而存於植物體中。

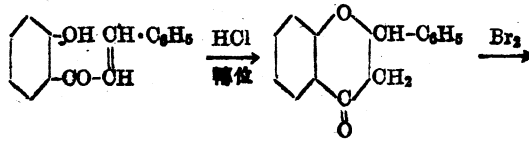


5, 7-二羥吡啶 [275°]



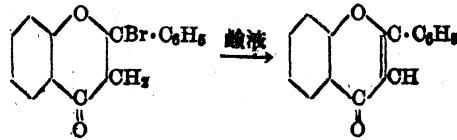
5, 7, 3', 4'-四羥吡啶咯 [314°]

吡啶的構造 將鄰羥基苯甲酸、苯乙酮和鹽酸的醇溶液共同煮沸，先製成2, 3-二羥吡啶 (Flavanone)，再於起溴取代作用後，用鹼液處理，以除去 HBr 而製出。故可推知吡啶的構造式一方係由 γ -吡啶和苯的縮合所構成而另一方則更與一苯核相連結。

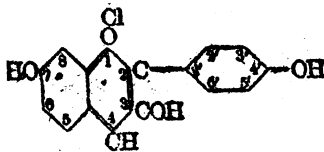


乙基丙酮羧酸乙基酯

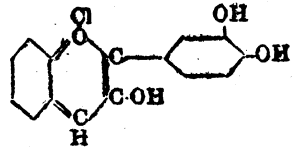
2, 3-二氫噻吩



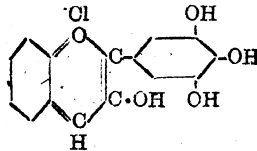
201. 花色原 植物的黃色素大都與噻吩及噻吩略有密切的關係，但花及果實之紅紫藍等色素則又有一羣稱為花色原 (Anthocyan) 的植物性色素。花色原中無論何種均為醌類物，故和酸共煮或因適當酵素的作用，即分解成如葡萄糖的糖和花色素 (Anthocyanidine)，而這種花色素於構造上與噻吩及噻吩略有密切的關係一事實，可由比較如下所示花色素的三種基本物質中之有機氯化物的加成化合物的構造而明瞭。



氯化天竺葵色素 (Pelargonidine chloride)
(含於緋天竺葵等中)



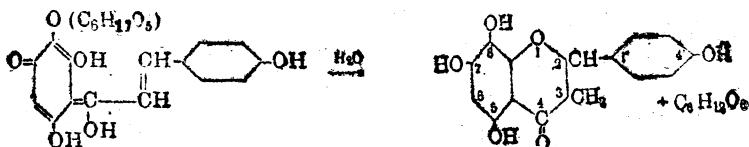
氯化矢車菊色素 (Cyanidine chloride)
(含於玫瑰、仙人掌及蒲葷等中)



氯化飛燕草色素 (Delphinidine chloride)
(含於三色堇等中)

構造實驗上如將噻啞咯系中的5, 7, 3', 4'-四噻啞咯於鹽酸溶液中用鎂還原, 則變成如上記第二式所示的矢車菊色素鹽。將此等花色素和酸共同熔融時, 則一方產生苯三酚而他方產生各種的羧基甲酸一事實, 也很和上述的構造式一致。

【附】紅色素中的紅花色素(Carthamin) $C_{21}H_{20}O_{11} \cdot 2H_2O$ 係成爲配糖物而含於紅花中, 爲取去葡萄糖計, 可與稀磷酸共煮, 則其構造發生變化而產生噻啞咯之衍生物中的5, 7, 8, 4'-四噻啞咯(Carthamidin)。



(醣式)

紅花色素(紅色素)

5, 7, 8, 4'-四噻啞咯(黃色)

202. 色素類脂質(Lipochrome)或脂黃素(Carotinoid) 人參色素中的葉紅素(Carotin)及番茄色素中的紅茄色素(Lycopene)等係非常不飽和, 可加入多量的氫, 屬於色素類脂質之脂肪性色素的一羣中, 因其構造式中含有多數的雙鍵故又稱爲多炔屬(Polyene)色素。

[1] 葉紅素 $C_{40}H_{56}$ 葉紅素爲人參的色素, 其分子中具有11個雙鍵, 故可加入11對氫原子而變成石蠟屬相似的物質。天然的葉紅素可分離爲 α , β , γ 三種異構物, 惟 β 式的量爲最多, 在反應與營養上具有與維他命A (Vitamin A) 相似的作用。

第十二章 酵素、刺激素及維他命類

203. 酵素 由生物體的生活細胞所創造之膠狀有機物，分泌於細胞外或儲藏於細胞內，具有選擇的接觸作用的物質，就稱為酵素 (Enzyme)，因酵素而起之化合物的分解、氧化以及有機合成等作用，就稱為發酵 (Fermentation)。

製法和性質 酵素為本質不明的有機物，係依其接觸力以區別，但可利用其溶於水而不溶於酒精的性質以取出，即先將含有酵素部分的細胞破碎，用水抽出，再加入多量的酒精以使酵素沈澱，然後加壓過濾以採收，最後，即使之乾燥，或做成水溶液，並加入少量的甲苯等作為防腐劑以保存。

[I] 一般於 40° 內外的最適溫度時，其作用最為活潑，而於 60° — 70° 以上，即行分解，若冷至零度以下，則其作用消失，惟俟溫度升高，復可再行活動。又各種酵素各具有一最適的 PH 值。

[II] 酵素可因對於生物的毒物 (例如 HCN, $HgCl_2$ 等) 而消失其作用，一般稱為麻痹物質 (Paralyser) 之能抑制酵素的作用之物質，想係能凝固酵素或與酵素結合，而妨礙其活躍的緣故。

[III] 酵素具有膠狀物的通性，因其吸附性而能吸附於電性相反物質的表面上，惟如用其他 PH 液洗滌，即可使之

溶離 (Elution).

[IV] 酵素的作用須各得其所, A 酵素的作用不能用 B 酵素來替代. 例如麥芽糖酵素 (Maltase) 可使 α -配醣物水解. 甾醣酵素 (Emulsin) 可使 β -配醣物水解, 惟兩者均不能互相更換. 又如使澱粉起酒精發酵時, 係先用醣化酵素 (Diastase) 使澱粉化爲糖類, 然後於酵母汁液的輔助下, 醇酵素 (Zymase) 始起作用而發生酒精發酵, 這可表明醇酵素需要輔酵素的輔助, 故知酵素的作用係常因輔助物以促進.

種類和名稱 酵素係各依其特有的作用以命名, 例如分解菊糖 (Inulin) 的酵素稱爲菊糖酵素 (Inulase), 分解尿素 (Urea) 的酵素稱爲脲酵素 (Urease), 即大多於被作用物 (Substrat) 後附加酵素二字以定名. 酵素的分類名也係隨被作用物的分類名而定.

茲將數種主要酵素, 分類表示如下:

(1) 解醣酵素 (Carbohydrase) 和水解酵素 (Hydrolase).

酵 素	所 在	被作用物	生 成 物
澱粉酵素 (Amylase)	唾液, 胰液, 腸液	澱粉, 獸糞粉	糊精, 麥芽糖
麥芽糖酵素 (Maltase)	血清, 胰液, 腸液	麥芽糖	葡 萄 糖
乳糖酵素 (Lactase)	腸 液	乳 糖	葡萄糖及分解乳糖
轉化酵素 (或蔗糖酵素) (Invertase)	腸 液	蔗 糖	葡萄糖及果糖
甾醣酵素 (Emulsin)	苦扁桃, 杏仁	苦杏仁素	葡萄糖, 苯甲酸及 HCN
醇酵素 (或酒酵素) (Zymase)	酵 母	已 醱	C ₂ H ₅ OH 及 CO ₂

胃液素 (Pepsin)	胃 液	蛋 白 質	蛋白質, 消化蛋白質
胰蛋白酶素 (Trypsin)	胰 液	蛋白質, 消化蛋白質	多縮氨基酸, 氨基酸
小腸粘膜素 (Erepsin)	腸 液	多縮氨基酸	氨基酸
解脂酵素 (Lipase)	胰液, 薑麻子	脂 油	脂肪酸及甘油
脲酵素 (Urease)	細菌, 豆類	尿 素	NH_3 和 CO_2

(II) 氧化酵素 (Oxidase)

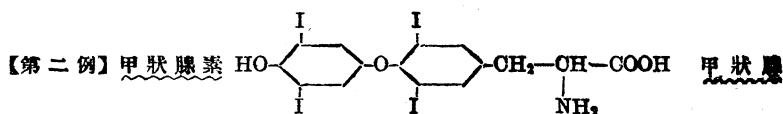
過氧化氫酵素 (Katalase)	生物體組織, 肝臟	H_2O_2	O_2 和 H_2O
過氧化酵素 (Peroxidase)	同上, 白血球	過氧化物	活性氧

食物的消化和酵素的活躍 (I) 澱粉可被唾液中的糖化酵素起部分的糖化, (II) 胃粘膜中的胃液素原 (Pepsinogen) 因稀鹽酸變成胃液素 (Pepsin) 後, 於酸液中可將蛋白質分解為蛋白質 (Protease) 及消化蛋白質 (Peptone) 等。胃液中胃液素的最適溫度為 40° , 其最適 PH 值為 1.4。次十二指腸液與胰液相混和, 則胰液中名為胰液素原 (Trypsinogen) 的酵素原 (Zymogen) 即因動酵素 (Kinase) 腸表皮素 (Enterokinase) 而變成胰液素 (Trypsin), 結果, 遂使蛋白質等變為多縮氨基酸等。腸液中胰液素的最適溫度為 40° , 其最適 PH 值為 8。此時脂肪即依解脂酵素 (Lipase) 分解為脂肪酸和甘油, 而澱粉則依澱粉酵素分解為與麥芽糖相似的糖類。 (III) 肝臟的一種作用係產生膽汁而貯於膽囊內, 當食品中的脂油進入十二指腸時, 膽汁即使之乳濁化, 俾易於消化。 (IV) 小腸液中雖也含有分解脂肪的解脂酵素及分解糖類的糖化酵素和麥芽糖酵素等, 而以小腸粘膜素 (Erepsin) (最適溫度為 40° , 最適 PH 值為 7.8) 最為活躍, 可將多縮氨基酸分解為氨基酸。由控制這種消化作用之酵素具有選擇的作用一點觀察時, 想酵素係和被作用物一度造成不安定的化合物, 以促進其作用。澱粉因唾液而分解的量 x , 與唾液量成正比, 而胃液素對於蛋白質的分解量 x , 則係與酵素量 E 的平方根, 以及反應時間 t 的平方根成正比。

$$x = K\sqrt{E}, \quad x = K'\sqrt{t}.$$

204. 刺激素 於生物體內由不具導管的腺逐漸分泌並各呈特殊之生理作用的物質稱為刺激素 (Hormone).

【第一例】副腎素 $C_9H_{13}O_2N$ 副腎素 (Adrenaline) 係因其為由副腎腺 (Adrenal glands) 分泌於血液中而得名, 除生理上可使血壓上昇並作為止血劑外, 又可應用於外科及眼科方面(第231頁).



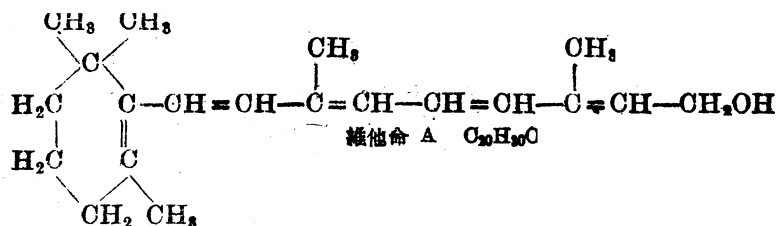
素 (Thyroxine) 乃由甲狀腺 (Thyroid gland) 所分泌出的刺激素, 人體內如缺乏甲狀腺素時, 在成人則易罹痛風症, 而在小兒則多陷於白痴或發育不全, 故自身的內分泌如感不足, 則應用碘劑由外部加以適當的補給.

【第三例】胰島素 胰島素 (Insuline) 乃胰臟中的刺激素, 缺乏時易生糖尿病. 現在係由羊的胰臟內取出以用於醫藥. 胰島素具有能減少血中葡萄糖量的作用, 為和 $C_{45}H_{69}O_{14}N_{11}S \cdot 3H_2O$ 一式相當的一種蛋白質.

205. 維他命 醣類、蛋白質、脂肪及無機鹽類為必要的四大營養素, 乃吾人習知的事實, 惟此外當需微量的維他命. 則一直到近來方纔知道, 但由其必要量比其他營養素甚少一點觀察, 恐非能量的淵源而係具有滑潤的功用, 可使代謝作用圓滑的進行. 其必要量非與其他食料同樣的供給不可, 如果不足或甚至缺乏, 則起缺乏症. 例如缺乏維他命 A 即發生夜盲症.

維他命 A 維他命 A 多含於鱈魚肝油和牛酪中. 例如將魚肝油和氫氧化鉀的醇溶液共煮以使皂化, 並使此時所

生的脂肪酸變為鈣鹽而沈澱，再將其濾液蒸發，即可用乙醚由其殘渣內抽取維他命 A。維他命 A 為脂溶性淡黃色的粘稠油狀液，其構造可用式表明如下：



即為高度不飽醇，全體具和葉紅素相似的構造(315頁)，係由萜萜環和含三對共軛雙鍵的側鏈相結合而成。

維他命 B* 維他命 B 乃棕色粉狀物，可由空氣中吸收濕氣，依其生理作用等更可區分為 $\text{B}_1, \text{B}_2, \text{B}_6, \dots$ 等種。

B_1 於米糠及麥酒的酵母等中含量頗多，由此等物質中可取出其水溶性的棕色結晶質粉末，作為有效的抗腳氣病劑 (Antiberiberic vitamin)，其分子式有以下三種：

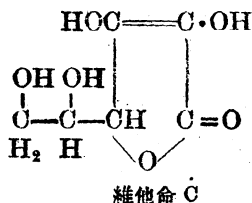


B_1 [221*] 具鹼性，可與酸類造成鹽。

維他命 C 維他命 C 含於蜜柑、番茄和綠茶等中，如缺乏時，即起壞血病，故又稱為抗壞血病維他命 (Antiscorbutic vitamin)。其構造式為一種經基內酯，可由 *l*-木質醛醣或 *l*-清涼茶醛醣 (*l*-sorbose) 等以合成，因其呈醇酸的反應且屬於 *l*-

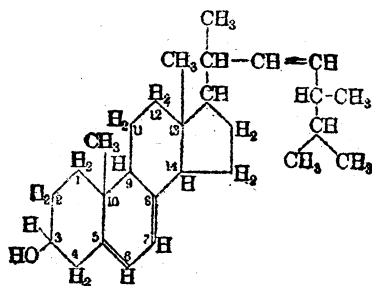
*維他命 B 乃芬克 (Funk) 氏與鈴木梅太郎氏於 1911 年分別發見。

式，故又稱為 *l*-ascorbin 酸，不甚安定，熱至 70° 以上即行分解，尤以有痕跡的銅存在以促進氧化時，分解更易，罐頭蔬菜和新鮮的蔬菜



不同，沒有抗壞血病的功效，可由維他命 C 已經分解以說明。維他命 C $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 為一種水溶性晶體 [189°]

維他命 D 維他命 D 與 A 相伴產生，含於魚肝油與牛酪等中，可溶於脂肪內，缺乏時即起佝僂病，因這種病症可用維他命 D 以治愈，故又稱為抗佝僂病維他命 (Antirachitic vitamin)。這種維他命可使由魚肝油內變為頗濃厚，係由碳、氫、氧三元素所構成，並具有醇性，當麥角醇 (Ergosterine) $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{OH}$ 受紫外線的照射時，則得和維他命 D 同樣的物質，故如用麥角醇作為維他命 D 的母體，則可依光線照射使變為特殊的有效異構物。



麥角醇因紫外線照射所生的高級不飽一元醇中之名為維他命 D₂ 的物質，是否與魚肝油中的維他命 D 完全相同，現在還沒有確定。



版權所有
翻印必究

中華民國三十年十二月渝初版
中華民國三十二年四月三版米紙本

近世有機化學

全一冊 改正定價國幣四元七角
(外埠酌加運費匯費)

原	著	者	管	沼	沛	華
譯	述	者	常	伯	華	
發	行	人	吳	秉	常	
印	刷	所	正	中	書	局
發	行	所	正	中	書	局

(863)

(3.00)渝·本

2/2—0.12

D44
51




10510673