

3  
10/022  
(1)

3

10/022

(1)

## 序

語云：「本立而道生」，「盈科而後進」，終始先後，乃學者應循之過程，譬彼行遠登高，非車航階梯莫達，其理一也。

近代醫學發展之神速，全係有賴於純粹科學之日有進步，物理化學生物等科，尤為研修醫學之基礎；在各國對此目的雖皆不乏適當教本而在我國猶苦不易尋求寧非一大憾事！

北通王侈仁博士，專攻化學有年，自德歸來，研求益精，乃於講學之餘，從事撰著，最近著有有機化學一書；以膾炙人口之Otto Diels 氏有機化學為骨幹，並增加軍事化學及單純有機化物之證明法；以應國難期間及肄習醫農等科者之需要，材料豐富，眉目清楚，計分總論暨上下兩編，都三十五萬言，出稿示余，因悉其優點所在，誠不啻建一車航階梯，為一般學子——尤其習醫者——行遠登高必循之過程，嘉惠士林，寔有涯涘？將來風行海內，紙貴洛陽，固不俟諸著蔡也。

中華民國三年十月一日古越吳祥鳳序於平大醫學院

## 自 序

余感覺初讀有機化學之人，對於各族物質，不需要個別之探微索隱，乃在提綱挈領之認識，以為進求此種學科之門徑，是以這本有機化學之取材，十分之九，係根據吾師 Otto Diels 氏所著 „有機化學入門” 一書；並選載單純有機化合物之鑑定法及重要之毒瓦斯數十種，以此，余希望這本書不惟供習化學者之嚮導，亦可為習他種科學者所採用，海內同志幸賜教焉。

## 凡 例

- I. 本書分總論及上下兩編總論內敘述碳化合物組成之檢查法，結構式之測定及碳化合物之特徵，上編講脂肪族化合物，下編講芳香族化合物。
- II. 本書之中文化學名詞，根據教育部最近所公布之化學命名原則，並於其後附以西文。
- III. 本書之分子式均以最新最明顯之結構式表示之。
- IV. 本書內容除直譯 Otto Diels 氏之 „Einführung in die organische Chemie” (1932) 一書外，並參考下列各書：
- 1) Lehrbuch der organischen Chemie von W. Schlenk und E. Bergmann (1932).
  - 2) Lehrbuch der organischen Chemie von Meyer und Jacobsen(1924).
  - 3) Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie von Julius Schmidt(1922).
  - 4) Nachweiss und Bestimmung der organischen Verbindungen von Hans Meyer(1933).
  - 5) Der Gaskampf von Julius Meyer(1926).
  - 6) Justus Liebigs Annalen der Chemie(1933).
  - 7) Die Naturwissenschaften(1934).
  - 8) Die Chemiker Zeitung(1933).
  - 9) Chemische Technologie von H. Ost(1933).
  - 10) Introduction To organic Chemistry by Lowy and Harrow(1932).

目 錄

頁 數

導 言

I 有機化學之意義及其使命	1
Ⅱ 碳化物組成之檢查法	3
1. 定性分析	3
2. 定量分析	4
a) 碳素與氫素之定量法	4
b) 氮素之定量法	5
c) 鹵素及硫之定量法	6
3. 有機定量顯微之分析	6
4. 分子式之計算法	7
5. 分子量之定法	7
Ⅲ 結構式之測定	9
Ⅳ 碳化物之特徵	10
1. 晶形	10
2. 顏色	10
3. 臭味	11
4. 熔點	10
5. 沸點	11
6. 比重	12
7. 分子之屈折	12
8. 旋光作用	13
9. 其他常用之證法	14
Ⅴ 碳化物之分類	14

上 編

開 鏈 碳 化 物

A. 碳 化 氫

1. 飽和之碳化氫	17
-----------	----



飽和碳氫之存在	19
飽和碳氫之生成法與製法	20
飽和碳氫之性質	21
飽和碳氫中最要之物質	22
飽和碳氫之實業化	23
1. 煤氣	23
2. 石油	24
3. 地蠟	25
4. 低溫乾溜石礫製飽和碳氫之法	25
2. 烯屬烴	25
烯屬烴之生成法與製法	27
烯屬氫之性質	27
3. 炔屬烴	30
炔屬烴之生成法與製法	30
炔屬烴之性質	31
乙炔之同系物	32
B 鏈烴之取代物	
1. 鹵素化物	33
鹵素化物之製法	34
鹵素化物之性質與反應	35
最要之鹵素化物	36
2. 醇類	39
醇類之生成法	40
醇類之性質	41
最要之醇類	43
3. 醚類	50
醚之製法	51
醚之性質	52
4. 酯類	53
磷酸酯	53

硫酸酯	53
硝酸酯	54
亞硝酸酯	54
5. 硝基烷	55
硝基烷之製法	55
硝基衍生物之性質	56
6. 有機之硫化物	57
硫醇類硫醚類之製法	68
性質	58
主要之有機硫化物	59
7. 胺類	61
胺類之製法	62
胺類之性質	63
主要之胺類	64
8. 磷類	65
磷類之製法	65
9. 砷類	66
10. 重金屬有機化物	68
11. 腈類與異性腈類	70
12. 一價醇類之氧化物質	72
a) 醛類	72
最重要之醛類	75
b) 酮類	76
最要之酮類	80
c) 脂肪酸	80
脂肪酸之存在及其生成法	82
脂肪酸之組成與性質及反應	82
最要之脂肪酸	84
d) 脂肪酸之衍生物	90
1. 氯化醯類	90

2. 脂肪酸之脂類	90
3. 酸酐	91
4. 烯酮	92
5. 醯胺(胺化醯)	93
6. 脒化醯與脒氮醯	94
7. 脂肪酸之取代物	95
$\alpha$ ) 鹵素酸	95
$\beta$ ) 氨基酸	97
最要之氨基酸	99
$\gamma$ ) 重氮脂肪酸	102
c) 不飽和之一價酸類	102
最要之不飽和酸類	103
f) 炔基酸	106
13 多價醇類	106
a) 兩價之醇類	108
b) 三價之醇類	111
c) 四價醇及高價之醇類	112
14 多價醇之氧化物質	114
a) 醛醇	114
b) 二醛類	114
c) 酮醇, 醯醯及二元酮	116
d) 一價之羧酸	118
最要之羧基酸	119
e) 醯酸	120
f) 羧酸	120
g) 多價酸	126
$\alpha$ ) 兩價之酸類	126
最要之兩價酸	128
$\beta$ ) 不飽和之兩價酸	134
$\gamma$ ) 多價之羧基酸	137

d) 多價酮酸	144
C. 碳素之氧化物	145
1. 二氧化碳	145
2. 一氧化碳	145
3. 亞氧化碳	146
4. 碳酸之衍生物	147
a) 碳酸之酯類	148
b) 碳酸之氯化物	149
c) 碳酸之含硫衍生物	150
d) 碳酸之胺化物	151
Die Ureide	153
e) 胺化脲	155
f) 胺化亞胺碳酸	156
g) 硫化脲	158
D. 嘌呤組	
E. 氰化物	
1. 重氰	164
2. 氰酸	165
3. 氰之氧化物	166
a) 氧氰酸	166
b) 氧氰酸及其衍生物之聚合變化	167
4. 氰之鹵素化物	169
5. 氧氰酸之胺化物	169
6. 氰之硫化物	170
F. 碳水化合物	172
1. 單糖類	173
a) 五碳糖	173
b) 六碳糖	175
六碳糖之性質及變化	176
最要之六碳糖	181

$\alpha$ ) 醛糖類	181
$\beta$ ) 酮糖類	184
2. 重糖類	186
a) 蔗糖	187
b) 奶糖	188
c) 大麥芽糖	189
d) 綜合之重糖類	189
3. 三糖類	191
4. 多糖類	191
a) 澱粉	191
b) 纖維質	193

## 下 編

### 環 鏈 之 碳 化 物

#### A. 純環族化合物

I 三員，四員，五員及七員之環鏈	2
II 六員之環鏈式	5
1. 苯族或芳香族	6
苯核之生成及分裂	13
芳香族之特徵	14
煤矸爲製取苯族化物之原料	15
a) 苯之碳氫化物	15
b) 苯烴之鹵素衍生物	18
c) 硝基衍生物	19
d) 羥苯胺與亞硝化物	21
e) 芳香族之胺化物	21
1. 苯胺及其衍生物	22
苯胺之反應	22
2. 甲基苯胺	23
3. 氮素烷基化之苯胺	24

4. 二苯胺	25
5. 醯基苯胺	25
6. 苯胺之取代物	26
7. 苯二胺	26
f) 重氮之化合物	27
重氮化物之結構式及同分異構之關係	28
重氮化物之反應	26
g) 其他重氮體之衍生物	31
1. 苯胼	31
2. 重氮氨基化物與氨基重氮化物	32
3. 偶氮化合物	35
4. 氧化偶氮苯	35
h) 磺酸	37
磺酸之性質	38
簡單之磺酸	38
i) 羥苯或酚類	39
羥苯類之性質與反應	40
1. 一價之酚類	41
硝基酚	42
亞硝基酚	43
氨基酚	44
2. 兩價之酚類	45
3. 三價之酚類	48
4. 多價之酚	51
k) 芳香族肼之衍生物	52
1. 二苯氯化肼	52
2. 二苯氰化肼	53
3. 二苯胺氯化肼	53
4. 對苯氨基肼酸	53
5. 對二羥間二氨基肼胺	54

l) 醜類	55
對苯醜之衍生物	57
m) 芳香族之醇類	60
n) 芳香族之醛類	61
苯甲醛之性質及變化	61
o) 芳香族之酮類	63
最要之酮類	64
p) 芳香族之酸類	66
1. 芳香族之單酸類	66
aa) 苯甲酸	67
苯甲酸之衍生物	67
羧基之變成	72
$\alpha$ ) 羧苯甲醇	72
$\beta$ ) 羧苯甲醛	72
$\gamma$ ) 羧苯酸	74
bb) 苯基醋酸	79
cc) 肉桂酸	79
肉桂酸之取代物	81
dd) 苯基乙炔丙酸	83
2. 多價之芳香酸	83
aa) 兩價之酸類	83
添氫之二酸苯	85
bb) 三價與多價之芳香族酸	86
3. 苯基化之羧脂肪酸類	87
aa) 杏仁酸	87
bb) 苯基奶酸類	88
4. 苯基之酮酸	88
2. 多核苯之衍生物	89
a) 聯苯	90
聯苯之取代物	91

b)二苯甲烷組	92
c)三苯甲烷組	92
. 三苯甲烷與甲苯二苯甲烷最要之顏料	95
1.孔雀綠	95
2. Rosanilin	95
3. Pararosanilin	96
4. Auringruppe	97
5. Phthaleine	97
d)三苯甲基與三價之碳素	99
e)二苯乙烷組	101
二苯乙烷含氧之衍生物	102
f)縮合之環鏈式	102
1. 苯駢環戊二乙烯組	102
2. 駢苯組	103
駢苯之取代物	105
3. 蒽組	110
蒽之衍生物	112
4. 菲組	114
5. 芴組	116
3. 氫化芳香族化物	117
a)氫化芳香烴	118
b)氫化芳香醇	118
c)氫化芳香之醛及酮	120
d)氫化芳香酸	121
e)松櫛油及樟腦	122
1. 烯屬之松櫛油	123
2. 萜組	125
aa)萜組之烴	126
bb)萜組之醇類	126
cc)萜組之酮類	127



3. 多環鏈之松櫛油物體	129
aa) 萜組	129
bb) 蒾組	130
cc) 莰組	131
$\alpha$ ) 莰組之碳氫化物	132
$\beta$ ) 莰組之醇	132
$\gamma$ ) 莰組之酮	133
4. 橡皮	136
<b>B. 雜環族化合物</b>	
I 伍圓雜環族	137
單核之雜環族	137
1. 呋喃組	137
2. 噁吩組	138
3. 吡咯組	139
吡咯之還原物質	141
4. 吡嗪組 (Pyrazolgruppe)	144
5. 亞胺嗪 (Glyoxalgruppe)	146
6. 三唑 (Triazole)	146
縮合之雜環族碳化物	147
1. 苯駢呋喃組	147
2. 苯駢吡咯組	147
苯駢吡咯之衍生物	148
3. 兩苯駢吡咯組	152
II 六圓之雜環族	152
1. 嘧啶組	152
2. 吡啶組	155
吡啶及其同系物普通之反應	156
吡啶類之衍生物	157
氫化吡啶之衍生物	159
3. 氮化吡啶	160

4. 喹啉組	161
喹啉鹼類之性質	163
喹啉之衍生物	164
複合之喹啉類	165
5. 異喹啉組	165
6. 兩苯駢吡啶組	166

C. 重要之天然物產

I 植物鹼類	168
1. 植物鹼之吡啶組	168
2. 由喹啉衍化之植物鹼類	170
3. 嗎啡組及異喹啉組	172
4. 顛茄鹼組	174
II 蛋白質	177
III 葉綠素	182
IV 葉及花之色素	184
V 胆石素	186
1. 動物胆石素	186
2. 植物胆石素	187
VI 胆酸	187
VII 生活素	188
VIII 刺激素	189



# 有機化學

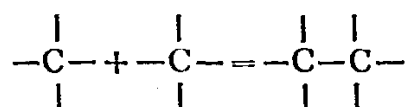
## 導言 (Einleitung.)

### I. 有機化學之意義及其使命 (Begriff und Aufgaben der organischen Chemie.)

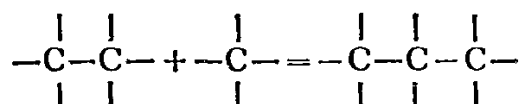
約一世紀以前，世人頗信，從動植物之體中，所得之多量有機物質，有一種特性，厥後經多種試驗人造有機未奏成效，更覺其生成，有一種非常之力在焉，所謂生活力 (Lebenskraft) 是也。迨一八二八年間，此種觀念之差誤，經德國化學家 Wöhler 氏，於動物之體外創製動物排泄之脲素已證明之。科學發明，效果之大如彼者甚鮮，因由彼之研究，有機物質與無機物質之畛域，遂行打消，自人造脲素法發明不久，其他綜合法 (Synthese) 繼之而起，且有機與無機之生成愈可適用相同之化學定律，有機化學研究之範圍亦愈廣，此種研求之結果，於任何方面，謂之為不可預料與無從比喻之成功，非過言也，有機化學之發達，已入萬能之光景，即天然產極繁雜之物質，已能由綜合法製成，例如油脂類糖類，天然產之顏料，如靛藍 Indigo 與茜紅 (Alizarin,) 再者樟腦烟葉精 (Nicotin) 與 Coniin 以及其餘許多不可思議之化合物，現今利用化學方法均可造成之，且進而實行人造蛋白質之工作，由已得之結果，對於將來之成功，毫無疑義焉。

以上所述尚無可以標明有機化合物對於其餘元素所成化合物之區別，雖然，如認其區別為妥貼時則另有其區分之原則在焉。蓋一切有機之物質，均含有碳素，除此之外，且含其他較少之元素，例如氫素，氧素與氮素等，因碳素之存在，而生許多變化與特性，此

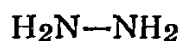
種確爲有機化合物或碳化物造成一種確定之特殊地位，碳之原子，最先由其各以一價相連之能力而顯著：



此種結構可以屢次行之；



以此，多數碳原子，因相連合，而生成碳鏈，此種現象，亦於其他數種元素中表現之：例如有由二氮原子所成之鏈：



惟是碳素，一則易連爲鏈，二則能由若干原子構成，爲其特性，故有由60碳原子直接互連生成之碳鏈，碳原子之此種變化，自然可以表明碳化物爲數之衆，且可明瞭其綜合之法確可擴至無定限，吾人今日所知有詳確定義之碳化物，爲數已近 225000，且陸續增加無已，同時如與他種元素比較觀之，對如此巨數物質之一覽，勢茫然無所措，然尙有其他可以分論之原理在焉。蓋無機物質，多甚安定，即在高溫時，亦多不變，但一般碳化物無論對於化學試劑與較高之溫度，均因其極不安定表示特異，以是有機化學之實驗方法，較實驗無機物質之法，廣博而精詳，且須適應由原子連合種類之多與夫非常易感觸碳化物所致之需要。

近幾十年來，碳化物之研究，頗爲無數化學家所力倡，雖然，今日有機化學，尙有許多待決之問題，由各方面之觀察，均爲有利之舉，故一種化合物之性質，繫乎其化學之組成，可於無限有機之綜合法中，以特別清楚與完備之方法研究之，此種研究之方法，對於理論化學之發達，常甚爲重要。考察尙未發現天然物產之化學性質，乃有趣之要舉，許多問題雖已解決，但尙有若干待探討者，例如酵母 (Fermente) 與酵素 (Enzyme) 之研究，植物毒質 (Alkaloide) 中金雞納 (Chinin) 與嗎啡 (Morphin) 之綜合法及極重要蛋白質之創造等問題之解決，既賴專家之精思密考，復需有機化學最新儀器

之助，因所得之物質，對於人生頗為需要，故關於靛藍茜紅與退熱劑 (Antipyrin) 以及其他等物，俱行大規模之製造。總而言之，有機化學，對於研究理化，醫學與生物，及生理等學者，為不可缺乏之輔助科學也。

## II. 碳化物組成之檢查法 (Ermittlung der Zusammensetzung von Kohlenstoffverbindungen.)

於有機之綜合，或研究自然物產，製得一種新的化合物時，則先決之問題，為其化學之組成，首須判斷物質之內，含有何種元素，次及其原子相互之比例數，此種問題，可用定性分析與定量分析解決之，如無機物質一般，由此再鑑定其分子式。但在許多情形中，關於化合物之組成，分析化學不足以得到一種確定之說明，假如發生疑問時，一種物質之分子式為  $C_2H_2$  或  $C_4H_4$  歟，抑為  $C_6H_6$  歟，則徒恃分析之法不能斷定之，因碳素與氫素之此種比例，是一致的，但可藉分子量之定法 (Molekulargewichtsbestimmung) 以定之，因其分子量為 1: 2: 3 之比，故測定一種分子式有時分析手續與分子量大小之定法，須兼籌並顧也。

### 1. 定性分析 (Qualitative Analyse.)

碳化物之定性分析極簡單，普通祇有幾種元素須行檢查，碳素、氮素、氟素、鹵素 (Halogene,) 硫磺，至他種元素僅有之耳。碳素之存在，常於銷板上燒灼之時發生碳化與燃燒現象洩露之，但欲確證之時，則混以氧化高銅，將此混合物，於乾燥之小試管內灼至赤紅，用是有機物質全為焚毀，則碳素變成之二氧化碳，以氫氧化鋇水 (Barytwasser) 證明之。當有機物質與氧化銅共灼之時，亦見有稍許氮素，因此於燒灼時變化成水，附着於小試管之冷處也。為證明有機化合物之氮素，將此變成氰化金屬，於試管內將要檢查之物質，同鉀一小塊灼赤，含氮之化合物因強烈之反應變成氰化鉀，和溶質以水濾過，於此鹼性溶液內加入數滴硫酸低鐵溶液與一滴氯化高鐵溶液，最後加入多量稀鹽酸。如氮素多時，則得柏林青 (Berlinerblau) 之

沉澱，少則先成一種綠色之溶液，經久放置始沉出少量柏林青。臆料一種化合物內有鹵素時，則取少許，置於鉑絲所着之氧化銅上，於氧化焰內灼之，有鹵素時，則煤氣火焰，因所生成有揮散性之“鹵素銅化物”(Halogen kupferverbindungen) 而發綠色之輝光，此種反應，非常的靈驗，即極少之鹵素化物，火焰亦呈綠色。亦可將此種物質，與純潔之氧化鈣混合，於難熔之玻管內灼之至完全分解，然後溶之於稀硝酸過濾，則鹵素化合物，悉成鈣化物在濾液內，可以硝酸銀證明之。至檢查有機化合物內之硫時，則用研為細末之碳酸鈉與硝酸鈉同之和均，灼至紅熱，待熔質冷後，以水溶之，加稀鹽酸，使成酸性，用氯化鋇證明所生成之硫酸即可。

## 2. 定量分析 (Quantitative Analyse)

### a) 碳素與氫素之定量法 (Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff)

某種有機化合物的碳素與氫素數量之確實測定法，乃根據該物質一定之量，藉灼熱之氧化銅盡氧化之，並將因此所構成之二氧化碳與水於預為稱好適宜之吸收儀器內承接之，則碳素與氫素之量，可由所生成二氧化碳與水之數量，容易算得，此種元素分析之實行，僅為一種由碳素氫素與氧素所成之化合物如下所示：

在一難熔之玻管內，有一長層絕對乾燥顆粒之氧化銅，於管之前部，推入一磁甌，內含稱好之物質。然後將玻管放於煤氣燃燒爐之上，一端同儲氧器 (Sauerstoffgasometer) 銜接，他端與稱好之吸收儀器 (Absorptionsapparaten) 相連，為承接水，則用一種由氯化鈣裝好之 U 形管，至二氧化碳，則用一種裝有濃的氫氧化鉀之儀器以吸收之。實行分析工作時，首先灼熱氧化銅，繼熱磁甌內之物體，同時通氧，以此，物質或為分解，或不變而溜入于灼熱之氧化銅，始盡行氧化，所成之二氧化碳與水為氧帶入吸收儀器之中，至氧最後須由儲氣表 (Gasometer) 中所儲之空氣以驅逐之。由此種分析所得二氧化碳與水之重量，而算碳素與氫素之百分法，至為單簡，依照下列之等式，先算得碳素之值：

CO<sub>2</sub>:C

44 : 12 = 所得之二氧化碳 : X

$$X = \frac{12 \text{ 乘所得之二氧化碳}}{44}$$

$$X = \frac{3}{11} \text{ 乘所得之二氧化碳。}$$

爲算得其百分之值 則以一百乘上式之分子，以所用物質之重量乘其分母，即成下列最簡單之等式：

$$X = \frac{3 \times 100 \text{ 乘所得之二氧化碳}}{11 \text{ 乘所用之物質}}$$

依法，可由水對於氫等于18(H<sub>2</sub>O):2(H<sub>2</sub>)=9:1之比例，以算得該物質所含氫素之百分數，如下列極明顯之等式：

$$X = \frac{100 \text{ 乘所得之水}}{9 \text{ 乘所用之物質}}$$

方才略述之定碳素與氫素的方法，須稍爲變更，假使除此二種元素以外，尚有他種元素，如氮素鹵素與硫磷存在之時，但此種變更，非方法之原則也。

### b) 氮素之定量法 (Bestimmung des Stickstoffs),

吾人固有各種不同氮素之定量法，但多用 Dumas 氏首先創造之法，此法亦係藉灼熱之氧化銅對於該碳化物之氧化作用，因此所變成元素之氮，可由其體積而確定之。用一端封鎖難熔之玻管，在封鎖之端有一層粗粒之碳酸鎂，接之爲一短層顆粒之氧化銅，然後一部爲極細之氧化銅粉面，此種粉面已同稱準待分析之有機物小心和好，繼此遂爲由顆粒氧化銅所成之氧化層，最後有一捲光亮之銅絲網。將如此安排之玻管，放於燃燒爐之上，同一刻度之氮素測量表 (Azometer) 相連，內裝極濃之氫氧化鉀溶液。分析之先，首熱碳酸鎂發生二氧化碳將空氣完全由管內逐出，如測量表內上昇之氣泡，全爲氫氧化鉀溶液所吸收時，即不含空氣矣，於是提起氫氧化鉀之儲瓶，以之裝滿氮素測量表，並將玻璃活塞關閉。此種燃燒，因氧化銅及有機物質之灼熱作用，則氮素捕集於測量表內氫氧化鉀



溶液之上，為還原燃燒時容或生成之氧化氮，則用已述之光亮銅絲網一捲，因此捲於灼熱之時，有還原之作用也，最末藉二氧化碳，將管內餘下之氮素，完全逐入測量表內。由已生成氮素之體積，與當時溫度及氣壓，可以容易算得氮素之重量，因原用之物質，有一定稱準之量，故不難定其百分量也。

### o) 鹵素及硫之定量法 (Bestimmung der Halogene und des Schwefels),

在有機化合物中，硫與鹵素之定量法，用發烟硝酸，氧化有機物，經久灼至  $250-300^{\circ}$ ，法先注 20-22 滴發烟硝酸於一端熔固難熔而頗有抵抗性之玻管內，如為含鹵素之化合物時，加入足量之硝酸銀，然後將薄的小稱管 (Wägeröhrchen) 同稱好之物質，直置管內，如為含硫之化合物時，除管內以外則於裝物質之小稱管內亦注入硝酸，然後將管之開口一端，灼熱引長成厚壁之毛細管，而封鎖之，放於爆炸爐 (Bombeofen) 中約灼至  $300^{\circ}$ ，經若干小時之久，因在此種工作時，管內發生一種極大之氣壓，故開啟玻管時，須特別小心為之，令毛細管尖端接近火焰，玻璃變軟時，則因管內之壓力而被吹開，氣體放出，即無危險。定硫之量時，將管內之物質，以多量水稀釋之，並以氯化鋇沉澱之。定鹵素時，因管內物質，已為氯化銀矣，故祇將其傾出過濾，洗畢乾後稱之即得。

定鹵素之量，另有一種很可用之方法，將該物質放於一端封鎖難熔之短玻管內，同不含氮之氧化鈣共灼之，然後使冷，將管內之物體溶於稀硝酸內，過濾後用硝酸銀沉澱之。

### 3. 有機定量顯微之分析 (Quantitative organische Mikroanalyse),

前節所述之有機分析法，每種定量，所用物質之量  $0,15-0,2g$ ，此種數量，在許多科學研究中，常因不易製成，而不能得焉，況分析一種物質往往須行若干次，為免除因物質不足，致不能作分析之阻礙，近有新法之發明，創造特別儀器，可以極少之物質，作基準

確之分析，可藉極精細之天秤，能稱取 0,001mg 之微，用 0,002—0,005g 物體，即可作定量分析，顯微分析之原理及手續與普通分析，大致相同，惟須精細之器具與縝密之裝置，既省材料，又省時間，且可同時施行幾個分析。

#### 4. 分子式之計算法(Berechnung der Formel)

假使就定性分析之結果，而知一種化合物，由碳素氫素與氮素所成，定量分析得下列之百分數：

$$C=20,0$$

$$H=6,7$$

$$N=46,4$$

因實行分析時，並未發現他種元素，故由一百中，減去上列三數之合時，所餘者勢為氧素之值。

$$O=25,9$$

為在該化合物中，求得一種明顯之原子比數，須以各元素之原子量，除所得之百分數。

$$20,0:12=1,66$$

$$6,7:1=6,7$$

$$46,4:14=3,32$$

$$25,9:16=1,62$$

然後以上列除得之數中最小者除已除得之數：

$$1,66:1,66=1$$

$$6,7:1,66=4$$

$$3,32:1,66=2$$

$$1,62:1,66=1$$

此種各數之比，即 C:H:N:O=1:4:2:1，其最簡單之分子式或為 CH<sub>4</sub>ON<sub>2</sub>也。

#### 5. 分子量之定法(Bestimmung des Molekulargewichts),

假使分子之大小，確等于最簡單之分子式時，則上列化學分子式之計算法，祇有一種，在許多物質中，毫無疑義，可以如此發生，因由既知之物質，製成新化合物之分子，其大小係固定的，但若一種物質之生成法及性質，缺乏確定之判斷，其分子式究為  $\text{CH}_4$   $\text{ON}_2$ ，或  $\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$ ，或  $\text{C}_3\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_6$ ，則須藉分子量之定法，以判斷之也。測定分子量之方法甚多，而以由滲透壓力定律 (Gesetz des osmotischen Druck) 所定之法最適于有機化學家之需要，最便利與最詳確者，係冰點降低法 (Methode der Gefrierpunktserniedrigung)，此法由下列方法表明之，假設將任何一種物質，溶解於一種溶劑，例如水、苯 (Benzol) 或冰醋之內，並令此種溶液凝結，則凝結點降低，與其濃度成比例，再者已溶分子之數量，對於此種冰點之降低，亦有關係，如於 100CC 任何溶劑之內一次溶入五克蔗糖，另一同溶五克駢苯 (Naphtalin)，則兩種冰點固不一致，但所用兩種物質之量，對於每 100CC 溶劑，若按其分子重量之比例時，則二者之冰點相同，由此得一定理；“相同溶劑的分子當量之溶液，有同一之凝固點”。

假設以任何一種物質之克分子，在一百克溶劑內所生之冰點降低，作為該溶劑之分子的降低 (molekulare Depression,) 則按前面所述，以 (T) 表明其為一定溶劑之恒數 (Konstante,) 例如水之值為 19 冰醋為 39, 苯為 49, 藉此數之助，測定一種未知化合物之分子量 (M) 甚易，祇定一種物質 (p) 克於 (l) 克溶劑內溶解時所發生之冰點降低 (c) 即可，然後按下列之公式計算 (M) 之大小：

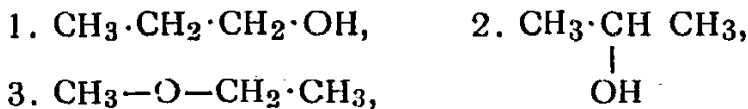
$$M = \frac{100 \cdot p \cdot T}{l \cdot c}$$

實行此種分子量之測定，主要用 Beckmann 氏所創造之儀器，此種儀器之安裝，由一帶支管之試管 (a)，於此經雙孔活塞，插入一鉗質攪拌器 (b)，與一分成百分之一度的精細寒暑表 (c)，先於稱準之試管中，放入純潔之溶劑，不斷攪拌之，以定其凝固點再令液體融化，由支管加入稱準之物質，然後再定其凝固點，由此直接得其降低之數，俟再稱定溶劑之數量，則計算分子量之手續俱備，但須先有溶劑之冰點降低恒數也。因等溶劑之分子當量的溶液，不惟有

同一之冰點，並有相等之沸點，故分子量之測定，亦可用前面之公式，按照沸點增高法 (Methode der Siedepuntherhöhung) 以定之，在實驗室內，用 Landsberger 氏所創造之儀器為最適宜。

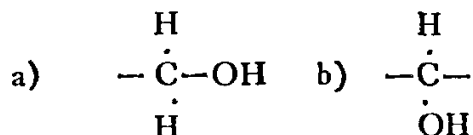
### III. 結構式之測定 (Bestimmung der Konstitution)

夫一種有機化合物之分析，祇示吾人此種化合物中所含原子數目之比例，至分子量之測定，係答覆吾人由分析所得之分子式為簡單的，抑為其倍數的，但有若干物質雖藉此種測定之法，吾人對其真實之性質，與夫碳原子之互連及同他種原子多樣連合之法尚完全不清楚，假定分析一種化合物所得原子數目之比例為  $C_3H_8O$ ，由分子量之測定，證明其即係此最簡單之式，但此式不能為即此一種，因觀察四價之碳原子與兩價之氧原子，可排成三種不同之式，其組成均為  $C_3H_8O$ ：



分子構造不同之化合物，性質勢必各異，此種假定，由無數之例已充分證明之，凡分子式相同而結構不同之化合物，稱曰同分異構物 (Isomerie)，簡稱異構物，上面所舉  $C_3H_8O$  式之異構物，由于氫氧原子團，一次與其末尾之碳原子相連，如第一式，第二式之氫氧，與中間之碳原子相連，在第三式內，氧原子介於二碳原子之間，並與此各以一價相連。但異構物不僅此種簡單者，亦有結構相同的，兩種物質之異點，往往由于細微之原因。以此，對這一種碳化物詳確之認識，不惟注意其化學成分與分子之大小，且須注意其連鎖及各原子之安排，凡有機物質之原子及原子團，彼此如何互連之法，稱為該化合物之結構 (Konstitution)，檢討未經確定化合物之結構，乃專攻有機化學者重要問題之一，此種問題，往往難以解決，為解決該問題，需用一切有機化學的工作方法之儀器。研究此種問題之方法甚多，此處祇能略提及之，通常特別注意碳素及與氫素相連的他種原素之存在，例如氧素或氮素，且設法確定此二種原素，如何與前者相連，例如吾人測定  $C_3H_8O$  化合物之結構時，惟

一先探討氧原子之變化，將用適宜之反應以斷定下列原子團是否存在：



或者氧原子絕未與氫素相連，而其兩面均與碳素相連（如上面第三式），結構之測定法，常可化為單簡，即為適宜之變化，將檢討之物質，變為已經認識之化合物，且其結構已經斷定無疑。

亦有時由探討結構之方法，不能得一定之認識，即若一種化合物於其變化時，似乎時而一為種式，時而又為一種他式，此種最有趣之情形，將於後面詳述之焉。

#### IV 碳化物之特徵 (Charakterisierung der Kohlenstoffverbindungen)

碳化物之特性，除化學之反應以外，即為物理性，其詳確之測定法頗多，利用由這些方法所得之常數以表徵碳化物之特性，乃值得研究之工作，因研究甚多之物質而以覓得物性與其結構間之關係為首先易達于成之舉，此外發生精細的異構物之情形時，常需要物理常數以鑑定該化合物，再者將新發現或新製之物質，用數種簡單之測定法，同已知之物質，作一比較，乃有機化學家之常事。

##### 1. 晶形 (Die Kristallform)

固體之碳化物，大半藉多少一種特殊之晶形，以表示之，此種晶形，往往如是之明顯，直接即可以認識該化合物，但若關乎特別之證明時，則須用詳確之測量，以決定該化合物結晶學之常數。

##### 2. 顏色 (Die Farbe)

大多數之碳化物不帶顏色，但許多物質多少有顯著之顏色，為其特別之現象，例如綠色或藍色之亞硝酸衍生物 (Nitrosoderivate)，光澤黃色之對醌 (Chinon.) 與深藍色之靛藍以及各種鮮明色之顏料

，常供認識各化合物之用。

### 3. 臭味 (Der Geruch)

有揮發性之碳化物，常因甚強之氣味，與人深刻之印像，並可由吾人非常靈敏之嗅官，以辨識及鑑定之。

### 4. 熔點 (Der Schmelzpunkt,)

熔點之測定，為化學的研究最常用之法，多數固體之碳化物，於燒灼時，變為液體，即其有一種熔點之謂也。惟由固體變為液體時中間度數之差，頗不一致，有於半度內熔化者，亦有在一二度之間者，但亦有熔點不清楚者，又有於熔化時而起分解之變化者，雖然，物體之熔點，可為其極特殊之象徵，且弗如沸點受氣壓影響之甚。熔點實際之測定，可用一長玻璃瓶，於球形部份內，裝四分之三濃硫酸，上口以木塞鬆塞之，並潛入一準確之刻度寒暑表，然後取少許待檢查之物質，研為粉末，裝於薄的玻璃毛細管內，並將此管用一滴濃硫酸附於寒暑表之上，然後徐緩灼之，至被灼之物質開始變態為止，通常於溫度極小心增高之時，物質忽然熔在一起，即將發生此種現象時之溫度記載下來，作為熔點。用堅固難熔的玻璃製成之寒暑表，內裝壓緊之氮素，瓶內以地蠟代硫酸作為溶液 (Badflüssigkeit,) 可以測定熔點約至  $400^{\circ}$  左右。

### 5. 沸點 (Der Siedepunkt,)

沸點亦為大多數物質之特性，但須注意其因氣壓之關係，而有高低之差別，故註載一種沸點時，切不可忘却表明當時之氣壓，測定沸點時，於蒸溜瓶內，約裝該物三分之一，擲入數小塊沸石，以防止液體因沸騰衝撞，將寒暑表藉軟木塞之助，插入瓶內，然後熱之至沸，細察表內水銀柱之上升，待瓶內液體煮沸甚盛時，記下溫度之數作為沸點，至寒暑表之大小，須選擇其水銀柱完全在沸騰液體之蒸汽中，不然，須加以改正之法也。許多物質在尋常氣壓中受不起蒸溜而同時完全被分解，雖然在此情況下，假使將壓力減低亦

能定其沸點，可依下法行之，將裝液體並帶寒暑表之蒸溜瓶，用橡皮塞與另一由外邊冰冷之支管蒸溜瓶相連，並將此瓶之支管用厚壁橡皮管同一抽氣機及一測壓表連成一貫。

假如現在藉瓶內氣體之抽空，令壓力減低時，可藉瓶之燒灼，使其內之物質沸騰，而按測壓表上所記之壓力以定其沸點。但沸點因壓力之減低，降下頗甚，例如：

物 名	沸 點	
	尋 常 氣 壓	減 低 氣 壓
醋 酸	118.7°	12mm 19,4°
硝 基 苯	205°	12 ,, 87,8°
苯 胺	182°	12 ,, 72,5。

### 6. 比重 (Das spezifische Gewicht.)

在有機化學中，比重之測定，特用為液體物質之表徵，一種液體之比重，即其絕對之重，對於一種等溫等體積水之比也。此種比例數可以易于準確測定之，至第四位小數，故為一種頗有價值之常數，測多量物質之比重，用比重表 (Aräometer) 或用 Westphal 氏之天秤，少量液體之比重，於比重瓶 (Pyknometer) 內測定之，假定空的比重瓶之重量為 A，裝液體者之重量為 B，盛水者為 C，則按下列等式以測定其比重：

$$S = \frac{B-A}{C-A}$$

### 7. 分子之屈折 (Molekularrefraktion.)

液體之折光指數 n (Die Brechungsexponenten)，約在 1.3 至 1.7 之間，可以詳確測定至小數第五位，並與該物質之純潔及其分子之結構，有非常之關係故指數 n 為一種常數，其測定之法，頗有價值，

爲將此種常數利用於分子結構之探討，須求得一種與溫度無關之值，此值可以簡單之法求得，即將當時測定之比重加入，此種比重，於同樣情形之下，爲溫度所改變。Lorentz-Lorenz 氏規定適合這些需要之公式如下：

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$$

此式表示一定旋轉 (spezifische Rotation) 之值。如以分子量乘此數值，即得分子之屈折 (Molekularrefraktion)

$$\text{分子之屈折} = \frac{M}{d} \cdot \frac{n^2-1}{n^2+2}$$

設爲氫光之各線以測定其相當的分子之屈折，則得各種不同之值，其差即所謂分子之差 (Molekulardispersion)。用此種分子差，以證明礳化物及測定其結構式，頗爲重要。分子屈折與分子差實際之測定，最好用 Pulfrich 氏的屈折表之新裝置，用此裝置，以測定鈉光與氫之紅綠紫等線之  $n$ ，甚爲方便也。此種光縱列射入於小玻盃內，內盛數滴待檢查之液體，並貼於玻璃稜鏡之上。按照 Snellius 氏之定律，則得下列之值：

$$n = \frac{\sin 90^\circ}{\sin \alpha}, \quad n = \frac{1}{\sin \alpha}, \quad \sin \alpha = \frac{1}{n}.$$

關於測定法與器具之檢查及計算等細小節目，此處不能詳述。

## 8. 旋光作用 (Die Optische Drehung)

許多有機化合物藉旋光之作用而顯著，溶於適宜之溶劑內，放入分極光之管 (Polarisationsrohr) 內，在分極光器 的 Nicol 氏稜鏡之間，能將分極光之平面旋轉一定之角度，乃該物之特徵，此種旋光之測定，亦可以極少之試物，於相當的安裝細小分極光器 (Mikropolarisationsapparat) 內行之，常由旋光作用之結果，而決定一種化合物之純潔問題，乃重要之事件。

比旋性 (Das Spezifische Drehungsvermögen) 之測定式：



$$[\alpha]_D = \frac{a \cdot 100}{i \cdot d \cdot p}$$

$\alpha$ .....表示記讀之角度

$l$ .....表示旋層之長度

$d$ .....表示溶液之比重

$p$ .....表示物質在 100 溶劑內之量。

測定之例: Allyl-glucosid:

$$[\alpha]_D^{17^\circ} = \frac{-4.06^\circ \times 3.3573}{2 \times 1.0134 \times 0.1671} = -40.25^\circ \text{ (在水內)}$$

$$-4.06^\circ = \alpha$$

$$3.3573 = \text{溶液之量}$$

$$2 = 2\text{dcm (分極光管之長)} = l$$

$$1.0134 = \text{溶液之比重} = d$$

$$0.1671 = \text{有旋光性物質之重} = p$$

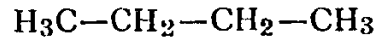
### 9. 其他常用之證法 (Weitere gebräuchliche Charakterisierungsmethode.)

除上述差不多日常所用為證明礳化物之法外，尚有若干方法，此處僅能道其名稱而已，其用途雖甚大，但有時祇能示吾人以大概。○先是有許多物質能將分極光之平面折一定之角度，此種旋光性之測定，用極少之物質亦可，乃一種常行之手術，對於許多化合物有特別之價值，再者非電導體之常數 (Dielektrizitätskonstante) 與電導力 (elektrisches Leitvermögen) 以及燃燒熱 (Verbrennungswärme) 等亦常用以證明礳化物。

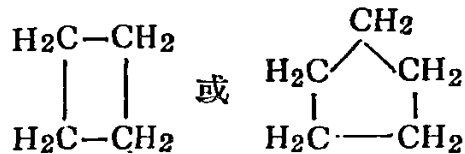
### V. 礳化物之分類 (Einteilung der Kohlenstoffverbindungen.)

有機化合物數目之多，驟視之，非強將其瞭然分門別類，幾難能焉，但細察之，亦有可以大概之分法，蓋許多礳化物，原子之安排，

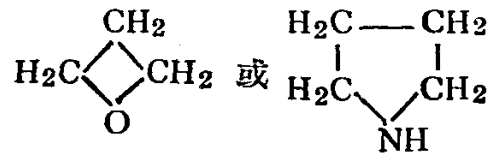
除鏈式者外例如：



亦有鏈之兩端互相連合而生成環狀之化合物，稱為環狀的 Cyclisch, 例如：



假如上列二式環狀之節，祇由碳原子所構成，則稱之為純環族(Carbocyclisch,)但若尚有他種元素在內時，則稱之為雜環族碳化物(heterocyclisch,) 例如：



根據此種區別之方法，可將碳化物依下列簡單之情形分類：

I. 開鏈碳化物(Kohlenstoffverbindungen mit offener Kette,)亦稱甲烷之衍生物 (Methanderivate.)

II 環鏈碳化物 (Cyclische Kohlenstoffverbindungen:)

1. 純環族化合物

2. 雜環族化合物

此種分類法，似不甚切確，而具有一定之理由，毫無疑義的，因就事實所昭示者，在上列三組中，各有一定之變化與特性，以聯繫每組中之衍生物與其他各單體而與他組具顯然不同之點。



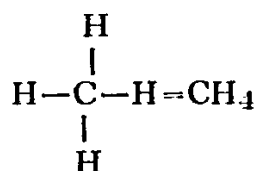
# 上 編

開鏈碳化合物 (Kohlenstoffverbindungen mit offener Kette, ) 亦稱甲烷衍生物 (Methanderivate) 脂肪族化合物 (Aliphatische Verbindungen) A 碳化氫，簡稱烴 (Kohlenwasserstoffe)

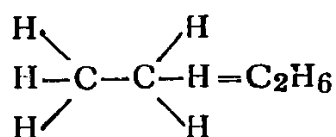
## 1. 飽和之碳化氫 (Paraffine)



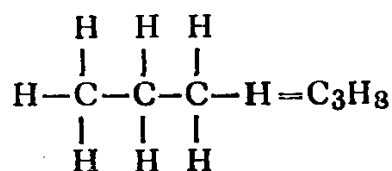
最簡單之有機化合物，祇由碳與氫合成，故稱為碳化氫，一碳原子可以其四價次，容受四氫原子：



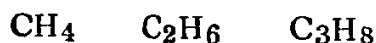
由一價次相聯之二碳原子，尙餘六價，如以氫飽和之，則成一種碳化氫：



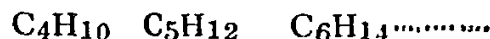
再進一步，視察與上最接近由三碳原子所成較高之碳化氫，則此勢須具下列之組成：



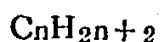
故此三種最簡單之碳氫，復可用下列三式以表明之：



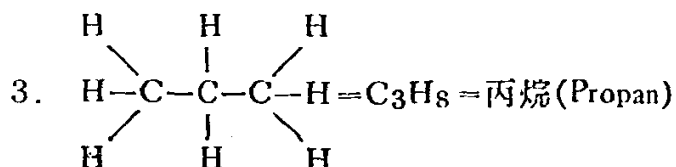
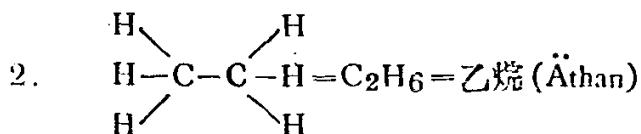
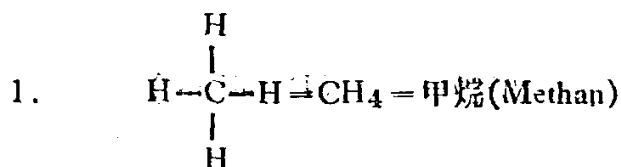
仿此，可以衍引出次高級碳氫之分子式：



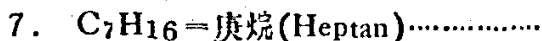
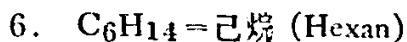
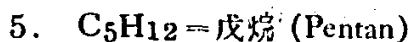
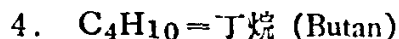
由此，可得一普通之定律 (Das allgemeine Gesetz;) 凡含開鏈飽和之碳氫，即可以下列之通用公式表明之：



飽和之碳氫，造成一級同系 (homologe Reihe,) 因一種碳氫，與其次高碳氫之差，永遠以同一差數 ( $\text{CH}_2$ ) 表明之，凡屬于  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  級之碳氫，概稱為飽和之碳氫 (Grenzkohlenwasserstoffe oder Paraffine)。起首三種飽和之碳氫，書列如下：

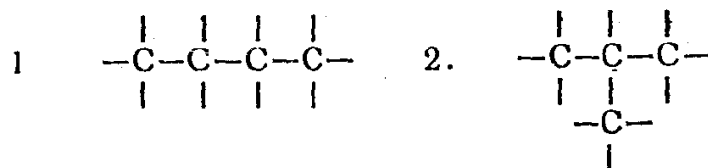


繼之則為：

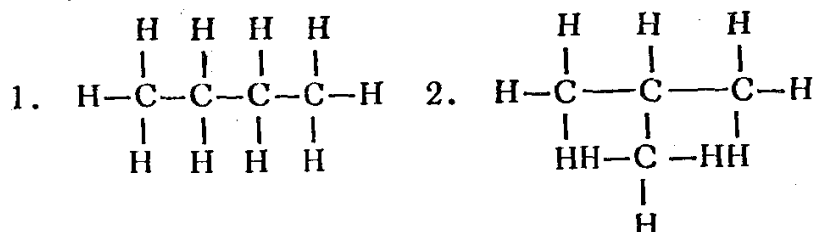


起首三種碳氫，每種祇有一式，因一種化合物之分子式，為  $\text{C}_3\text{H}_8$  時，除按 (3) 之排列法，以表明之，餘乃不可能。

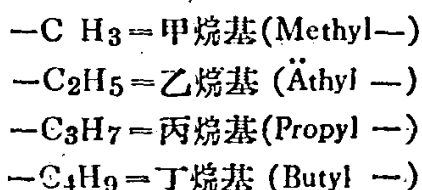
試觀含四碳原子碳氫之排列法，則變矣，因四碳原子，可以按兩種方法，互相結合：



如以氫將其價次飽和之，則成兩種碳氫，



分子式為  $C_4H_{10}$  之碳化合物有二種，一含直鏈，一含側鏈，乃學理所需要者，實際分子式為  $C_4H_{10}$  之碳氫，確有兩種，直鏈者為丁烷，側鏈者為異丁烷 (Isobutan)，於序言中，已注意及之，兩種化合物之分子式相同，而結構式不同稱為異構物 (Isomeric,) 丁烷與異丁烷之異構，由于碳原子所成之鏈形不同，故稱鏈形之異構物 (Kettenisomerie)，其類數，隨碳原子之數而劇增，可以算得一種碳氫  $C_{12}H_{26}$ ，能有 355 之排列法。飽和之碳氫為數甚夥，第六十烷 Hexakontan  $C_{60}H_{122}$  為最末之一級，因其極長之烷鏈，頗有趨焉。將其氫代以任何原子或原子羣時可由飽和之碳氫推演無數衍生物，設由其一分子中，取出一氫原子，則留下一價之剩餘 (einwertige Reste) 總稱烷基 (Alkyle:)



烷基固無單體者，但有若干化合物，係其複合體 (Komplexe,)

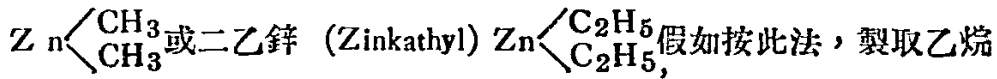
### 飽和碳氫之存在 (Vorkommen der Paraffine.)

由最低烷至最高烷，存在於自然界頗多，如甲烷或乙烷，從地球各處，流出之量甚大，流體烷與他種碳氫混合，而生成各種石

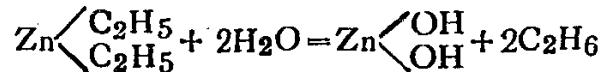
油 Erdöle, 以北美者為最著, 最高者為地蠟 (Ozokerit,) 亦存於自然界, 藉乾溜法, 由木材與石礫中, 亦可製得極多碳化氫。惟依上述各種情形所得之碳化氫, 均為混合體, 分開甚難, 如為科學研究上用之純潔物質, 則另取他種碳化氫之製法。

### 飽和碳化氫之生成法與製法(Bildungs und Darstellungsmethode der Paraffine)

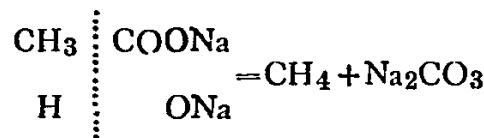
由碳化氫特別之金屬化物, 製取甚為簡易, 例如二甲鋅 (Zinkmethyl)



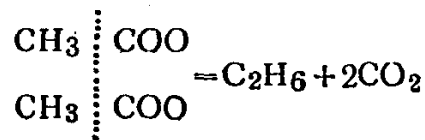
假如按此法, 製取乙烷時, 則將裝有於空氣中立燃之二乙鋅小玻璃球, 放於倒置水槽中之滿水玻璃筒內, 如以鉗子夾破小玻璃球, 則立見氣體發生甚盛, 蓋因按下列等式:



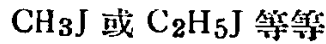
二乙鋅同水, 立時分解, 而生成乙烷, 另一種很普通之製法, 為脂肪酸 (Fettsäure) 之分解法, 用適宜之材料, 吸去脂肪酸之二氧化碳, 而成碳化氫, 將該酸之鹼金屬鹽 (Alkalisalze) 同鹼石灰 (Natronkalk) 共灼, 以促成此種變化, 主要在鹼之作用, 由醋酸鈉則生成甲烷:



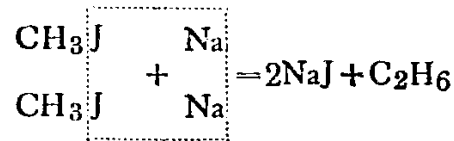
脂肪酸鹼金屬鹽之電解法假如電解醋酸鈉之水溶液時, 則氫由陰極散出, 由陽極放出二氧化碳及乙烷, 此種變化, 由于醋酸  $\text{CH}_3\text{COOH}$  分解成陽游子 (H) 與陰游子 ( $\text{CH}_3\text{COO}$ ) 此種陰游子不能單獨存在而依以下之情形分裂:



亦可由碳化氫之鹵素取代物 (Halogensubstitutionsprodukte), 反而藉碳原子之結合, 造成飽和碳化氫, 例如用:

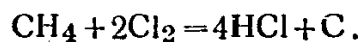


設以灼熱之金屬鈉, 銀或銅去此種化合物中之鹵素時, 則兩個一價之烷基合成一種烷烴 (Paraffine) 此法由 Würtz 氏所發明, 稱為 Würtz 氏法, 用碘化甲烷 (Jodmethyl) 同鈉生成乙烷:

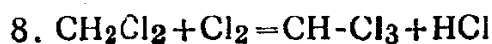
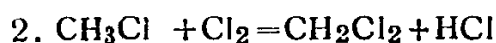
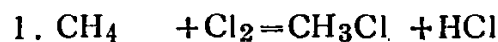


### 飽和碳化氫之性質 (Eigenschaften der Paraffine.)

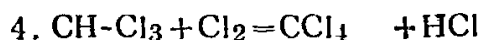
由甲烷至丁烷為氣體, 由戊烷至第十六烷 (Hexadekan  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ ) 為液體, 第十七烷 (Heptadekan  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ ) 以上為固體, 甲烷無臭, 液體者具石油之氣味, 但固體者又無臭, 所有以上三態, 幾均不溶於水。飽和碳化氫之沸點隨其碳原子之數目而增高, 但在有同分異構之碳化氫時, 則異體之沸點, 永遠最低, 例如丁烷之沸點在  $1^\circ$ , 異丁烷之沸點在零下  $17^\circ$ 。飽和碳化氫之化性甚惰, 即對於作用甚猛之試藥, 亦少起變化, 此種情形, 尤以對於正規之碳化氫 (normale Kohlenwasserstoffe) 為最顯著, 無論氧化劑, 硫酸或硝酸, 對於飽和碳化氫或絕不起變化, 或極難變化, 但鹵素 (Halogene) 對之有甚強之作用, 奪去飽和碳化氫之氫, 例如甲烷同氯在日光中反應有爆發之可能:



氯同固體之甲烷, 混在一處, 甚至在零下  $187^\circ$  時, 亦起強烈之反應, 但普通氯之作用, 較為溫和, 漸漸將氫代出, 終至無氫之取代物:



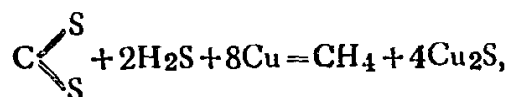




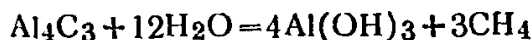
飽和碳化氫中之最重要者(Die wichtigsten Repräsentanten der Paraffine.)

1. 甲烷 (Methan  $\text{CH}_4$ ),

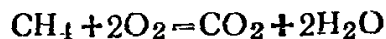
甲烷在地球各處溢出為甚純或不甚純之氣體，故於石油鑽孔內湧出之氣體中含有之，亦存於煤層之空穴間，稱為沼氣(Grubengas,) 甲烷存在此處，異常危險，因一旦煤礦之採掘新成一種洞孔時，由此散出多量氣體，同空氣混合，生成一種有爆發性氣體之混合，(die schlagenden Wetter,) 由礦廠工人之燈火，引起猛烈之爆炸。甲烷同二氧化碳與氫，混成沼氣(Sumpfgas,) 由湖沼之污泥中散出，沼氣之生成，由于纖維質，因微生物之作用發酵變成。因甲烷為如此重要之化合物，可稱為大部有機化合物之母體(Muttersubstanz,) 故其由元素之綜合法，頗為有趣。甲烷之綜合法，不祇一種，例如用直接可以由元素製成之二硫化碳(Schwefelkohlenstoff) 同硫化氫(Schwefelwasserstoff)，將二種之混合體，通灼熱之銅即成，此法由法人 Berthelot 氏所發明：



製多量純潔之甲烷，頗可用前述由醋酸與鹼類之製法。或用碳化鋁(Aluminiumcarbide  $\text{Al}_4\text{C}_3$ .) 以水分解之，則碳化鋁之碳因此依下列等式變為甲烷：



甲烷為無色透明無臭之氣體，比重為 0,559，液化甚難，藉液體空氣冷却之力，易變為液體，沸點在零下  $164^\circ$ ；燃之稍帶微光之火焰，同氧混合，點之，則燃燒爆發，變成二氧化碳與水：



甲烷之證明法：甲烷為臭氣變成甲醛，再以加亞硫酸之Fuchs液試驗之。

2. 乙烷 (Äthan  $C_2H_6$ )

地球各處，均有乙烷，北美 Pittsburg 地方由石油井溢出之氣體內含有乙烷。製乙烷有各種適宜之法，用水分解二乙鋅，或以金屬銅，結合二分子碘化甲烷亦可，製純潔之乙烷，可用 Sabatier 與 Senderens 二氏之法，從氣體壓瓶引出一種由二體積氫同三體積乙烯 (Äthylen) 混成之氣體，經灼熱  $150^\circ$  左右預經還原之鎳塊一長層即成，為去盡未經變化之乙烯令其通過裝溴素與裝氫氧化鈉之洗瓶，鎳塊耐用，經久不變。

3. 乙烷之上，按序有丙烷 (Propan,  $C_3H_8$ )，兩個丁烷，三個戊烷，高級飽和碳化氫多為混合體，為石油 (Erdöl) 之成分，甚重要也。

飽和碳化氫之實業化 (Industrielle Verwertung der Paraffine)

飽和碳化氫，於吾人日常之生活方面，佔重要之位置，因點燈生火所用之煤氣，石油與地蠟 (Paraffin)，或由此種碳化氫所生成，或含有之。

2. 煤氣 (Leuchtgas,)

煤氣多藉石礫乾溜法製得，將石礫與空氣隔絕，約灼至  $1200-1400^\circ$ ，由此法遺下之體，名焦炭 (Koks)，為極貴重之燃料。因石礫乾溜生出揮發之物體頗為複雜，至充點燈煮飯用之煤氣大約具下列之組成：

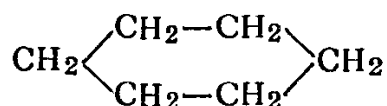
氫.....	49百分體積
甲烷.....	34,, , , , ,
一氧化碳.....	8,, , , , ,
重碳化氫.....	4,, , , , ,
二氧化碳.....	1,, , , , ,
氮素.....	4,, , , , ,

為得一種成分如上之氣體，須先經幾層製淨之手續，此種氣體，先含多量煤膏 (Teer,) 因其為許多至要碳化物不絕之來源，將於

下編中詳談之，此外含有多量氨，硫化氫及氰化物，此種雜質，亦須預行去淨，況且氨由煤氣之製法：在工業上，不為不重要也。

## 2. 石油 (Erdöl, Petroleum, Steinöl)

點燈之物質，除煤氣外，以石油為最重要，在自然界不同之處均有多量之石油，最多之地方，在北美與俄屬之巴庫 (Baku,) 其成分普通視產地之地理形勢而不一致，如美國石油內所含者，幾全為開鏈烴，但俄國的，由所謂一種環己烷 (Naphtene) 生成，已證明其為環鏈烴 (ringförmige, gesättigte Kohlenwasserstoffe) 之式。



石油由何變成，與如何變成之問題，頗為有趣，但答覆甚難，因石油為液體，且能由其生成之地方流往他處，故極難斷定之原為何物也，Mendlejeff 氏謂石油係由金屬之碳化物同水反應而成，此說盛行一時，Engler 氏以為石油係古代海中動植物死後，受高壓與大熱變化而成，最近經 Berl 氏之證驗，石油係由植物之纖維，受強壓高溫，與石灰石之鹼性作用，及加氫法 (Hydrierung) 而成。

石油存於岩石之罅隙與裂層及洞穴等處，有時水與石油及氣體在一起，鑽孔時，遇某物則某物湧出，石油鑽孔處，如噴水泉一般而上湧，常藉抽機唧出。未經提精之石油，因混有砂礫微呈黃色，比重約為 0,79—0,94，石油於分溜器 (Raffinieren) 內先經一種分溜作用製淨，共得三種蒸溜液：

1. 40至150°,
2. 150至300°,
3. 300°以上。

第一蒸溜液經繼續小心之蒸溜，則得許多工業方面重要之物體：

- |                              |                       |
|------------------------------|-----------------------|
| a) 40 至 70° Petroläther      | c) 120 至 135° Ligroin |
| b) 70 至 120° Petroleumbenzin | d) 130 至 160° Putzöl  |

此種液體，一部供點燈之用，並為油脂之溶劑，與用於汽車方面。

第二蒸溜液，即點燈用之煤油，製淨先用硫酸，然後用氫氧化鈉，最末用水振盪之，煤油為無色透明帶藍色螢光之液體，具特別

之氣味，不許含沸點低之成分，否則，因其蒸汽同空氣混合，能引起猛烈之爆發，藉 Abel 氏之煤油檢查法，規定煤油最低之引火點為  $21^{\circ}$

美國煤油之第三蒸溜液內，含有  $300^{\circ}$  以上之成分，為製瓦塞林(Vaselin)之用，係一種白色或稍帶黃色半固體之物質，其用途製膏藥(Salbe)與塗金屬器具。

### 3. 地蠟(Paraffin.)

石礫(煤)經乾溜作用，除得煤氣，與焦炭外，尚有煤膏(Teer,)內含苯(Benzol,)駢苯(Naphtalin,)蒽(Anthracen,)等環鏈化合物，褐礫(煙煤)因乾溜作用所得之煤膏與石礫者，完全不同，多為沸點甚高之飽和碳化氫，欲得其單體時，施以分次之蒸溜，一部蒸液為液體，一部凝成固體，以氫氧化鈉與濃硫酸去固體中之雜質，再以壓濾器排去其中所含之液體，最後加入礫末，熔化之，吸去其顏色，熱濾後，凝固成地蠟，充製燭之用，此外有天然產之地蠟，色黑似蠟，名(Ozokerit)製淨後稱 Cer-esin,可代蜂蠟之用。

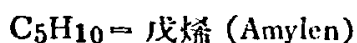
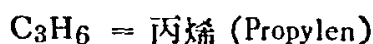
### 4. 低溫乾溜石礫製飽和碳化氫之法

石礫經高溫之乾溜，除得煤氣等各種物體外，主要為含環鏈化合物之煤膏，如溫度極低時，則得與前完全不同之物質，除石礫酸(Phenol)外，其餘幾盡係石油廠之產物，如地蠟滑油，汽油與類似石油之物質，因兩種煤膏可任意製得，故由低溫製出之原始煤膏(Urt-eer),勢為初期物質，然後因乾溜器壁之赤熱，始變成甚著名之環鏈煤膏。

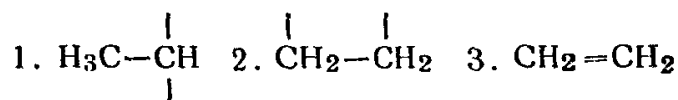
### 2. 烯屬烴 (Olefine $C_n H_{2n}$ )

烯屬烴係飽和之碳化氫，因其所含之氫，乃按其碳數所能容着：至極無以復加矣，然亦有與少量氫化合之碳化氫，此種不飽和碳化氫，係按通用之公式  $C_n H_{2n}$  所組成，故較烷屬烴少含兩個氫原子而稱為烯屬烴 (Olefine) 所有烯屬烴依同樣情形構成同系級

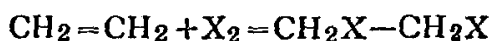
(homologe Reihe) 如烷烴一般：



以此則烯屬烴名稱之構成，係於烷基(Alkyle) 名詞之後，綴以(en)音節而已，詳察烯屬烴之通用分子式 $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ 時，則生疑問，其構造式如何方可與所含少量之氫相符合，乙烯之分子式 $\text{C}_2\text{H}_4$ 同乙烷分子式 $\text{C}_2\text{H}_6$ 之區別，少兩個氫原子，可書如下列三種之構造式：



無論就學理之觀察，抑由化學反應澈底之研究，其結果概以第三式為乙烯之結構式，最為適宜，試觀此式，含有二鍵結合 (doppelte Bindung) 可藉許多觀察，鑑定此種多次結合，(mehrfache Bindungen) 為不飽和碳化氫之特性，可云為一切碳化物之公性，此種未幾即行表明之二鍵結合，能引起許多特別之化學變化，此種變化，為一切不飽和化合物之特性，第一因加入一定之元素而變為飽和者，同時二鍵結合變成單結合，例如：



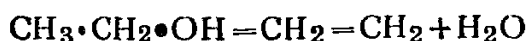
假設由此已可證明二鍵結合，絕非一種，較單結合，為堅固之結合時，其他不同之變化正因其有二鍵結合，表示其分子內之弱點也，說明此種似相抵觸之現象不難，一原子碳之價次為四，因各種理由，假定其價次所指之方向，不在同一平面內，而平均分配於立體中心，此種情形，惟有將碳原子，視由四個等面積體所圍繞之中心點，其四個價次，分指四角時始可能，碳原子價次之指向 (Valenzrichtungen,) 確如上所述歟，抑或僅在碳原子之表面上，有吸引力之點 (Attraktionspunkte), 尙未決定，但各吸引力點之所在，已由四

等面積體之安排法，斷定之矣。

當兩個碳原子連鎖時，其價次之力，極力接近，為定而易見者，單結合者之相連，不難而可能，但二鍵結合之生成，須兩個親和力由原來之方向轉繞一大角度，由是在分子內生成一種膨脹力 (Spannung) 甚為明顯，此種膨脹力，即表明不飽和物質之性質，多結合廢止時，則又變成飽和者。

### 烯屬經之生成法與製法 (Bildungs- und Darstellungsmethoden der Olefine)

烯屬經，常生成於繁複有機物質受強熱之際，用是表明其存在於煤氣中，並生成於烷屬經蒸溜之時。製烯屬經以用醇類 (Alkohole) 為適宜，醇類可為烯屬經之水化物，為由醇類達于不飽和之碳化氫，則用吸水劑如硫酸或磷酸化去其水，或用氯化鋅與之共灼，亦可吸去其水，例如：



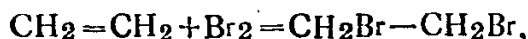
用鹵素化烷 (Halogenide) 之脫氫化鹵素法亦可得之：



此法多用乙醇之氫氧鉀溶液，與鹵素共同加熱。

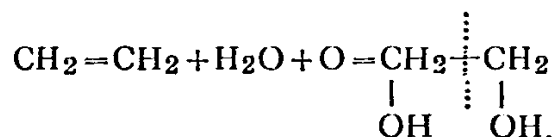
### 烯屬經之性質 (Eigenschaften der Olefine.)

烯屬經之物理性質與烷屬經頗相似，亦係低級者氣體 (由乙烯至丁烯)，中級者液體，高級者固體，但其化性之區別甚大，主要者因其於添加原子，或原子羣時，而變為飽和之化合物，此種變化，以對於鹵素，最為明顯，普通甚易添加之，例如乙烯 (Äthylen) 同溴相加時，則發生如下列之變化：

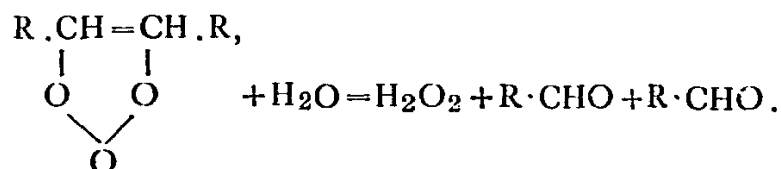
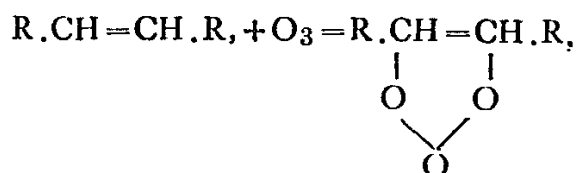


此種反應，大多數完成簡捷，在稀薄溴液褪色時，甚易見之，故溴可為直接證明不飽和物體性質之重要試藥，仿此可以利用烯屬經之第二特殊反應，蓋普通烷屬經對於氧化劑十分安定，而烯屬經易為其所變化，如對此用過錳酸鉀為氧化劑時，則可由其色之改

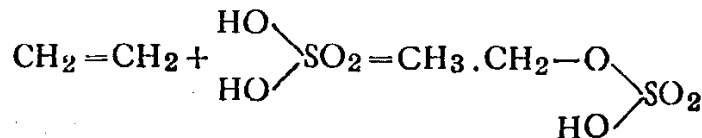
變而知已起氧化作用矣，此種變化亦由于有二鍵結合之故，此種氧化作用，係過氧化氫 (Wass-erstoffperoxyd) 之元素，先連於二鍵結合處可以證明之，例如：



由此所成之物質，常不能分出而繼續氧化，最末原來之分子於起始之二鍵結合處崩潰，故烯屬烴分子之弱點，於此亦可在二鍵結合中求之，烯屬烴與其他含二鍵結合之化合物，均能同臭氧相連，此種觀察，對於理論化學與有機工業化學，非常重要，同臭氧相連，則得臭氧化物 (Ozonide,) 分子甚易分裂，普通用水可以按簡明之情形而分裂，例如：

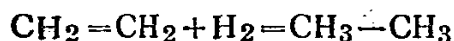


烯屬烴對於硫酸之關係與烷屬烴迥然不同，因烯屬烴易為硫酸所吸收，故於氣體分析 (Gasanalyse) 中利用此種事實，以分開兩屬碳化氫，此種變化，如溴之作用及氧化一般，同為添加作用 (Addition,) 例如乙烯與硫酸按下列等式而結合：



此種反應物體，將屢述之，稱為乙基硫酸 (Äthylschwefelsäure) 最末，猶有可論者，烯屬烴能變為烷屬烴，此種變化，由于氫之添加，故名加氫法 (Hydrierung,) 由乙烯變為乙烷，引乙烯與氫

之混合體，通過微灼之鎳，其作用可按下列之等式表明之：



1. 乙 烯 (Äthylen  $\text{C}_2\text{H}_4$ )

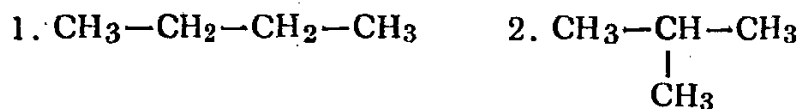
乙 烯 生 成 於 許 多 有 機 物 質 乾 溜 之 時，故 煤 氣 內 約 含 4—5%，製 純 潔 之 乙 烯，用 酒 精 同 濃 硫 酸，稱 量 25g (30CC) 酒 精，150g (90 CC) 濃 硫 酸，放 於 容 量 三 升 圓 底 之 燒 瓶 內，加 入 塊 粒 之 海 砂 30g，於 沙 浴 (Sandbad) 或 石 綿 網 (Asbestdrahtnetz) 上 加 熱，不 得 太 猛，至  $160^\circ$  為 宜，瓶 塞 以 帶 三 孔 為 最 佳，於 第 三 孔 處，插 入 溫 度 表，約 達 瓶 底，乙 烯 發 生 暢 旺 時，則 令 一 種 用 150g (190CC) 酒 精 與 300g (170CC) 濃 硫 酸 新 配 合 之 混 合 液，由 滴 漏 斗 之 流 管 (Abflussrohr) 中，徐 徐 滴 入，以 便 氣 流 均 暢，首 次 加 熱 之 先，將 漏 斗 管 吸 滿 混 合 液，令 氣 體 先 通 過 硫 酸 洗 瓶，以 去 酒 精 與 醚 (Äther,) 再 通 過 裝 稀 薄 氫 氧 化 鈉 溶 液 之 安 全 洗 瓶，以 去 無 水 亞 硫 酸，乙 烯 為 無 色 透 明，有 特 別 甜 臭 之 氣 體，沸 點 為 零 下  $150^\circ$ ，燃 燒 時，火 焰 發 明 輝，同 氧 混 合，生 成 爆 發 甚 烈 之 氣 體，同 氫 生 成 如 油 之 氫 化 乙 烯。

2. 乙 烯 之 同 系 物 (Die Homologen des Äthylens.)

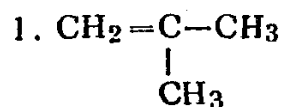
乙 烯 之 同 系 物 之 存 在 生 成 與 性 質 完 全 與 乙 烯 相 等，丙 烯 Propy len 之 結 構 式 如 下：



再 進 一 級，則 為 有 四 碳 原 子 之 烯 屬 烴，稱 為 丁 烯，其 碳 原 子 之 數 等 于 丁 烷，丁 烷 有 兩 個 同 分 異 構 之 式，前 已 述 之：



設 由 上 列 二 種 碳 化 氫 中，減 去 兩 個 氫 原 子 時，則 發 見 一 種 新 的 異 體，因 由 異 丁 烷 祇 能 生 成 一 種 獨 一 無 二 不 飽 和 之 化 合 物：



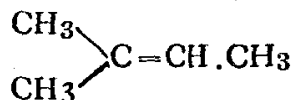
至 于 丁 烯 則 有 兩 個 式 之 可 能，惟 視 其 二 鍵 結 合 在 第 一 與 第 二 碳



原子之間歟，抑在第二與第三碳原子之間：



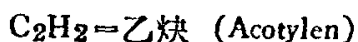
故共有三種丁烯，由其不同之結構而區別之，即第一式為異丁烯 (Isobutylene)，第二式丁烯 (Butylene)，第三式假丁烯 (Pseudobutylene)，較高級之烯屬烴，則以三甲烷基化乙烯 (Trimethyläthylen:) )



為要，因其為短時之麻醉藥，名曰 Pental，並為製水化戊烯 (Amylenhydrat) 作安眠劑用之原料。

### 3. 炔屬烴 (Acetylene $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ),

假想由烯屬烴之分子內再分出兩個氫原子時，則得通用公式為  $\text{C}_n\text{H}_{n-2}$  之碳化氫，此種碳化氫，確似烷烴一斑，亦構成一種同系物 (homologe Reihe)，按其最要代表物體之名稱，稱為炔屬烴此族開始物體之名稱：



細察此式 ( $\text{C}_2\text{H}_2$ )，則此種化合物之結構，祇能假定之為三次結合 (dreifache Bindung):



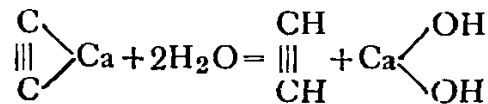
此種結合，不惟係炔屬烴之特點，且頗可表明該碳化烴之特性，在乙烯之同系物中，呈露一種與  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  組成特別有關之現象，例如組成為 ( $\text{C}_3\text{H}_4$ ) 之化合物，在理論上，有兩種結構之可能，一則為三結合，一則為兩個二鍵結合：



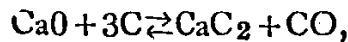
上列二式已有之，第一稱甲乙炔 (Allylen)，第二稱二乙烯 (Allen) 雖可視為二乙烯 (Diolefine) 而仍算作炔屬烴。

### 炔屬烴之生成法與製法 (Bildung und Darstellung von Acetylen),

乙炔可視為最簡單之碳化物，含由兩個碳原子互連之鏈，故其綜合法特別之有趣，引氫經碳極所生之弧光，則氫與碳兩種元素即可互合而成乙炔，乙炔之最簡單而產量多之製法，由于碳化鈣(Calciumcarbid) 因水之作用而分解：



碳化鈣由石灰 (Kalk CaO) 同石炭在電氣爐中共熔得之，此種因石炭對於氧化鈣之作用所成之鈣，於高溫時同碳素化成碳化鈣：



此種為可逆之反應 (umkehrbare Reaktion,) 純潔之碳化鈣為白色，但多因含雜質而帶色。

乙炔當許多碳化物如醚與甲烷及醇類等燃燒不充分時，亦生成之，藉氯化低銅之氨溶液，可以證明其在他種氣體中，存有少許，與之生成一種紅色銅化乙炔 (Cuproacetylen  $\text{C}_2\text{Cu}_2$ ) 之沉澱。

最末可藉溴化乙烯 (Äthylenbromid) 同酒精之氫氧化鉀濃溶液作用製得，此種化學反應，第一層變成不飽和之單溴化乙烯 (Vinylbromid,) 然後此溴化物，再變為乙炔 (Acetylen:)

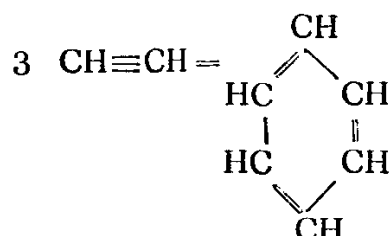
1.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 + \text{KOH} = \text{KBr} + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2 = \text{CHBr}.$
2.  $\text{CH}_2 = \text{CHBr} + \text{KOH} = \text{KBr} + \text{H}_2\text{O} + \text{CH} \equiv \text{CH}$

### 炔屬烴之性質 (Eigenschaften des Acetylene.)

乙炔為一種無色透明，非不愉快，如醚類氣味之氣體，受48氣壓在1°時即可變成液體，不十分溶於水，溶於酮類 (Aceton) 之量甚大，乙炔在濃密與液體之狀態時，為一種至危險之物質，因其在某種情形時，因忽然生熱之故而分裂，能引起猛烈之爆發。此種氣體不飽和之性質，於許多添加反應 (Additionsreaktionen) 時表明，例如以鎳粉為接觸劑，同氫作用，則乙炔一步一步加氫 (hydrieren):

1.  $\text{CH} \equiv \text{CH} + \text{H}_2 = \text{CH}_2 = \text{CH}_2,$
2.  $\text{CH} \equiv \text{CH} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3 - \text{CH}_3,$

由此反應既與烯屬烴復與烷屬烴發生連帶關係，乙炔與環鏈碳化之間，另由一種反應而生成簡明之關係，如久灼之至400—500°，則發生特別之變化，即三分子乙炔聚合成一種六圓之環鏈化物：

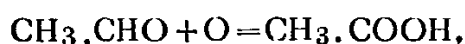


此種新成之物質  $\text{C}_6\text{H}_6$ ，稱為苯(Benzol)，為無數重要碳化物之母體。最奇怪者，係乙炔及其含有  $-\text{C}\equiv\text{CH}$  組之同系物，能生成特別顯著之金屬鹽類(Metallsalze)，故乙炔在銀之溶液中，生白色乙炔化銀(Acetylsilber):  $\text{AgC}\equiv\text{CAg}$ 之沉澱，在低銅鹽之溶液中，生赤褐色乙炔化銅(Acetylenkupfer):  $\text{CuC}\equiv\text{CCu}$ 之沉澱，此二種鹽類，在乾燥狀況時，易于猛烈爆發，如乙炔亦為易于分解之物質時，則可以假定其三鍵結合，在分子內有一種極大之漲力如烯屬烴之二鍵結合一般，至碳化鈣固亦為乙炔之一種鹽，何以毫無爆發之性質，尚難說明之。

乙炔可由汞鹽之接觸作用，同水相加生成醛 Aldehyd:



醛易氧變為醋酸，最近工業方面，利用此法，為製醋酸之用：

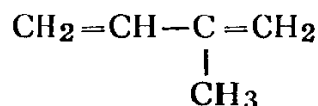


乙炔之證明法：依照 Ilosvay 氏法將一克硝酸銅或硫酸銅於50 CC大之玻盃內用稍許水溶之，加4 CC 氫氧化銨(20—21%  $\text{NH}_3$ )，然後加入三克鹽酸化羥氨 (Hydroxylaminchlorhydrat)，振盪之，立時裝水至 50CC，經片刻，溶液之色即褪。

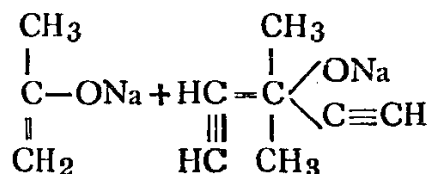
### 乙炔之同系物 (Die Homologen des Acetylene.)

前已述之，乙炔之同系物，分為亦含三鍵結合如乙炔之衍生物，與帶二鍵結合之二烯屬烴 (Diolfine)，真確之乙炔同系物，性質

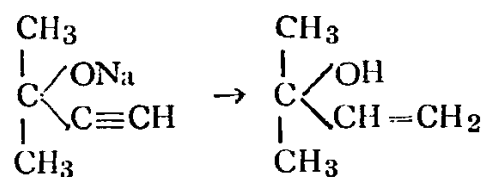
與乙炔完全相同，而二烯屬有許多不同之處，最要者係其不能同金屬生成鹽類，二烯屬烴中，以 3-甲基丁二烯 (Isopren) 為最要，其分子之組成如下：



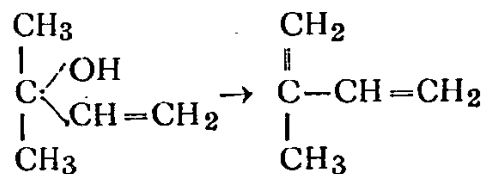
蓋因其生成於橡皮 (Kautschuk) 乾溜之時，且可用不同之物質，變成一種同天然橡皮頗相似之物質也。此種頗有興趣之碳化氫，在工業上之製法，先於含二鍵醇式 (Enolform) 之酮化鈉 (Acetonnatrium) 上加入乙炔：



繼還原之：



最後分出水：



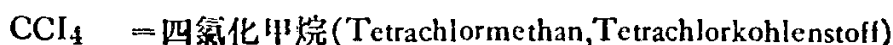
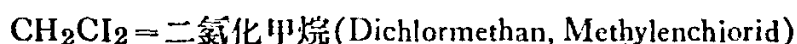
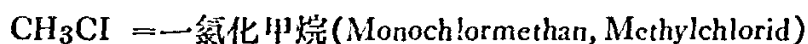
## B. 鏈烴之取代物 (Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe).

### 1. 鹵素化物 (Die Halogenide).

在已前各節中，所述之各級碳化氫，造成許多不同衍生物之母體 (Stammkörper)，依照其原來之本性，有飽和者，有不飽和者，但

其化學反應，主要為取代物 (Substituenten) 之特性所改變。

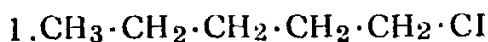
鹵素化物對於碳化氫之變成若干族衍生物 (Derivate) 非常重要，可為其居間之物質，由鹵素代易碳化氫中之氫素而成，此種取代之變化 (Substitutionsvorgang) 在分子內，一次或多次，例如可由甲烷衍生四種已知之氯化取代物 (Chlorsubstitutionsprodukte)：



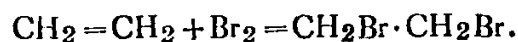
有機鹵素化物最要之價值乃在其鹵素對於其他不同之原子或原子群多可以簡單之方法相換，因此生成多數新的化合物。

### 鹵素化物之製法 (Darstellung der Halogenide).

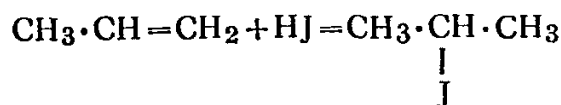
上述有機鹵素化物之生成法，簡直鹵素化氫之取代，不能常為鹵素化物之製法，因往往生成難以分開之混合體，例如令氯與戊烷作用時，則得兩個同分異構單氯化戊烷 (Monochlorpantan) 之混合體：



藉氫化鹵素 (Halogenwasserstoff)，或與不飽和之碳化氫添加，生成單純之鹵素化物，較為多見，例如：

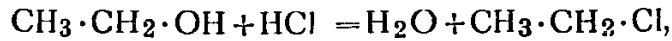


如氫化鹵素，同一種至少含有三個碳原子之不飽和碳化氫相加，則鹵素原子，常加於與最少氫原子化合之碳原子之上，幾為一種普通之現象，例如：

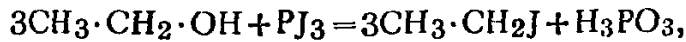


鹵素化物最簡便與最普通之製法，乃以醇類為原料，藉鹽酸與

醇類作用之法，毫無困難，可製得相當之氯化物，例如用酒精：

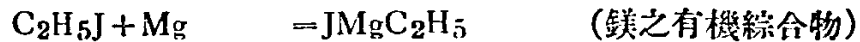
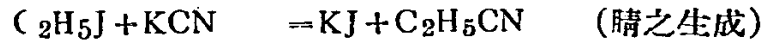
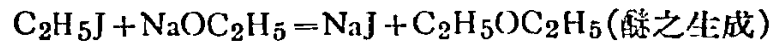
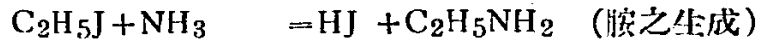
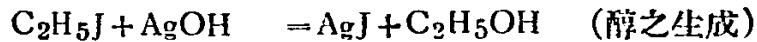


如用溴化氫或碘化氫時，則發生複雜之變化，為防止此種不利之變化，於輸入鹵素時，採用磷化鹵素 (Halogenphosphorverbindungen)，此法主要為製碘化物之用：

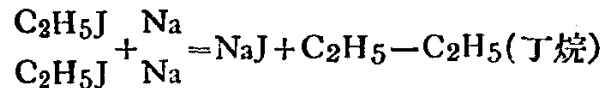


### 鹵素化物之性質與反應 (Eigenschaften und Umsetzungen der Halogenide).

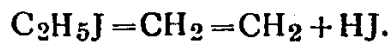
除在尋常溫度為氣體之氯化甲烷 (Chlormethyl $\text{CH}_3\text{Cl}$ )，溴化甲烷 (Brommethyl $\text{CH}_3\text{Br}$ ) 及氯化乙烷 (Chloräthyl $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ) 以外，即簡單之鹵素化物，亦為沉重之液體，具特別之甜臭，幾不溶於水，其化學反應，如彼之多，為表示其在綜合法方面之重要，祇書出其中幾種最重要之反應式，作為舉例。於此可用碘化乙烷，以代表鹵素化物：



由此數種反應，已足見鹵素化物之重要，可用之將烷基輸入於他種分子之內，製烷屬烴時，所述鹵素化物之反應，係藉一定之金屬，以去鹵素，由兩分子之反應，而生成碳化氫 (Würtz氏之反應)：



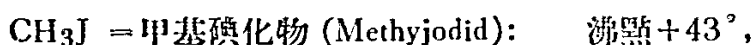
最後亦可由一鹵素化物之分子中，去氫化鹵素，生成不飽和之碳化氫：



所有以上之化學反應，以用碘化物最為適宜。

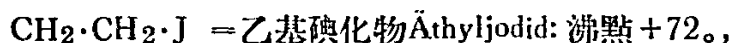
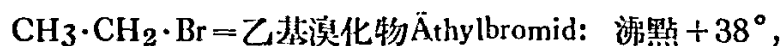
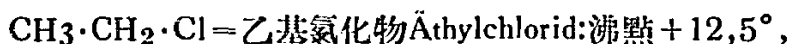
### 最重要之鹵素化物(Die wichtigsten Halogeniden),

甲烷之單鹵素化物有敘述之價值者如下：

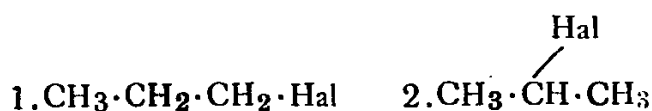


此三種中之第一物體壓入鐵筒售之於市，並用之為製寒劑與顏料工廠方面，甲基碘化物，於有機化學之綜合時，用之甚多，因其為一切鹵素化物中化性最強者，故特別常用之，將甲基輸入於他物分子之內，即使此甲基化(methylieren)焉。

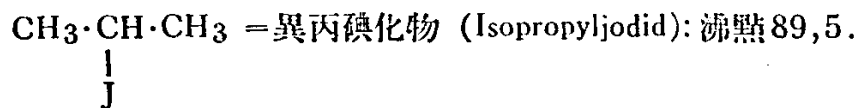
三種乙基之鹵素化物如下：



乙基氯化物為製安眠劑名 Sulfonal 之用，出品極夥，乙基溴化物充一部份麻醉劑之用，名醚溴 (Aether bromatus)。乙基碘化物為有機工作任意之材料，至丙烷鹵素化物則發生一種特別之現象，由一個鹵素原子之進入，遂新生一種同分異構即鹵素原子，於理論上一次進至丙烷尖端之碳原子處，一次則與其中間之碳原子相連，勢須生成兩個不同之結構式：

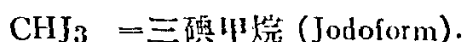
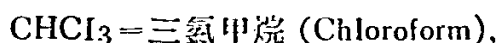


此種為學理所需要之兩個同分異構物確有之，例如兩個丙基碘化物  $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ ：

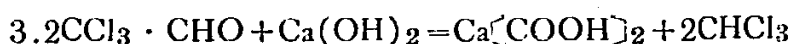
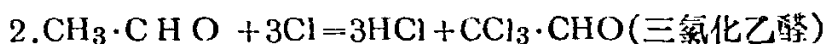
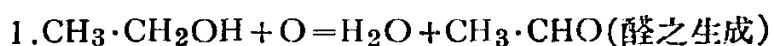


此處亦可表見以前所述之定例為不謬，即正規之化合物，沸點永遠最高也，

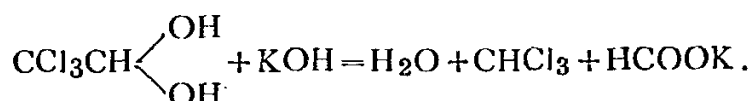
緊接以上所述飽和烴化氫之單鹵素取代物 (Monohalogen-substitutionsprodukte) 即為一分子內含多數鹵素之化合物，故名之為多價衍生物，在此種之中，有許多重要物質，例如由甲烷衍生：



三氯甲烷由溫熱漂白粉 (Chlorkalk) 與稀薄酒精之混合體得之，此種反應頗複雜，須假定漂白粉顯氧化與氯化及分解等作用，三氯甲烷之生成，其主要之經過，大約如下所表示者：



俟反應終了，將三氯甲烷蒸溜製淨，醫學上所用純潔之三氯甲烷由純潔之水化三氯乙醛 (Chloralhydrat) 同氫氧化鉀作用製得：

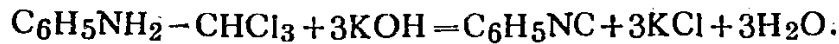


性質 (Eigenschaften): 三氯甲烷為無色透明沉重之液體，沸點  $61,5^\circ$ ，吸入其氣體時，令人失去知覺，以此行外科手術時用之，比重為  $1,485-1,489$ ，純潔之三氯甲烷，保存不易持久，因日光與空氣之作用，起特異之變化，而生成對人體組織有害之氯與氯化氫及日光氣 (Phosgen) 等物質，故加入 1% 酒精後，則使其持久性特別增高，因濃硝酸作用時，則其氫原子為  $\text{NO}_2$  所取代而生成軍事化學方面所用之催淚劑，稱為硝基三氯甲烷 (Chlorpikrin) 由 Pikrinsäure 與漂白粉作用製成，為一種無色透明易於流動之液體，沸點  $113^\circ$ ，比重  $1,69$ ，不溶於水，不為此所分解，酸或鹼均不能分解之，但為亞硫酸鈉所吸收而破壞速，硝基三氯甲烷之證明法，用鎂還原之，得亞硝酸，再依法證明之即可。

三氯甲烷在化學之實驗方面，用處亦甚多，為極優之溶劑，且因其三氯原子頗活動，故常用為綜合之原料，在水內僅溶少許，同醇與醚及油脂類可任意混合，但不能同濃硫酸或甘油 (Glycerin) 混



於三氯甲烷之試驗。檢察酸量：取 20CC 三氯甲烷同 10CC 蒸溜水共行振盪，水不得將藍試紙染紅，浮注於稀薄硝酸銀溶液之上不得渾濁，氯之檢查：三氯甲烷同碘鉍粉液 (Jodzinkstärkelösung) 不得變藍，檢查日光氣與臭油 (Phosgen und Fuselöle)：日光氣可由其閉息之氣味而覺察之，用三氯甲烷浸濕之最佳濾紙，於其揮散後不得再有氣味放出，三氯甲烷之證明法：普通用第一胺類，例如苯胺 (Anilin) 與氫氧化鉀共溫之，則發生極不愉快之氣，為異苯腈：



三溴甲烷 (Bromoform  $\text{CHBr}_3$ ) 由溴對於酒精或酮作用製成，為  $151^\circ$  沸騰之液體，可以之治傷寒咳嗽。

三碘甲烷 (Jodoform) 由碘與碳酸鉀及稀薄酒精作用製得，稱取 32 份碘，32 份碳酸鉀，16 份 95% 酒精與 80 份水，共溫至色褪為止，傾出清液，結出之晶，為三碘甲烷：



或將加酒精之碘化鉀水溶液通入二氧化碳氣而電解之亦可。

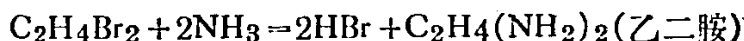
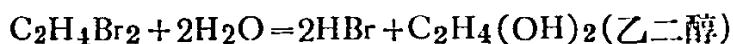
性質：黃色如枸橼之光澤晶片，氣味刺鼻， $115^\circ$  時熔成棕色之液體，再熱之則分解，比重約為 2,000，溶於 14000 份  $15^\circ$  之水內，15 份 90% 酒精，10 份沸騰之酒精，5,2 份醚內，易熔於硫化碳 (Schwefelkohlenstoff) 須對日光防護，三碘甲烷，俗稱黃碘，為強有力之殺菌劑，療傷用之，在有機定性分析中，用之證明酒精或酮類。

三碘甲烷之證明法，取少許經苯及氫氧化鈉與 1—3 滴酒精之黃碘溶液共同於微火上小心溫之，俟酒精蒸發後，則現出紅色之遺痕，於少許稀酒精中溶成洋紅色，稱為 Rosolsäure 之反應。

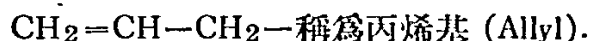
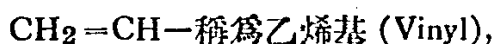
四氯甲烷 (Tetrachlormethan, Tetrachlorkohlenstoff  $\text{CCl}_4$ )，為甲烷經氯化作用最終之物質，前已述之，最好藉氯對於硫化碳之作用，加氯之接觸劑製之，為無色透明沉重之液體，具快感之氣味，在實驗室內，主要用之為溶劑，沸點  $76^\circ$ ，其溶液與氯化低銅生成污濁深紅色，經兩三分鐘成深藍色(証法)。

乙烷級之多價鹵素衍生物，即前已述之二溴化乙烯 (Äthylenbr-

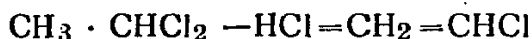
omid  $C_2H_4Br_2$ ) 通乙烯於溴，即製多量時亦可，此種物質，亦似單鹵素化物一般，為製各種兩價化合物最適宜之原料例如：



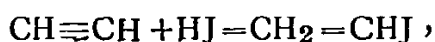
亦有不飽和之鹵素化物，最要者衍生自乙烯及丙烯，此種一價不飽和之根基(Radikale)：



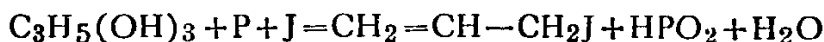
乙烯基之鹵素化物 (Vinylhalogenide) 既可由等於醋酸醛 (Acetaldehyd) 之二鹵素化乙烷 (Dihalogen Äthan) 亦可由乙烯同鹵素之添加物，減去氫化鹵素時製成之：



乙炔同氫化鹵素添加，亦生成不飽和之鹵素化物：



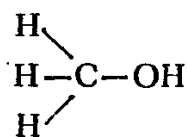
丙烯基之碘化物 (Allyljodid), 多用磷與碘與甘油作用製得：



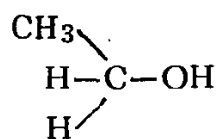
不飽和之鹵素化物有兩種特性，既具烯屬烴添加之反應，復有鹵素化物之變化。

## 2. 醇類 (Die Alkohole)

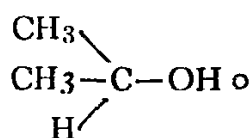
醇類之定義：醇為碳化氫之氫素被氫氧原子團所取代之衍生物也，代一次則稱一價醇，如多數氫氧原子團代入時，則稱之為多價醇，所有先行論述之一價醇，概可歸納於最簡單之甲醇。



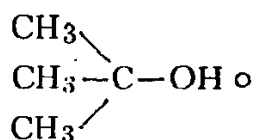
甲醇 (Methylalkohol) 亦稱爲 Carbinol. 用是，其他一切醇類，可由甲醇而衍生，或以烷基團 (Alkylgruppen) 代其氫原子之一，或盡代之。例如以甲烷基 (Methyl) 換取甲醇之一個氫原子時，則生成下列之醇：



此種醇，含—CH<sub>2</sub>OH團，故屬於第一醇 (primäre Alkohole)類，設於甲醇內，施行第二次加入甲烷基時，則得一種含有  $\text{>CH}\cdot\text{OH}$  團之化合物，為第二醇 (sekundäre Alkohole) 類之特徵，其結構式如下：



如甲醇最末之氫原子，亦為甲烷基取代時，則成三甲化甲醇 (Trimethylcarbinol)：

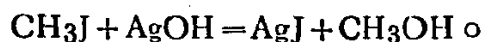


此醇由  $\text{>C}\cdot\text{OH}$  團表明之，乃第三醇 (tertiäre Alkohole)類之特性，

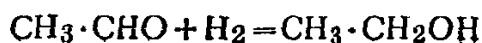
此種按第一第二第三之分類法，確甚有理，因三類醇之性質，完全不同，將於後面分述之也。

### 醇類之生成法 (Bildungsweisen der Alkohole.)

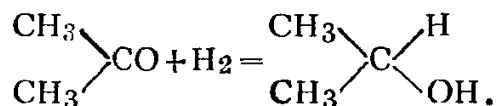
醇類中之最要者，為甲醇與乙醇 (Äthylalkohol)。當乾溜木材及醱類發酵時製得之，此外之生成法，多關乎理論，由烷基鹵素 (Alkylhalogenide)，主要由碘化物同氧化銀或氧化鉛作用，可變成醇：



再者由醛類之還還，則生成第一醇：



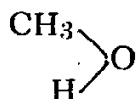
酮類(Ketone)還原時，則生成第二醇：



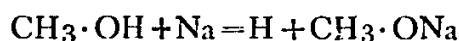
酯類之鹼化 (Verseifung der Ester), 亦為製醇類之法，例如甘油即藉此法製得。

### 醇類之性質 (Eigenschaften der Alkohole)

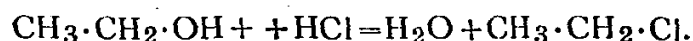
就醇之定義則醇為氫氧之碳化氫，與水相較，則可視為單烷基化之水 (monoalkyliertes Wasser)：



此種觀察法，亦有其真理在焉，因醇同水一樣，可與一定之物質，一起結晶，在此種化合物中乃結晶醇以代結晶水，再者醇之分子式內，有一特別之氫原子因其直接同氧相連，與其他氫素，迥乎相反，能同金屬反應，最易同鉀或鈉反應而發生氫，並生成鈉或鉀化醇 (Alkoholate)：

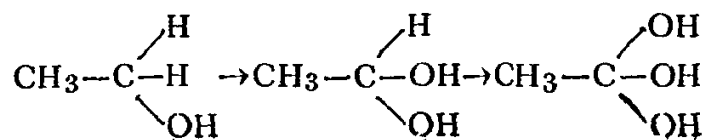


在上列之反應中，可謂醇似有酸性，但對於酸則又似鹼，同其反應，生成酯類 (Ester), 可與鹽類 (Salze) 相比較，例如以前所述用酒精與鹽酸製乙基氯化物時，即本乎酯類之生成法：

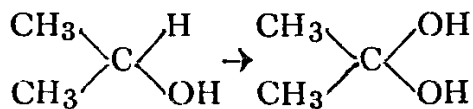


醇由脫水劑變成烯屬烴，前已詳述之，但關於醇在氧化時，所發生之變化，尚有略述之必要，設在醇團 (Alkoholgruppe) 之氫原子，於氧化時，先變成氫氧團，於是三類醇有下列氧化之可能性：

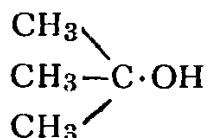
I 第一醇類：



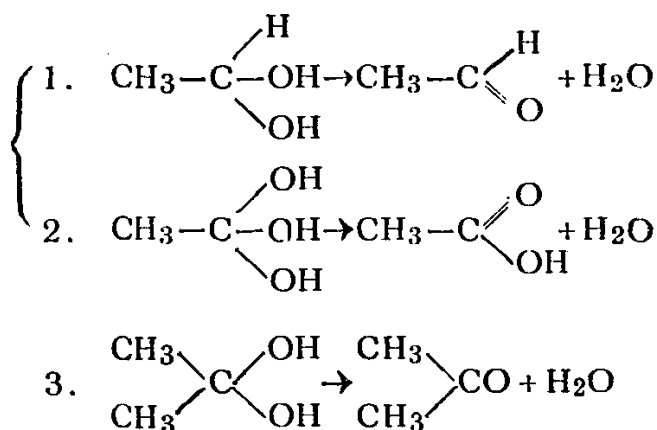
Ⅱ 第二醇類：



Ⅲ 第三醇類：

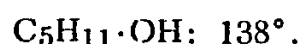
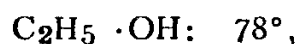
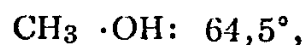


如是由第一醇類，可製成二種氧化物，由第二醇類祇得一種，由第三醇類，毫無所獲，確與理論相合，惟上列各式，尚有一種變動，蓋在有機化學中，有一通行之定律，(除少數之例外)，多數氫氧團在同一碳原子之上，不能同時存在，而發生一種脫水之變化，故醇類之氧化物，亦受此種變化，如下列所表示者：

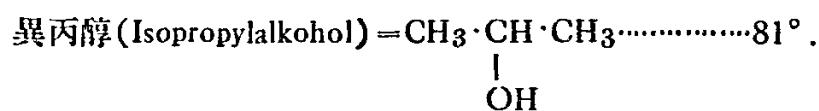
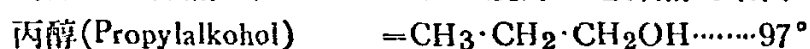


(1)式為醛類，(2)式屬於酸類，(3)式相當酮類，如將學理上所需要與其實驗之證明總括起來，則得一種重要之結果，即第一醇類氧化時，生成醛類與酸類，由第二醇類，祇生成酮類，至第三醇類時，一無所成，醇類之物理性，有如下列，為中性無色透明之化合物，低級者為易流動之液體，具顯著之氣臭與燒舌之味，碳素愈多之醇，於水內之溶度反漸低，由第四級至第十一級之醇類，同水不能混合，為油狀之液體，有不愉快麻醉性之氣味，再高之醇類，為無臭無味之固體，細察正規第一醇類，其最初五級醇之沸點有下列

數字之表明：

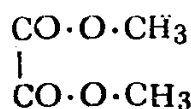


在其同系物之間其沸點有一種甚規整之差數，由18至20，但若將二種同分異構醇類之沸點比較之，則又以正規醇類之沸點為最高：



### 最要之醇類 (Die wichtigsten Alkohole)

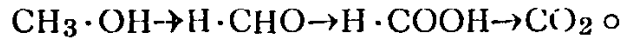
1. 甲醇(Methylalkohol  $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ )，甲醇在工業與實驗室各方面，均甚重要，故製造甚多，將木材於鐵瓶內，用極低之溫度乾溜之即成，木礫殘留瓶內，氣體放出，此外蒸出一種，由煤膏與水液所成之混合體，此種混合體，總稱為木醋 (Holzessig) 由甲醇，醋酸 (Essigsäure)，酮類，醛類及各種鹼類所混成，用適宜之蒸溜法與製淨法，可將甲醇由之分出，近亦有用綜合法，以製甲醇者，以氧化鋅為接觸劑，將蟻酸之無水物，同氫於 200 氣壓與  $370^\circ$  時還原之即成，綜合之甲醇，在美國，已超越于由木材中所得之產品。欲得極純之甲醇時，則將購入之甲醇，同蓆酸 (Oxalsäure) 作用，變成固體之二甲蓆酸酯 (Oxalsäuredimethylester)：



可以結晶法製淨之，然後由此用鹼化法 (Verseifung) 復行得回。

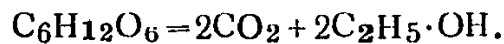
甲醇為無色透明之液體，同水可任意混合，燃之呈淡藍色之火焰，沸點  $64,5^\circ$ ，其化學變化，主要表現其為第一醇，但在許多反應中，其抗力，較同系物為強，在他種物質中，亦係第一物體，具特殊之性質，上述之甲醇，乃惟一之醇，所含之醇團，與氫相連，故

彼雖爲第一醇，不祇有兩種氧化物，尙生第三種氧化物焉：



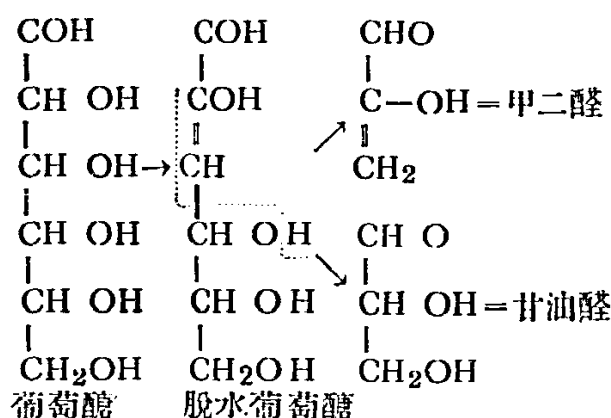
甲醇有各種用途，以未經提淨者混入酒精使不可飲，此係寓禁於飲之意，用純潔者以製甲醛 (Formaldehyd)，製甲紫顏料 (Methylviolet) 與二甲苯胺 (Dimethylanilin) 時，用之最多，甲醇有毒性，故不可飲，氧化之變成甲醛，於濃硫酸內，同嗎啡生成紫紅色 (証法)。

2. 乙醇 (Äthylalkohol  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ )，酒精消耗於飲用與各種工業方面，爲量至夥，由于許多醣類受特別之變化生成：此種變化，稱爲醣變醇之發酵 (alkoholische Gärung)，同時固亦有他種醇類之生成，但可用最簡單之方法，使酒精分出，此種發酵作用最要之變化，係由一定之醣類，例如六碳醣 (Hexosen  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) 與麥芽醣 (Maltose  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ )，分解爲酒精及碳酸：

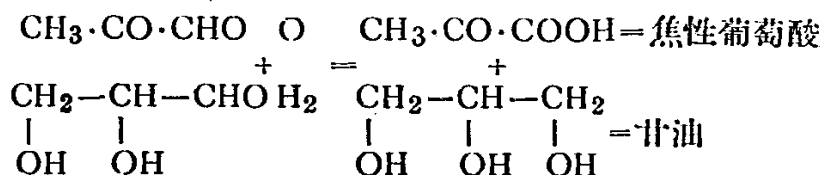


此種變化，因酵母 (Hefe) 之作用而完成，而酵母係在含醣之液中，藉空中之酵母菌 (Hefepilz) 於發酵時生成，從前以爲發酵之變化，一定繫于酵母之生活力，今則不然，因用石英砂磨破酵母之組織後所壓成完全脫離酵母細胞之汁液，功效與前相同，仍能將醣類發酵，則於同樣情形之下，如有酵母時一般，起無細胞之發酵 (Zellfreie Gärung)，以此，發酵爲一種酵素 (Enzyme) 促成之化學變化無疑，這些酵素，存於酵母之內，但於酵母組織破壞之後，仍能顯其奇異之作用，醣類發酵變成酒精與二氧化碳所需之酵素，稱爲醇化酵素 (Zymase) 酵母之壓汁 (Hefepressaft) 內含有之，從前一切酵素 (Enzyme) 稱爲無形狀之酵母，或爲活的動物與植物之化學代表，今知其爲分子甚大之有機氮素化合物，其原始之組成，頗近乎蛋白質，無定之形狀，具有特別之能力，能將複雜組成之有機物質，例如醣類，蛋白質類，油脂類等水解，因水之加入而分解爲最簡單可溶之成分，如同可以酸類、鹽類或沸水水解之一樣，酵素是接觸劑 (Katalysatoren) 藉水使水解之作用加速，少量即顯作用，但其本身未發生可以證明之變化，至與水解相反，酵素之凝縮作用，可以確定者，祇

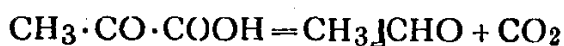
有少數，例如油酯之酵素 (Lipasen), 又如葡萄糖亦可由酸之作用凝縮為不能發酵之麥芽糖 (Maltose), 自從證明，當醱發酵變醇之時，永遠有少量甘油發現，並若加入亞硫酸鈉，則甘油之量劇增，於是 C. Neuberger 氏，關於糖變醇之發酵作用 (Alkoholische Gärung) 之經過，得到一種確定之說明，氏以為，先是一種脫水葡萄糖 (Anhydrierter Traubenzucker) 分解為二鍵醇式之甲二醛 (Enolform des Methylglyoxals) 及甘油醛 (Glycerinaldehyd):



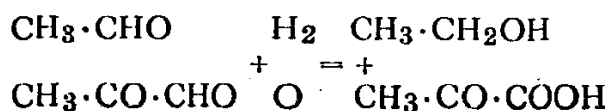
此兩種醛繼因 Cannizaro 氏之一種反應，變成焦性葡萄酸 (Brenztraubensäure) 及甘油：



然後焦性葡萄酸，因酵母中所含 Carboxylase 酵素之作用，急速發酵，變成乙醛，及二氧化碳，



最終，由此生成之乙醛，同甲二醛，再經 Cannizaro 氏之反應，而生成乙醇，及焦性葡萄酸，





焦性葡萄糖酸，再經 Carboxylase 酵素之作用，如是循環不已，至全變成乙醇而止，

造酒之原料，以土豆 (Kartoffeln) 為最適宜，因其含澱粉最多，澱粉本身不能發酵，須先藉大麥芽中一種醱化酵素 (Diastase) 之作用，變成能發酵之醱，為達此目的時以蒸汽之力將土豆變成糜，後於類桶內，加入帶芽之大麥，以此，澱粉變成能發酵之麥芽醱 (Maltose)，若即加入酵母，則起特異之發酵作用，當時之溫度，以17至20°最為適宜。然後將生成之酒精及其他物質，藉蒸溜法與糟 (Schlempe) 分開，再藉各種提淨法與謹慎之分溜法而製淨之，製絕純之酒精 (Absoluter Alkohol) 時，將含水極少之酒精同氧化鈣煮若干小時，然後蒸溜之即可。

乙醇為一種無色透明之液體，具令人愉快之氣味與燒舌之味，燃之發淡藍色之火焰，沸點 78,3° 純者之比重：

0°:0,80625

10°:0,79788

20°:0,78945

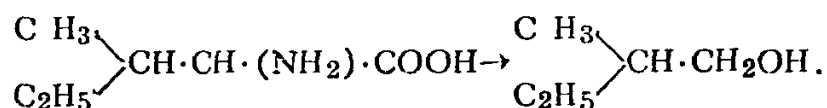
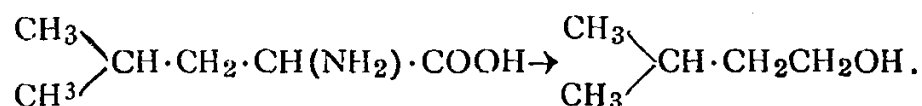
30°:0,78096.

乙醇成分之測定，從前用Tralles氏之酒精測量表 (Alkoholomet<sub>r</sub>) 看表上之度數，將其成分算成體積百分數即可，近來用重量測定表 (Gewichts-alkcholometer) 算成標準溫度15°C，以測定其重量之百分數。

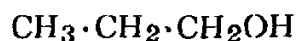
乙醇在混合液中之證明法，可以採用三碘甲烷之試驗法，但須注意醛與酮亦生同樣之反應，作此實驗時，先於待檢查之溶液中加入碘少許，然後加氫氧化鉀至色褪為止，如有乙醇時，則生成黃色片狀之三碘甲烷，具特別顯著之氣味。

3. 臭油 (Fuselöle) 前已述及，酒精的發酵，不祇變成乙醇，除常生之幾種副產物如甘油與琥珀酸外，且有一種乙醇的高級同系物之混合體，此種混合體稱為臭油，現今假定臭油非來自醱之發酵，乃由于酵母中之蛋白質，蓋蛋白質於分裂之際，分為氨基酸 (Aminosäure)，此種酸，然後放出二氧化碳，且其NH<sub>2</sub> 為OH所取代乃變

成醇類，故由異己氨基酸 (Aminoisocaprinsäure 亦稱 Leucin) 與其異性體 (Isoleucin) 中生成臭油主要之兩種成分：



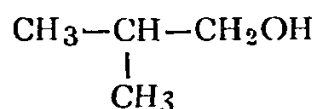
在臭油中，主要有下列物質，先是正丙醇：



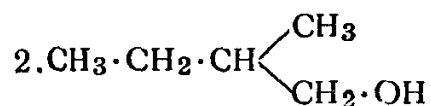
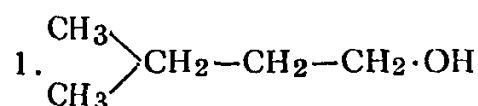
至異丙醇可由丙酮藉還原作用製得：



根據學理，能有四種的丁醇 (Butylalkohol) 中，祇其按下列組成之異性第一丁醇 (primärer Isobuthylalkohol)：



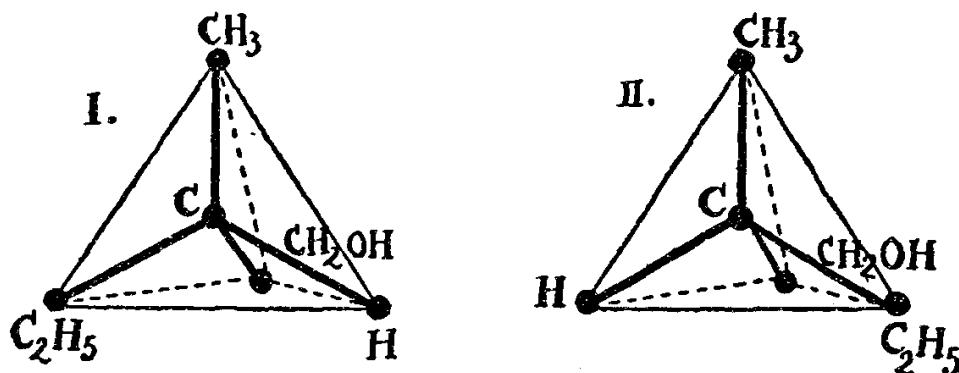
含於臭油之中，並可由其中分出之，再進一層，臭油之主要數量，由第五級醇 (即戊醇類) 所生成，根據學理，戊醇有八種，均已發明，存在於臭油中者，祇有二種，此二種的混合體，名為發酵的戊醇 (Gärungsamylalkohol 其分子式如下：



(1) 式為異性丁基第一醇 (Isobutylcarbinol)，(2) 式為第二丁基第一醇 (Sekundärbutylcarbinol) 假使將發酵戊醇於一分極光器中觀察之，則此種醇將分極光之平面折一定之角度，即其顯旋光性也，許多碳化物具此種性質，就吾人現今所知，此種現象，幾由于同一之原因



reoisomer) 雖可將此二者上下試行覆蓋，但證明其永為不可能，且判定其彼此約如左手對於右手之關係，或如真像對於鏡像一般，故亦稱之為鏡像的同分異構物(Spiegelbildisomere.)



依此假使第一圖因分子不整齊的結構向左旋轉約六度時，則相對之第二圖將分極光面向右旋轉相等之度數，乃明顯之事實，但尚有一種現象，可藉詳細之觀察，簡單表明出來，除上述之兩種旋光性相反之第二丁基第一醇外，吾人尚發現一種無旋光性第三之式，此式由等量右旋及左旋物體而組成一種新的不旋之化合物，旋光性在此物質中互消，此種不旋物體，常生成於一種碳原子當化學反應變為不整齊者之時，並且當生成左旋及右旋的變化命運大小一致時。不旋之化合物，可以各種方法，分解為旋光性之部份，將於後面詳述之，由此種觀察，乃得極重要之事實，凡含偏碳原子之化合物，能有三個分子式：

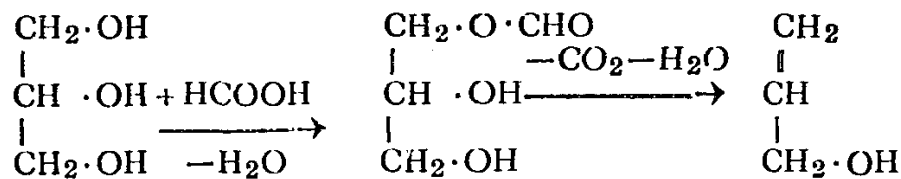
1. 右旋式(d-Form, die rechtsdrehende.)
2. 左旋式(l-Form, die linksdrehende.)
3. 不旋式(dl-Form, die optisch inactiv.)

酒精中臭油之證明法：依照 Uffelmann 氏法，於 250CC 燒酒內，加入 100CC 醚，用力振盪之，如不分層時，即加水稍許，瀝開水液層，再加醚 100CC 振盪之，小心蒸去醚液，如無油類遺下時，亦可由殘留物之氣味，而察知臭油之有無，或於殘留物內，加入較此

多四倍的用鹽酸新製成之綠色甲紫 (Methylviollet) 溶液 (甲紫對於鹽酸之比例1:100)，因此則臭油生成紅藍色之小珠，浮游於液體之上，醚之油類經振盪後，始現淡藍色。

4. 高級醇類(Die höheren Alkohole) 主要者為十六醇(Hexadecyl-或Cetylalkohol  $C_{16}H_{33}OH$ .) 由鯨魚油中製得，在該油中為軟脂酸酯(Palmitinsäureester)用酒精的氫氧化鉀液鹼化之製得，為白色  $47,5^{\circ}$  融化之結晶質。此外尚有第三十醇(Myricylalkohol  $C_{30}H_{61}OH$ ) 係各種蠟中之主要份子，中國蠟及蜂蠟內含之最富，於此為軟脂酸酯此種物質，醇性皆無，熔點 $85^{\circ}$ 。

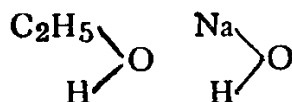
5. 不飽和之醇類(Ungesättigte Alkohole) 設以一個 OH 原子團取代烯屬烴或炔屬烴的一氫原子時，則成一價的不飽和之醇類，其該烴與醇之性質，最重要與最普通之不飽和醇為丙烯第一醇 (Allylalkohol  $CH_2=C \cdot HCH_2OH$ .) 由乙烯碘化甲烷同水熱至  $100^{\circ}$  製得，最好用甘油同蟻酸共熱製成：



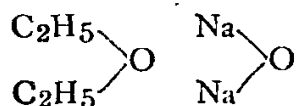
氧化之，變成丙烯醛(Acrylaldehyd)，最後生成丙烯酸(Acrylsäure)，以過錳酸鉀氧化之，則添加兩個氫氧原子團變為甘油，丙烯第一醇為帶刺鼻氣味之液體，沸點 $96^{\circ}$ ，比重0,8540，可同氮及氫添加，變為飽和之物體。

### 3. 醚類(Die Äther).

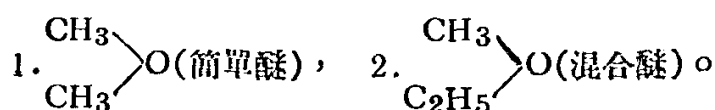
前述之酸類，可作為水的烷基取代物，同金屬的氫氧化物，比較觀之：



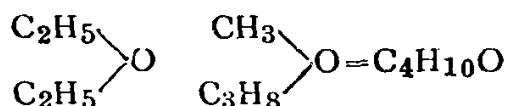
擴而充之，對於金屬之氧化物，亦有其相當之水之二烷基取代物：



此種化合物，早經發明，稱為醚 (Äther) 同醚相連之兩烷基相等時，即名簡單醚 (einfache Äther) 反是則稱混合醚 (Gemischte Äther)：



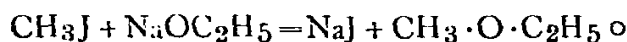
由上列第一式  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  與第二式  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ，可以見出此種醚類同相當之醇類為同分異構，因  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  之組成與乙醇一致， $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  之組成與丙醇相同，但在醚類中，尚有他種同分異構，例如二乙醚 (Diäthyläther) 與甲丙醚 (Methylpropyläther) 彼此亦係同分異構的：



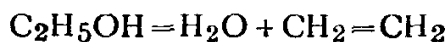
此種原子數量相等，根基 (Radikale) 不同之同分異構物，在有機化學中，係常見之事，稱為同族異構 (Metamerie)。

### 醚之製法 (Darstellung der Äther)

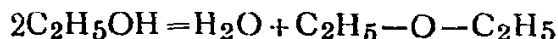
醚可由碘化烷同金屬醇反應製成，如用兩種烷基不同之化合物，則生成混合醚例如甲乙醚：



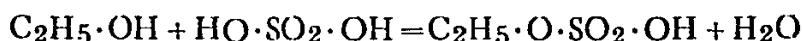
最簡便與最常用之法，乃根據醇之脫水，從前已述在此種變化中能生成烯屬烴：



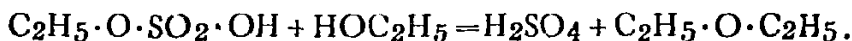
至醚之生成，須用多量酒精：



用濃硫酸為脫水劑時，此種反應之經過，在實際上，較為複雜，先由二物之等分子生成硫酸乙烷 (Äthylschwefelsäure)：

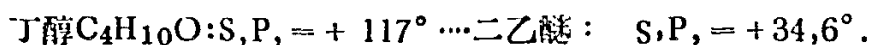
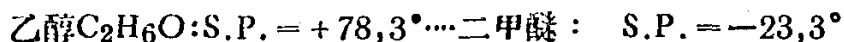


然後此物再同酒精反應即生成醚：

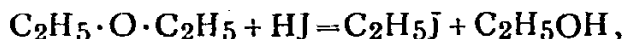


### 醚之性質 (Eigenschaften der Äther.)

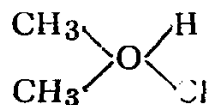
醚之物理性質最足令人注意者，係其揮發性，其沸點與其同分異構之醇較低多矣：



至其化性為中立的，有抵抗性，無醇之反應性質，須用強烈之試藥，始能將其分子分解，例如用碘氫酸可將其氧與碳之連合崩潰而成醇及碘化烷之混合物：



醚有特別之性質，添加一定之酸類，生成類似鹽之化合物，例如確有鹽酸二甲醚，在此化合物中，可以假定，氧之價次為四：



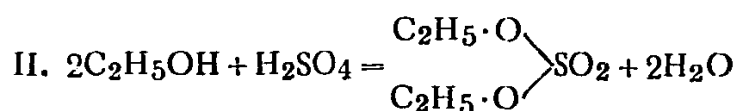
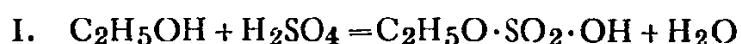
至此物之所以生成，可云由于氧素具離性之故，

二乙醚 (Diäthyläther  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ) 為一切醚中之最要者，在工廠與實驗室內及醫學方面用途甚多，由酒精與濃硫酸共熱製得，藉蒸溜提淨，製不含酒精與水之醚時，先以水屢次振盪之，提去其中酒精，次以無水氯化鈣，最後用鈉以吸去其中之水份。絕純之醚為一種透明如水極活動之液體，具特異與愉快之氣味，35° 時已經沸騰，其氣體同空氣生成一種能爆發之混合體。醚為許多有機與無機化合物極佳之溶劑，故在實驗室及工業方面用之甚多，其氣體於吸入時，有令人失去知覺之作用，故在外科割治時用之為麻醉劑。再者醚之用於製人造絲與假象牙者亦甚多，

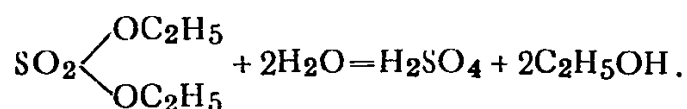
醚之証法：與3,5二硝次苯氣及漂白粉共煮之，生成3,5-Dinitrobenzoat 由四氫甲烷中，結成熔點 93° 之晶體。

#### 4. 酯類(Die Ester)

如將醇與金屬氫氧化物比較之，可以期待相當鹽類化合物之發生，此種化合物易于製得，稱為酯類(Ester)，酯類之生成，由于醇與酸化合分出水去，如鹽類之生成一般，一種兩價酸，亦可以生成兩級酯類，即中性與酸性是也，例如：



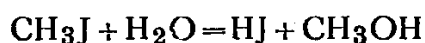
差不多所有無機酸類，均可與醇生成酯類，不僅無機酸如此，有機酸亦然，且此種酸在酯類中之化合物，至為重要，詳述於後，酯類最特異之性質，由其對於酸或鹼之變化表現之，蓋其分子通常頗為堅定，但由酸或鹼之水解作用而接受水，復成原來之成分：



此種變化，在用油脂製肥皂時，頗為重要，稱為鹼化作用。

#### 礦酸酯(Ester der Mineralsäuren).

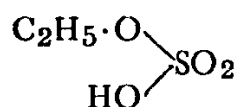
鹵素烷基化合物，例如碘化甲烷氯化乙烷等等，是醇類的鹵素酸酯，由其同醇類之生成，可以見之，反之亦可由鹵素烷基變成醇，為鹼化變化之特徵，例如：



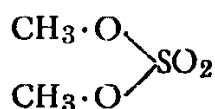
#### 硫酸酯(Ester der Schwefelsäuren.)

硫酸同醇類生成酸性及中性的酯，假如令乙醇與硫酸化合時，則生成酸性的酯，稱為乙硫酸(Äthylschwefelsäure)

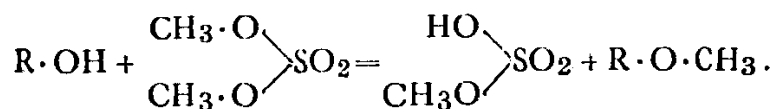




此種酸性酯，同硫酸頗相似，惟其鉛鹽與鋇鹽在水內之溶度有別耳，為製乙烯及醚之中間物質，頗為重要，前已述之，中性的硫酸酯，較為重要，尤屬二甲硫酸酯(Dimethylsulfat)；

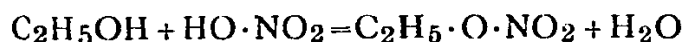


此種酯，由甲醇同發煙硫酸製成，沸點188°有毒性，侵蝕薄膜，用時須注意，無論在學理或製造方面，均為可以隨意烷基化之物質，(Alkylicierungsmittel)，因許多含氫化合物之氫原子，可為甲基所取代，此種變化，依下列顯明之等式以表明之：



### 硝酸酯(Ester der Salpetersäure),

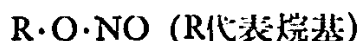
硝酸酯不及他種酯類為要，最低限度，關於一價醇之硝酸酯，吾人可用純潔的硝酸同相當的一價醇加熱製得，加入稍許脛素以防止亞硝酸之發生：



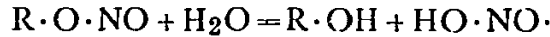
烷基硝酸(Alkylnitrat)熱至沸點以上，因猛烈爆發，而特別顯著，甚多之硝酸酯，顯此種性質，最猛者為待後面講述之硝基甘油(Nitroglycerin)及棉花火藥(Schiessbaumwolle)。

### 亞硝酸酯(Ester der Saispstrigen Säure)

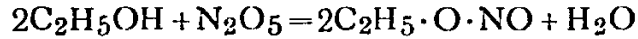
亞硝酸酯依普通之分子式組成如下：



此式由其鹼化時復得醇類及亞硝酸表明之：



其製法與烷基硝酸相似，直接用亞硝酸與相當之醇類作用亦可：

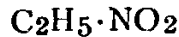


烷基亞硝酸為甚揮發之物質；甲亞硝酸酯 (Methylnitrit)，在尋常溫度時，為一種氣體，乙亞硝酸酯 (Äthylnitrit) 在16°時即沸騰，在醫學方面，有相當之用途，因其為 Spiritus Ätheris mitrosi 有効用之成分也。

戊亞硝酸酯 (Amylnitrit  $C_5H_{11} \cdot O \cdot NO$ ) 由發酵戊醇 (Gärungsamylalkohol) 及亞硝酸製成，導氣體之亞硝酸於微溫之發酵戊醇內即得，此種酯在專門研究有機化學中，用途極廣，主要為輸入亞硝酸之殘餘 (NO) 於他種化合物內之用，係淡黃色之液體，沸點98°，有毒性，用時須謹防吸入，雖微量已令人面發紅，但對於毒化物之中毒，可用之為解毒劑，(Gegengift, Antidot)，其作用較Methylenblau大兩倍。

### 5. 硝基烷 (Nitroparaffine, Alkylnitroverbindungen),

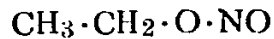
硝基烷之意義，係指碳氫中之一氫原子或多數氫原子為硝基 ( $-NO_2$ ) 所取代而生成其衍生物也，由此而得一種化合物：



勢須與前節已述之亞硝酸乙酯 (Äthylnitrit) 為同分異構，此種同分異構之成，乃由其硝基之氮原子，直接與碳素相連：



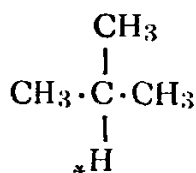
但在亞硝酸酯內，乃藉一氧原子以銜接之：



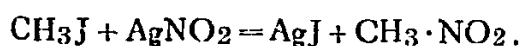
由此種觀察，可以率直斷定硝基烷與酯類，毫不相干，惟因其與酯類有同分異構之關係，故先於此節述之。

硝基烷之製法 (Darstellung der Nitrokörper), 後面許多待述之有機化物，對於硝酸之變化甚易，即為硝酸所硝化

，硝酸之剩餘 (=NO<sub>2</sub>,) 進入其分子內，一個氫或多數氫原子為其取代，但已述之碳化氫：烷屬烴與烯屬及炔屬烴有這種直接硝化作用者，甚為罕見，假使其含有一種同碳素相連所謂第三氫原子者，始能為所硝化，例如異丁烷：

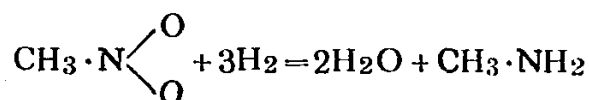


此種硝基烷之製得，普通用亞硝酸銀與烷基鹵素化物之反應。例如硝基甲烷可依優良之方法製成之：

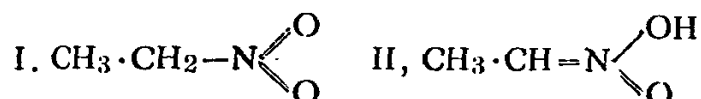


### 硝基衍生物之性質 (Eigenschaften der Nitroderivate)

其物理性之最顯著者。係其沸點較同分異構之亞硝基烷特別之高，例如甲亞硝酸酯之沸點零下 12°，而硝基甲烷之沸點 101°，其化性，有許多饒趣之處，對於還原劑之變化，與亞硝酸特別不同，亞硝化物因離化作用而分解，至硝基烷為還原變成胺類：

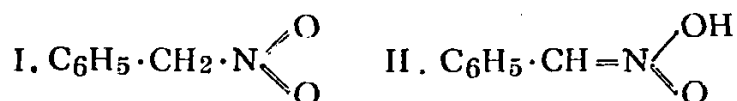


再者吾人於許多硝基烷中，發現不可思議之現象，即其分子內一個或多數氫原子易為他種原子所取代，例如生成金屬鹽，並易為鹵素所取代，此種氫原子活動性，已引起若干實際之研究與探討，最近依照下列之情形以說明之，假定硝基烷有二種分子式：



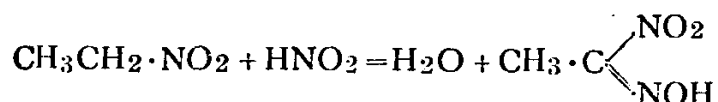
吾人稱第二式為異性硝基物，其鹽類之生成，大約由是，故於任意

之離內溶解之時，須假定其先起一種變換作用，吾人稱此種因變換作用，始能生成之酸，為假酸 (Pseudosäuren)。此種觀察，實際已成功，在許多情況之下，既能製得真正的酸，又能製成假酸，此種例子，可於硝甲苯 (Phenylnitromethan) 中見之：

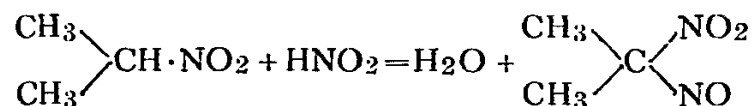


第一式名硝甲苯為假酸，第二式名異硝甲苯 (Phenylisonitromethan) 為真酸。

硝基烷對於亞硝酸之變化，亦甚特異，第一硝化物 (primärer Nitrokörper) 因之變為一種在離類中帶深紅色溶解之物質，稱為硝乙脞 (Nitrolsäure)：



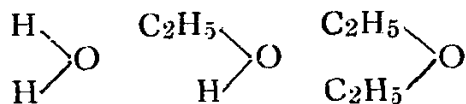
依同法第二硝化物變為一種在溶液內呈深藍色之物，名為亞硝第二硝化物 (Pseudonitrol)：



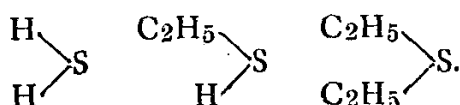
因硝基化物藉簡單之反應與醇類連成一致，故吾人在前述顏色之變化中得一種便利之方法，以斷定醇類為何種，Viktor Meyer 氏將待檢查之碘化物同亞硝酸銀蒸溜，以溶於氫氧化鉀之亞硝酸鉀液，振盪蒸過之液，混以水，並滴入稀硫酸，如生紅色，則表示有第一碘化物，當加入離類時，紅色亦漸深，如加酸使成酸性，則色盡褪，如生藍色，則表明為第二碘化物，以三氯甲烷振盪之，藍色即在其內露出，如以上二色均不發生時，即為第三碘化物。

## 6. 有機之硫化物 (Organische Schwefelverbindungen.)

醇類及醚類之分子式，可謂由于水之分子內藉烷基團進入，衍生成：



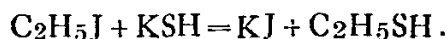
依同法亦可視硫化氫為許多有機硫化物之基本物質例如：



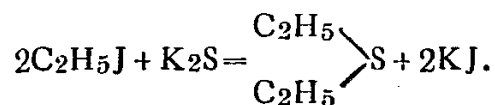
以此吾人稱硫化(Geschwefelte)之醇類及醚類為硫醇類(Mercaptane)與硫醚類(Thioäthe)。

### 硫醇類與硫醚類之製法。

一切含(-SH)硫醇類之製法，乃將烷基氫化物同酸性硫化鉀之混合體溫熱即成：



如製一種硫醚時，則採用中性之硫化鉀：

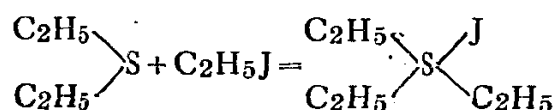


### 性質(Eigenschaften)。

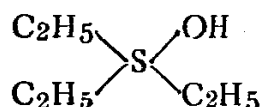
硫醇類雖似醇類之含硫者，及硫醚類相當于尋常之醚類，但因硫之特別性質，仍有別焉，此種不同之點，先由其物理之變化顯著表示之，因硫化物，對於氣味愉快之醇與醚而具一種令人不可嚮邇之惡臭，此種氣味頗強，乙硫醇雖在一 mg 四萬六千萬分之一時，吾人之嗅官尚能嗅覺之，硫化物之化性，亦有許多特別之現象，硫醇之性較醇類特別顯著，醇之鹼金屬鹽，立時為水分解，而硫醇鹽

(Mercaptide) 例如  $C_2H_5SNa$  則否，故硫醇類在鹼性水溶液內，生成溶解之鹽，同重金屬亦結成鹽類，甚易生成美麗結晶之汞化物。

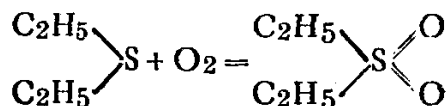
硫醚之特性，在其添加之作用，添加之反應，醚類固亦有之，但不及硫原子添加性之顯著，由兩價而變成多價，硫化物如此之添加作用，主要為鹵素化烷之添加，例如二乙硫 (Diäthylsulfid) 與碘化乙烷按下列之等式：



結成一種略似碘化鎂之鹽，可以適宜之法變成相當之鹽：



為與鎂化物表示相似起見，而稱之為三乙氫氧化硫 (Triäthylsulfoniumhydroxyd)，由硫醚類之氧化作用，亦足表明其有不飽和之性質，因其吸入兩原子氧而生成二乙亞磺酸 (Diäthylsulfon)：



### 主要之有機硫化物 (Die wichtigsten organischen Schwefelverbindungen).

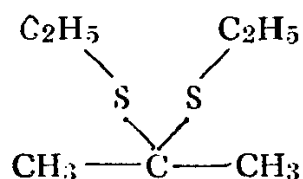
1. 甲硫醇 (Methylmercaptan  $CH_3 \cdot SH$ ) 之沸點  $6^\circ$ ，故在尋常之溫度時為氣體，假使其氫素全為氯素所取代時，則成全氯甲硫醇 (Perchlormethylmercaptan  $CCl_3 \cdot S \cdot Cl$ )，此種氯化物，在軍事化學中，作催淚劑之用，依下列之等式而生成：



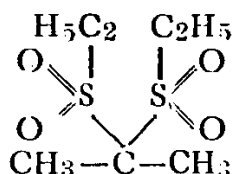
為黃色之油，沸點在  $149^\circ$ ，其極不愉快之氣味，有毒性，刺激眼目

甚烈。

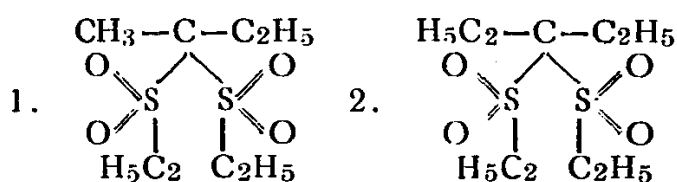
2. 乙硫醇 (Äthylmercaptan  $C_2H_5SH$ ) 之沸點  $36^\circ$ , 在空氣中氧化極速, 變成乙二硫 (Äthylsulfid), 因其為製安眠劑之用, 故工業方面多造之, 此種安眠劑, 稱為丙酮二乙磺酸 (Acetondiäthylsulfon), 或稱二乙磺酸二甲甲烷 (Diäthylsulfondimethylmethan), 醫學稱之為 Sulfonal, 由乙硫醇與丙酮作用先生成二甲二乙硫化氫 (Dimethyldiäthylmercaptol):



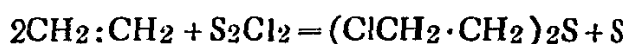
然後將此氧化之即成:



為無色稜柱形之之結晶, 熔點  $126^\circ$ . 難溶於水。此外有 Trional (1) 熔點  $75^\circ$ , 與 Tetronal (2) 熔點  $85^\circ$ , 二物之安眠作用與前述之安眠劑相同, 製法亦相似, 二結構式如下:

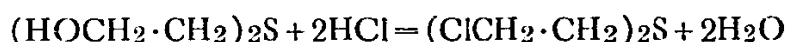
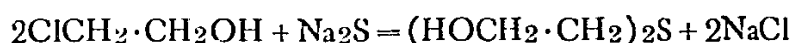
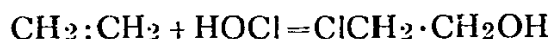


3. 二氯化硫醚 (Dichlordiäthylthioäther) 亦稱芥氣 (Senfgas), 為腐蝕性之毒氣, 最初由德人 Niemann 氏用乙烯與硫肝 (Schwefelleber) 製成:

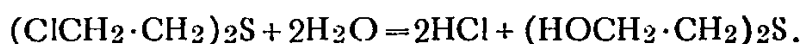


由此法副產之硫, 去之頗難, 於機械上常發生阻撓, 厥後 V. Meyer

與 E. Fiscer 二氏用他法製之，其變化之經過如下：



二氯化硫醚之性質；純潔者為無色透明之油，在  $13,4^\circ$  時凝固，沸點  $217^\circ$ ，不溶於水，而溶於醇及醚等內，亦溶於橡皮，故充防禦用之橡皮衣鞋及手套等頗感美中不足，與冷水徐徐分裂，與沸水於數分鐘內即變為鹽酸與硫化兩二乙醇 (Thiodiglykol)：



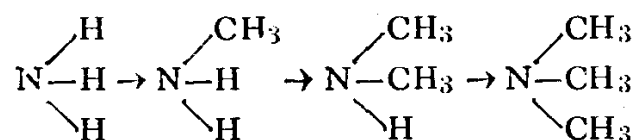
生理作用：毒性作用，對於細胞最烈，細胞漸漸死脫不能復生，腐蝕作用由表皮達于真皮及紅血球，毛細孔因之擴大，皮膚發紅，因毛細孔溢出之液體，使皮膚腫起，遂生瘡瘡，在一坪空氣中含有  $0,07\text{mg}$  時經半小時，即可致死。

防禦法：用汽油或酒精速洗之，至芥氣之味完全消滅為止，衣服須即更換，並洗潔之，於熱的肥皂液內行沐浴，用重碳酸鈉或飽和硼酸水洗眼漱口及咽喉，皮膚洗後，塗以瓦士林 (Vaselin.)

證明法：於玻璃管內燒之再加過氧化氫氧化之變成硫酸，然後用氫化鉍沉澱之。

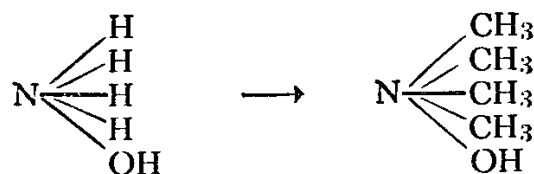
## 7. 胺類(Die Amine).

假設吾人將氨之三個氫原子漸漸代入烷基，則得三級烷基取代之氨：



若以氫氧化銨之式為基礎，而用烷基取代之時，則尚有第四可能之式：

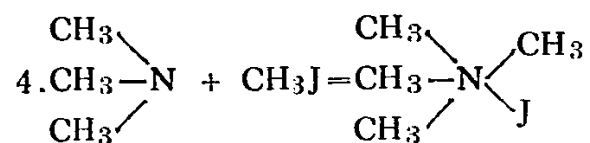
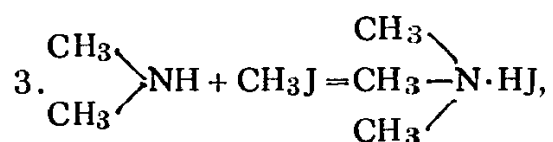
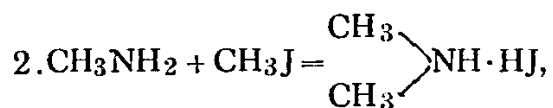
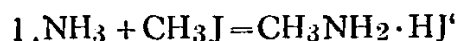




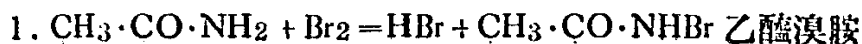
吾人稱氮之此種烷基衍生物為胺類(Amine) 並區別之如同各級醇一般，有(-NH<sub>2</sub>)組者為第一胺類 (primäre Amine)，有(>NH)者為第二胺類 (sekundäre Amine)，第三胺類之氮素不復含有氫素，最末為第四胺化物 (quaternäre Ammoniumverbindungen)，此種物質由五價之氮素而衍生。

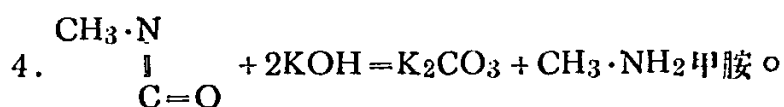
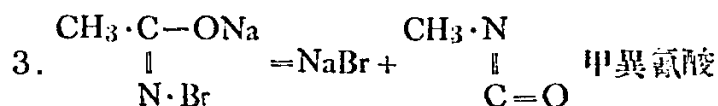
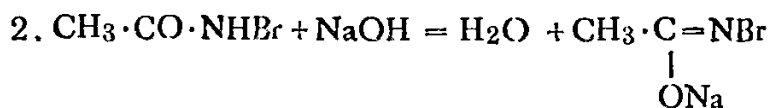
### 胺類之製法(Darstellung der Amine).

依照 Hofmann 氏法，氮之烷基化，由氮之水溶液或其酒精溶液與鹵素化烷共熱之，生成甚易，但所得之鹼類，永為混合物，由下列之變化表明之：

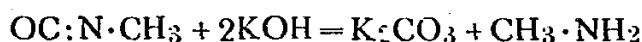


氏之第二法，乃由鹽基胺(Säureamid)與溴及鹼類之作用，而變成胺類，較鹽基胺少一碳原子，此種變成胺類之法，於理論方面，特別有趣，其反應式如下：





胺由異晴酸酯(Isocyansäureester)之生成，在化學史中有相當之價值，因 Würtz 氏首先發明之也：

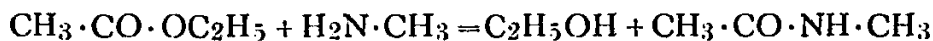


除上述之二法外，亦可由還原硝化物製得之，同時所生成之中間物質為脛氨之衍生物：



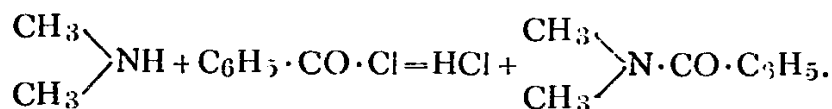
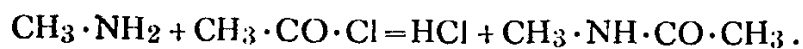
### 胺類之性質(Eigenschaften der Amine).

在氫化物中之各類物質，如胺類之性質像其母體，若是之甚者，乃絕無而僅有，同氨相似之程度，最顯著者係低級胺類如甲胺或乙胺，不惟其氣味，即鹽之生成及其外觀亦均相似，但胺類能燃，而氨則否，此胺之所以被發現者也。再者胺類之鹽能溶於醇內，氨鹽則否，亦為其不同之點，但其組成則甚相似，簡單胺類之鹼性較氨為強，其化學反應，多由于氮原子，與二氫原子相連歟，抑與一氫原子，或毫無氫與之相連歟，即視其是否為第一胺或第二胺，或為第三胺，第一胺與第二胺類，同醯基酯(Säureeste)反應，如氨一般，而變為取代的醯基胺(Säureamid):

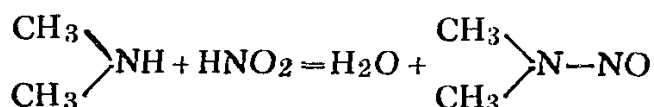


胺類亦可烷化之或醯化之(acylieren)，醯化即醯基(Acyl)輸入之謂，可藉胺同氯化醯之作用生成，例如用氯化乙醯(Acetylchlorid)

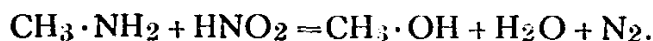
或氯化苯甲醯 (Benzoylchlorid) 與之作用：



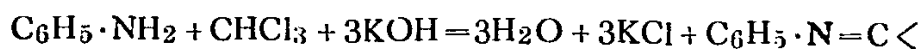
胺類對於亞硝酸之反應，頗為特別，第三胺與之不起變化，第二胺遇之變為亞硝酸胺 (Nitrosamine)：



至第一胺類，多發生氮素，而變為醇類：



胺類之證明：同三氯甲烷與氫氧化鉀共熱之，則生成異腈類 (Isonitrile) 具甚強之惡臭，惟因烷基胺不易製得，故普通多以苯胺 (Anilin) 代之：



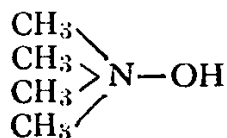
### 主要之胺類 (Die wichtigsten Amine.)

1. 甲胺 (Methylamin  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$ ) 存在各種植物內，再者生成於木材蒸溜之時，咖啡鹼 (Kaffein) 與嗎啡 (Morphin) 分解之時亦發生甲胺。甲胺具似氨刺鼻之氣味，液體之沸點在  $-6^\circ$ 。

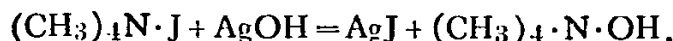
2. 乙胺 (Äthylamin  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ ) 亦頗似氨，沸點  $18^\circ$

此外為第二甲胺 (Dimethylamin  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ) 與第三甲胺 (Trimethylamin  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ) 亦具極不愉快之氣味。

第四銨化物例如四甲氫氧化銨 (Tetramethylammoniumhydroxyd)：



其一切反應同鹼金屬氫氧化物相似，其鹼性之強，不能由其鹽中由鹼將之分出，用氧化銀之水溶液，始能析出之：



### 8. 磷類 (Die Phosphine)

氨似一種強鹼，無機之磷化氫幾無鹼性，由碘化鎂 (Phosphoniumjodid) 因水之作用，立時分解為磷化氫與碘化氫，可以見之，因烷基之進入，鹼性增強，如氨一般，故含多數烷基之磷具有鹼性，可分為四種不同之等級：

I. 第一磷類 (Primäre Phosphine) 例如  $\text{CH}_3\cdot\text{PH}_2$ ,

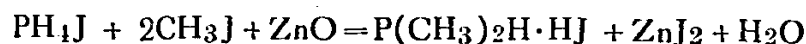
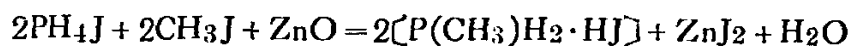
II. 第二磷類 (Sekundäre Phosphine) 例如  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{PH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ,

III. 第三磷類 (Tertiäre Phosphine) 例如  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ .

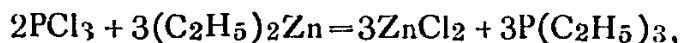
IV 第四磷類 (Quaternäre Phosphoniumverbindungen) 例如  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \cdot \text{OH}.$

### 磷類之製法 (Darstellung der Phosphine).

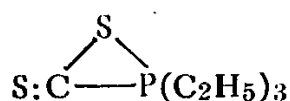
1. 由鹵素化烷與碘化鎂之作用，加入氧化鋅，因數量之多寡生成第一磷類或第二磷類：



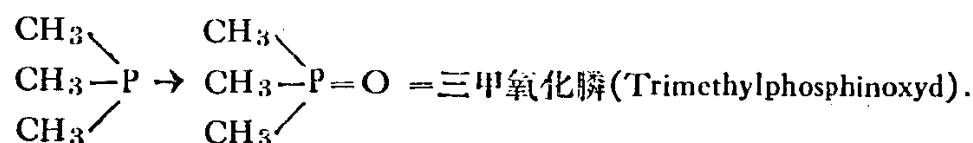
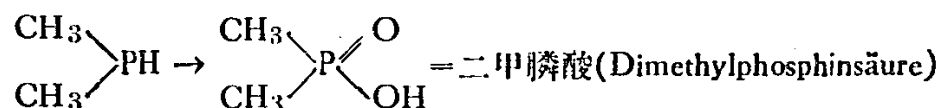
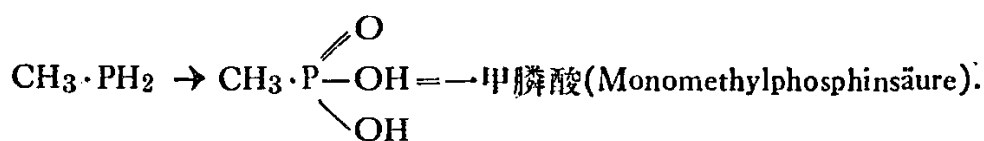
2. 第三乙磷 (Triäthylphosphin) 由三氯化磷與二乙鋅 (Zinkdiäthyl) 製成：



沸點  $128^\circ$ ，同硫化碳反應甚為猛烈，須以醇或醚為溶劑而調節之，生成之添加物，為美麗紅色如鉻酸之晶體，不溶於水，因其立時生成，故用硫化碳為磷之試藥，反之用第三磷以證明硫化碳，添加物質之熔點  $95^\circ$ ，其結構式大約如下：

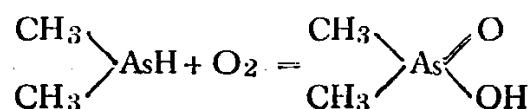
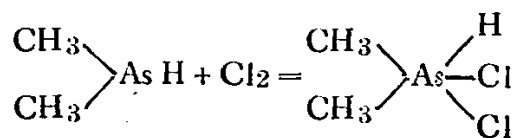


磷類與胺類之區別甚大，除氣體之甲磷外，在尋常溫度時為液體，由其刺鼻與麻醉之氣味而特別顯著，甚易氧化，故吸收氧素，有在空氣中自然者，磷之原子因此種氧化作用由三價變為五價，第一與第二磷類變成磷酸 (Phosphinsäure)，第三磷變成氧化磷 (Phosphinoxyd) 例如：

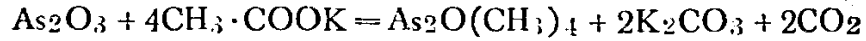


### 9. 砷類 (Die Arsine),

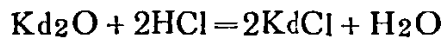
由砷氫所衍生特別有趣的烷基之取代物，稱為砷類 (Arsine)，但因砷之化性近似金屬，故砷化氫不復顯鹼性矣，砷類亦然，此與胺類及磷類不同之處，但其添加性與該兩類一致，此種添加性由于三價砷之原子變為五價的，例如由鹵素之添加或藉氧化作用以表示之：



蒸溜氧化砷 (Arsenik) 與乙醯鉀時，有麻醉性氣味之液體生成，此種液體，於十八世紀中，已由 Cadet 氏發明，為製造大多數有機砷化物之原料，其生成法，用下列等式以表冊之：

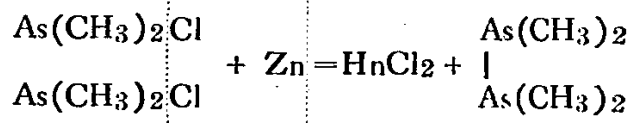


該液體名曰 Kakodyloxyd, (臭的氧化物之意)，可以  $\text{Kd}_2\text{O}$  簡單表示之，又稱二甲氧化砷 (Dimethylarsenoxyd;  $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{O}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ )，按此式如一種鹼性之金屬氧化物一般，能同酸反應成鹽，例如：



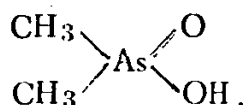
二甲氧化砷為一種無色透明沉重不溶於水之液體，沸點約為  $150^\circ$ ，在  $-23^\circ$  時，凝成結晶之質， $15^\circ$  時之比重為 1,462，其氣味令人可怕，嗅之作嘔，對於鼻內薄膜發生不能忍受之刺癢，氧化作用甚強之物與其氣體接觸時，則生熱立燃，能還原氧化汞及氧化銀。

二甲氯化砷 (Dimethylarsenchlorid  $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$ ，又名 Kakodylchlorid  $\text{KdCl}$ )，用濃鹽酸與氯化高汞蒸溜 Kakodyloxyd 時製得，氣味尤為鑽鼻，生理作用更不愉快，亦為無色透明不溶於水之液體，沸點約在百度以上。分出單體 Kakodyl (二甲砷 Dimethylarsin) 之法，亦已成功，惟其於生成之頃，即刻由兩個  $(\text{CH}_3)_2\text{As}-$  合而為一，其製法以用金屬鋅對於二甲砷氯化之作用在  $90-100^\circ$  最為適宜：

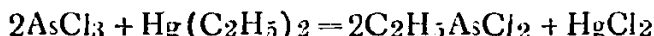


為透明如水稀釋折光甚強之液體，能自燃，沸點  $170^\circ$ ， $-6^\circ$  時凝為固體，

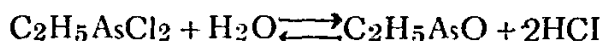
砷之有機衍生物中有幾種，因其稍許相對之毒性，並因其在可能同化之狀態時，可以輸入大量於人身體之內，而為醫學方面所寶貴者，此種寶貴之砷化物中，首為二甲砷酸 (Kakodylsäure)，由 Kakodyl 在空氣中徐徐氧化生成，係有潮解性無氣味之結晶質，甚為安定，易溶於水，成顯酸性反應之溶液，其結構式如下：



此外有在軍事化學方面，充噴嚏劑用之砷化物，例如：二氯化乙腈 (Äthylarsindichlorid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsCl}_2$ ) 由三氯化砷與二乙汞生成：



法取 150 克三氯化砷冰冷之，滴入 150 克二乙汞 (Quecksilberäthyl) 俟反應熱不復發生時，於水浴上，煮半小時，待冷加醚吸濾，將醚驅散，再去剩餘之三氯化砷，為無色透明之液體，沸點  $145-150^\circ$ ，比重 1.68，易溶於苯及丙酮內，遇水則起如下列之可逆反應：



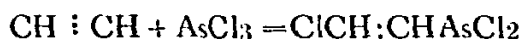
生理作用：噴嚏之作用甚強，氣體對皮膚無何作用，但其液體能令之發生疱疹，指甲殼內部發生如火燒之疼痛，呼吸困難，時強時弱，受毒後，夜間感覺煩悶。

二氯甲腈 (Methylarsindichlorid  $\text{CH}_3 \cdot \text{AsCl}_2$ ) 由甲腈酸 (Methylarsinsäure) 同三氯化磷反應生成：

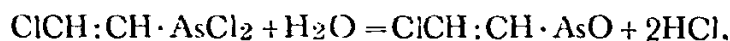


純潔之二氯甲腈為無色透明如水之液體，沸點  $133^\circ$ ，性毒，皮膚觸之，發生疱疹，一立方公尺空氣內，含 25 mg 時，即令人噴嚏不能忍受。

$\beta$  氯化乙烯二氯化砷 ( $\beta$ -Chlorvinylarsindichlorid  $\text{ClCH}:\text{CHAsCl}_2$ )，美國稱之為 Lewisit，由乙炔同三氯化砷生成：



純潔者為無色透明之油，在空氣中色微黃，沸點  $190^\circ$ ，遇水則分解變成無危險之氯化乙烯氧化砷 ( $\beta$ -Chlorvinylarsinoxyd)：



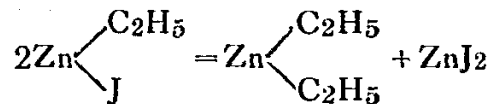
遇鹼類則分解，故可藉此防禦之，有窒息與生疱疹及噴嚏等作用，

## 10. 重金屬有機化合物 (Metallorganische Verbindungen).

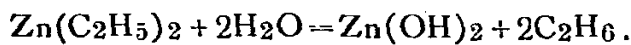
許多金屬能同烷基化成有特別性質與對於有機綜合甚為重要之

化合物，此種化合物頗多，最常用者，係鋅與汞及鎂之烷基化物。

二乙鋅 (Zinkdiäthyl) 之製法：籍碘化乙烷與鋅之粉末作用製得，將此種混合物，於水浴中加熱，以迴流管冷却之，先生成烷基碘化鋅例如 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ZnJ) 然後蒸溜，則因高溫之作用而生成碘化鋅與二乙鋅：

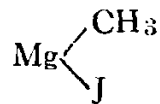


性質：二乙鋅為無色透明之液體，在空氣中自燃，變成氧化鋅，具令人生厭之氣味，遇水立時變成氫氧化鋅而發生乙烷：

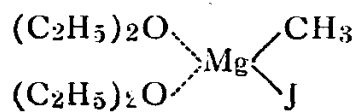


但近來多用鎂之烷基化物以代之，因其製法與使用較多簡便，此種鎂之有機綜合 (magnesiumorganische Synthesen) 依發明者之姓氏，遂稱為 Grignard 氏之反應。

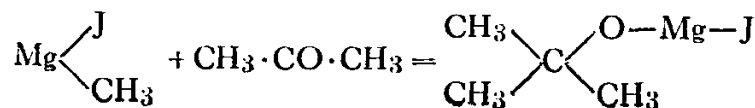
甲碘鎂 (Magnesium-jod-methyl CH<sub>3</sub>-Mg-J) 之製法：以純醚注鎂之粉末，加入碘化甲烷，未幾液體即自行煮沸，而金屬乃漸漸消滅，生成溶於醚之混合物：



在醚之溶液內，大約含如下列結構式之醚化物 (Ätherat)：

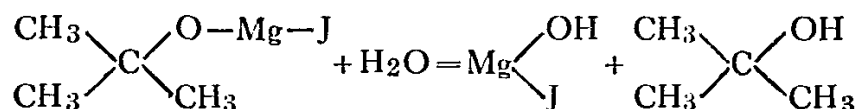


用此種溶液，可以實行若依照他法許多困難費事之反應，例如於此內注入丙酮時，則生成一種複雜之添加物體：

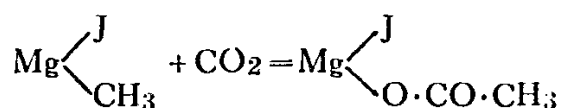




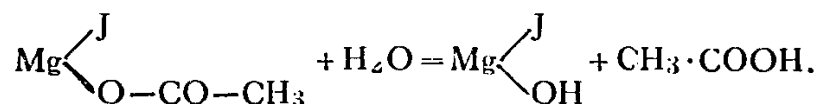
以水分解之，則變成第三醇：



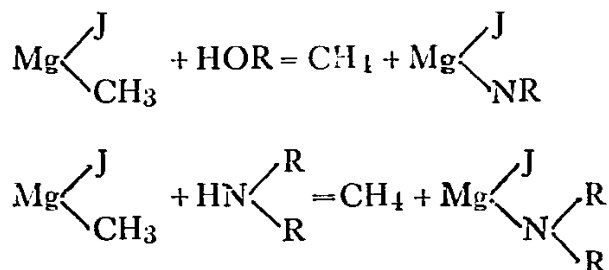
亦可用之以促成有機酸類之綜合，例如通二氧化碳於甲碘鎂之溶液內，則先生成一種添加物體：



此種物質由水分裂而成醋酸：



含有活性氫原子之化合物（如醇類與胺類及Enole類）同甲碘鎂作用時，則發生甲烷，且一個氫原子，恰生一分子甲烷：



此種反應，由Zerewitinoff-Tscngaeff 氏所發明，常利用之以證明活性氫原子之存在，

### 11. 腈類與異性腈類(Nitrile und Isonitrile).

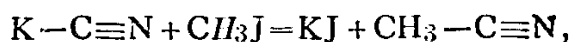
將來後面待述之氰酸 Blausaure 可以排成二式如下：



吾人固然祇認識一種氰酸，但其烷基之取代物乃有二種：



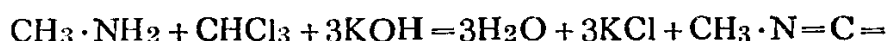
二者完全不同，第一式爲腈類 (Nitrile) 第二式爲異性腈類 (Isonitrile) 腈類由碘化烷類同氰化鉀製成：



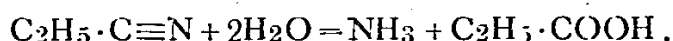
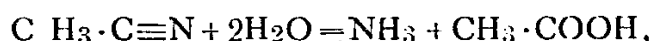
或由醯基胺類同五氧化磷共同加熱脫水生成：



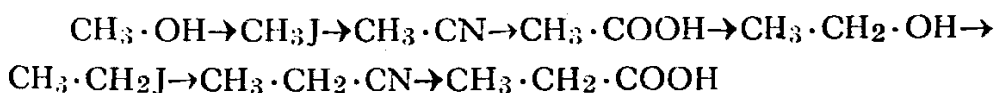
異性腈類可用第一胺類同三氯甲烷與氫氧化鉀共灼製得：



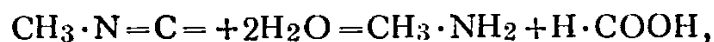
腈類與異性腈類雖爲同分異構物但其生理作用及化學變化，大有區別，例如屬于低級腈類之甲腈 (Methylnitril) 爲無色透明之液體，具愉快之氣味，至異性腈類因有一種令人生畏甚強之臭而顯著，雖至微之量，亦易覺察，以此遂爲第一胺類極靈感之證明法，此二種腈類，於鹼化時，生成完全不同之鹼化物質，腈類除生氨以外，乃爲碳原子與其相等之相當之酸：



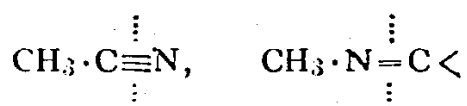
此種反應，頗爲重要，因腈類可由碘化烷製成，而碘化烷類可由醇類製得，故醇類可藉簡單之反應，變爲較多一碳原子酸類，而酸類又可還原成醇類，以此得到一種順序之反應，可爲建設高級酸及醇之用：



異性腈類於鹼化之時，分解爲羧酸及胺類，所得之胺類較異腈類少一碳原子：



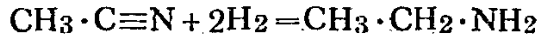
此種反應，除實際之價值外，並足以證明腈類與異腈類假定式之準確，故於學理上亦甚有趣，鹼化之時，二種腈類均由碳與氮多次結合之處分開，一則烷基留於碳素，一則留於氮素：



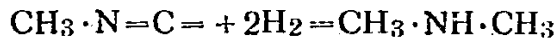
化學試劑，對於物質之反應，常發生於多次結合之處，又一佳例也，腈類與異腈類之他種反應，亦由其不飽和之性質，例如腈類易與水添加生成醯基胺類：



亦可藉強有力之還原劑變成胺類：



異腈類由還原作用變成第二胺類：

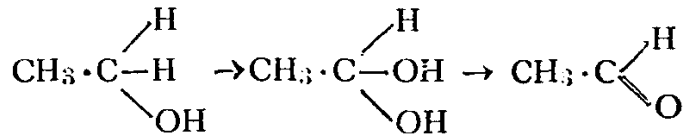


## 12. 一價醇類之氧化物質 (Oxydationsprodukte der einwertigen Alkohole.)

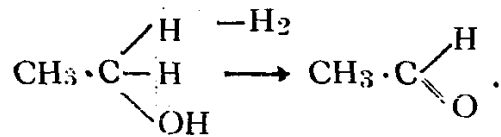
第一醇類可以氧化成醛及酸，第二醇於氧化時變成酮，第三醇不為氧化，已詳於醇類矣，

### a) 醛類 (Aldehyde)

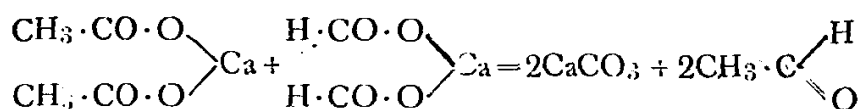
醛類由第一醇類之生成，乃醇類的 ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) 組中一氫原子先變成氫氧 ( $-\text{OH}$ ) 團，然後由理想的含有兩個氫氧團之中間物質，脫出一分子水而成：



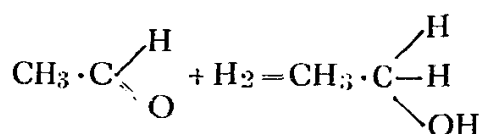
但此種由醇成醛之變化，亦可以直接去氫 (Dehydrierung) 法表明之：



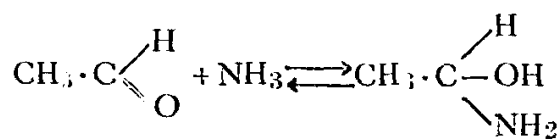
由此可以見出醛類含有 ( $-\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{O} \end{array}$ ) 組：醛類普遍於自然界，並可依照許多方法以製得之，除小心氧化第一醇之製法外，一般皆用乾溜脂肪酸鈣化物與蟻酸鈣化物二種混合物之法：



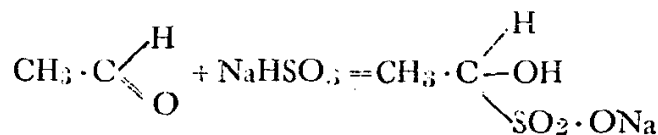
醛類之許多反應，由于在醇與酸間之居間地位，及其由氧原子鍵二結合所顯之不飽和性質，因醛類吸收氧素，繼續氧化，故為強有力之還原劑，由靈之銀液內，令銀分出，成光亮之銀鏡，同樣能令鹹之銅溶液內的銅，變成亞氧化銅，故醛類為發生機之氫素所吸收而生成第一醇類：



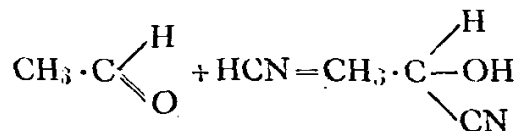
同靈生成易溶於水結晶之靈靈 (Aldehyd-ammoniak) 此種化合物復易分解成原來之物質：



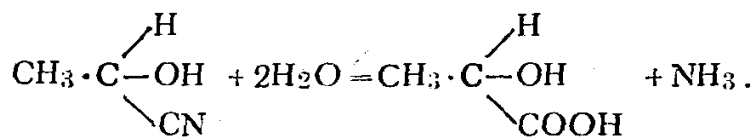
大約一切醛類能同酸性亞硫酸鈉結成美麗結晶之重化物。



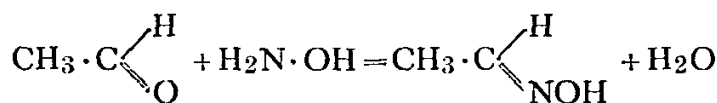
因此種重化物在水內大半難溶，並可將醛復行分出，故用之以製純潔之醛類，並與他物分離，醛之最要之反應，是與氰酸之添加，亦由于氧素二鍵結合之故：



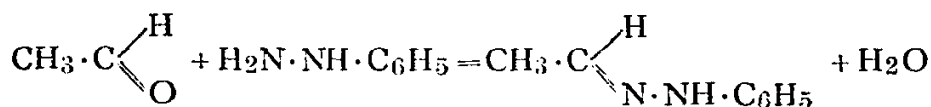
此種反應物質，稱曰羟基乙腈 (Cyanhydrin) 為一種同時尚含一氫氧組之腈，因腈類可藉鹹化作用變為相當之酸，故吾人於羟基乙腈之反應中得一良法，以製羧酸 (Oxysäure)：



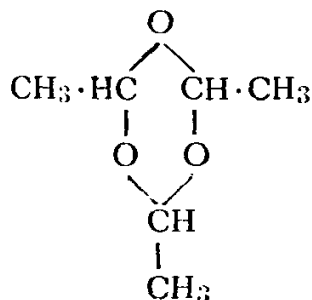
氨基酸類亦可按此法便利製成。為證明化合物中之醛組，吾人需用羥基氨(Hydroxylamin  $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$ )或苯肼(Phenylhydrazin  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ )。[羥基氨同醛類生成肟類(Oxime)：



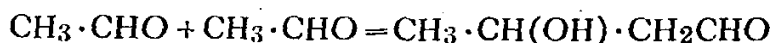
為與肟類表示不同起見，特稱此種為醛肟(Aldoxime) 醛類同苯肼生一苯腙(Phenylhydrazone)：



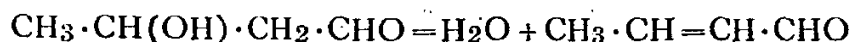
醛肟與醛腙大半為結晶之物質，宜于鑑別醛類之用，許多醛類有聚合(Polymerisation)之性質，假如加一滴濃硫酸於乙醛內，則於強烈反應之下，變為三聚乙醛(Paraldehyd)，其分子量較乙醛大三倍，但無醛之性質，仍可變回乙醛，其結構式大約如下：



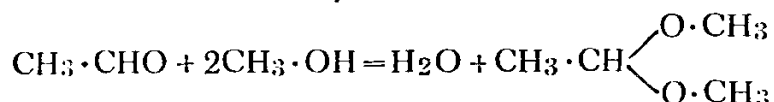
又醛類有各種縮合之反應(Kondensationsreaktionen)，二分子乙醛於稀鹼作用之下結合而成醛醇(Aldol)：



易于變成不飽和之丁烯醛(Crotonaldehyd)：



醛藉酸之作用，亦與醇反應於脫水之下而生成縮醛(Acetale)：



醛類能將一種由亞硫酸作用而褪色之 Fuchsin 溶液 (Fuchsin schweflige Säure) 染成紅紫色為其特徵。

### 最重要之醛類(Die wichtigsten Aldehyde)

1. 甲醛 (Formaldehyd  $\text{H} \cdot \text{C} \leq \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ ) 製甲醛時，將氣體之甲醇同空氣混合，引經灼赤充接觸之銅，當構成醛時因反應之熱遂自成赤紅，將生成氣體之甲醛於水中承接之，依照此法，可得到一種約為 40% 水溶液，藥房稱之為 Formalin，亦可製得純潔無水氣體之甲醛，藉強冷卻劑之力可以凝成無色透明之液體，沸點約在零下 21°，液化之甲醛，難以持久，在尋常溫度時，因聚合之作用，甚速變成一種白色物質，在甲醛水溶液內，亦漸漸發生聚合之變化，甲醛聚合體分子之大小及其結構式，尚未十分確定，甲醛有一種特別刺鼻之氣味，無論其水溶液或氣體，均可為消毒之用，因其有一種性質，能將蛋白質變成堅硬不溶於水之物質，故亦用之保存標本，因其反應效能非常之大，故在實驗室內與重工業方面於綜合法上頗佔重要之地位，通氣體之甲醛於濃的氨之水溶液內，至飽和，蒸成稠漿，然後注於溫的純酒精中，則有光澤之晶體分出，稱為 Urotropin 或名 Hexamethylentetramin  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ，易溶於水及三氯甲烷內，能消滅日光氣，此物遇之，則變成氯化氫及二氧化碳。

甲醛與氯化氫於加入吸水劑作用時成二氯甲醚 (Dichlordimethyläther)



為一種無色透明之液體，沸點 105°，揮發性甚強，其氣體有刺激眼目之作用。

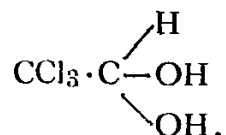
2. 乙醛 (Acetaldehyd  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \leq \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ ) 由乙醇同鉻酸氧化製得，將乙醛變成醛氨 (Aldehyd-ammoniak)，然後同稀硫酸共溫之，則得純

潔之乙醛，依照最新之法，以硫酸為接觸劑，則水與乙炔添加，亦成乙醛：

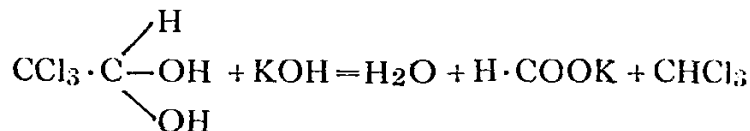


乙醛為一種無色透明之液體，21°時即沸騰，具一種特別鑽鼻，生嗽之氣味，於冷時，由稍許鹽酸之作用，即聚成二聚乙醛 (Metaldehyd) 由一滴濃硫酸，則變成三聚乙醛 (Paraldehyd  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CHO})_3$ )，充安定劑之用，

3. 三氯乙醛 (Chloral  $\text{CCl}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ ) 乙醛烷基之三個氫原子為氯所取代，則成三氯乙醛 (Trichlor-acetaldehyd) 由氯與乙醇作用製成，三氯乙醛為具強烈味之液體，有醛之性質，與水立時電成無色美麗之晶體，稱為水化三氯乙醛 (Chloralhydrat) 其內有二羥組與一碳素相連：



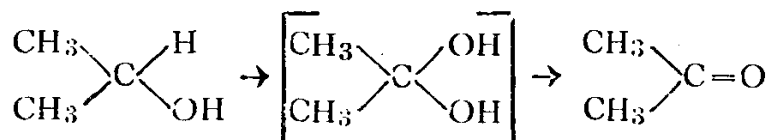
為一種有力之安眠劑，溶點57°，為醃類分解而成三氯甲烷：



4. 乙烯醛 (Äthylen-aldehyd  $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CHO}$ )，假定飽和之醛類為烷烴含有醛組  $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$  之衍生物，則不飽和之醛類勢為烯烴之衍生物矣，故相當乙烯之醛為 (Acrolein  $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ ) 為對於乙烯醇 (Allylalkohol) 之關係，如乙醛對於乙醇一般，乙烯醛由甘油與重硫酸鉀共灼製成，純潔之乙烯醛為一種無色透明之液體，沸點52°，具有一種令人不能忍受刺激眼目之氣味，化性極強，易于聚成二聚乙烯醛 (Diacryl) 為一種不溶於水及乙醇之非晶體，無乙烯醛之刺激性質，為防其聚合，可不製淨，

b) 酮類 (Ketone).

第一醇類氧化時，變成醛類，第二醇類氧化時，則變為酮類：



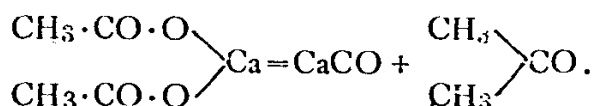
與羰基 (CO) 相連之兩烷基，如為一樣時，則稱為簡單酮，例如：



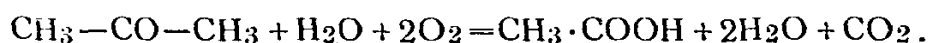
反是則稱混合酮，例如：



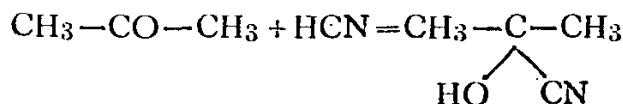
有幾種可以代表一切之酮類，係存於蒸溜木材所生成之物體中，酮類由相當之第二醇類製得，幾成一般之製法，強灼脂肪酸鈣鹽之製法，頗為有趣：



如欲依此法製得一種混合酮時，則用兩種脂肪酸之混合鹽，酮類與醛類密切之關係，對於酮類反應之判斷上，甚為重要，醛類可視為混合酮，因其一烷基組及一氫原子與 (CO) 相連，醛類對於氧化劑之弱點，由其有此一氫原子之存在，因酮內無此氫原子，故其對於氧化劑有抵抗性，但為極強之氧化劑所氧化而分解，例如：

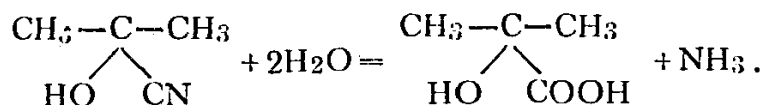


故酮對於氨之銀溶液及鹼性之銅溶液，均不顯作用，但醛由于不飽和性質之反應，酮亦有之，例如氰酸與酮添加而成，脛丙氨 (Cyanhydrine)：

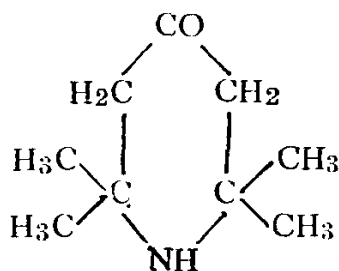


可依同法以之綜合羧酸 (Oxysäuren) 與由醛類製成相當之化合物一樣：

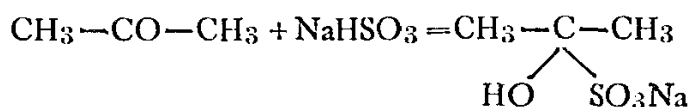




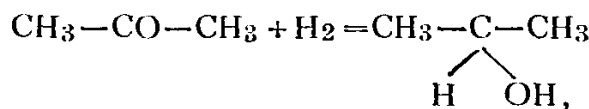
氨與酮作用生成複雜之化合物，例如丙酮與氨，生成二丙酮氨 (Diacetoneamin) 及三丙酮氨 (Triacetone-amin)。三丙酮氨為一種雜環族碳化合物，其結構式如下：



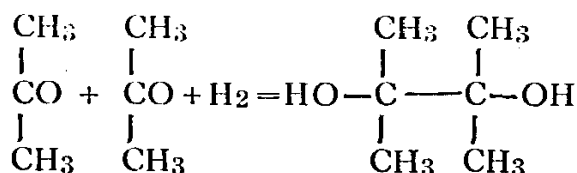
酸性亞硫酸鈉與酮類生成結晶之添加物質：



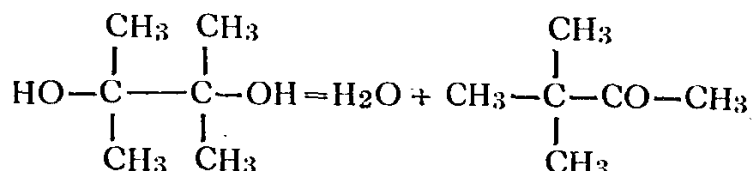
由此為分離酮及其製淨之用，酮類於還原時，變成第二醇類：



或由二分子酮反應而成四甲二乙醇 (Pinakone)

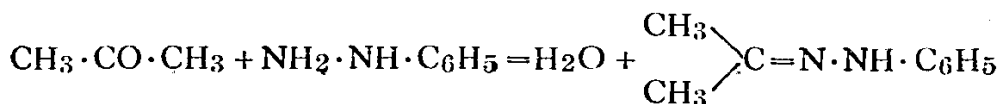
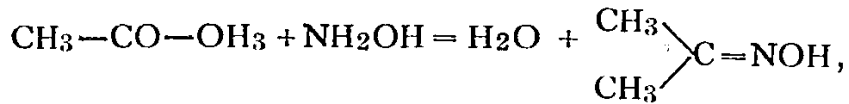


此種熔點之化合物，具樟腦之氣味因酸之作用而變換，脫去一分子水，生成三甲丙酮 (Trimethylacetone) 亦稱 (Pinakolin) 此種反應名三甲丙酮之變換 (Pinakolin-umlagerung)：



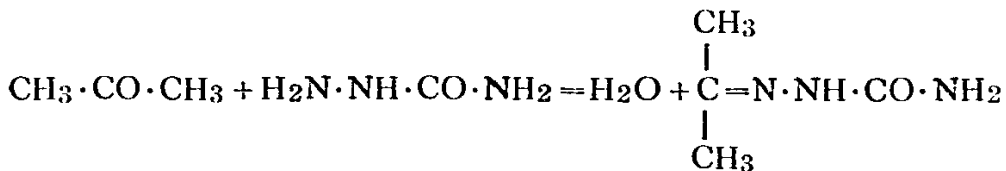
三甲丙酮爲一種具薄荷冰氣味不溶於水之液體，沸點 $16^{\circ}$ 。

酮與羟氨及苯肼發生相當之變化，如與醛類一般，故可用此二種醯類爲證明醯組 (CO) 最顯著之試葯：

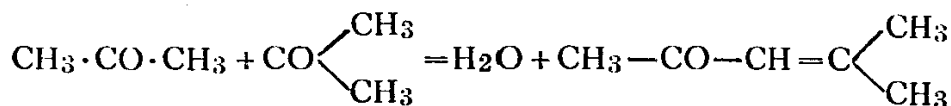


所生成之醯肟及醯脒，爲證明醯類及其製淨重要之化合物，

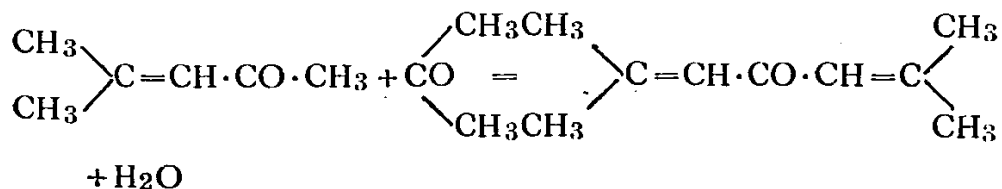
最適用於醯之證明者，尙有氨基脲(Semicarbazid)，同此反應甚易而生成氨基脲(Semicarbazone)：



醯與醛在一切相同變化之中，亦有彼此不同之反應，以區別之，例如大半醛類有變成分子大的傾向，即自行聚合，此種情形在醯類中未之有也，固亦有變成繁複之結構者，但同時發生一種脫水之變化，此種變化，吾人稱之曰縮合 (Kondensation)，如此之縮合，發生于醯與鹽酸作用之時：

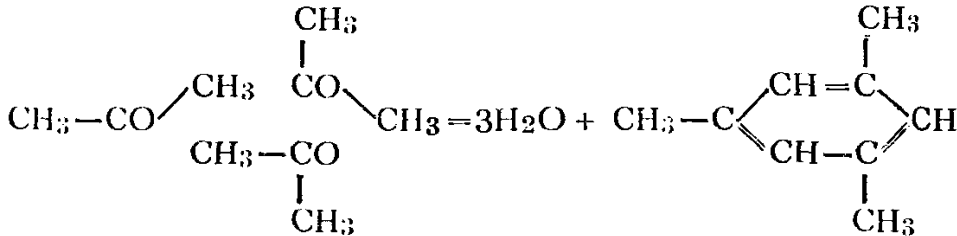


以此，生成一種不飽和之醯名己烯醯 (Mestyloxyd)，爲一種無色透明具似薄荷冰氣味之液體，沸點 $130^{\circ}$ ，此物能與第三分子醯反應，生成兩層不飽和之化合物名四甲二乙醯(Phoron)：



係一種時融化之固體，色黃綠，具香花之氣味。

假使以濃硫酸與之作用時，則三分子酮自相縮合而成環狀之化合物，名整三甲苯(Mesitylen)：



### 最要之酮類(Die wichtigsten Ketone).

最要之酮係丙酮或稱醋酸酮 (Aceton  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ )，生成於許多有機物質乾溜之際，故在乾溜木材所得之液體內含之甚多，由此製出多量，亦含於尿內，名之曰酮尿 (Acetonurie) 丙酮為無色透明之液體，具愉快之氣味，沸點  $56,5^\circ$ ，作溶劑及製黃碘與安眠劑 Sulfonal 之用，

溴化丙酮 (Bromacton  $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ ) 由溴素與酮直接作用製成，係液體透明如水，沸點  $126-127^\circ$ ，比重 1,63，刺激眼目流淚之作用較氯化丙酮為強，可用之以試驗防毒面具透氣與否，

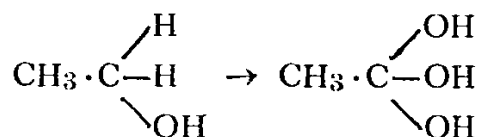
氯化丙酮 (Chloracton  $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ )，其製法係依照電解三體積丙酮與二體積鹽酸之混合體，在陽電極處發生之氯，立時將酮氯化，生成氯化丙酮，為透明如水之液體，沸點  $119^\circ$ ，比重 1,16。) 丙酮之同系物尚有甲乙混合酮 (Methyläthylketon  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$ )，用作溶劑及製二元酮 (Diketon)，溴化甲乙酮 (Brommethyläthylketon  $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$ )，係無色透明之液體，沸點  $145-146^\circ$ ，不溶於水。

甲九酮 (Methylnonylketon  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}_9\text{H}_{19}$ ) 為芸香油 (Rautenöl) 主要之成分。

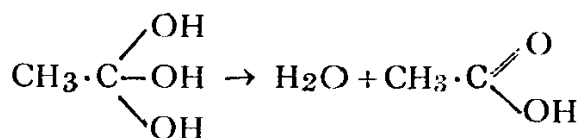
### C) 脂肪酸(Die Fettsäuren).

如將一種第一醇強行氧化時，則生成一種酸，吾人於此種變化中

，亦可假定其於初步反應時，有二羥組之生成：

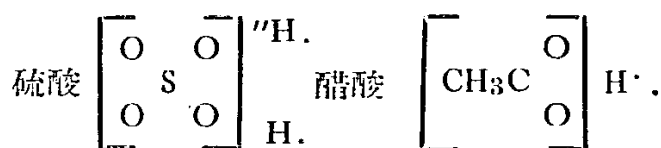


並似當醛與羧生成之時一般，此種中間之物質，不能生存，且脫去一分子水：



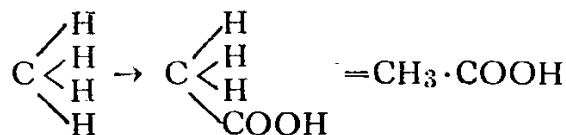
因此生成一種含羧組 (Carboxyl-Gruppe  $-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \text{---} \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ ) 之化合物，為有機酸之特徵，其價次，由其分子內所含羧組之數以定之。

因有機酸類於水溶液內亦有多少游離成為游子者，故最近亦以配位式 (Koordinationsformel) 表示之，如對於礦石酸一般，例如：



假設在若干有機酸內遊離之式佔多數，而在他種有機酸內非游離者又佔多數時，則上列配位式之表示，將最近于實際，因有機酸中有一價與多價者，有飽和與不飽和者，又有取代與不取代之酸類，亦有代表環狀及非環狀者，故其數目至繁，其最簡單之一族為脂肪酸類，其名稱之由來，因有幾種最顯著者，存在於脂肪中之故也。

脂肪酸可謂以羧組取代烷烴中之一氫原子衍生而來，例如：

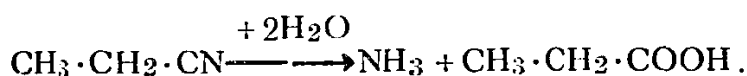


但此族之第一物質為蟻酸 (Ameisensäure  $\text{H} \cdot \text{COOH}$ )，與其他一切脂肪酸相反，不能由烷烴衍生，以此，該酸由特異之性質而表

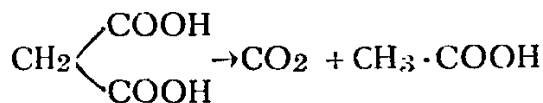
現，如甲醇一般。

### 脂肪酸之存在及其生成法 (Vorkommen und Bildungsweisen der Fettsäuren).

脂肪酸存在於動植物界為單體或與他物相連(例如油脂類)，再者有許多生成法及製法，已述者有之，由第一醇氧化以製成各種酸類(例如醋酸)之法，用之頗多，脂肪酸之製法，用相當之腈類甚為重要：



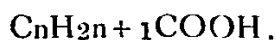
吾人稱此種腈，按照其於燻化時所生成之酸，例如上述之腈名為乙腈 (Propio-Nitril)，因其可以變成丙醢 (Propionsäure)也，另外一種製得脂肪酸之法，由于一碳原子含兩個以上羧組之多價酸類，於灼熱之時，放出二氧化碳，而變成一價之酸，例如：



此種變化與乙醢醋酸乙酯 (Acetessigester) 之綜合法及丙二酸乙醢 (Malnosäure-ester) 之綜合法有連帶之關係，故常用之，再者 Grignard 氏之反應，對於有機酸之製法，亦關重要。

### 脂肪酸之組成與性質及反應。

除蟻酸外，所有脂肪酸組成同系物，其通用之公式：



酸名	分子式	熔點	沸點
蟻酸.....	H·COOH	+ 8,3°	101°
醋酸.....	CH <sub>3</sub> ·COOH	+ 16,5°	118°
丙酸.....	CH <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> ·COOH	-24°	141°
丁酸.....	CH <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·COOH	-4°至-2°	162°

異丁酸.....	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{COOH}$	—	154°
軟脂酸.....	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\cdot\text{COOH}$	+ 62°	278,5°
硬脂酸.....	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\cdot\text{COOH}$	+ 69·2°	291°
三十酸.....	$\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$	90°	

表內居首之三種脂肪酸為無色透明之液體，其特別刺鼻之氣味，由丁酸（亦稱奶油酸 Buttersäure）起，氣味極不愉快似汗，在較高之酸中，氣味漸漸消滅，因此種酸分子內之二氧素對於碳氫之長鏈漸失其作用，故鏈最長之脂肪酸，具一種烷烴之性質，脂肪酸彷彿水之鹼基的取代物，如醇類為水之烷基衍生物一般，其重合性(Assoziation)遠在沸點以上，由其電離之常數K，而證明羧酸之酸性強度，較醋酸約大十二倍，但其在其他同系物中之區別特別之微：

名稱： K:

羧酸.....C, O214

醋酸.....O, OO18

丙酸.....O, OO14

與礦石酸比較，其強度祇幾微耳，脂肪酸於化學方面之關係言之，變化甚多，但對於氧化劑，普通不變，故醋酸可供欲行氧化物質之溶劑，但以羧基相連烷基處之氫，可為他種原子或原子團所取代，由此生成無數之新物體：

$\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$ .....乙酸 (Essigsäure).

$\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{COOH}$ .....氯基乙酸(Chlor-essigsäure),

$\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{COOH}$ .....羥基乙酸( Glykolsäure),

$\text{CH}_2(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$ .....氨基乙酸(Glykokoll),

在上列之變化中，羧組依然故我，但亦有許多反應在此組發生者：

$\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$ .....乙酸 (Essigsäure)

$\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl}$ .....乙醯氯 ( Acetyl-Chlorid),

$\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ .....乙醯胺 (Acetamid)

$\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ .....乙醯乙酯(Essigsäure-äthylester),

最末所述三種物質之分子內均含有  $(\text{CH}_3\cdot\text{CO}-)$  組之餘體，此

乃一種酸之餘體，此種餘體因各種酸而異，各有其特別之名稱，例如：

蟻酸之餘體.....  $\text{H}\cdot\text{CO}$ —甲醯基(Formyl-)  
 醋酸之餘體.....  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}$ —乙醯基(Acetyl-)  
 丙酸之餘體.....  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$ —丙醯基(Propionyl-)  
 丁酸之餘體.....  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$ —丁醯基(Butyryl-)

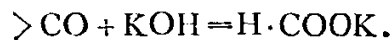
以上各種餘體，統稱為醯基之餘體(Acylrest)。

在脂肪酸之許多衍生物中，亦有羧組與醯基同時發生變化者，例如：

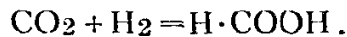
$\text{CH}_2(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ ..... 氨基乙醯酯(Glykokollester),  
 $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl}$ ..... 氨基乙醯氯(Chlor-acetyl-chlorid)

### 最要之脂肪酸(Die wichtigsten Fettsäuren).

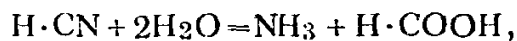
1. 蟻酸 (Ameisensäure  $\text{H}\cdot\text{COOH}$ ) 在蟻蟲之體內含有其單體，如令一氧化碳同氫氧化鉀約在  $200^\circ$  時作用，則生成蟻酸鉀：



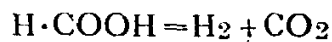
工業上將此法加以改善，製得多量之蟻酸，以氫還原二氧化碳時，亦生成蟻酸：



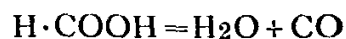
製少量蟻酸時，於潮濕之二氧化碳氣中，置一薄層金屬鉀經片刻即得，依照普通方法，蟻酸可於其精類(氰酸)離化之時生成：



小規模之製造，乃將甘油與萆酸混合灼熱，蟻酸之水溶液即蒸溜過去，為去其中之水，先變成鉛鹽，乾燥後，用硫化氫於  $100^\circ$  時分解之即得，蟻酸之熔點在  $8,6^\circ$ ，沸點  $101$ ，為無色透明具刺鼻甚烈氣味之液體，熱至  $160^\circ$ ，則分裂為二氧化碳及氫素：



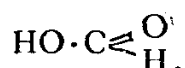
但與濃硫酸或與他種脫水劑共溫之時，則分解為一氧化碳及水：



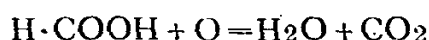
吾人對於蟻酸之觀察有二種不同之點，或視為含有羧基之酸：



或視為醛羧 Oxy-aldehyd:



蟻酸除具酸之性質外，確亦有醛之性質，易于氧化，故能將銀溶液與汞之溶液還原，而分出該金屬：



同甲醯基相連之氫氧組，似不顯普通之性質，因不能以氫取代之，故甲醯氫(Formylchlorid)至今尚未能製成之也，蟻酸同酸性亞硫酸鈉共溫之時，則發生紅黃色，為其鑑定之法，95%之蟻酸與純甲醇作用，則生成甲醯酯(CH<sub>3</sub>OOCH)再藉弧光之力，氯化之，則得全氯甲醯酯(Perchlorameisensäuremethylester Cl·COOCCl<sub>3</sub>)又稱二日光氣(Diphosgen)為無色透明如油之液體，沸點128°，比重1.68，具特別之氣味，有催淚之作用，窒息性尤猛，俗稱綠十字，化學戰用之為窒息性之毒氣。

2. 醋酸(Essigsäure CH<sub>3</sub>·COOH)自古即有，稀釋不純者簡稱醋(Essig)單體及其鹽類之用途甚廣，主要之製法為下列三種：

a) 醋之速成法(Schnellessigfabrikation) 令一種預行加醋 6—10% 之酒精溶液，徐徐滴於製醋桶內之松木片上，同時由桶下方之開孔，引入空氣，不純潔之酒精，因各種菌類之作用所引起之發酵變化，而發生氧化，且因製醋桶之裝置有甚大之面積，變化甚速，此種氧化作用之過程，依 Wieland 氏最近之研究，因酒精去氫之作用(Dehydrierung des Alkohols)先生成乙醛(醋酸醛)，然後此種醛，再藉酵素的去氫作用直接氧化成醋酸，此種引起醋之發酵作用之菌類，頗似醇之發酵時，亦係由一種有效之酵素，稱為“酒精氧化酵素”(Alkohol-oxydase)純潔之酒精不為醋菌(Essigpilz)所氧化，因其缺乏對於發育上所需要之物質也，為達到產醋最優之成績時，勢必保持一種約 35° 之溫度，已生成之醋，聚集於製醋桶之底上，而由一種積杆之安裝器流出。

b) 濃醋酸之製法，用木材乾溜時所得之木醋(Holzessig)，木醋為



一種複雜之混合體，其中最多者為甲醇，丙酮與醋酸，加入氫氧化鈣，蒸乾生成醋酸鈣，加當量鹽酸蒸溜之，則得醋酸，

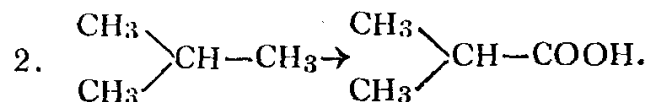
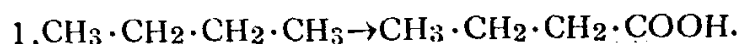
c) 由乙炔製成醋酸之法，已詳於前矣，

製極純至濃之冰醋(Eisessig)時，祇以濃硫酸蒸溜去水的醋酸鈉即可，醋酸為一種無色透明之液體，具刺鼻之氣味，在低溫時凝結， $16.7^{\circ}$  時熔化，沸點  $118^{\circ}$ ，能同水混合，作溶劑及製造許多物質原料之用，其鹽類名 „Acetate” 醋酸鉀及醋酸鈉為白色結晶易溶之物質，用途甚多，醋酸鉛較為重要，中性者為鉛糖(Blei-zucker)，鹼性之醋酸鉛，含於鉛醋之內，為製有機酸鉛鹽之用，在工業上用此製造藤黃，鉛白及其他鉛之化合物等，醋酸銅亦為製顏料之用，銅綠(Grünspan) 係一種鹼性之醋酸銅，由醋酸的與亞砷酸的合成之銅鹽，係一種重鹽，稱為 „Schweinfutter Grün” 中性之醋酸鋁無單體者，其水溶液名 „essigsäures Tonerde” 有各種之用途，在藥物學上，稱為 „liquor aluminii acetici” 能殺菌防腐，在染色術上頗為重要，用之浸漬將行染色之材料，然後乾燥而蒸之以此醋酸鋁發生水解作用，則分出之三氧化鋁，成均勻細微之體，附於布紋之上，在此種狀態之下可以同顏料構成一種與布之纖維堅結不溶之漆色 (Farblack)

3. 高級之脂肪酸 (Die höheren Fettsäuren).

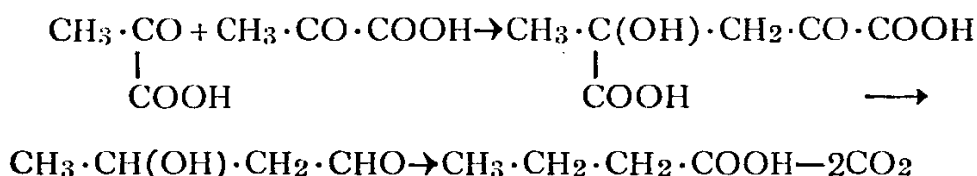
(i) 丙酸 (Propionsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ ) 與醋酸頗相似，但若用氯化鈣由其水溶液內分出之，則得如油之液體。

(ii) 第四級酸有一種同分異構體之可能，即丁烷之酸及異丁烷之酸：



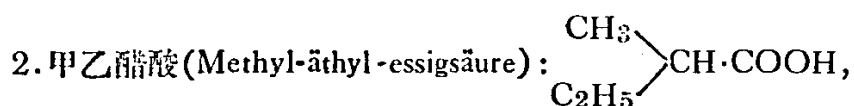
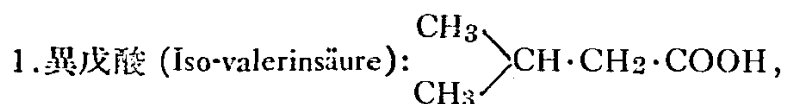
正規(Normal)之酸，稱為奶油酸 (Buttersäure)，帶支鏈之酸為異奶油酸(Isobuttersäure)，假設吾人視此二種奶油酸，為羧基取代之丙烷時，則其同分異構現象之由來，如丙醇與異丙醇一般，此二種酸

之單體與化合者，存於動植物界之內，正規者含於奶油內，但由此製純者不易，亦存於肉液及汗內，醱類因奶油酸菌 (Buttersäurebakterien) 之作用，於起奶油酸發酵 (Buttersäuregärung) 之作用時，易於生成奶油酸，其變化頗似酒精之發酵：



蛋白質腐化時，亦有正規奶油酸之生成，奶油酸為一種油狀之液體，其油紙捻令人厭惡之氣味，易溶於水，其鈣鹽於冷水內之溶量，較在熱水為大，故冷的濃液，於加熱時變濁，異奶油酸或稱二甲醋酸 (Dimethylelessigsäure  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{COOH}$ ) 之單體者，存於蕎麥 (Johannisbrot) 內，再者於各種縫油內為酯之化合物，與正規奶油酸相似，而難溶於水，其鈣鹽對於水之溶度，與正規者恰相反。

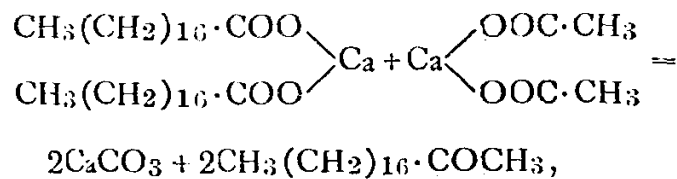
(iii) 第五級之酸有四個同分異構稱為戊酸 (Valeriansäuren) 其中二個同分異構之混合體，存於顯草根 (Baldrianwurzel) 內：



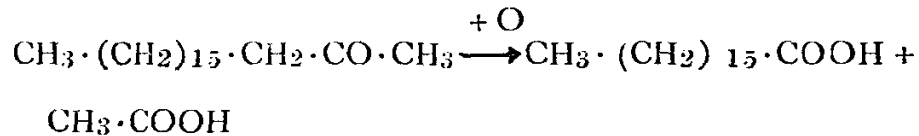
假想此二種酸中之  $(-\text{COOH})$  組變成一種第一醇  $(-\text{CH}_2\text{OH})$  組時，則成兩種戊醇，其混合體，構成發酵戊醇，(Gärungsamylalkohol)，故於其氧化之時，吾人得到戊酸之混合體，等於天然產之顯草酸 (Baldriansäure)。

(iii) 在高級脂酸中，有兩種酸特別顯著，一則因其存在甚為普遍，二則因其有寶貴之性質，即軟酸 (Palmitinsäure  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{15} \cdot \text{COOH}$ ) 與硬脂酸 (Stearinsäure  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{16} \cdot \text{COOH}$ ) 是也，

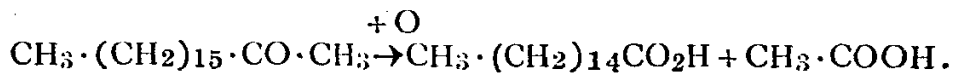
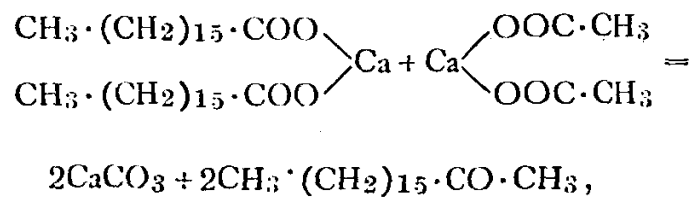
在自然界內，爲各種醇之酯，如其甘油酯與油酸 (Ölsäure) 之甘油酯，共同構成動物脂肪之主要成分，由十六醇 (Cetylalkohol) 與軟脂酸化之酯，(Cetylester) 爲鯨油之最要成分，由三十醇 (Myricylalkohol) 與硬脂酸化之酯 (Myricylester) 爲蜜蠟之成分，但硬脂酸多在牛油 (Talg) 內，爲甘油酯，無論軟脂酸或硬脂酸，含有一種由16或18碳原子組成正規之直鏈，此種現象，例如用下法已證明之：一種由硬脂酸與醋酸鈣化物之混合體，於灼熱時，給出所期望之混合酮：



此種混合酮，經一種強有力之氧化作用，則成一種由醋酸與含十七碳原子的酸之混合體：



將此十七酸之鈣化物，重新與醋酸鈣乾溜之則得一種酮，氧化之則變成含十六碳原子之酸：



依照此法之縮小 (Affau)，最末達於正規之癸酸 (Caprinsäure  $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_8\cdot\text{COOH}$ )。

軟硬二種鹼脂，在工業方面，為製蠟燭與肥皂之用，製蠟燭時將牛羊油與硫酸，或灼至 $100^{\circ}$ 上之蒸汽鹼化之，除脂肪酸外同時尚得甘油，製肥皂之原料，除用動物之脂肪，亦可用橄欖油及椰子油，以煮沸之鹼性溶液鹼化油脂時，則發生一種分化作用，變成甘油及該酸之鹼金屬鹽，主要者為軟硬脂肪之鹽，即肥皂是也，用氫氧化鈉行鹼化時，則得一種堅硬之肥皂，簡稱硬皂 (Kernseife) 去掉含有甘油之鹼性溶液後，即可用模型機器壓成一定之條塊，用氫氧鉀，行鹼化之時，則得柔軟之肥皂，簡稱軟皂 (Schmierseife)，如此即可供洗滌之用，或以食鹽化 (Aussalzen) 之，則變成堅硬之肥皂，

藉酵素之作用，亦可以分化脂肪，係最新之反應，此種變化，由於含油之植物種子，經研磨後其內所含之脂肪加水放置而發生水解也，乃因有油化之酵素 (Lipasen) 在焉，含油化酵素最多之物質，為大麻子 (Ricinussamen)，以此，工業之用油化酵素實行分化脂肪時，取用一種由大麻子製成之酵素乳漿 (Fermentemulsion)，將欲分化之脂肪同少許水共溫之，稍越其熔點 (過 $42^{\circ}$ 時，則酵素失去功效)，藉吹入空氣之法，令其混合均配，將酵素乳漿加入，並少許硫酸鎂，為使油化酵素作用活潑，不斷吹入空氣，以保持乳化狀態，此種混合體於微溫之下，停止48小時，實際之分化作用，隨亦告終，然後溫至 $80^{\circ}$ ，加少量硫酸，靜置之，則脂肪酸分出。

肥皂作用之理論：肥皂去垢之作用，在各方面，至今尚無一種簡單圓滿而確定之說明，肥皂在其水溶液內，有一部份水解，以致溶液鹼性之反應，由此亦發生作用，毫無疑義，至於因分出鹼將造成污垢之油脂物質，先行鹼化，然後污垢得以去掉，此種化學作用之說，絕不能成立的，因所分出之鹼類，其濃度對於鹼化之作用太小故也，但其鹼性之反應，有促成污垢乳化與肥皂發生泡沫之功能，肥皂在膠體溶液時之作用，最為重要，膠體溶液減小水之表面張力，為至平常之現象，因此則污垢較純潔之水，易為皂液所濡濕，再者肥皂分子同污垢之分子，發生吸着 (Adsorption) 之現象，假

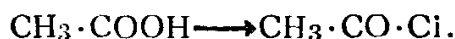
使其吸着力大於附着力 (Adhäsionsvermögen) 時，污垢之分子即為皂液所溶去。

### d) 脂肪酸之衍生物 (Derivate der Fettsäuren)

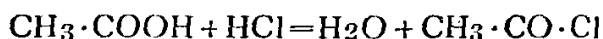
在脂肪之衍生物中，先述由羧組變化所成之物體，第一先談化性甚強之氯化醯 (Säurechloride)。

#### 1. 氯化醯類 (Säurechlorid)。

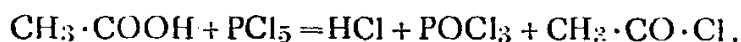
在此氯化醯中，係羧組之氫氧為氯所取代：



故可想象此種化合物及由脂肪酸同鹽酸作用生成：

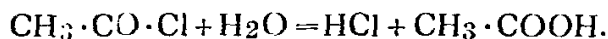


因由此所得之結果不佳，故以五氯化磷與之作用：

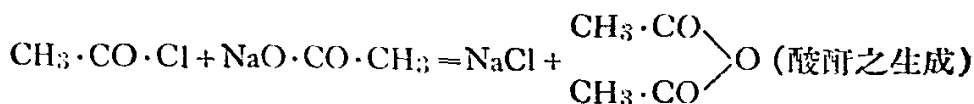
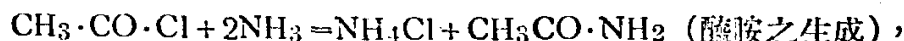


最要之氯化醯為氯化乙醯 (Acetyl-chlorid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ ) 係一種無色透明之液體，具刺鼻之氣味，沸點  $55^\circ$ ，

氯與醯基之連合 (較與烷基) 極不堅固，此氯化醯類化性之強之所由來也，同水在冷時即起猛烈之分解作用：



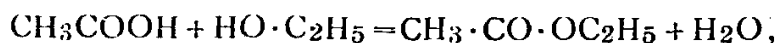
故於潮濕之空氣中，發生煙霧，在許多地方，可供脫水之用，關其化學之反應，於此祇略舉數種如下：



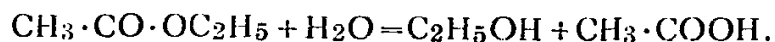
#### 2. 脂肪酸之酯類 (Säure-ester)

不惟礦石酸能同醇類化成相當鹽類之中性之酯類化合物，則有機物，則有機酸類亦能同醇類之生成酯類，由酸與醇生成酯類時有水脫

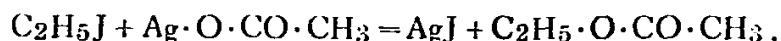
出。



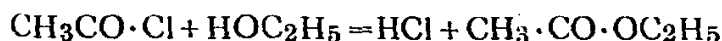
然水能影響此種反應，而成相反之方向：



故於醇，酸，酯，及水四者之間，成一種平衡式，且為促進酯類之生成，須顧及所成之水之去掉，此種手續之完成，加入濃硫酸或通入氣體鹽酸於酸及醇之混合液中即可，往往一種含醇不多之鹽酸，為適宜之酯化劑，(Esterifizierungsmittel) 再者吾人可藉碘化烷類與有機酸適宜之鹽類作用，以製成酯類，例如用碘化乙烷同銀鹽：



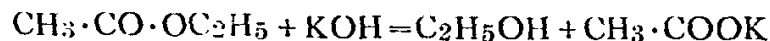
或以氯化醯同醇作用亦可：



依照Tischtschenko氏法，乙醛藉鋁乙醇接觸之作用，而變成乙醯酯：



有機酸類之酯為中性揮發之液體，常具愉快之氣味，同酸或鹼加熱則離化而分成其原來之成份：

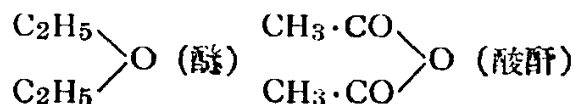


最顯著之酯為醋酸乙酯(Essigsäure-äthylester  $\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ )，此種酯在藥物學方面稱為乙醯醚(aether aceticus.)，因其為製乙醯化醋酸乙酯(Acetessigester)與却熱藥Antipyrin之原料，故頗重要也，

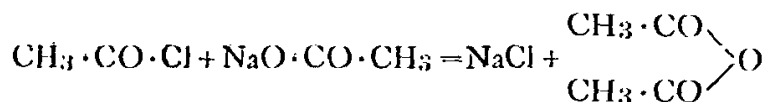
高級脂肪酸之脂類，祇因其有愉快之氣味，而製造之，例如發酵戊醇之醋酸酯為梨油，正規奶油酸之乙酯為菠蘿，市上均可任購之，存在自然界之脂肪及蠟類乃由高級酸與醇生成之酯類。

### 3. 酸酐(Säure-anhydride)

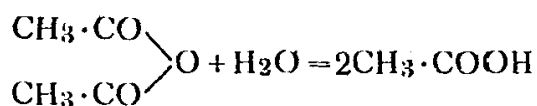
前述之醚類為烷基氧化物(Alkyl-oxyde). 此節所談之酸酐可視為醯基氧化物，(Acyl-oxyde:)



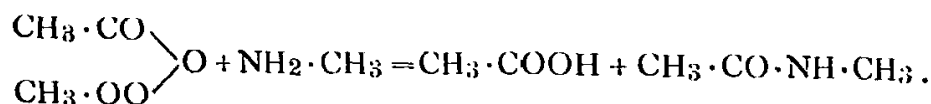
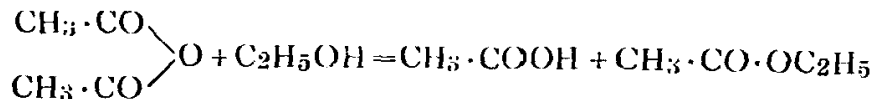
如二酰基相同時，則稱之為簡單之酸酐，否則稱為混和之酸酐，酸酐由氯化酰對於酸的鹼金屬之作用而生成：



其沸點較相當之酸為高，其化性較中性之醚為強，例如同水變回酸，加熱時尤速：

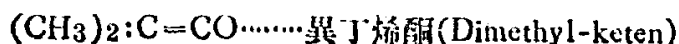
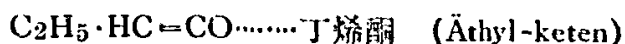


與醇類，胺類及浮苯等反應甚易，因蟻酸酐尚未發明，故此族之第一物體為醋酸酐(Essigsäureanhydrid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} - \text{O} - \text{COCH}_3$ ) 係一種沸點  $137^\circ$  之液體，具強烈刺眼流淚之氣味，在有機化學之實驗方面，為一種甚要之試藥，為脫水及乙醯化，(Acetylierung) 之佳劑，藉彼之助可將乙醯除體 (Acetylrest  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} -$ ) 輸入其他化合物之中，例如醇類及胺類：

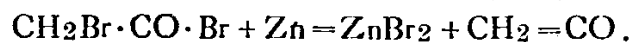


#### 4. 烯酮(Ketene)

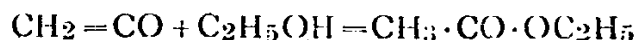
脂肪酸之內無水物(innere Anhydride) 稱為烯酮(Ketene)，同異氰酸酯(Isocyan säureester) 有一定相似之點，由 Staudinger 氏所發明，最簡單者如下：



用  $\alpha$  溴基溴化脂酸與鋅在中性溶劑內作用時，則生成乙烯酮：



為一種具刺激氣味之氣體，有毒性，於低溫下可以變成液體，沸點  $-56^\circ$ ，化性頗強，易與水，醇，氨，胺，鹵素及其他物質相添加：



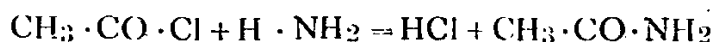
亞氧化碳(Kohlensuboxyd)亦可算為烯酮，容後面述之。

### 5. 醯胺(Säureamide)

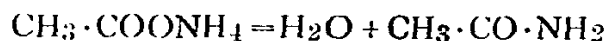
以前所講之胺類，係氨之烷基取代物，至醯胺可云為此醯基之衍生物：



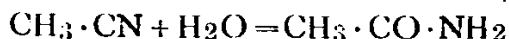
醯胺最簡單之製法，可藉氯化乙醯同氨作用生成：



若乾溜醋酸銨時，則生成甚易：



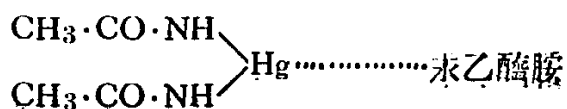
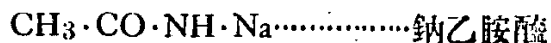
如山醯胺脫水後生成之腈，亦可以變回醯胺：



因醯胺含有  $(-\text{NH}_2)$  組，故同強酸結成似鹽之化合物，例如：

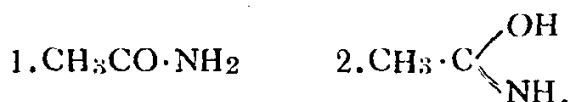


但因其分子內有酸之餘體而使其鹼性特別減弱，致此種鹽類為水所分解，蓋醯基之酸性作用，甚至影響醯胺，好像弱酸一般，故亦同金屬生成鹽類：

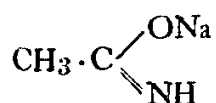




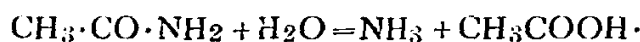
金屬在上列之物質中，確實在氮素處與否，乃一疑問，因醯胺能依下列二種之式而反應焉：



由第一式可以說明，醯胺大部分之反應，由第二式能確證其所以生成金屬之鹽：



說明一種化合物之反應須用二式，此種事實，驟視之，似甚奇怪，但細察之，乃尋常之現象，吾人稱此種同分異構為換位之同分異構 (Tautomer)，依據此種意義而稱胺類之兩式為換位之式 (tautomere Formen) 醯胺與胺類相反，頗似氯化醯與酯類及酸酐為水所水解：



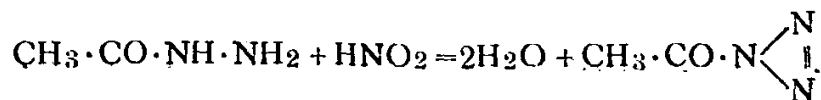
醯胺同溴及鹵類作用，變成胺類，與此有密切之關係，以五氧化磷，蒸去其水，則生成腈類，前已均述之矣，最著之醯胺是乙醯胺 (Acetamid  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ )，為一種美麗結晶易溶之化合物，熔點  $82^\circ$ 。

## 6. 腈化醯與疊氮醯 (Säurehydrazide und-azide.)

胺與腈 (Hydrazin) 好似氨一般，亦可進入於有機酸之分子內，依此情形，而生成腈化醯 (Säurehydrazide)，例如腈乙醯 (Acet-hydrazid)：

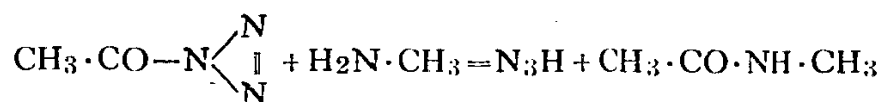


此物同亞硝酸作用時，則變成疊氮 (Azide)：



為氫氨酸之衍生物，其  $\left( -N \begin{array}{c} \diagup N \\ \parallel \\ \diagdown N \end{array} \right)$  組之反應，往往誤認為氮素，

故疊氮乙醯之反應，與氯化乙醯相似，如使其同甲胺作用時，則氫氨酸分出而成乙醯甲胺 (Methyl-acetamid)：



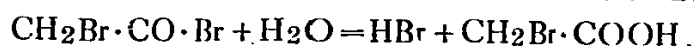
## 7. 脂肪酸之取代物 (Substitutionsprodukte der Fettsäuren)

### a) 鹵素酸 (Halogenfettsäuren)

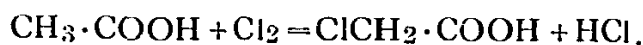
在前述之各節中，曾經表明一種脂肪酸之羧基可以發生各種變化，與此羧基相連之烷基餘體，亦起同樣之變化，氫化烷基為製造許多碳化氫衍生物之最佳的原料，而鹵素脂肪酸對於其取代物之製造，頗為重要。鹵素脂肪酸可藉鹵素對於脂肪酸之作用製成之，或與氯化醯作用亦可，此種化合物，取代較易，實際之製法，令酸與紅磷之混合體，同鹵素小心反應即成，先成之鹵素化磷同酸變成相當之鹵素化物，然後可任意變為取代物：



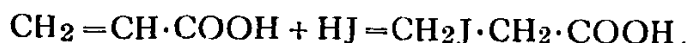
此種反應物質藉水之分解作用，而生成相當之鹵素化之脂肪酸：



或以碘為接觸劑，令氯與醋酸作用亦可得氯基酸：

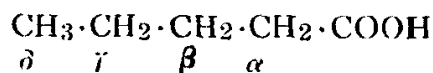


此處所得之物質鹵素在  $\alpha$  處與羧基相對，如此處無氫素時，即不能發生鹵素化之反應，此外尚有一種普通之法，由于氫化鹵素與不飽和之酸相加，則鹵素達于距羧基最遠之處：



鹵素進入脂酸之分子內，使其酸性增強，但其強度之大小由鹵素對於羧基之地位而定，依照次序，以希臘字母，表示與羧基相連之

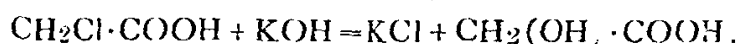
碳原子所居之地位，此種數點之法，由靠羧基最近之碳原子開始：



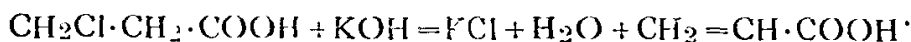
由兩種碘基丙酸之式觀之：



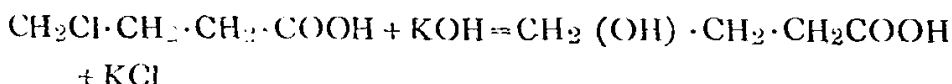
則(1)稱為 $\alpha$ 碘基丙酸( $\alpha$ -Jod-propionsäure), (2)稱為 $\beta$ 碘基丙酸( $\beta$ -Jod-propionsäure) 依據以上所見，一種酸之強度因 $\alpha$ 處之鹵素而增強恒較 $\beta$ 一處者為大，許多反應，除由其分子內所存在鹵素之作用外，即其與羧基相對之地位，亦有顯明之關係，此種現象，於氨基酸同沸水或鹼性液作用時，最為顯著，在 $\alpha$ 處之鹵素為羧所取代，而生成一種 $\alpha$ 羧酸( $\alpha$ -Oxy-säure):



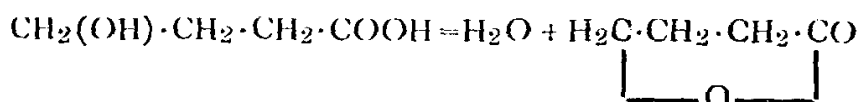
在 $\beta$ 一處之鹵素，同鹼類反應時，脫去氯化氫而成不飽和之酸：



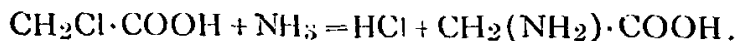
在 $\gamma$ 一處之鹵素，先與羧基對換：



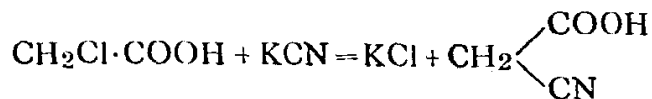
但此單體之 $\gamma$ -羧酸不安定，脫去一分子水而變成內酯(Lactone)：



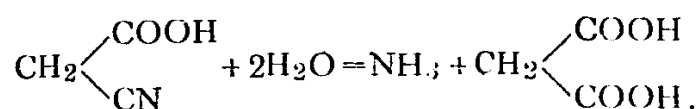
當氨基酸同氫作用時，則鹵素常為(NH<sub>2</sub>-)組所取代，而生成有趣之氨基酸(Aminosäuren)：



氨基酸能同氰化鉀變成氰基酸之反應，最為重要：



因此羧基甚易離化生成一種第二羧基：



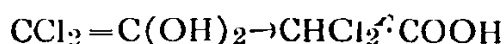
故吾人在氨基酸中，有優美輔佐之方法，可由一價之酸，以造成兩價之酸也，

一元氯基醋酸 (Mono-chloressigsäure  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{COOH}$ ) 爲一種結晶之質，熔點 $63^\circ$ ，侵蝕皮膚甚烈，故須小心處理之，於熱冰醋內加紅磷通入氯即成。

二元氯基醋酸 (Dichloressigsäure  $\text{CHCl}_2\cdot\text{COOH}$ ) 爲一種液體，沸點 $194^\circ$ ，依照一種極奇異之法製得，令氰化鉀對於水化三氯乙醛作用即可，氰化鉀在此反應中之作用，大約祇係分解酸之一種調節劑：



然後此種已生成不飽和之化合物只變成二元氯基酸：



三元氯基醋酸 (Trichloressigsäure  $\text{CCl}_3\cdot\text{COOH}$ ) 爲一種結晶質，熔點 $58^\circ$ ，以硝酸氧化三氯乙醛製成，因其強烈之腐蝕作用，在醫學方面有相當之用途。

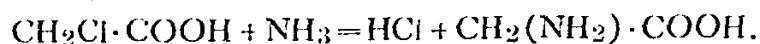
氨基酸酯亦有許多用途，溴乙酸乙酯 (Bromessigsäure-äthylester  $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ ) 先由醋酸與溴生成溴基醋酸，再同乙醇反應即成，沸點 $168^\circ$ ，有催淚之功用。

碘基酸酯 (Jodessigsäureäthylester  $\text{CH}_2\text{I}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ )，由氯基酸酯同碘化鉀作用生成，沸點 $180^\circ$ ，亦有催淚之功用。

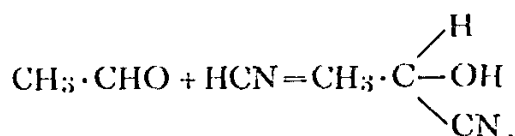
### $\beta$ 氨基酸 (Amino-säuren)

有機酸中一氫爲一 $\text{NH}_2$ 組或他種鹼性之集合分子所取代時，則成氨基酸 (Amino-säuren)，與蛋白質 (Proteine) 有特別密切之關係，以酸或鹼作用之，或用相當之酵素，則發生分裂之變化，結果成氨基酸，以此，則氨基酸似爲蛋白分子最簡之成分，當蛋白分化時，常生成氨基酸之混合體，分析之極難，近用適宜之法，將氨基酸

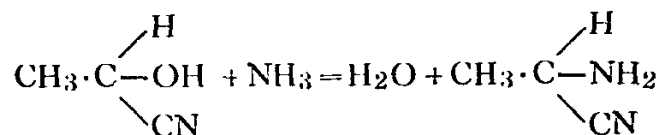
之混合體變成其酯類，用分溜法在低壓下將之分離，然後鹼化分溜之液，如是，則各種氨基酸可易于製淨，此法於許多氨基酸之生成，為最簡便與最經濟之製法，此種酸類，亦可用綜合法易于製得，例如可由氨基酸同氨作用得之，但此種反應大半遲緩：



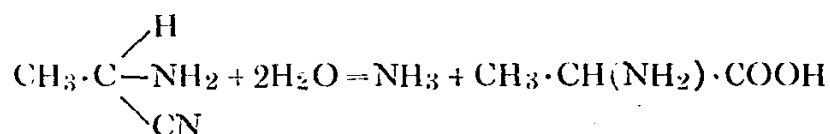
由醛與氰酸添加之製法較為完善：



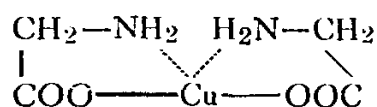
令生成之腈化乙醇 (Cyanhydrin) 同氨反應：



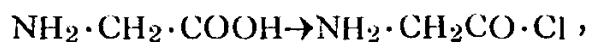
則得氨基乙腈 (Amino-äthylnitril)，此物於鹼化時，即變成氨基酸：



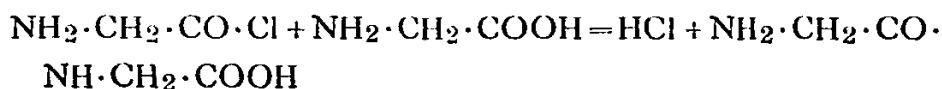
氨基酸之反應，由于羧基之存在，其酸性亦由于此，氨基酸生成金屬鹽，而以美麗結晶之銅鹽為要，因其可為證明氨基酸及其分離之用，其性質為多方面的，毫無疑義，故最簡單氨基酸銅化物 (Glykokollkupfer) 之結構式如下：



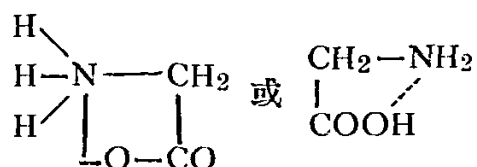
氯化氨基酸之製法甚為重要，亦已成功：



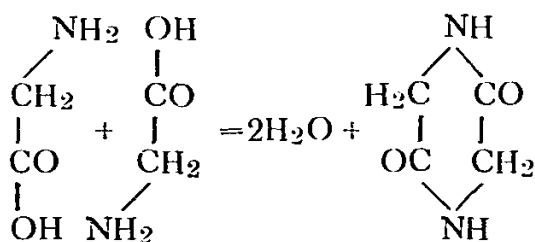
因此氯化物復可同一分子氨基酸結合，而生成含二氮素之氨基酸，



因此含二氮素氨基酸之氯化，及新生成之氯化物同另一分子氨基酸之結合，可以繼續施行，故得一種造成複雜氨基酸之方法，吾人稱此種由多數氨基酸組成之物質為縮氨酸 (Polypeptide) 按氨基酸餘體之數目，而分之為二氨酸 (Dipeptide)，三氨酸 (Tri-peptide)，四氨酸 (Tetra-peptide.)。這些物質於探討蛋白問題上，頗為重要，因小心分離蛋白物質時，可得甚多氨基酸也。其羧基一面表示氨基酸之酸性，一面氨基顯其鹼性，此種鹼性一次可以同酸生成鹽，他方面又為中性，蓋彼之鹼基與酸基自相中和，故單體之氨基酸自成內鹽 (innere Salze) 也：



氨基在  $\alpha$  處者，因由二分子脫水而成一種環狀之二氮丁陸圓 (Diketopiperazin)：



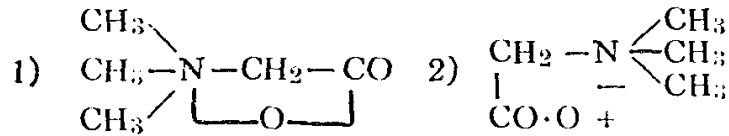
此種環狀物，於蛋白物質之造成，似亦與焉，

### 最要之氨基酸 (Die wichtigsten Amino-säuren)

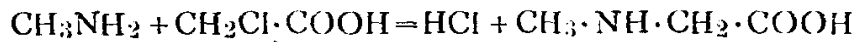
1. 氨乙酸 (Glykokoll  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ ) 為一種美麗之結晶，熔點  $256^\circ$ ，易溶於水，有甜味，除可用綜合法製得之外，亦可由膠類或動植物之蛋白用煮沸之硫酸作用，分裂而成，氨乙酸之各種衍生物，存於自然界，例如後面待述之馬尿酸 (Hippursäure) 亦稱苯甲醯氨乙酸 (Benzoylglykokoll)：



在蘿蔔糖漿內之三甲氮乙酸(Tri-methyl-glykokoll 亦稱 Betain) 熔點 293°其結構式近有二種如下：



甲氮乙酸 (Methyl-glykokoll 亦稱 Sarkosin  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ ) Liebig 氏由肉汁內所含之 Kreatin 中製得，亦可由氨基酸同甲胺製成：

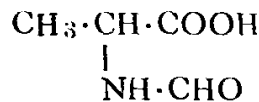


2.  $\alpha$ -氮丙酸 ( $\alpha$ -Aminopropionsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{COOH}$ ) 通稱 Alanin 含一偏碳原子，故氮丙酸有三式：

- a) 一種能使分極光平面右旋之酸 d-Alanin,
- b) 一種能使分極光平面左旋之酸 l-Alanin.
- c) 一為 a, b 所混合而不旋者 dl-Alanin.

右氮丙酸(d-Alanin) 由分解蠶絲而得，如用綜合法當然生成不旋者如將此種不旋之化合物，化為有旋光性之成分，其法甚多，於此祇述其最要者，如為一種不旋之酸時，則用具旋光性之鹽類，如金雞納(Chinin) 等，先將之變成鹽類，而得一種由左旋及右旋酸鹽之混合體，此種鹽類之溶度多半不同，故可以分晶法分離之，然後將此二種小心製淨之鹽類，再變成單體有旋光性之酸即成，分離無旋光性氨基酸之法，經相當之改善，以適應其所需要，先將其酸性增強，例如藉氨基內之轉入甲醯基時，依據上法而分離不旋之氮丙酸為有旋光性之分子時如下：

不旋之氮丙酸同蟻酸變成甲醯之氮丙酸(Formyl-alanin):



再同金雞納作用，然後將由此生成之左旋及右旋鹽，藉結晶法分開之，加酸則得右旋及左旋之甲醯基氨基丙酸，釀化之，分出甲醯基，結果得純潔有旋光性之氮丙酸，無旋光性之氮丙酸，由水中結出

針狀堅硬之晶體，速灼之時，熔點 $293^{\circ}$ ，熔化時，發生分裂之變化，生成乙胺，二氧化碳，乙醛，一氧化碳及氨。

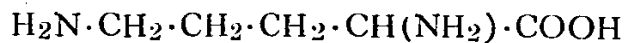
3.  $\alpha$ -異性氨酸(  $\alpha$ -Amino-iso.valeriansäure, 亦稱Valin  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$ ), 熔點 $298_{\text{s}}$ , 味甜存於牛之腹液內。

4. 異氨酸(  $\alpha$ -Amino-iso-butyl-essigsäure. 簡稱Leucin  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$ , 亦稱  $\alpha$ -Aminoisocaprinsäure.), 熔點 $293-295^{\circ}$ , 為白色光澤片狀之結晶，難溶於水，與銅生成淡藍色之鹽，為牛角之一種成分，可由此製得，其水溶液顯左旋性，但其鹽酸液顯右旋性，當糖發酵變醇時，由之生成一種戊醇：

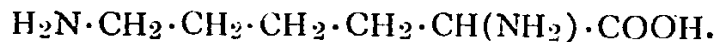


5. 異  $\alpha$ -異氨酸( $\alpha$ Amino- $\beta$ methyl- $\beta$ äthylpropionsäure 簡稱Isoleucin 亦稱  $\alpha$ -Aminosek-butyl-essigsäure  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} > \text{CH}\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$ ) 熔點 $280^{\circ}$ ，與Leucin 同存於糖漿之內。

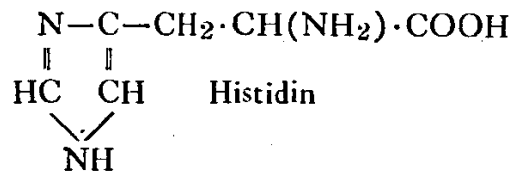
6. 含二氨基之酸，稱為二氨酸 ( Diaminosäuren) 其鹼性原子團在分子之各處，最要者為， $\alpha, \delta$ -氨酸(  $\alpha, \delta$ -Diaminovaleriansäure):



亦稱 Ornithin; 及  $\alpha, \epsilon$ -氨酸(  $\alpha, \epsilon$ -Diamino-caprionsäure) 亦稱 Lysin):



此二種酸與一種雜環族名Histidin之氨酸同在一起：

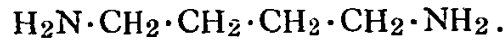


魚類精虫之蛋白內含之最多，約有90%，Ornithin 為丁二胺(Diaminobutan 通稱 Putrescin):之母體



Lysin 為戊二胺(Diaminopentan 通稱 Cadaverin) 之母體：





此二種胺均發生於蛋白質腐化之時。

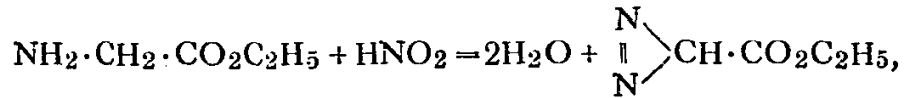
7. 氨基羧酸為氨基酸含氫氧原子團者，故稱氨基羧酸(Oxyamino-säuren)最要者為 $\alpha$ -氨基 $\beta$ -羧丙酸 ( $\alpha$ -Amino- $\beta$ -Oxypropionsäure 通稱 Serin):



以碘及磷還原之，則成 Alanin。

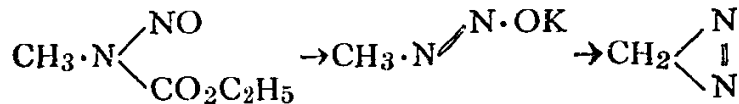
### γ) 重氮脂肪酸(Diazofettsäuren)

Curtius 氏用氨基酸酯亞硝酸作用，得有趣之重氮酸酯：

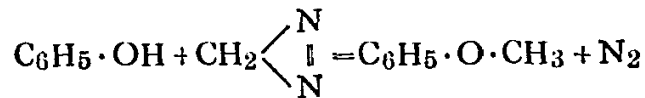


此種化合物化性甚強，亦安定，但其單體酸甚易分解，與其有關係

之化物為重氮甲烷 (Diazomethan  $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{CH}_2$ ), Pechmann 氏用亞硝甲基甲酸乙酯 (Nitrosomethyl-urethan) 同鹼類作用製成：

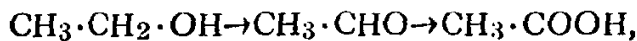


重氮甲烷為一種黃色甚毒有爆發性之氣體，此種氣體之醚液，在有機化學中充甲基化 (Methylierung) 之用，例如：

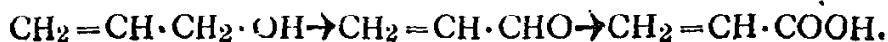


### e) 不飽和之一價酸類：油酸族(Ölsäurereihe)

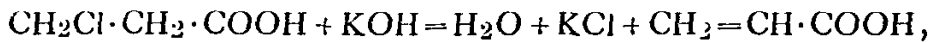
乙醇能為氧化成乙醛及醋酸：



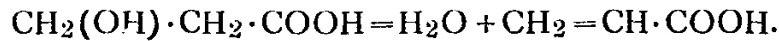
乙烯醇 (Allyl-alkohol) 亦可變成其相當不飽和之氧化物：



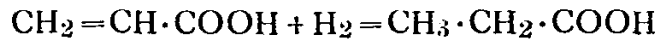
如是則不飽和酸之生成法等于脂肪酸之生成法矣，例如不飽和醇之氧化及不飽和脂之離化，又如用 $\beta$  氨基酸同離類共熱製得：



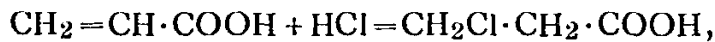
或用 $\beta$ -羥基脂酸藉脫水之作用以製造之：



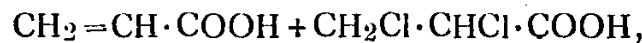
不飽和酸之性質，因其有羥基乃發生顯著之變化，其酸性因二鍵結合而增強，例如乙烯丙酸(Acrylsäure  $\text{CH}_2 = \text{CH}\cdot\text{COOH}$ )之酸性較丙酸為強，其與脂肪酸最大之區別，在乎添加性，為發生機之氫素還原而成脂肪酸：



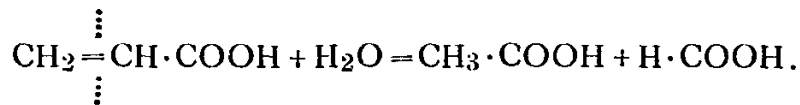
同氣體鹽酸添加時，則變成氨基酸：



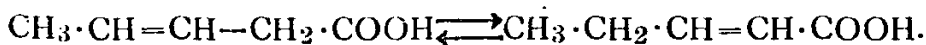
同氯素添加時則變成二氨基酸：



同氧化劑之變化尤為猛烈，其分子由二鍵結合處分裂甚易：



最奇異者，為其二鍵結合，有遊動之性質，在 $\beta$ 與 $\gamma$ 間之二鍵結合，由熱離溶液之作用，常有一部移至 $\alpha$ 與 $\beta$ 之間者，且發生與此相反之變化：

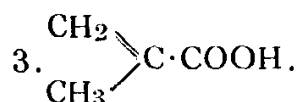
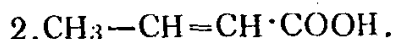
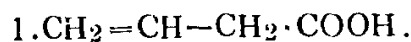


此種現象，於探討物質結構式之時，須特別注意之焉。

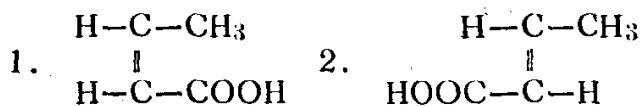
### 最要之不飽和酸類

1. 乙烯丙酸 (Acrylsäure  $\text{CH}_2 = \text{CH}\cdot\text{COOH}$ ) 因每種不飽和之酸至少須含一種由三碳原子所成之鏈，故乙烯丙酸為其中之第一物體，由乙烯丙醛 (Acrolein) 同氧化銀氧化作用生成，為一種具氣味刺鼻似醋酸之液體，沸點 $140^\circ$ ，發生機之氫素能還原之為丙酸 (Propionsäure).

2. 乙烯丁酸 (Crotonsäuren) 爲一種含四碳原子不飽和之酸可以排成三種結構式：



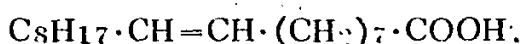
但實際上四種不飽和之酸，具同一之組成，其中二酸已經決定其有一定之結構式，(1) 爲乙烯基醋酸 (Vinylelessigsäure) (3) 爲  $\alpha$  甲基乙烯丙酸 ( $\alpha$ -Methacrylsäur)，至其他二種酸，依照其反應適當 (2) 式，假使吾人注意其原子之相連在立體狀態之時，則此種奇怪之現象可以得到一種簡單之說明，如用前述之四面稜柱體以表明碳原子之價次時，則吾人爲丁酸可以立體之圖表示之，因其四面稜柱體以尖端相接觸，且此中間二碳原子間價次之方向爲一直線的，於是此二稜柱體可以圍繞此軸直線自由旋轉，且其 ( $\text{CH}_3-$ ) 及 ( $-\text{COOH}$ ) 不能保持多種彼此不同之位置，故在正規之丁酸中無同分異構之式，用上列 (2,) 式所表示之酸，情形則與之不同矣，此處四面稜柱體之安排另爲一種，因其中間之碳原子由二價次彼此互連，故須各由稜柱形之一邊相接觸，以如此之安排而使一個四面稜柱體單獨旋轉，不復可能矣，假設將此兩種根基 ( $\text{CH}_3-$ ) 及 ( $-\text{COOH}$ )，以及其二氫素各據碳素之一價而分配之，勢得兩種立體彼此不同之式，惟視此 ( $\text{CH}_3-$ ) 及 ( $-\text{COOH}$ ) 二根基在同一方面或在相反之方面耳，可以下列之式以表明之：



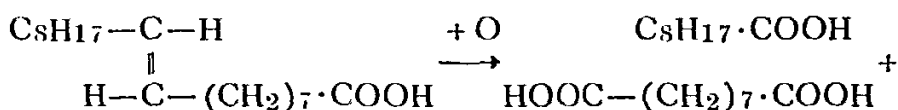
此種同分異構，在有機化學方面之烯基化物中乃常有之現象，兩根基在一邊 (1) 時，則稱爲順式 (Cis-Form)，在兩邊時 (2)，則稱爲反式 (Cis-trans-Form)，普通總稱爲反順之同分異構 (Cis-trans-Isom)

eric). 上式(1)爲正規之 $\beta$ -甲乙炔丙酸 (Crotonsäure) 與(2)異 $\beta$ -甲乙炔丙酸 (Iso-Crotonsäure). 彼此完全不同, 正規的係固體極細針狀之結晶, 但異性的在尋常溫度時爲液體, 熱至 $170^\circ$ 左右時, 則變換而成正規的。

3. 油酸(Ölsäure  $C_{17}H_{33}\cdot COOH$ ), 在高級不飽和之酸中, 油酸佔一重要之地位, 因其在油類中, 與甘油結成酯類, 爲肥油之主要成分, 例如橄欖油, 杏仁油及魚油等, 在此等物質中, 尚含有軟硬脂酸, 故製純潔之油酸時, 須用特別之方法, 油脂經鹼化之後, 將酸之混合體, 變成鉛鹽, 如以錫提取之, 則油酸鉛溶解, 脂肪酸之鉛化物不溶, 於油酸鹽中加入鹽酸, 則油酸分出, 油酸爲無臭之液體,  $15^\circ$ 時凝結, 在空氣中因氧化作用變黃, 發生油垢之惡臭, 油酸含十八碳原子, 其結構式如下:

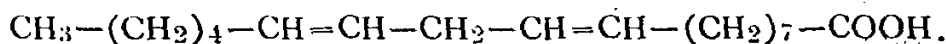


油酸分子內之二鍵結合, 在其碳鏈之中間, 即介於第九與第十碳原子之間, 可用一種氧化分裂法 (oxydative Aufspaltung) 以證明之, 分解而成壬酸 (Pelargonsäure  $CH_3(CH_2)_6\cdot COOH$ ), 及一種壬二酸 (Aelainsäure  $HOOC(CH_2)_7\cdot COOH$ ) 各含九碳原子:



油酸經稍許亞硝酸之作用, 則變成與其爲同分異構熔點 $51^\circ$ 之異油酸 (Elaidinsäure), 因此可以證明其二鍵結合之所在相等, 故勢須決定其同分異構由于順反之式, 與正規之 $\beta$ -甲乙炔丙酸 (Crotonsäure) 及異 $\beta$ -甲乙炔丙酸 (Iso-Crotonsäure) 之同分異構相似也。

油酸之甘油酯構成液體油脂之成分, 但在大麻油及花生油之內, 於空氣中變成固體, 故稱爲乾油, 含有二乙炔十八酸 (Linolsäure  $C_{18}H_{32}O_2$ ) 其分子內兩個二鍵結合所在之地如下式所示:



油酸無論爲單體或其與甘油之化合物, 可藉接觸還原之法, 例如用氫素加鎳粉, 可還原爲固體之油, 即變成硬脂酸或其甘油化物之。

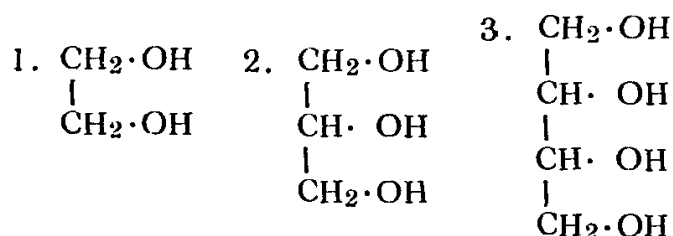
謂也，此法在近代於油之變硬 (Fetthartung) 上，頗為重要，蓋由無價值之魚油等，可以藉此變為寶貴之油脂也。

### f) 炔基羧 (Acetylen-carbonsäure)

由炔屬烴亦可衍生不飽和之酸，如其一氫原子或二氫原子為羧所取代時，最簡單者，為乙炔羧 (Propiolsäure  $\text{CH}\equiv\text{C}\cdot\text{COOH}$ )，除酸之性質外，亦具炔屬衍生物之性質，故能同銀及銅生成有爆發性之金屬化物，乙炔二羧 (Acetylendicarbonsäure) 及其酯化物，例如炔二甲酯 (Acetylendicarbonsäure-dimethylester  $\text{CH}_3\text{OOC}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{COOCH}_3$ ) 為二鍵結合綜合法 (Dien-Synthesen) 一種化性甚強之成分也。

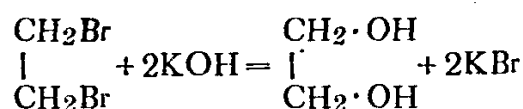
## 13. 多價醇類 (Mehrwertige Alkohole)

假使碳化氫中多數之氫原子為相同之原子或原子團所取代時，則稱其為多價之衍生物，例如前已述之三氯甲烷及乙二溴 (Athylenbromid) 均屬之，但最有趣者，為多價之醇類，因普通與一碳原子相連之羧基祇有一個，故最簡單之兩價醇須含兩個碳原子，一種三價醇則含三個，四價醇則含四碳原子：

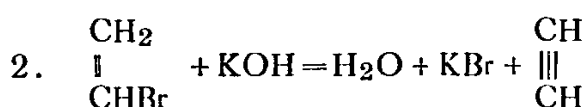
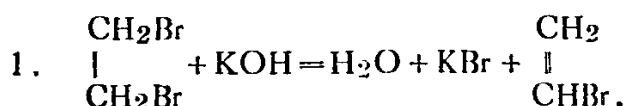


(1) 為二價稱曰乙二醇 (Glykol), (2) 為三價名甘油 (Glycerin), (3) 為四價謂之丁四醇 (Erythrit).

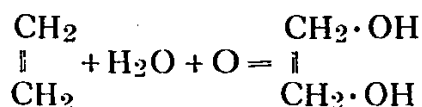
至要之多價醇，存於自然界，例如甘油之脂肪酸酯，構成脂肪，較此級再高之醇類，如第五級與第六級之醇，與水化碳素 (Kohlenhydraten) 頗接近，在各種植物內含有之，多價醇之綜合法，用適宜之多價氯化物為原料，例如由乙二溴可以變為乙二醇 (Glykol)：



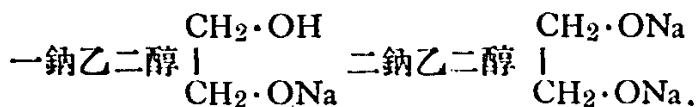
但此種變化，祇能用稀薄鹼液與之作用，以促成之，否則生成一溴化乙烯及乙炔：



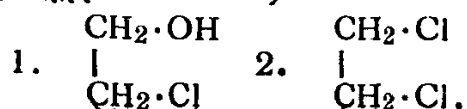
含二鍵結合之化物，於小心氧化之時，常生成二價之醇，例如用乙烯同過錳酸鉀小心作用，則過氧化氫與二鍵結合相連，而變成乙二醇：



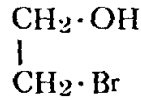
若專論每一羟基之變化時，則多價醇之性質，與一價醇相等，但如越乎此，遂由分子內若干之羟基，而發生一種特徵之現象，在水內之溶度，隨羟基之數目而增大，但在醇及醚內之溶度反減小，又其甜之甜味亦因羟基數目之增多而漸漸反強，乙二醇已有甜味，甘油味漸強，而六價之醇類，例如已六醇 (Mannit)，其甜味之強與真正之糖類，毫無區別，多價醇類中，有許多混合之衍生物，例如乙二醇同金屬鈉生成兩種：



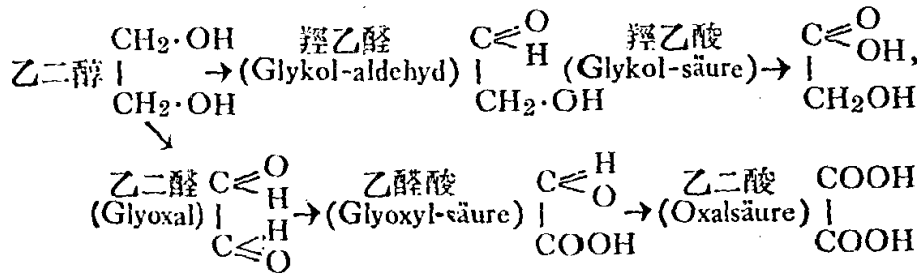
又與鹽酸生成兩種酯如下，(1)為氯乙一醇(Glykol-chlorhydrin)，(2)為乙二氯(Dichloräthan)：



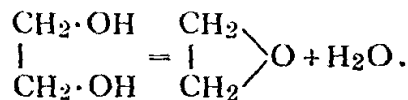
除鹵素尚含有羥基之脂，稱為鹵素乙醇(Halogenhydrin) 例如下列之溴乙一醇(Glykol-bromhydrin):



多價醇類之氧化物，種類甚繁，如乙二醇之氧化物較一價醇者為多，因其二個(-CH<sub>2</sub>·OH)組可以各別氧化之或一起氧化：



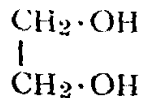
羥組愈多，所得之氧化物質，自然愈繁，大半多價醇類，有自行脫水之傾向，例如：



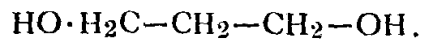
而生成氧化物，可以視為內醚(innere Äther)，但其性質與醚迥乎不同，乃由于環狀之結構式，毫無疑義，然頗不堅定，有變回開鏈式之勢。

### a) 兩價之醇類(Diole)

在乙二醇(Glykol, 或 Athan-diol) 內之二羥相毗鄰，即在1,2之地位；



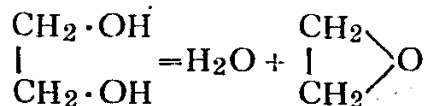
一種化物結構如下：



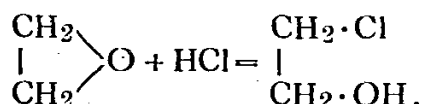
稱為丙二醇(Propandiol)。

乙二醇由乙烯，或用乙二溴製成，前已述之矣，為一種濃厚沸點

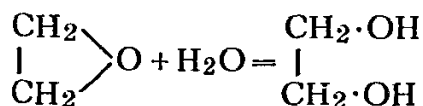
甚高之液體，有甜味，脫去一分子水，則成環氧乙烷(Äthylenoxyd)：



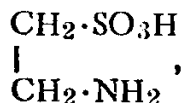
與乙醛為同分異構，其添加性頗令人注意，例如可以添加鹽酸生成上面所述之氯乙醇：



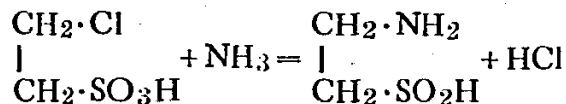
遇水則復變成乙二醇



數種乙二醇含氯之混合衍生物，在生理上有趣，其中有氨基乙烷亞硫酸(Äminoäthansulfosäure, 通稱 Taurin)：

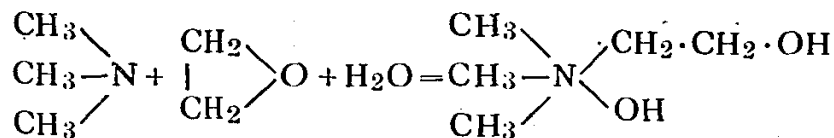


由氯乙亞硫酸(Chloäthylsulfosäure)與氨作用生成：



為美麗片狀之結晶，熔點240°，同三羧二十四酸(Cholsäure (OH)<sub>3</sub> C<sub>23</sub>H<sub>36</sub>·COOH)結成存於牛胆內之 Taurocholsäure。

又如由環氧乙烷與第三甲胺(Trimethylamin)綜合而成之 Cholin：

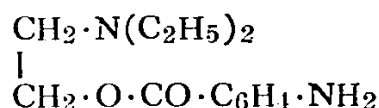


為非結晶之物體，在空中潮解，易溶於水，氧化之則變成三甲胺，酸(Betain)，存於腦及雞卵黃內，在卵黃中者，為一種複雜之化合物，由Cholin,同甘油與磷酸及脂肪酸所合成，稱為Lipoid Lecithin, 屬

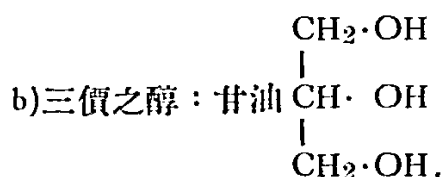




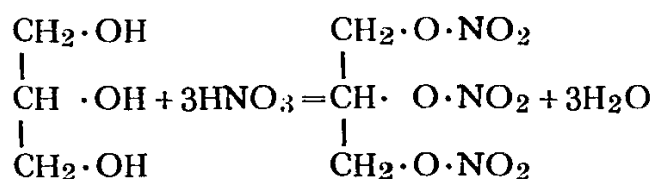
乙二醇含氮之混合衍生物又有 Novocain 亦稱 p-Amino-benzoessäure ester des N-Diäthyl-amino-äthylalkohols:



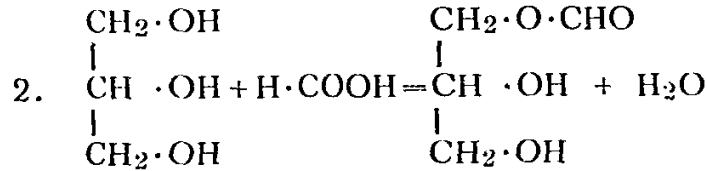
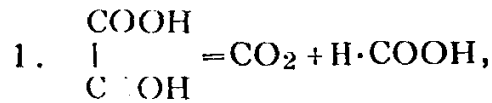
常充部份麻醉劑之用。



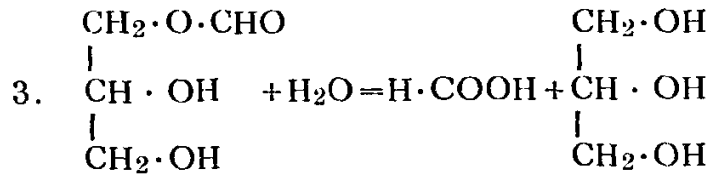
當糖類發酵變醇時，亦生成少量甘油，如用酸與鹽及熱的水蒸汽或用植物種子內所含之脂解酵素(Lipasen)以鹽化油脂時，則得多量，亦可由綜合法製得之。甘油為無色透明之濃液，有吸水性，於290°時沸騰，分子稍為破壞，但於低壓下蒸溜之或用熱水汽則甚易，甘油味甜，在空中安定，可用以調和葡萄酒及啤酒之口味，於煤氣表之水內加入，可以防止其在冬季之凍固，並能使皮膚潤澤，故製化妝肥皂及粉膏用之，但於製造硝基甘油(Nitroglycerin)及炸藥(Dynamit)方面甚多，硝基甘油乃由甘油與一種硝酸及硫酸混合液之作用製成：



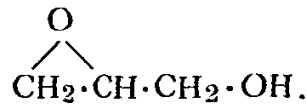
為一種無色透明幾不溶於水之油，轟擊與速灼或用雷汞為導火綫之時，則爆發甚烈，如與矽灰混合，則構成炸藥(Dynamit)，危險性較硝基甘油為小，以火點之，則靜燃，但力擊之，或以雷汞為引火，則起猛烈之爆發，甘油為製丙烯醇丙烯醛及蟻酸之原料，前已述之，蟻酸之生成，由于甘油同萘酸共灼之時，萘酸分成二氧化碳及蟻酸，此酸同甘油結成一種酯：



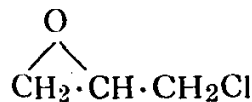
現在如加入含結晶水之羧酸時，則其水與甘油羧酸酯顯一種離化作用，甘油復行構成，乃得單體之羧酸：



甘油之反應大半與乙二醇一般可以變成中性之氫化鹵素酯 (Halogenhydrine) 亦有脫水之傾向，而生成相似環氧乙烷 (Äthyleneoxyd) 之化合物，稱為Glycid-alkohol, 例如：



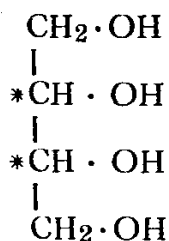
此物之鹽酸酯稱為 Epi-chlorhydrin:



甘油之氧化物甚多詳後。甘油之定性法：將欲鑑定之物質先行氧化，如有甘油時則變成 Epihydrinaldehyd, 加鹽酸及整位之羧苯 (Phloroglucin), 即呈紅色。

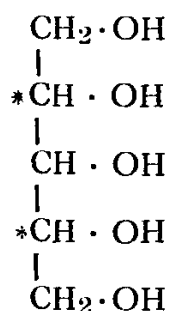
### C) 四價醇及高價之醇類。

乙二醇及甘油祇有一種，至四價以上之醇類，則有光學之同分異構矣，故四價醇 (Erythrit) 含二偏碳原子：



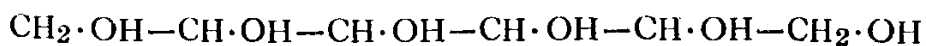
故可預定其有旋光者四，不旋光者二，但因其二偏碳原子相同，故旋光式之數歸納為二，而不旋光者亦有二，惟此中能分裂者祇一種耳，在一種海帶中存有單體之四價醇，在地衣 (Flechten) 中為 *Orsellinsäureester*，亦可以綜合法製得，

五價之醇，(Pentite) 較為重要：



亦含相同之二偏碳原子，惟其間為一非偏碳原子所隔開，以此，其式又變，可以模型証驗其又有一種不旋光者之可能，即有五個五價之醇，有旋光性者二，無旋光性者三，一種名 *Adonit* 之五價醇，於春花 (*Adonis vernalis*) 內含有之，其餘五價之醇 *Arabit* 及 *Xylit*，由五碳糖 *Arabinose* 及 *Xylose* 藉還原之作用以製得之也。

最要者為六價醇 (*Hexite*)，與葡萄糖 (*Glucose*)，*Mannose*，奶糖 (*Galaktose*) 及菓糖 (*Fructose*) 有密切之關係，將此還原之，即成六價醇，一種六價醇之式：



含有四偏碳原子，依照通用公式  $X = 2^n$  ( $n$  係表示偏碳原子之數目)，以計算立體同分異構之式，則一種六價醇，應有  $2^4 = 16$  立體之同分異構物 (*Stereoisomere*)，但根據前述四價醇僅有四種之理由，此處數目祇歸納為 10 而已，最要之六價醇有 *Mannit*，*Sorbit* 及 *Dulcit*，為美

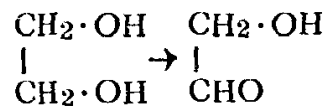
麗之結晶質，味甜，Mannit 由榨取 Manna 之汁，以熱酒精製得之，Sorbit 存於 Vogelbeeren 之汁液內，Dulcitol 主要在 Dulcitolmanna 之內，所有此三種醇類，亦可由其相當之糖類還原時生成：Mannit 由右旋之 Mannose, Sorbit 由右旋之葡萄糖，Dulcitol 由右旋之奶糖。

#### 14. 多價醇之氧化物質。

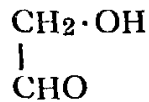
多價醇之氧化物中有許多重要化合物，例如蓆酸 (Oxalsäure) 丙二酸 (Malonsäure) 酒石酸 (Weinsäure)，乙醯乙酸酯 (Acetessigester) 及碳水化合物 (Kohlenhydrate) 等。

##### a) 醛醇 (Aldehyd-alkohole)

兩價第一醇初步之氧化物，兼醛醇之性質：

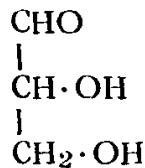


此族特別重要之物質為糖類，衍生自五價或六價之醇，最簡單之醛醇為乙醛醇或稱羥乙醛 (Glykol-aldehyd)：



此物祇有水溶液，能將 Fehling 氏之溶液還原，則分出一價之氧化銅。

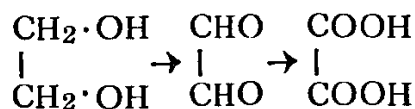
甘油醛 (Glycerin-aldehyd)：



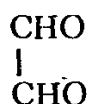
具真正糖之性質，味甜，還原 Fehling 氏之溶液，燒灼之則發生焦糖之臭，同 1,3 二羥基丙酮 (Dioxy-aceton) 縮合而成六碳糖 (Glycerose)，於碳水化合物之綜合時，頗為重要。

##### b) 二醛類 (Di-aldehyde)

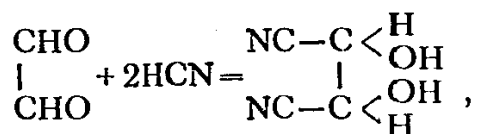
介于乙二醇及二元酸之間者為二元醛(Di-aldehyd):



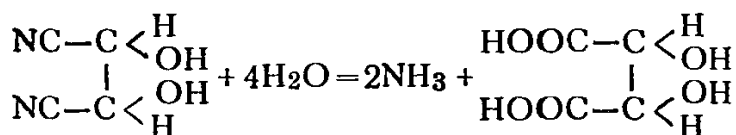
乙二醛(Glyoxal):



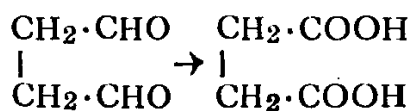
由三聚乙醛 (Paraldehyd  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CHO})_3$ ) 經小心之氧化作用製成，先得其聚合體，同五氧化磷共灼之，即變成單體之乙二醛，為金黃色之結晶，於  $51^\circ$  時沸騰，變為綠色之蒸汽，氣味頗似甲醛，刺激性甚強，乙二醛之深黃色，乃一切含  $-\text{CO}-\text{CO}-$  組化合物之特徵，醛性之反應係二重的，例如二分子氰酸與之添加：



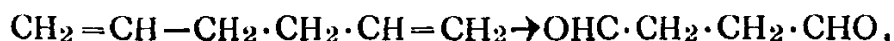
由此生成之 Dicyan-hydrin，藉釀化作用，可以實現酒石酸一種有趣之綜合法：



除此以外之二元醛，尚有丁二醛 (Succin-dialdehyd)，相當琥珀酸(Bernsteinsäure)：

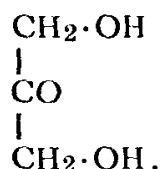


故稱為琥珀酸之二元醛(Bernsteinsäurealdehyd)，由己二乙烯 (Diallyl) 先同臭氧作用，再與水作用製得：



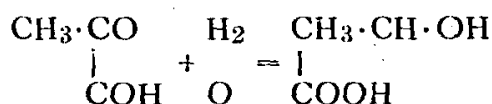
C) 酮醇 (Keton-alkohole) 酮醛 (Keton-aldehyde)  
及二元酮 (Diketone).

屬於最簡單之酮醇係二羟基丙酮 (Dioxy-aceton) :



爲一種味甜之物質，能同甘油醛縮合而成酮醣 (Glycerose) 與極有趣之果糖 (Fructose) 一致，除去酮組，尚含五羰，乃最要醣類之一。

在酮醛中以甲基乙二醛 (Methylglyoxal  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHO}$ ) 爲最有趣，發現于糖發酵變醇及醣發酵變奶酸之時，易於同水之元素變成奶酸 (Milchsäure)，而起內氧化與內還原之變化 (innere Dismutation) :



Ozone 亦屬於酮醛，容後面述之。

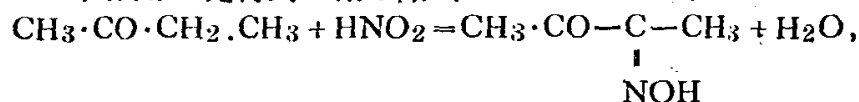
兩價第二醇之氧化物質，最有趣者爲二元酮 (Di-ketone)，含二特徵組的化合物之性質，取決其二組相對之位置，此種特性在二元酮類中，最爲顯著，依照 (CO) 組之位置而分之爲：

$\alpha$ -或稱 1,2 二元酮類，含  $-\text{CO}-\text{CO}-$  組，

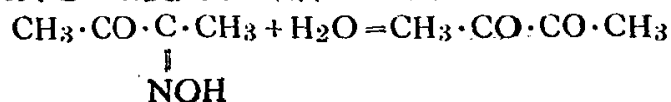
$\beta$ -或稱 1,3 二元酮類，含  $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$  組，

$\gamma$ -或稱 1,4 二元酮類，含  $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$  組，

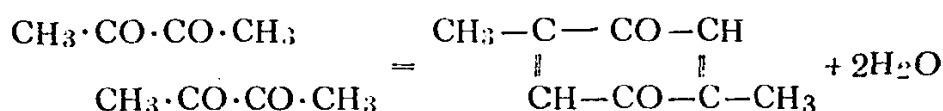
1,1,2 二元酮 (1,2-Diketone) 之製法由亞硝酸與丁酮 (Methyl-äthylketon) 作用，先得異亞硝丁酮 (Iso-nitroso-keton) :



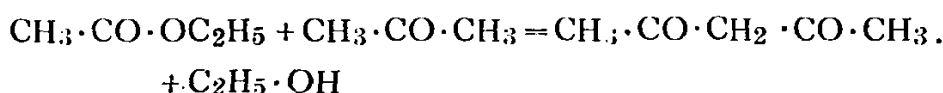
用酸煮之，則變成丁二酮 (Diacetyl)



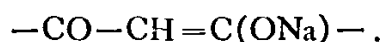
丁二酮為牛奶油芳味有效之成分，殊令人注意，且於咖啡芬馥及雪茄之煙霧中已證明之，為黃色之液體，且具特別刺激之氣味，同醴類起強烈之反應，由二分子丁二酮於脫水之下，縮合而成醴 (Chinon) 之衍生物：



2. 1.3 二元酮類 (1,3-Diketone) 之性質與上迥乎不同，由脂肪酸酯同醴類藉縮合之作用生成：

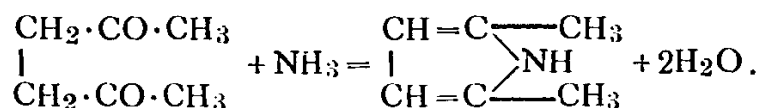


因此種縮合作用，脫出酒精，故普通用鈉醇以促成之，為無色透明之液體，不為醴類所破壞，而與之生成鹽，故有酸性，戊二酮並常生成特徵之銅鹽，含有  $(-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-)$  性之化合物，其普通之反應，加一種酸，能生成鹽類，乃因其先起一種變換作用，而變成  $(-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-)$  組之故，能生成鹽也，例如：



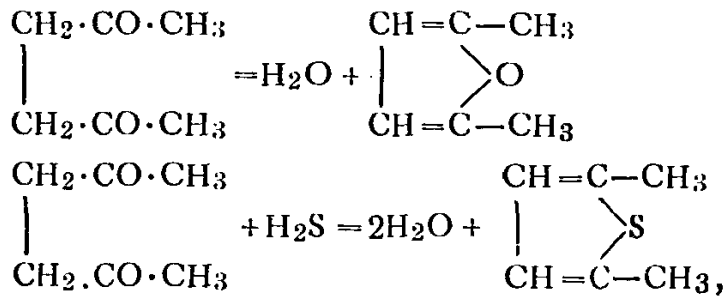
凡含  $(-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-)$  組之化合物，稱為醴式 (Ketoform)，如為  $(-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-)$  之安排者，則名曰二鍵醇式 (Enolform) (O表示醇組，en表示二鍵結合之意)。

3. 1.4 二元酮類 (1.4-Diketone) 之兩醴組 (Carbonyl) 為二碳原子隔開，易于變成環鏈之化合物，例如己二酮 (Acetyl-aceton) 與氨反應於脫水之下，而變成二甲吡咯 (Dimethyl-pyrrol)：



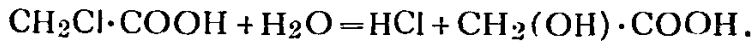
因吡咯類 (Pyrrole) 能將一用鹽酸浸濕之松木條染成甚深之櫻桃紅色，己二酮可以藉松木條之反應 (Fichtenspanreaktion) 而確證之，己二酮之變成二甲呋喃 (Dimethyl-furan) 及二甲噻吩 (Dimethyl-thiophen) 亦甚簡捷，此二者同為五環之化合物：



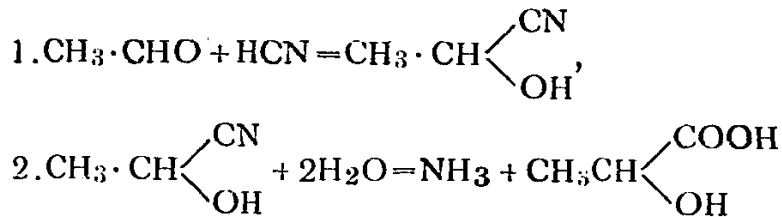


#### d) 一價之羧酸 (Einbasische Oxy-fettsäuren)

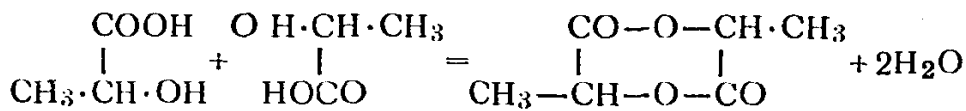
羧基酸可由乙二醇小心氧化，或用氯基脂酸同稀薄鹼液作用生成，例如：



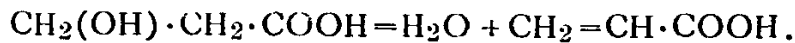
利用氰酸與醛類由添加作用所生成羧基乙腈 (Cyanhydrin) 之鹼化而製造之較為適宜：



脂肪酸之性質因羧之進入頗受影響，故羧基酸較脂肪酸易溶於水，但較此揮散為難，故於蒸溜之時，其分子大半不無破壞之虞，且顯酸性又具醇性，與多類含羧物質相似，由碘化氫可以還原而成脂肪酸，又因其易於脫水，頗有注意之價值，至其如何之脫水，恆視其羧基及羧基相對之位置而不同，在  $\alpha$  羧基酸中，二分子互為縮合而起一種酯化作用 (Veresterung) 則變成交酯 (Lactide)：

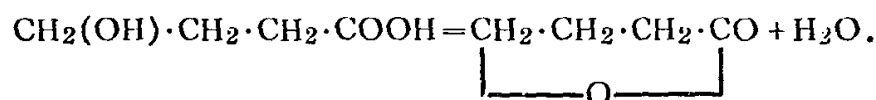


$\beta$  羧基酸於加大熱之時而脫水，變成不飽和之酸：



至  $\gamma$  羧基酸普通於常溫之時，即由一分子內縮合而生成內酯 (La-

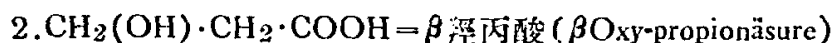
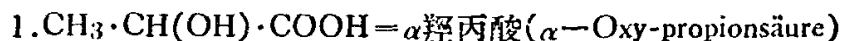
ctone) :



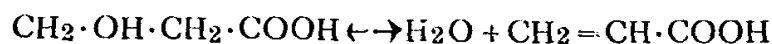
### 最要之羥基酸 (Die wichtigsten Oxy-säuren)

1. 羥基乙酸 (Glykol säure,  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ ) 可以依照一般之生成法而製成之，亦存於自然界，例如在未熟之葡萄內，為一種結晶之物質，

2. 羥基丙酸 (Oxy-propionsäure) 由丙酸衍生兩種結構式之同分異構：



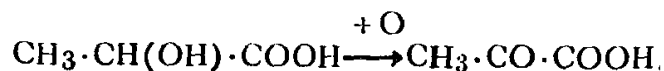
後者又稱為水化丙烯酸 (Hydracrylsäure)，因其脫水，則變為丙烯酸，若與水添加，則復變回：



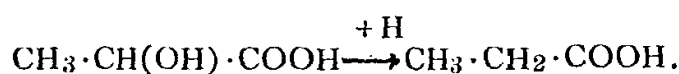
奶酸 (Milchsäure) 之份子內含一偏碳原子：



故對於光有作用者有二，無作用者祇一種，由綜合法生成對光無作用之式，亦存於酸奶與胃液及酸王瓜之內，亦可由各種醱類藉發酵之作用製得，此種變化，稱為奶酸發酵 (Milchsäuregärung)，由發酵細菌 (bacillus acidi lactici) 所引起，但須保持其溫度於 45 至 55° 之間，並須加入碳酸鈣或碳酸鋅以防止單體奶酸之生成，否則發酵作用將因之而停頓，發酵奶酸 (Gärungsmilchsäure) 之名稱，乃由無旋光性奶酸之生成法而來，奶酸大半為一種甚酸無色透明之稠漿，但極純者為結晶質，於 18° 時熔化，小心氧化之時，則變為焦葡萄酸 (Brenztraubensäure)：



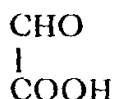
還原之時，則變成丙酸 (Propionsäure)：



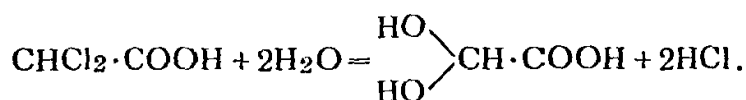
奶酸構成許多結晶之奶酸鹽 (Lactate)，對於光無作用之奶酸，可用以前分解不旋氨基丙酸之法，將之分爲對光有作用之成分，旋光之奶酸，以右旋者爲最要，存於各種動物之器官內，爲肉奶酸，(Fleischmilchsäure)，在筋液內亦有之，頗爲重要，或有調節筋肉收縮之功能，在筋內，成自肝醣，此種變化，稱爲 Glykolyse，由于筋內酵素之作用，奶酸之證法：在一乾淨試管內，放一滴(0,05CC)待檢查之溶液，一 CC96 毫之硫酸，在 85° 水浴上，溫兩分鐘，於自來水管下冷至 18°，加入固體之對徑聯苯，(p-Oxy-diphenyl) 搖動數次，放置 10—30 分鐘，漸漸露出紫紅色，時愈久色愈濃。

### e) 醛酸 (Aldehyd-Säuren)

最簡單之醛酸爲乙醛酸(係 Glyoxylsäure):



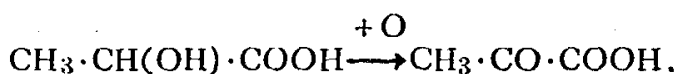
蟻酸雖亦有醛之性質，但若揭出其醛組時，則彼遂無一種足以表示酸組 Carboxyl 之特徵，乙醛酸由二氯基醋酸與水一同加熱時而生成:



具二羥基醋酸 (Dioxy-essigsäure) 之組成，故爲一碳原子上有二羥基所罕見之化合物，爲一種濃厚之酸液，於濃硫酸之上面，久置之則凝成晶體，謂之爲醛，則還原銀液，並與酸性亞硫酸鈉，脛氮及苯胼等反應，如爲酸時，則構成鹽類及酯類等，

### f) 酮酸 (Keton-Säuren)

奶酸氧化而成焦葡萄酸 (Brenztraubensäure) 之作用，足使羥基酸與酮酸聯成一貫：



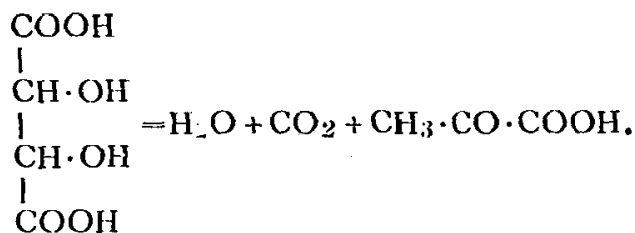
由其酮組與酸組相對之位置而區別之為：

1.  $\alpha$  酮酸— $\text{CO} \cdot \text{COOH}$ .
2.  $\beta$  酮酸— $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$
3.  $\gamma$  酮酸— $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$

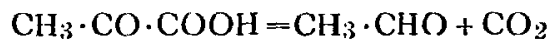
1.  $\alpha$  酮酸 ( $\alpha$ -Ketonsäure) 之單體者，安定不變，其普通之一種生成法，由于腈化醯 (Acyl-cyanid) 之離化作用，至腈化醯乃由氯化乙酸與氰化銀作用而生成：

1.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl} + \text{AgCN} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CN} + \text{AgCl}.$
2.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CN} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH} + \text{HH}_3.$

$\alpha$  酮酸最常見之製法，以用酒石酸與脫水劑一同燒灼為最簡便，當變化時，有水及二氧化碳分出：

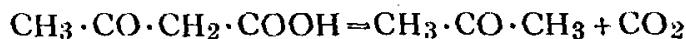


為一種無色透明之液體，具顯著如醋酸與肉精之氣味，除其由于酮組及羧組所發生之反應外，即其分解為醛及二氧化碳之變化：



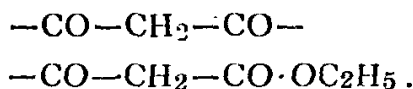
此種變化之發生，因一種酵素 Carboxylase 之作用，並對於醱變醇之經過，非常重要，

2.  $\beta$  酮酸 ( $\beta$ -Ketonsäure) 亦稱乙醯基醋酸 (Acetessigsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ ) 與  $\alpha$  酮酸恰相反，性不安定，祇能在特別嚴密方法之下，始可製得其單體，甚易分解為丙酮及二氧化碳：

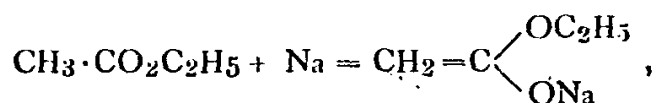


但其乙酯 (Acetessigester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ) 則甚安全，用途亦甚多，由金屬鈉與醋酸乙酯作用製得，最好用壓鈉器將鈉壓成細條，直接壓入於醋酸乙酯之內，然後溫之，則溶為液體，於冷

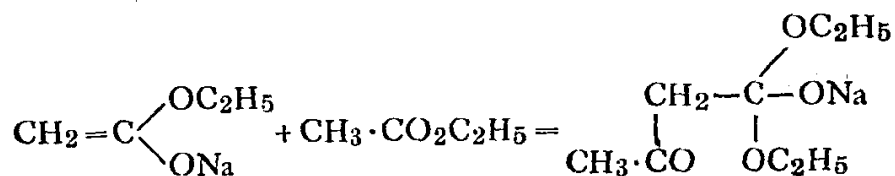
却時，即凝成固體之乙醯基醋酸乙酯之鈉化物，因其如 1,3 酮一般，故亦能構成金屬化合物，乃由其下列之兩組相似故也：



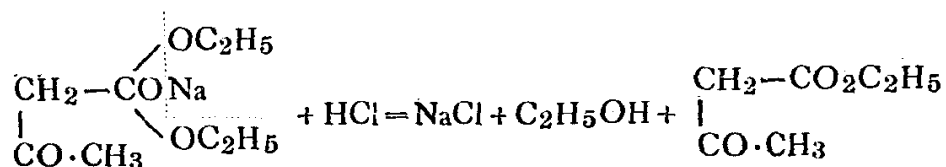
乙醯基醋酸乙酯生成之反應，頃由 H. Scheibler 氏之研討，始得最後有效之說明，根據氏之學理，醋酸乙酯因含有二鍵醇式而先與鈉或鉀化合成鹽：



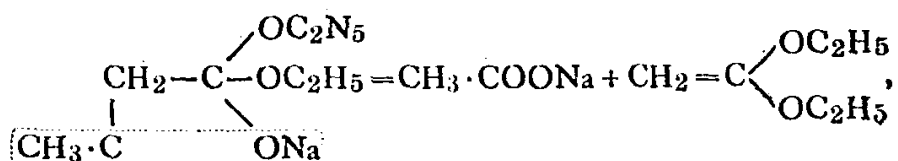
然後另一分子醋酸乙酯與之依下列之等式互相添加：



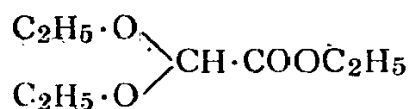
此種添加物，與酸作用時，則分解為醇及『乙醯基醋酸乙酯』：



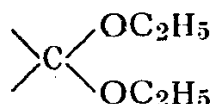
如不用酸而以水與之作用時，則分出醋酸鈉並得最有趣之二乙醇縮乙醯酮(Keten-acetal)：



為一種氣味如醚，有揮發性之液體，沸點於 77,5—78° 之間，如於縮合時，以二乙氧基醋酸乙酯 (Diäthoxy-essigester) 代醋酸乙酯：

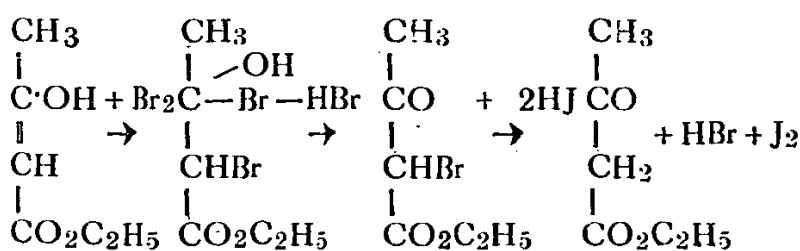


則似因二價之碳原子而生成別有趣之一氧化碳二乙縮酮 (Kohlenoxyd-diäthyl-acetal):



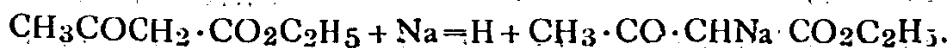
惟其能生成與否，猶有持異議者。

乙醯醋酸乙酯為一種無色透明之液體，具似菓實愉快之氣味，沸點 181°，少溶於水，為氯化鐵染成紫色，乃二鍵醇式最顯著之反應，以此，其必含之無疑，此種現象，可由二種彼此毫不相干之試驗，以決定之，先可以將乙醯醋酸乙酯之酮式 (Keto-form) 及二鍵醇式 (Enolform) 分開，並提淨之，酮式之沸點在零下 39°，二鍵醇式者不凝結，然後由此二者之混合，可以達到其成分不同之比例，其中一種混合體，相當尋常市上所售之乙醯醋酸乙酯，此種約由 98% 酮式及 2% 二鍵醇式所合成，就其沸點言之，亦須有別，K. H. Meyer 氏為避免玻璃之變換作用，用石英蒸溜器，將購入之乙醯醋酸乙酯，藉蒸溜法以分開之，藉二鍵醇式之滴定 (Enoltitration) 以測其成份亦可，因二鍵結合醇式之物質 (Enole) 為不飽和之化合物，故可用相當之溴量，依下列之方法以測定之：



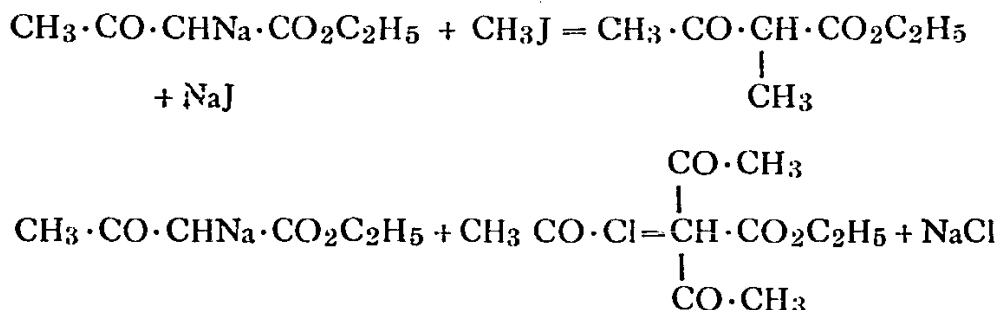
然後將碘滴定之，惟依此法所得之量較大，約 7%。

乙醯醋酸乙酯之價值，在其 (-CH<sub>2</sub>-) 組之氫原子能與鈉互換：

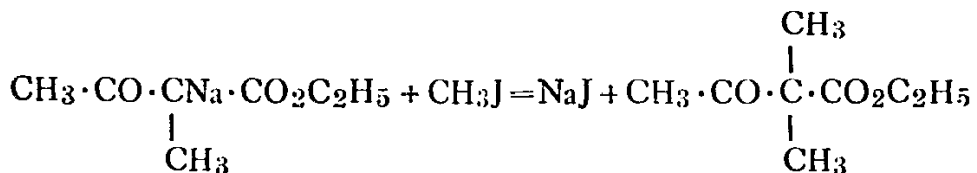


然後此種鈉化物可以同氯化烷及氯化醯反應而成乙醯甲醯酸乙酯

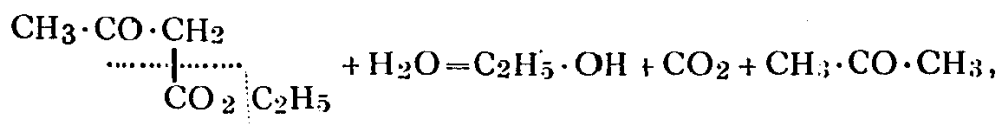
(Methyl-acetessigester)及二乙醯醋酸乙酯(Diacet-essigester);



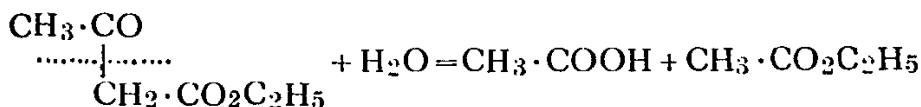
於此單取代之乙醯醋酸乙酯內，又可輸入第二鈉原子，如此鈉化物再同一種氯化物反應時，則生成乙醯二甲醋酸乙酯 (Dimethyl-acetessigester):



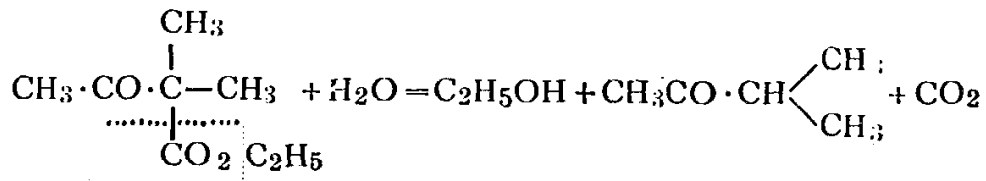
由是遂生成二次取代之乙醯醋酸乙酯，此種反應常用以造成無數有利之化合物，但其真正之價值，在其本體及其一元與二元取代物之變化，即同離化之劑作用時，主要為離類，則依照兩種方向而分裂，如用稀離液時則發生乙醇，二氧化碳及酮之分裂物，稱為酮之分裂(Ketonspaltung):



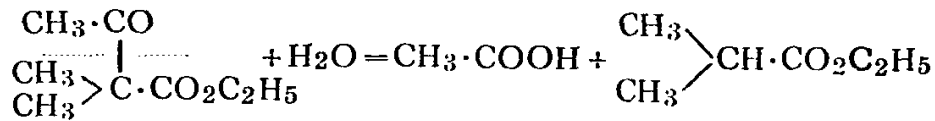
但用濃離時，則構成二分子醋酸，稱為酸之分裂(Säurespaltung):



至取代之乙醯醋酸乙酯亦受同樣之分裂反應，由此可以造成高級酮與酸，利用乙醯二甲醋酸乙酯 (Dimethyl-acetessigester) 以表明之，於其離之分裂時，除得醇及二氧化碳以外，則為異丙甲酮(Methyl-isopropylketon):

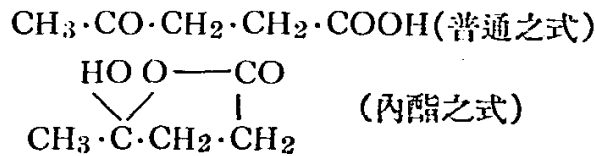


於酸之分裂時，則變成醋酸及異奶油酸(Isobuttersäure)：

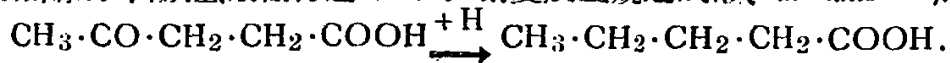


以此則乙醯醋酸乙酯在有機化學之綜合法方面，頗佔重要之位置，亦可為綜合脲酸(Harnsäure)及吡啶(Pyridin)衍生物之原料，工業上產量甚多，為造 Antipyrin 退燒藥之用。

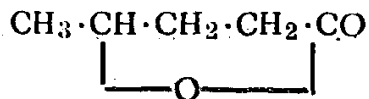
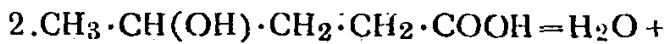
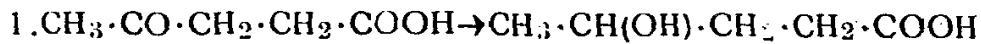
3.  $\gamma$  酮酸 ( $\gamma$ -Ketonsäure) 前述之  $\beta$  酮酸因易于分出二氧化碳而顯著，至  $\gamma$  酮酸因內縮脫水而變成內酯 (Lactone) 故  $\gamma$  酮酸勢須起始即含內酯環鏈(Lactonring)之式：



最簡單之  $\gamma$  酮酸為  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ ，亦稱菓糖酮酸 (Lävulinsäure)，由蔗糖或澱粉與鹽酸煮熱製得，最易由菓糖 (Lävulose, Fructose) 製成，先變成羥甲呋喃 (Oxy-methyl-fur-furol) 此物再分解為菓糖酮酸，由碘氫酸極力還原之時，則變成正規之戊酸 (Valeriansäure)：



小心還原之，則生成  $\gamma$  羟基戊酸 ( $\gamma$ -Oxyvaleriansäure)，但此酸立時變為戊內酯 (Valerolacton)：

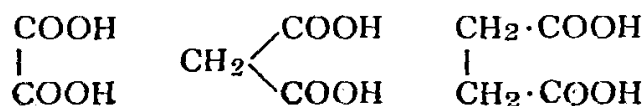




## g) 多價酸 (Mehrbasische Säuren)

## α) 兩價之酸類 (Zweibasische Säuren)

兩價之酸為乙二醇類 (Glykole), 經氧化作用後所成之結果物質含有二羧組, 此二羧組為相毗隣, 或由一碳原子或為多數的所隔開:

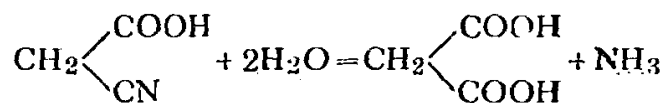
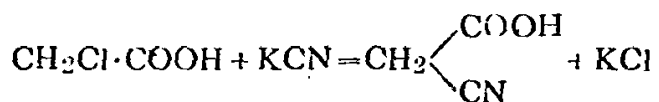


蔞酸

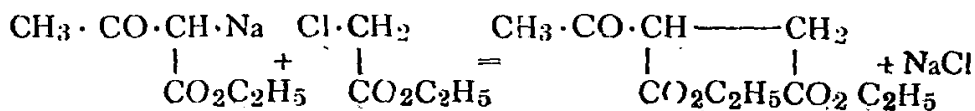
丙二羧

琥珀酸

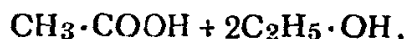
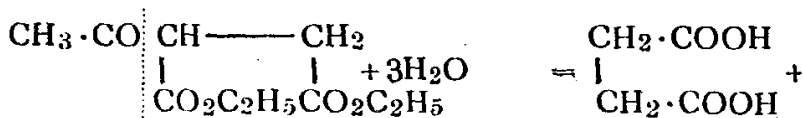
兩價酸之生成法與一價者相似, 故由乙二醇, 羥基醛, 二元醛, 及醛酸經氧化作用而生成, 又由相當之腓基酸以製得之:



或由乙醯醋酸乙酯之鈉化物與氨基脂酸酯相反應:

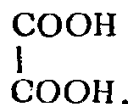


如以濃的氫氧化鉀液, 與首先生成之物質作用時, 則分解, 同時酯組亦被離化:

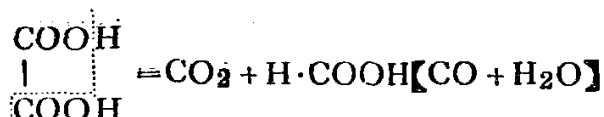


因此種欲輸入之酸除可以任行之, 故此種反應為一般兩價酸之製法, 兩價酸之性質及反應, 若專就其每羧組之變化而探討之, 乃相當于一價者, 但因共有二羧組, 且由其相對之位置, 而顯特別之性

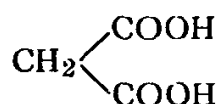
質，故與一價者迥乎不同，兩羧組直接互連者為脩酸(Oxalsäure)：



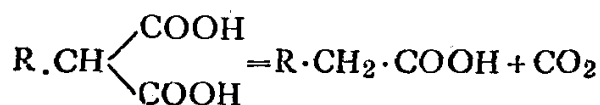
脩酸易于分解為二氧化碳及蟻酸，此酸再行分裂為一氧化碳及水：



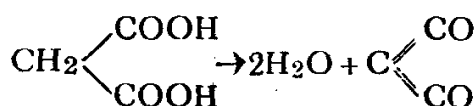
二羧組由(—CH<sub>2</sub>—)組隔開之酸，為丙二酸(Malonsäure)：



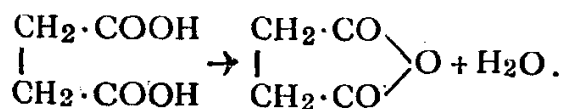
因其(—CH<sub>2</sub>—)組之氫，可為各種根基所代易，故衍生無數之兩價酸，俱由于燒灼，放出二氧化碳，變為脂肪酸而顯著，此種反應之重要，前已述之矣。



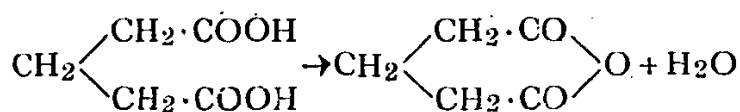
單就其本體觀之，尚有一他種之變化，由于脫水之作用而成亞氧化碳(Kohlensuboxyd)：



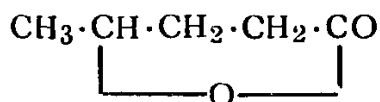
至為二碳原子所隔開之二羧組化合物之脫水作用，與上顯然不同，例如琥珀酸：



若在二羧組之間，有三碳原子者，此種脫水作用之發生甚易，例如：

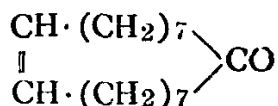


蓋當其脫水際，若能生成五圍環鏈或六圍環鏈之時，則二價之酸即易于構成無水化合物(Anhydride)，故脩酸沒有無水化合物，丙二酸雖然可以變成一種無水化物，但此亞氧化碳之式，乃一種烯酮(Keten)之結構，至琥珀酸及戊二酸(Glutarsäure)甚易生成無水化物，較此級再高之酸類，則又難矣，五圍環鏈或六圍環鏈之適于構成，亦可由他種反應見之，先是 $r$ 內酯類( $r$ -Lactone)甚易生成(見前)：



又以前所述之1,4-二元羧亦可變成吡咯(Pyrrol)，呋喃(Furan)及噻吩(Thiophen)之衍生物，總合前後之事實而得一種結論，即碳素之鏈非直線的，乃曲綫的，若對碳素價次為四面稜柱體之擬喻，加以詳察時，則此假設，似與之正相符合，由是可以見出，四碳原子鏈之兩端，極力驅向立體之接近，故由第五碳原子結成環鏈時，即不發生膨脹力(Spannung)，但在三或四，七或八等圍環鏈內之價次，因從其本來之方向極力伸出，放在此種環鏈式中，必有一種膨脹力支配其間，以此其環鏈遂不堅固，生成亦不十分容易。

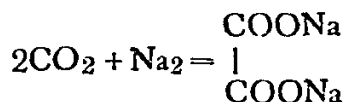
但根據新的研究，碳素甚多之環鏈，就吾人在上模型所見者，並無膨脹力，有許多已經為化學家所發現重要之天然物產，確含此種之環鏈，例如麝香(Zibet)內所含代表其芳香氣味之乙烯十七酮(Zibeton)：



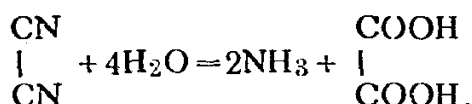
最要之兩價酸類(Die wichtigsten zweibasischen Saurer),

1. 脩酸(Oxalsäure)  $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$  於自然界內甚為普遍，在許多植物之細

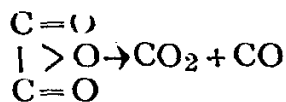
胞內構成結晶之鈣鹽，在酸苜蓿(Sauerklee) 內為重蓆酸鉀，如通二氧化碳氣，經灼熱350-360°之金屬鈉時，即生成之：



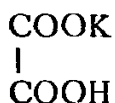
當二元氰(Dicyan)離化時，亦可以生成蓆酸：



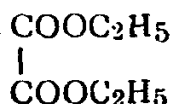
在工業上由纖維質製成，將鋸木材時遺下之鋸末，同溶化之離類熱至220°冷後，以水浸出，加入乳狀之氫氧化鈣，則成蓆酸鈣而沉出，然後加入稀硫酸，即得單純之蓆酸，蓆酸同二分子結晶水結成大塊之晶體，於101°時溶化，燒灼之則失去結晶水，熔點增至189°，速灼之時，則分解為二氧化碳及蟻酸，加以濃硫酸，則分解為碳酸，一氧化碳及水，蓆酸無水化物製法之試驗，至今尚未成功，即使能生成，但分解為碳酸及一氧化碳甚易也：



對於硝酸甚安全，但為過錳酸鉀所氧化而成碳酸及水，由此種反應而得一種極顯著之滴定法，由蓆酸所成特徵之鹽類(Oxalate)有酸性之鉀鹽(Kleesalz)：



有洗去墨水污點之功能，其鈣鹽在分析化學上之價值，為證明鈣與蓆酸及其定量之用，低鐵蓆酸鹽(Ferro-oxalat)同蓆酸鉀所成之重鹽，從前在照相方面曾用之與水配成現像液之用，蓆酸之他種衍生物尚有為許多綜合法上所用之二乙蓆酸酯(Oxalester)：



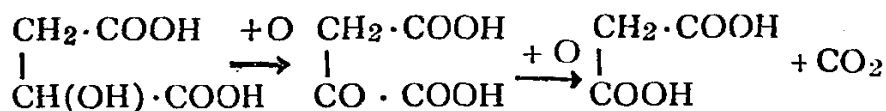
二甲蓆酸酯 (Methylester) 乃一種結晶質，熔點 $54^{\circ}$ ，因此種酯，易于製成或提淨，且可復行離化，故常用之以製極純之甲醇。

二氯蓆酸 (Oxalylchlorid  $\text{ClOC}\cdot\text{COCl}$ )，沸點 $64^{\circ}$ ，由二分子五氯化磷同一分子含結晶水之蓆酸作用甚易生成之，氣味有窒息作用，許多綜合法上用之，熱之至  $600^{\circ}$  時，完全分解為一氧化碳及日光氣 (Phosgen)，若加入三氯化鋁，在二硫化碳中，微溫之時，即發生分裂之反應，故可用之以代甚毒之日光氣，遇水則分解為鹽酸，一氧化碳及碳酸。

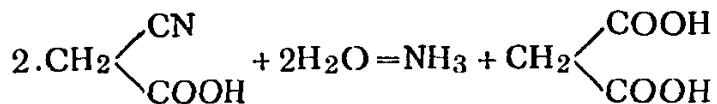
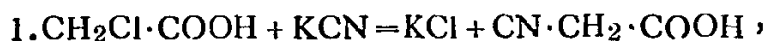
蓆酸之胺化物有乙二酸二胺 (Oxamid  $\text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{CONH}_2$ ) 為結晶不清楚白色之粉面，熔點  $419^{\circ}$ ，及乙二酸一胺 (Oxamidsäure  $\text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{COOH}$ )，熔點 $210^{\circ}$ ，由燒灼酸性蓆酸銨時得之。

蓆酸之證明法：取約 1—2Mg  $\text{MnSO}_4$  溶於稍許水內，加等量氫氧化鈉之溶液，使生氫氧化錳沉澱，然後加強酸至沉澱恰溶為止，最後滴入含蓆酸之溶液，則呈粉紅色，此種顏色大約為 Oxalatomanganat 之陰游子【 $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 】。

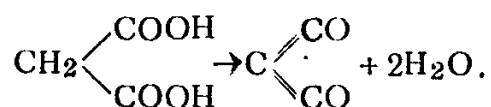
2. 丙二酸 (Malonsäure  $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ ) 生成於蘋果酸氧化之時：



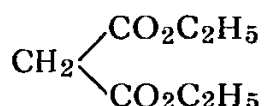
其名稱，由 (malum = Apfel) 而來，或由其半脲體 (Halbnitri) 藉離化之作用製得：



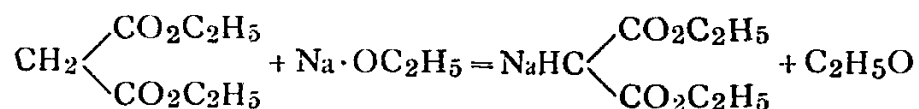
為  $134^{\circ}$  時熔化之板狀結晶，燒至其熔點以上，則於二氧化碳活潑發生之下變為醋酸，同五氧化磷速灼之，則生成內無水化物 (inneres Anhydrid) 稱為亞氧化碳 (Kohlensuboxyd)：



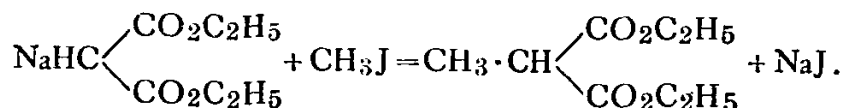
較此為要者，係其二乙酯(Malonester)：



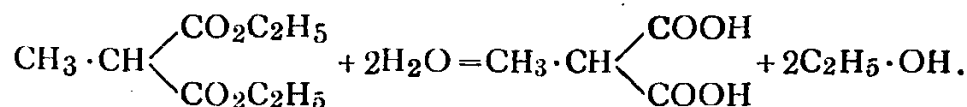
恰似乙醯基醋酸乙酯(Acetessigester)，含一種由二陰電性根基所包圍之(-CH<sub>2</sub>-)組 Methlengruppe，故顯有酸性，(-CH<sub>2</sub>-)之二氫素能依次為金屬鈉所取存，此種金屬化合物，如乙醯基醋酸乙酯一般，可利用於二乙酯之綜合法(Malonestersynthesen)方面，惟用此較優，蓋此物於分解為酮或酸時無副產物夾雜其間，二乙酯綜合法之經過，可由丙酸之製法以說明之，先是丙二酸乙酯同當量之鈉乙醇，變成其一元鈉之酯(Mono-natrimmalonester)：



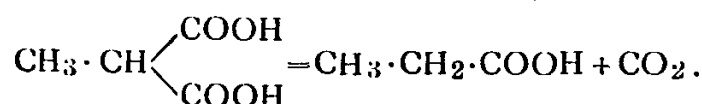
加入碘化甲烷時，則變成丙二酸甲基乙二酯 (Methyl-malonester)：



然後鹼化之，則成單體之酸：



燒灼之，則此分解為二氧化碳及丙酸(Propionsäure)：



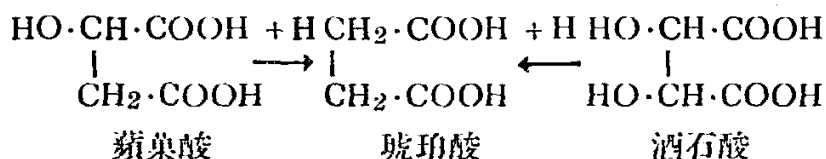
丙二酸之證明法：於中性極稀之丙二酸溶液內，加入氯化鋇及稍許

酒精即成膠體，旋成結晶之稠漿。

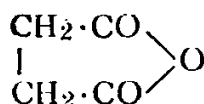
3. 丁二酸，通稱琥珀酸 (Bernsteinsäure)  $\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  存於琥珀與

$$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$$

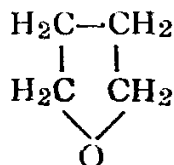
他種松脂之內，在許多植物及動物之汁液內為單體之酸，當醱發酵變醇時亦生成微量，其他生成法，乃由蘋果酸及酒石酸之還原：



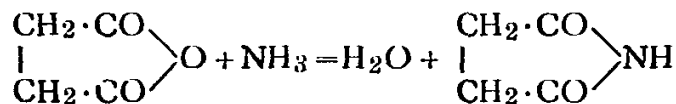
琥珀酸結成大地之晶體，於185°時熔化，具令人不愉快之酸味，其鹽類 (Succinate)，同氯化醋酸燒灼之，甚易變成琥珀酸無水化物 (Bernsteinsäure-anhydrid)：



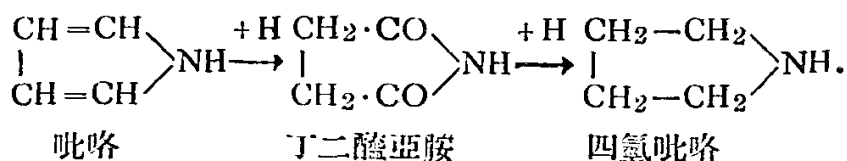
熔點120°，易溶於水而漸行變回，極力還原之，則成四氫呋喃 (Tetrahydrofuran)：



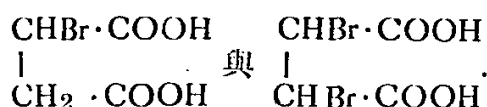
在其同系物中，含烷基組愈多者，無水物之生成，亦愈易也，琥珀酸之無水化物，於氨氣流中燒灼之時，則其橋間之氧原子同亞胺組 (Imid-gruppe) 互換，而生成有趣之丁二醯亞胺 (Succinimid)：



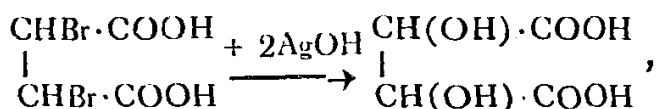
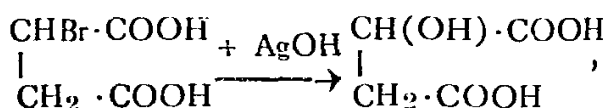
由此可藉還原之作用，以變成重要環鏈之鹼類，例如吡咯 (Pyrrol) 及四氫吡咯 (Pyrrolidin)：



琥珀酸之鹵素取代物亦重要，例如單溴及二溴琥珀酸：

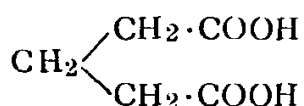


能同氧化銀作用，變成蘋果酸及酒石酸：

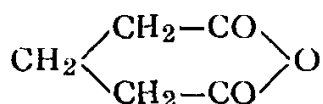


琥珀酸之銀鹽，在熱水內，僅溶至微之量，在95%乙醇內毫不溶解，普通用之作分析，同氨及鋅共灼之時，則生成吡咯與能將鹽酸浸濕之松木條染成紅色(證法)。

4. 戊二酸(Glutarsäure)：



於蘿蔔汁內發現之， $\alpha$ 氨基戊二醯 (Glutaminsäure)，在植物界內甚為普遍，由蛋白體之分裂而成， $\alpha$ 氨基戊酸先變成 $\alpha$ 羥基戊二酸，以碘化氫還原之，則成戊二酸，甚易溶於水，由此或由苯內結成光澤如玻璃之晶體，熔點 $97,5^\circ$ 。戊二酸如琥珀酸一般，亦可以生成無水化物：

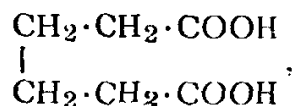


由縫內結成針狀之晶體，於 $56-57^\circ$ 時熔化。

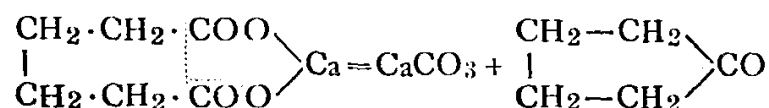


戊二酸之證明法：與碳酸銻共溫之，則成顯著之結晶。

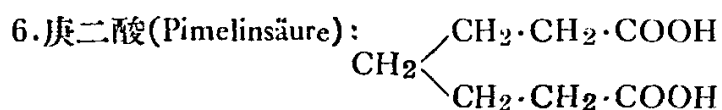
5. 己二酸(Adipinsäure):



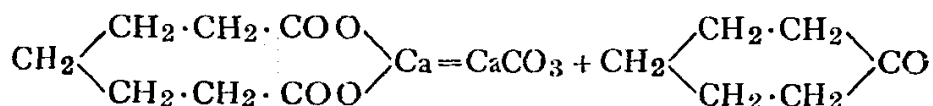
在蘿蔔汁內含之，先由蓖麻子油 (Ricinusa) 經氧化而成，由水中結晶，熔點 148°，彼之鈣鹽，於燒灼時，本體發生碳酸鈣之分裂而成環戊酮：(Cyclopentanon)：



己二酸之證明法：與銀生成之鹽由水中結出片狀之晶體。



用蓖麻子油同硝酸氧化時製得，由水中結成稜柱形之品，熔點 106° 能昇華，蒸溜其鈣鹽時，則得環己酮(Cyclohexanon)：

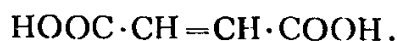


7. 辛二酸通稱軟木塞酸(Korksäure, Suberinsäure, HOOC·(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>·COOH) 生成於軟木塞屑同硝酸作用之時，為長針狀之結晶，熔點 140°，其銀鹽為粉面之沉澱，100 份水於 8° 時祇能溶 0,0075 分 (證明法)。

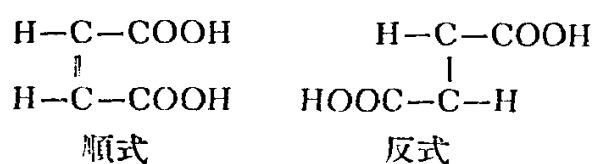
8. 十六二酸(Azelainsäure HOOC·(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>·COOH) 亦由蓖麻子油氧化時製得，為薄片有珍珠光澤之結晶，熔點 106,5°。

β) 不飽和之兩價酸(Ungesättigte Dicarbonsäuren)

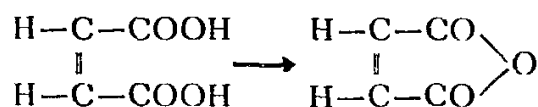
最簡單不飽和之兩價酸類，含一種四碳原子所成之鏈：



結構式如上列之酸，吾人認識二種：曰反丁烯二酸(Fumarsäure) 曰順丁烯二酸(Maleinsäure)，斯二者之同分異構如前述之順甲乙烯丁酸(Crotonsäure) 及反甲乙烯丁酸(Iso-crotonsäure)一般，依同法表明之，蓋假定其於一種狀態下，二羧組在同一方面名順式(Cis-Form)，在他種狀態時，二羧組不在同一方面名反式(Cis-trans-Form)：

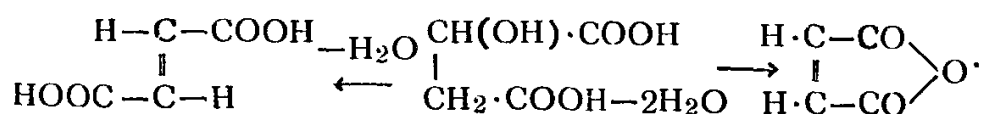


此種有力之觀察，因二酸之中，惟順丁烯二酸能生成無水化合物，故可假定其相當順式：

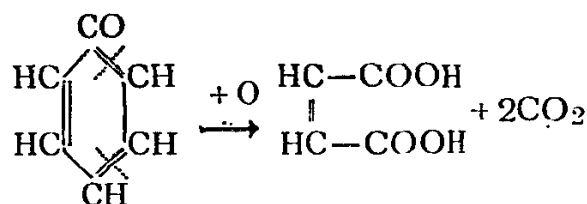


因此二種酸，為反順同分異構(cis-trans-Isomerie)之一種模範例，故可用 fumaroid 及 malenoid 之名稱，為反式(cis-trans)與順式(cis)之標準，按此，則反丁烯二酸或可視為反式之酸(cis-trans-Säure)。

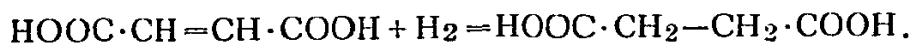
反丁烯二酸存於各種植物內，亦可綜合得之，例如灼熱蘋果酸之時，則生成反酸及順酸之無水化物混合體：



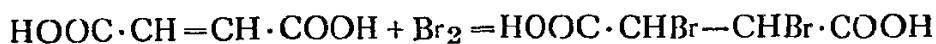
出單溴琥珀酸，既可生成反式酸亦可達于順式酸，以水煮之，則得反式者，但灼熱之時，則變成順式之無水化物，反式酸結成白色細針狀之晶體，甚難溶於水，順式酸生成無色大塊之結晶，甚易溶於水，最近用苯藉接觸之氧化作用，可製得其多量：



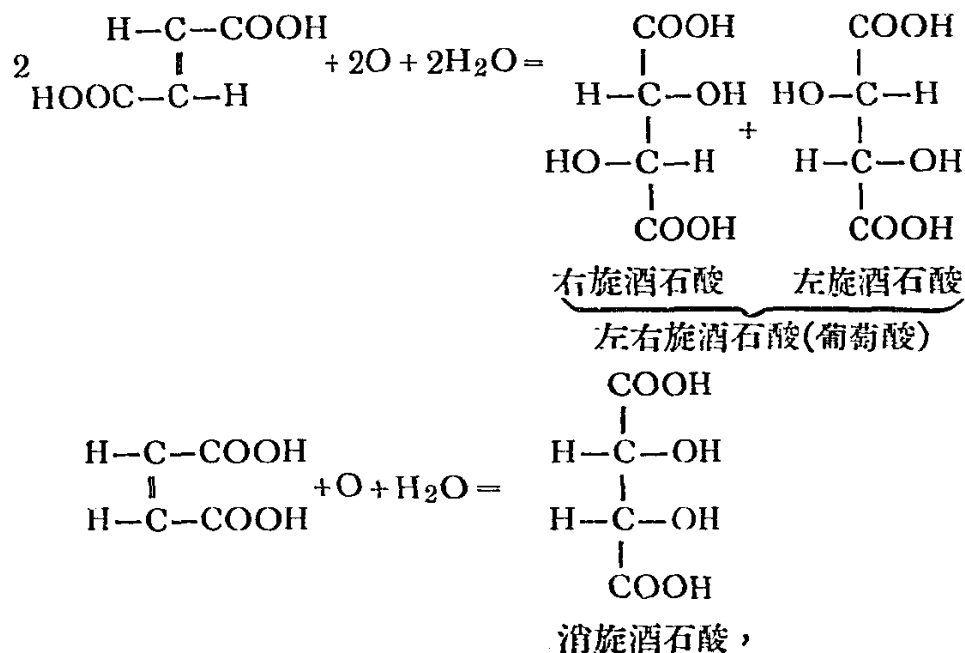
順式酸及其無水化物，爲二鍵綜合法 (Diensynthesen) 方面之成分，佔一重要之位置，反式酸與順式酸可以變換互成，例如反式酸於燒灼時，則變成順式酸之無水化物，如以酸同順式酸作用時，則得反式酸，不飽和兩價酸之反應，等如一價不飽和之酸，爲發生機之氫素所還原而成飽和之兩價酸：



鹵素或氫化鹵素與之添加時則成飽和兩價酸鹵素取代物：



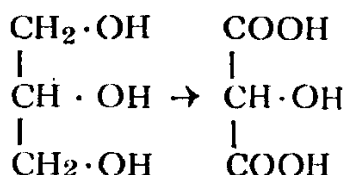
如小心氧化之，則過氧化氫之元素，添加於其二鍵結合之上，於是  
由反式酸及順式酸而生成兩種現象不同之酒石酸 (Weinsäure) 曰左  
右旋之酒石酸 (d-l-Weinsäure) 亦稱葡萄酸 (Traubensäure)，曰消旋酒  
石酸 (Mesoweinsäure)，如根據反式酸及順式酸立體之分子式以及後  
面爲酒石酸變化之式，則其氧化之結果，勢如下列：



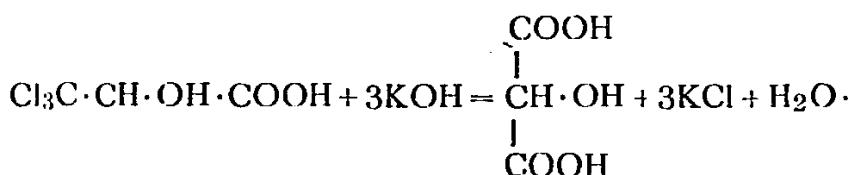
r) 多價之羧基酸 (Mehrbasische Oxysäuren)

多價之羧基酸可視為至少含三個羧基醇類之氧化物質。

1. 最簡單者，衍生自甘油，名曰羧基丙二酸 (Tartronsäure, 亦稱 Oxymalonsäure):

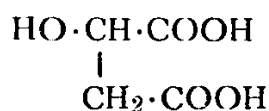


乃由三氯基奶酸 (Trichlormilchsäure) 與鹼作用而生成:

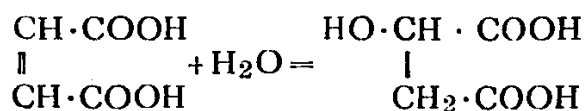


為無色之結晶，熔點 156-158°.

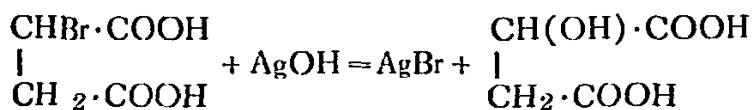
2. 蘋果酸 (Apfelsäure) 亦稱單羧基琥珀酸 (Mono-oxybernsteinsäure)



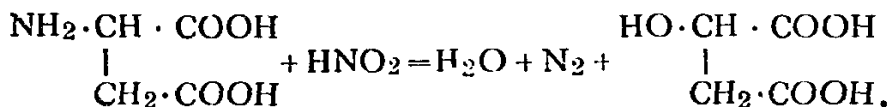
因其含一偏碳原子，故有右旋及左旋之現象，並由斯二者合成之不旋物體，存於自然界之蘋果酸為左旋式，在未熟之蘋果及生葡萄內含之，但在茶實 (Vogelbeere) 內最多，製成鈣鹽出分，蘋果酸之鹽類亦存於植物內，例如在大黃 (Rhabarber) 內為酸性鉀鹽，右旋之蘋果酸，在植物界絕未發現，由不旋之化合物分裂而成，不旋者由綜合作用製得，例如反丁烯二酸，同水共灼 150-200°，則添加而成不旋之蘋果酸:



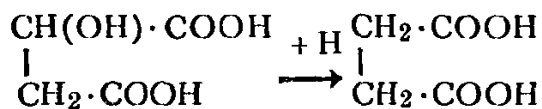
或用單溴基琥珀酸同氧化銀及水作用亦可製得:



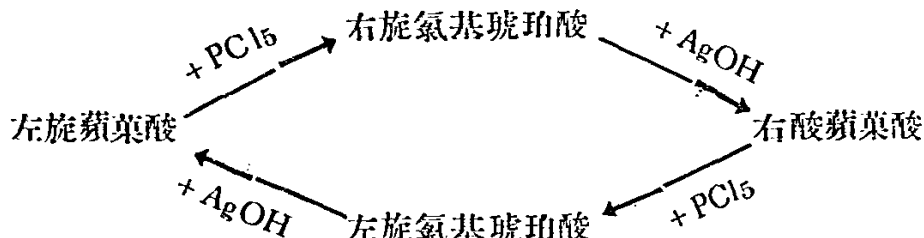
或以亞硝酸與氨基琥珀酸(Asparaginsäure)作用，亦可得之：



普通之蘋果酸(左旋蘋果酸)，結成細針狀有潮解性之晶體，熔點 $100^\circ$ ，燒灼之，則放出水，變成反丁烯二酸或順丁烯二酸惟視其作用如何耳，為碘化氫還原時，則成琥珀酸：



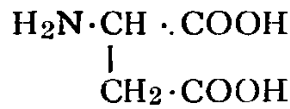
最有趣之化學反應，係左旋之蘋果酸同五氯化磷作用，生成氨基琥珀酸，此酸與氧化銀作用，則變為右旋之蘋果酸，以此而得一種由左旋之蘋果酸變成右旋之方法：



此種變化，依就發明家之姓氏而稱之為Walden氏之輪迴法(Umkehrung)，在有旋光性之化合物中，乃屬偶然之發明，毫無疑義，蓋由此種有系統輪迴之研究，予吾人以若干確定之事實，但已經證明為一種極繁重之變化，故含偏碳原子之化合物，於反應時，不能永遠預定其輪迴之有無也，以此，關於旋光性物體排列問題之決定，須特別小心從事焉。

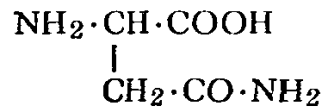
與蘋果酸關係密切之氨基酸(Aminosäuren)有數種，亦可由琥珀酸衍生而來茲分述於後：

a) 氨基琥珀酸(Amino-bernsteinsäure)亦稱天門冬酸(Asparaginsäure)；



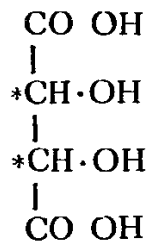
普通由天門冬素 (Aspragin) 製得，左旋者構成片狀之結晶，於270°時熔化，為許多蛋白質一種重要之成分。

b) 天門冬素或稱氨基丁二酸胺 (Asparagin) :

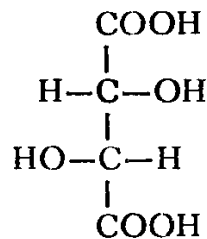


左旋者存於龍鬚菜 (Spargel)，豌豆及扁豆之內，右旋者與之甚相似，但其口味之區別甚為顯著，右旋者之味甜，左旋者之味淡。

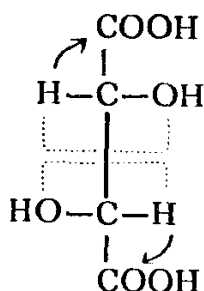
3, 酒石酸 (Weinsäure) 係一種二羧基琥珀酸 (Dioxy-bernsteinsäure) :



含二偏碳原子，似應有四個旋光性之式，但因與偏碳原子連合之組相等，如左丁四醇 (Erythrit) 時一般，故酒石酸祇有二個旋光之式，而有兩個不旋者，可用圖表明之，或用投影公式表示之，由反丁烯二酸及順丁烯二酸變為與消旋酒石酸時已可見之，右旋酒石酸 (d-Weinsäure) 可依法書之如下：

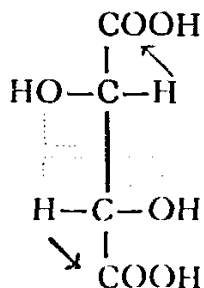


設此式兩分子內之方向，由OH經H向COOH而行時，則動轉如錶針之方向：

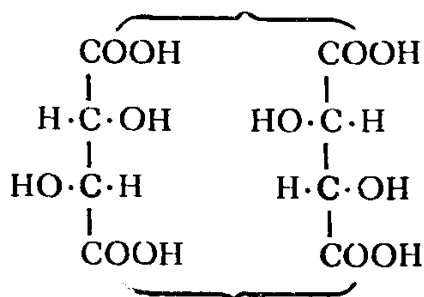


假使此種右旋 (Rechts-Drehung) 由于靠近偏碳子處之三原子或原子團之安排及方法時，並因此種右旋為兩半分子而相等，故結果使右旋增強。

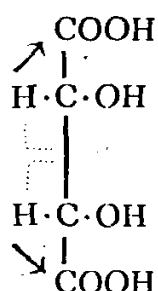
左旋酒石酸 (l-weinsäure) 係右旋者之鏡像 (Spiegelbild)：



如於左旋酒石酸內，每半分子分而循其方向，由 OH 經 H 向 COOH 以動轉，則見其與右旋酒石酸適相反，故此左旋酒石酸向左旋轉相等之數值，乃顯而易見之事，此二種旋光相反之酸 (optische Antipoden) 亦可結成一種暫時無旋光性之化合物，稱為葡萄酸 (Traubensäure)：



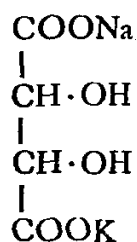
若依以前之戊醇，奶酸及蘋果酸等時之觀察，則此乃當然之現象，但是否尚有一種分子一半為右旋，他半造左旋之變化在焉，如此之化合物，亦有之，或相當下列立體之分子式：



在此分子內之上半部，路途由 OH 經 H 往 COOH，依錶針之方向而行，在下半部內，適依相反之意義，吾人亦確知此第四種酒石酸，無旋光性，但與第三種酒石酸相反，不能分成有旋性之物質，故名之曰消旋酒石酸 (Mesoweinsäure)，於是酒石酸有下四種之區別焉：

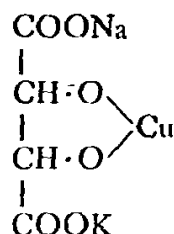
- a) 右旋酒石酸 (d-Weinsäure).
- b) 左旋酒石酸 (l-Weinsäure).
- c) 不旋酒石酸 (dl-Weinsäure = Traubensaure).
- d) 消旋酒石酸 (i-Weinsäure = Mesoweinsäure).

a) 右旋酒石酸在植物界內甚為普遍，主要在葡萄汁內，當葡萄酒生成時，此酸變成酸性鉀鹽 (Weinstein) 而分出，右旋酒石酸為大塊之結晶，熔點 167-170°，易溶於水，味甚酸，以碘化氫還原之，先變成右旋之蘋果酸，最末變為琥珀酸，染色及醫藥上用之，其鹽類 (Tartrate) 之用途尤多，純潔者由酸性鉀鹽製成，鉀鈉酒石酸 (Kaliumnatrium-tartrat 亦稱 Seignettesalz) 亦甚重要：

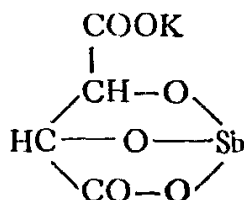


如以硫酸銅加入於酒石酸之鹼性溶液內，則無金屬之沉澱，而得一種深藍色之液體，為鉀鈉酒石酸高銅 (Cupri-Kalium-Natriumtartrat) 之複鹽：



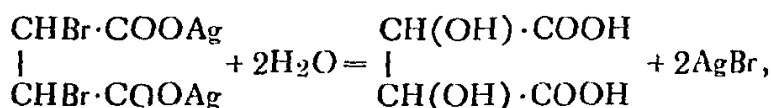


稱曰Fehling氏液為醛類及糖類重要之試藥。用酸性酒石酸鉀同三氧化錫共煮熱之時，則得吐酒石 (Brechweinstein)，其複雜之組成：



b) 左旋酒石酸，除旋光性之外，與右旋者頗相似，可由不旋酒石酸製成之。

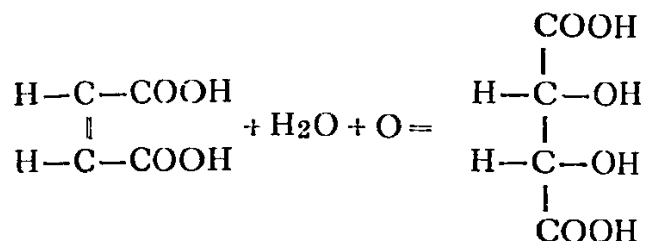
c) 葡萄糖之不旋性，由于右旋及左旋相等部份之式所合成，故為用綜合法所製得酒石酸之式，例如由二溴琥珀化銀同水煮熱製得之酸：



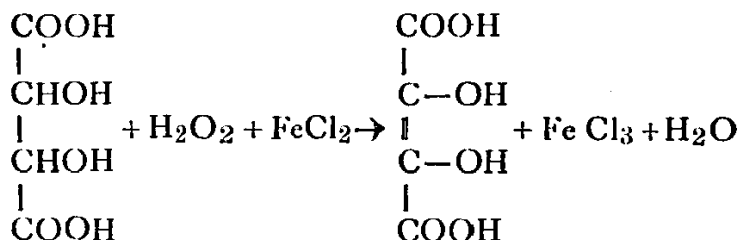
或由乙二醛 (Glyoxal) 製得者，亦係如是，同有旋光性之鹼類作用，可以分解為有旋光性之成分 (例如前述之  $\alpha$ -氨基丙酸)，經 Pasteur 氏深刻之研究，乃得無旋性化合物分裂之專法：如於葡萄糖溶液內，加一種菌 *Penicillium glaucum* 則此菌類為其滋長計，遂將右旋者蠶食，以此得一種左旋酒石酸溶液，但由此法祇得一種，係其缺點耳，但由一種無旋性物體之分裂亦能得兩種有旋光性之酒石酸，即若使其銨鈉化物之溶液於  $28^\circ$  時結晶，則二式之酸分出，而生成左旋及右旋銨鈉酒石酸結晶之混合體，此種結晶由相反之面積所組成，如真像與鏡像一般，可以小心用手選分之，加酸時則得兩種旋光

相反之酒石酸。

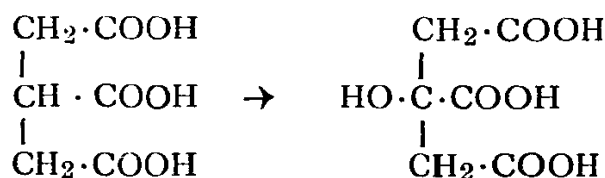
d) 消旋酒石酸由丁烯二酸同過錳酸鉀氧化生成：



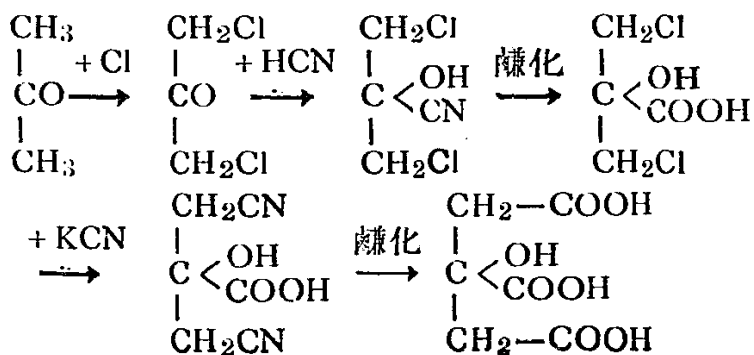
酒石酸之證明法：用硫酸及間二煙苯 (Resocin) 同之共溫時，則生紫紅色，若以過氧化氫及低鐵鹽類與之作用使成礮性時，則變紫色，乃由二羥順丁烯二酸 (Dioxy-maleinsäure) 之生成而然：



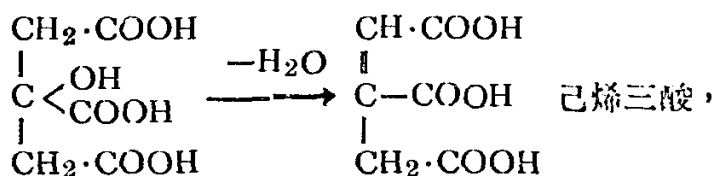
4. 枸橼酸 (Citronensäure) 亦稱羥基己三酸 (Oxy-tricarballysäure)，因於己三酸 (Tricarballysäure) 之中部碳原子處代入一羥基即成：



枸橼酸存於多種菓實之內，例如在枸橼內，工業由枸橼汁製得，亦可用丙酮綜合製得：

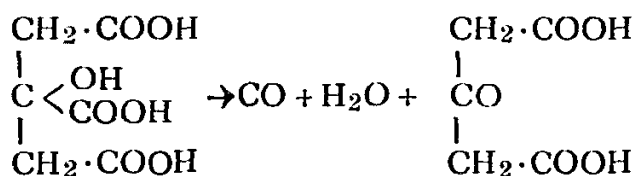


枸橼酸結成含結晶水四角柱形之晶體，不含結晶水者之熔點  $153^{\circ}$ ，灼熱之時，則脫水而變成己烯三酸(Aconitsäure)：



存於烏頭 Eisenhut(Aconit)之內，

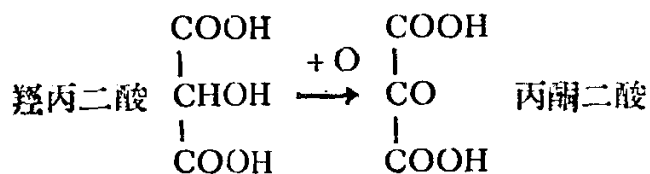
於枸橼酸內加發煙硫酸微溫之時，則分出水及一氧化碳，而變成極有趣之二羧丙酮，或戊酮二酸(Aceton-dicarbonssäure)：



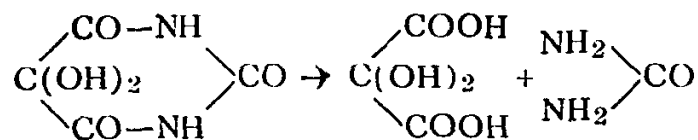
二羧丙酮之熔點為  $135^{\circ}$ 。同氯化高鐵，變成紫色，在鹼性液內同高鐵亞硝酸化鈉(Nitroprussidnatrium) 生成橘紅色(證法)，由其銀鹽與蘋果酸分開，煮沸其水溶液時，則分裂為丙酮。

### d) 多價酮酸 (Mehrbasische Ketonsäuren)

前已述之甘油氧化物為甘油醛及羥基丙二酸(Tartronsäure)，假若此酸中之第二醇組為氧化時，則生成丙酮二酸(Mesoxalsäure)：

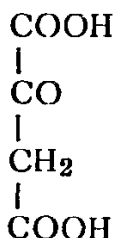


由脛縮丙酮二酸(Alloxan) 同氫氧化銀之水溶液作用時，則分裂而成：

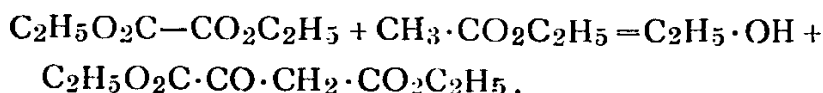


熔點  $121^{\circ}$ ，其銀鹽含半分子結晶水，此結晶水於  $110^{\circ}$  時失脫，由多

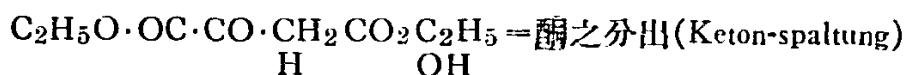
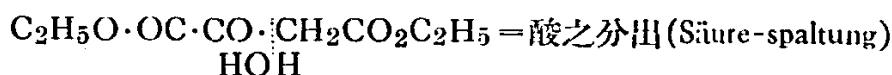
量沸水內結成無色片狀之晶體。其同系物為修基乙酸 (Oxal-essigsäure):



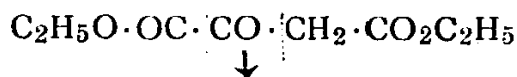
單體者，頗不安定，在水溶液中約含80%，但其乙酯(Oxalessigester)為由碳酸酯同醋酸酯縮合而成：



與乙醯醋酸乙酯相似，亦有酸及醯之分裂作用，例如：



此外尚有一氧化碳之分裂變化，在此種分裂時，分出一氧化碳而生成丙二酸乙酯(Malon-säureester)：



### C 碳素之氧化物 (Oxyde des Kohlenstoffs)

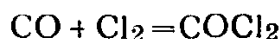
#### 1. 二氧化碳 (Kohlendioxyd $\text{C}\begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ )

含碳化合物，經強有力之氧化作用，而生成之結果物質，為二氧化碳，其製法及性質詳於無機化學書中，本節所述者，祇有機化學之若干重要反應由于二氧化碳之分出及進入耳，為無色透明沉重之氣體，比重1,5241.在臨界溫度(31°)以下，可藉高壓變成無色之液體，在尋常氣壓時，須零下80°時始成液體，在20°時須用58,8之氣

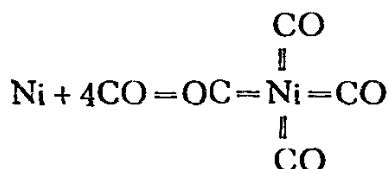
壓方可，此種液體之二氧化碳，於再低之溫度時，則凝成白色固體之質，如此物同醚混合時，則得一種為低溫工作時適宜之寒冷劑。

## 2. 一氧化碳(Kohlenoxyd CO).

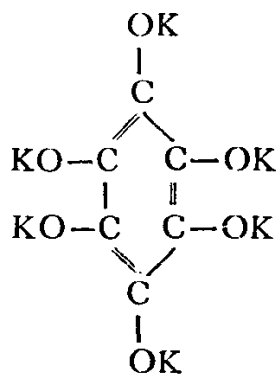
一氧化碳生成於含碳化合物不完全燃燒之時，亦發生於許多有機化合物反應之時，其不飽和之性質，不惟由其能吸收氧素變成二氧化碳以表示之，亦可由許多他種添加之反應而證明之，氯素與之添加，則成日光氣(Phosgen)：



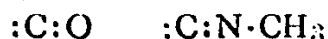
亦同鎳結成極有趣之鎳化四羰(Nikeltetra Carbonyl)：



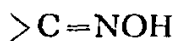
為無色透明折光甚強之液體，沸點 $43^\circ$ ，同水與稀酸及鹼不起反應。一氧化碳同金屬鉀構成碳化鉀(Kohlenoxydkalium  $(\text{COK})_6$ ) 含一個六環之環鏈(Sechsring)，可稱為六羧素(Hexa-oxy-benzol)之鉀鹽：



一氧化碳，易與血液色素(Hämoglobin) 添加，而成羰血色素(Kohlenoxyd-Hämoglobin)，阻氧進入血液，可為一種不飽和性質之確證，一氧化碳為一種難液化甚毒之氣體，沸點零下 $190^\circ$ ，臨界溫度在零下 $141^\circ$ ，臨界壓力35氣壓，燃燒時發美麗之藍色火燄，其衍生物不甚多，如就其不飽和之性質言之，屬於此者為異性腈類(Isomitrile)：



及有趣之雷酸(Knallsäure)：

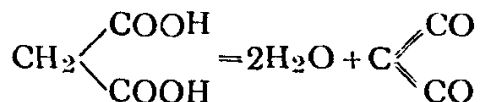


如將一氧化碳作為分開之酮組觀之，則雷酸似為一氧化碳之肟化物，其鹽類(Fulminate)較此單體酸為要，例如汞鹽，稱為雷汞(Knallquecksilber  $Hg(CNO)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ )，製法：50g汞，溶於600g濃硝酸內，冷至70°時，漸漸注於550g 98%酒精中，不斷攪拌之，反應猛烈時，加冷酒精以調節之，如不起變化時，則用少許亞硝酸鈉以激起之，俟反應終了，加一盞水，則所有生成之雷汞可行沉出，為光澤如絲針狀之結晶，衝擊或燒灼之時，則爆發甚烈，因其有此種性質，故用之以裝雷管(Zündhütchen)。空氣中有無一氧化碳，架黃雀以試探，即可知曉，因此種鳥對之極為靈感，此外亦有化學識別之法，例如將五氧化碘放在濃硫酸中，遇一氧化碳，則染成黃色至於紅色，雖0.005%之微量，尚可辨識之。

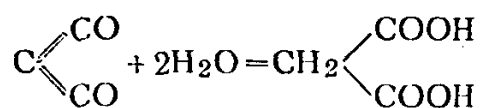
一氧化碳中毒後，最佳之治法，藉有力之呼吸，而輸入多量之氧素，但普通多行人工呼吸法，毒輕者在空氣清潔地方，重者須吸取有二氣壓之氧素。

### 3. 亞氧化碳 (Kohlensuboxyd $C \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix}$ )

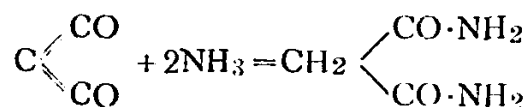
由Diels氏發明之亞氧化碳所含之氧素較一氧化碳尤少，似為丙二酸分子內之無水化物，當此酸與五氧化磷在低壓之下灼熱時，除醋酸與二氧化碳而生成之：



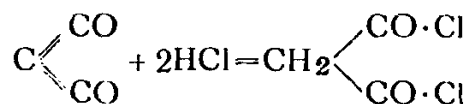
在尋常溫度時為氣體，沸點7°，藉冷却之作用，可以凝成無色透明折光甚強之液體，性甚毒，令眼流淚及其窒息作用之氣味甚為顯著，燃燒時生黑煙及藍圈之火燄，如引之通過灼熱之玻管時，則分出光亮如鏡之碳素附於管壁之上。亞氧化碳在尋常溫度時，即聚合而成一種紅色非結晶之質，同水易於變成丙二酸：



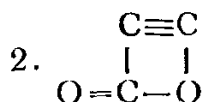
與鹼類或鹵素添加時，則生成丙二酸之衍生物，同亞氧化碳結合而成二胺化丙二酸(Malonamid)：



同鹽酸變成二氯化丙二酸(Malonyl-chlorid)：

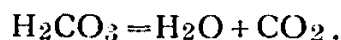


亞氧化碳之組成與性質，頗似烯酮，但由其與鎳化四氧碳之相似處觀之，亦可稱之為二羰化碳 (Kohlenstoff-di-carbonyl) 其結構式，最近經 H. Börsch 氏測定之為一種伸長如棒 (1)，或為環連之式 (2)：



#### 4. 碳酸之衍生物 (Abkömmlinge der Kohlensäure).

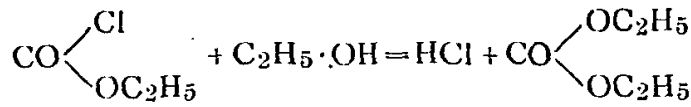
碳酸化物因為酸類分解時，所生成之水化物 (Hydrat  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) 不安全，而分成二氧化碳及水：



此種變化，並不稀奇，因此種水化物  $\left(\text{OC} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}\right)$  含兩個同一碳原子相連之羥基，故不安全，但其有機之衍生物則甚多。

##### a) 碳酸之酯類 (Ester der Kohlensäure)

碳酸造成酸性及中性之酯類，酸性者不安全，故無，但中性者確有，由氯化碳酸乙酯 (Chlorkohlensäureester) 同醇類作用製得：



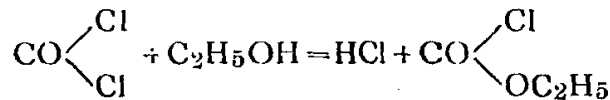
此種碳酸二乙酯(Kohlensäure-diäthylester)為一種無色透明氣味令人愉快之液體，沸點126°。

b) 碳酸之氯化物(Chloride der Kohlensäure)

碳酸之氯化物有二種如下：

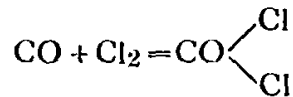


第一種在單體狀態之中，尚未見知於世，但其酯類在有機化學之綜合法中，佔一重要之角色，例如氯化甲酸乙酯由日光氣同酒精藉小心之作用製得：



為一種流動之液體，沸點93°，具刺目流淚甚烈之氣味，因氯化甲酸乙酯，含有氯化羰基，故其性質與此相同，氯素能為他物所取代，而表現甚強之反應，吾人用之及氯化甲酸甲酯，以便(-CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (Carb-äthoxyl-) 及(-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) (Carbo-methoxy) 組輸入於他物分子之內，此種反應，在酯類及鞣素(Gerbstoffe)中用之最多。

碳酸之中性氯化物，為日光氣 (Phosgen)，因一氧化碳同氯素於日光中結合而成：



製多量之時，用木炭為接觸物質，日光氣為一種有窒息作用氣味之氣體，毒性甚強，加壓減溫可以變成液體，為顏料工業方面常用之原料，在高等有機化學之綜合實驗中亦多用之，因其有窒息作用，故在化學戰方面，亦用之。其證明法：英人用5g對位二甲氨基苯胺

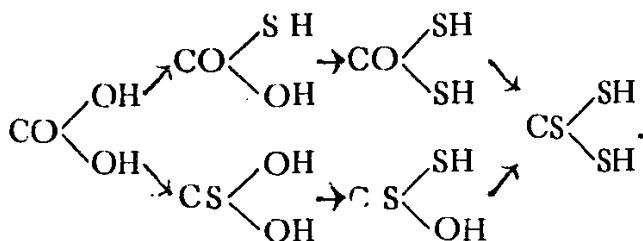


p-Di-methylaminobenzaldehyd  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHO}$  及 5g 二苯胺 Diphenylamin  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$  溶於 100CC 之酒精內，配合一種溶液以之浸濕濾紙，將依此製成之試紙，置之空中，如有日光氣時，則白色之試紙，經十五秒鐘後，即變成黃色至橘黃色。

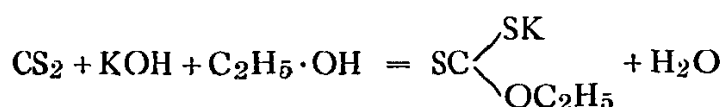
其防禦之法，除活性碳之吸收作用外，尚有化學之消滅方法，用氨同甲醛生成之六甲烯四氨 (Hexamethylentetramin 亦稱 Urotropin)，可以防禦之。

### c) 碳酸含硫之衍生物 (Schwefelhaltige Abkömmlinge der Kohlensäure).

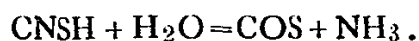
如於理想之水化碳酸分子式內以硫代氧之地位時，則生成硫化碳酸 (Thio-kohlensäuren)：



此種結果物質為三硫碳酸 (Tri-thio-kohlensäure)，無論其單體或鹽類均有之。此族之另一種物體，為二硫化碳 ( $\text{CS}_2$ ) 與酒精之氫氧化鉀溶液生成之鉀鹽：

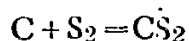


此種化合物稱為 xanthogensaures Kalium，因其兩價銅鹽生成特徵之黃色銅鹽，可利用其生成為證明二硫化碳之用，由硫化之碳酸，亦可衍生兩種本體不安全之硫碳酸無水物 (Thio-anhydride)：硫氧化碳 (Kohlen-oxy-sulfid  $\text{COS}$ ) 及二硫化碳 ( $\text{CS}_2$ )。硫氧化碳存於若干產硫之地，當不甚濃之硫酸與硫氰化鉀作用時而生成：



為一種無色透明可燃之氣體，具特異之氣味。二硫化碳由氣體之硫

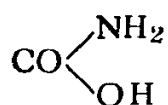
，通經灼赤之焦碳即成：



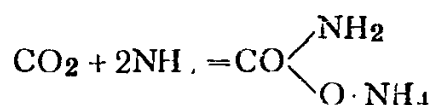
為無色透明折光甚強沉重之液體，沸點 $47^\circ$ ，氣體之燃着溫度甚低，約在 $140^\circ$ ，純潔者，氣味如醚，但陳者或分化者，氣味極惡，充脂肪樹脂與磷及硫等優美之溶劑，並充硫化 (Vulkanisieren) 橡皮之用，其鑑定法已詳於前。

#### d) 碳酸之胺化物 (Amide der Kohlensäure)

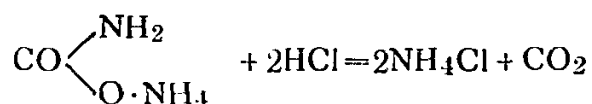
酸性之碳酸胺化物為胺基甲酸 (Carbaminsäure)：



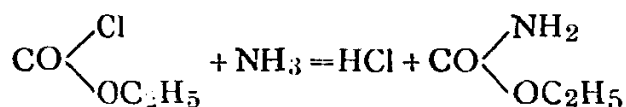
尚無單純者，因一切與氮素相連之羧組，在生成之一剎那間，即分為二氧化碳，幾為一種普遍之現象，胺基甲酸亦然，如加酸于由二氧化碳及氨所生成之胺基甲酸銨 (Ammoniumcarbamat)：



中，則放出二氧化碳而生成一種銨鹽：

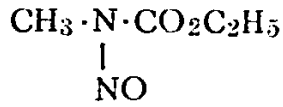


但胺基甲酸乙酯 (Carbaminsäure-ester 亦稱 Urethane) 之性安定，由胺基甲酸乙酯同氨作用生成：



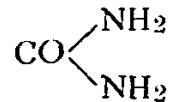
為一種美麗結晶並有揮發性之物質。

於甲胺基甲酸乙酯 (Methyl-urethan  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ) 內輸入亞氧化氮組時，則成有毒性之亞硝甲胺基甲酸乙酯 (Nitroso-methyl-urethan)：

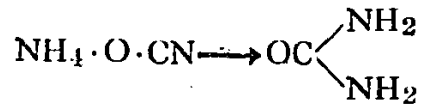


充製重氮甲烷 (Diazomethan) 之用，前已述之。

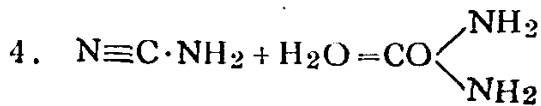
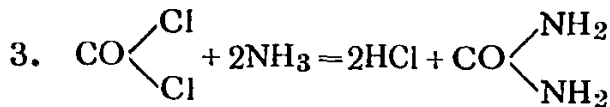
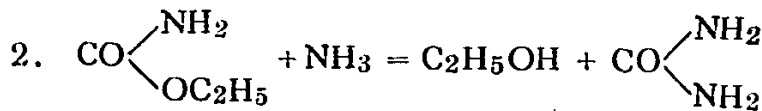
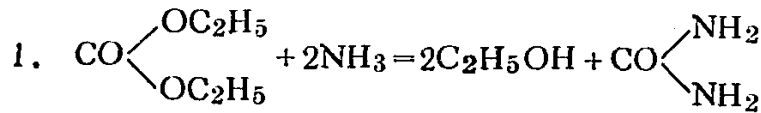
碳酸之中性氮化物，即脲 (Harnstoff)：



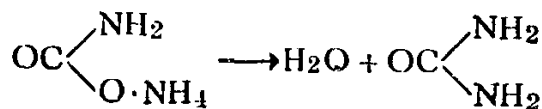
在哺乳動物之尿內含之，由于器官內蛋白之變化而生成，亦有綜合之法，最有趣者，當然係 Wöhler 氏於1828年時所發明之法，蓋異氰酸化銨 (Ammonium-cyanat) 之水溶液，於灼熱之時，因變換作用而生成：



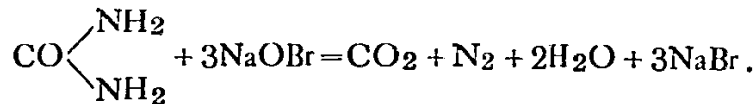
此外一可藉氮同碳酸乙酯 (Kohlensäure-ester) 作用製得，二同胺基甲酸乙酯，三同日光氣，四由胺化氮 (Cyanamid) 同水添加：



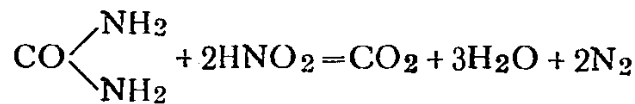
多量脲由胺化甲酸銨 (Ammonium-carbammat) 在壓力之下，灼熱製得：



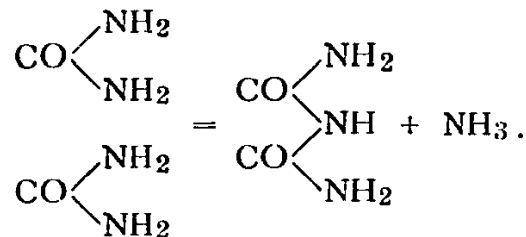
脲為長稜柱形之結晶，熔點132—133°，甚易溶於水，有一種清涼之味，因既係胺化酸 (Säureamid)，故可為酸或鹼類所鹼化，而成碳酸及氨，當尿腐化時，吾人察得與上項同之分解變化，脲為一種一價之鹼，能生成一種難溶之硝化物，在其各種反應中，而以對於次亞溴酸鈉之變化最為顯著，甚易分為二氧化碳及氮素：



由氮素之測量，而造成定量脲之方法，同亞硝酸發生同樣之反應：



脲於灼熱之時，在氨放出之下，由二分子縮合而成二縮脲 (Biuret)

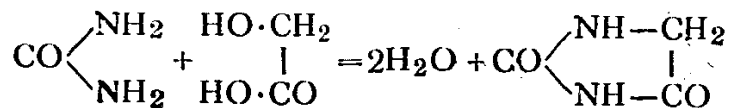


如於其溶液內加稍許硫酸銅時，則發生一種紫色，此種縮脲反應 (Biuretreaktion) 蛋白質亦有之。

### Die Ureide.

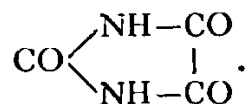
脲同有機酸結合而成之胺化衍生物稱為 (Ureide)，主要者為兩價酸之Ureide，因此同脲酸 (Harnsäure) 之關係切近而有趣焉。

1. Hydantoin：假想乙二醇酸同一分子脲之結合，係其二羥組同二胺組反應時，則得一種名 Hydantoin 之 Ureid：

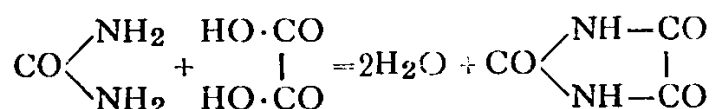


可視為 Parabansäure 之還原物質，熔點220—221°，生成於 Alloxan 同碘化氫灼熱之時，但亦為脲酸之分解物質。

2. 脲縮乙二酸 (Parabansäure) : 當脲酸同硝酸氧化時得之, 為脲酸之 Ureid :

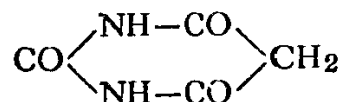


亦可由脲同脲酸加三氯氧化磷製得 :

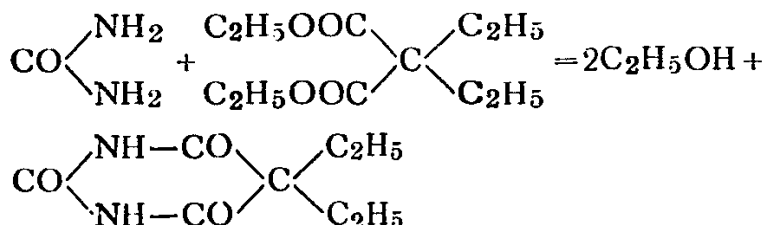


熔點 243°, 有潮解性。

3. 脲縮丙二酸 (Barbitursäure) 係由丙二酸衍生而成之 Ureid :

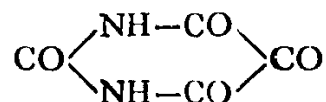


由丙二酸乙酯 (Malonester) 同脲縮合而得, 於此綜合法中, 如以二乙丙二酸乙酯 (Diäthylmalonester) 代丙二酸乙酯時, 則生成二乙脲縮丙二酸 (Diäthylbarbitursäure 通稱 Veronal) 為寶貴之安眠劑 :



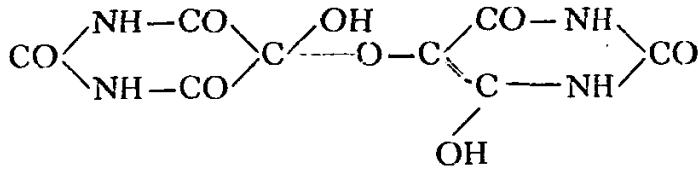
此外尚有若干強有力之安眠劑, 例如二丙烷脲縮丙二酸 (Dipropylbarbitursäure, Proponal), 二丙烯脲縮丙二酸 (Diallylbarbitursäure, Dial), 苯乙脲縮丙二酸 (Phenyläthylbarbitursäure, Luminal)。

4. 脲縮丙二酸酮 (Alloxan) 為丙酮二酸 (Mesoxalsäure) 之 Ureid :

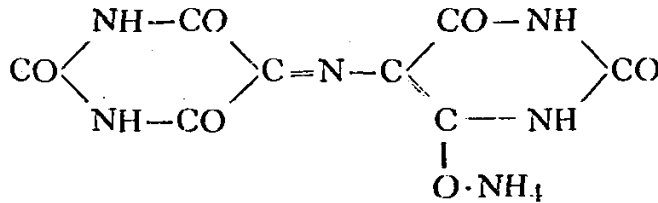


同硝酸或氯或溴氧化脲酸製得, 為美麗板狀之結晶, 易溶於水, 皮膚觸之, 染成鮮紅色。

此物經還原作用則成具下列二環鏈之 Alloxantin :

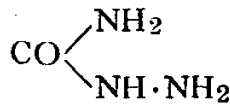


同醋酸鈣或碳酸鈣共溫之，則生成一種紫紅色之物質，稱為 Murexid 由此物之生成而得脲酸之 „Murexidreaktion” 蓋脲酸經一定之處理，同硝酸氧化而變成 Alloxantin，Murexid之結構式尙未確定或相當下列：

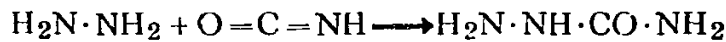


### e) 胺化脲 (Semicarbazid )

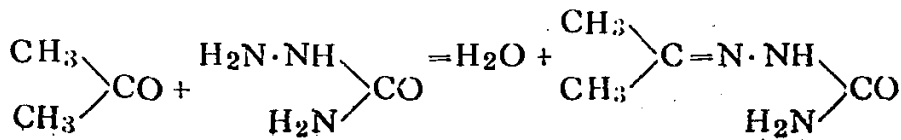
若脲之一氨基組 (Amiogruppe) 為肼 (Hydrain) 所取代時，則成胺化脲(Semicarbazid),此種化合物可視為碳酸之肼與氨之混合體：



胺化脲由氧氰化鉀 (Kaliumcyanat) 同硫酸肼 (Hydrazinsulfat) 作用製得：



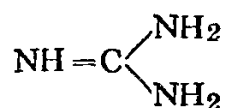
為一種結晶之化合物，熔點96°，係一價之鹼，其酸鹽為脲及脲任意之試藥，例如與丙酮或苯甲醛生成難溶之胺化脲脎類 (Semicarbazone)：



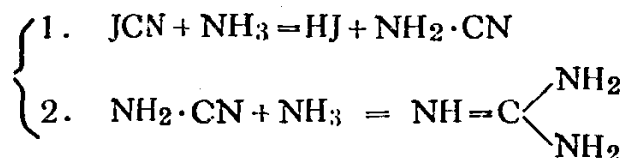
故適于提取酮及醛之用也。

### f) 脒化亞脒碳酸 (Guanidin)

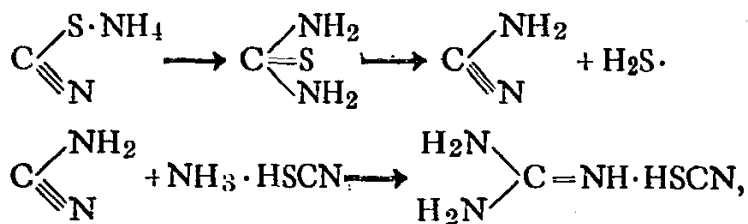
假使於水化碳酸之分子式內，代二鍵結合之氧原子而進入亞脒組 (Imidgrupe = NH) 時，則達于亞脒碳酸 (Imidkohlensäure)，此酸固未見知于世，但其中性之脒化物已有之，且甚重要，即脒化亞脒碳酸 (Iminoharnstoff 名亦 Guanidin)：



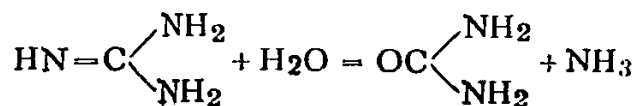
脒化亞脒碳酸在製糖之蘿蔔汁內含之，並可由海鳥糞內所含之 Guanin 經氧化之分裂作用製得，由碘化氰 (Jodcyan) 同氨作用，亦可生成：



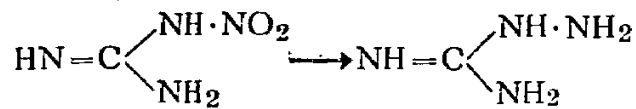
實際上最簡單之製法係將硫氰化銦 (Rhodanammonium) 長久灼熱  $180^\circ$  至  $190^\circ$ ，其反應之經過大約如下，相當 Wöhler 氏之綜合法，先生成硫化脒 (Thioharnstoff) 此物於所施行方法之下而分裂為硫化氫及脒化氰此物旋同未經變化之硫氰化銦反應而成硫氰酸之脒化亞脒碳酸：



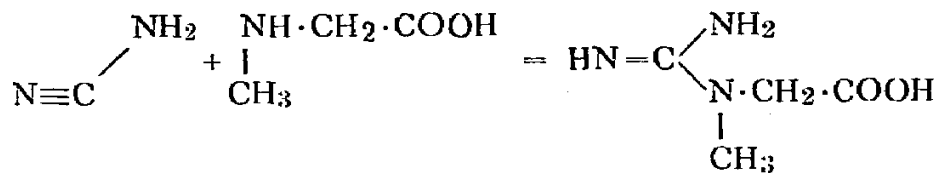
構成有潮解性之結晶，為一價之強鹼，故能吸收空中二氧化碳同氫氧化銦水 (Barytwasser) 鹼化時則變成脒：



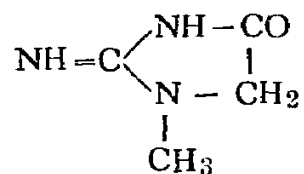
脒化亞脒碳酸可以硝化，生成之硝化物，可以還原成氨基脒化亞脒碳酸(Aminoguanidin)



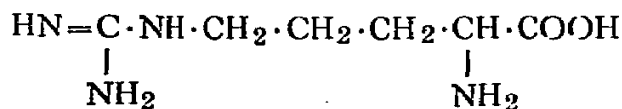
從前在無機化學方面曾用之製脒 (Hydrazin) 與氮化氫酸 (Stickstoffwasserstoffsäure) · Guainidin 與生理有趣之物質亦有關係，最常見者為 Kreatin 及 Kreatinin 筋液及尿內含之，Kreatin 亦名 Methylguanido-essigsäure 此物之綜合由脒化氫與 Sarkosin 縮合而成：



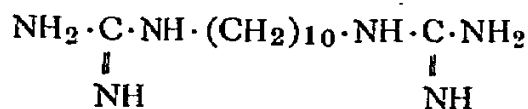
此物之環鏈無水化物，即 Kreatinin：



在一種極有趣之右旋氨基酸 d-Arginin 內亦含 Guanidin 之餘體：



近年以來烷基化之 Guanidin 達于相當之重要地位，因其有使血液中糖減少之作用，故與一種刺激素 Insculin 相似，可用以抵抗糖病也，最有效之化合物為 Decamethylen-diguanidin 簡稱 Synthalin：

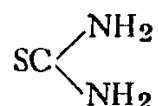


由 Decamethylen 同脒化氫綜合而成。

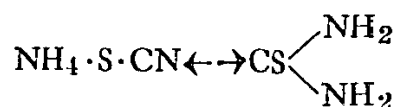


## g) 硫化脲 (Sulfoharnstoff).

硫化碳酸如碳酸一般，亦能造成 Amide 之基本物體，在此等中之最要者為硫化脲 (Sulfo-harnstoff):

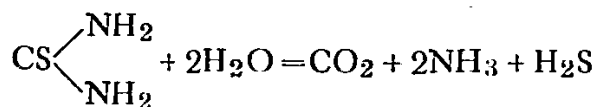


此種物體於硫氰化銨加熱時，變換而成：

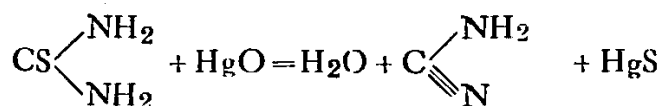


此種變換不及在脲時之單簡，因硫化脲可復變成硫氰化銨故也。

硫化脲結成無色厚稜柱體之品，易溶於水，熔點 $172^\circ$ ，味苦，以酸或鹼煮之，即為離化：



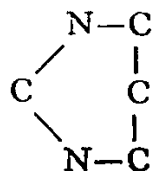
小心氧化之，則變化脲，用氧化汞除去硫化脲中硫化氫之反應，較為重要，其結果物質為脲化氰 (Cyanamid)：



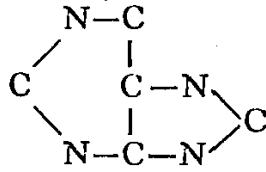
硫化脲之鑑定法：加醋酸及低鐵氰化鉀先成綠色，繼變藍色而止。

## D. 嘮哈組 (Puringruppe)

脲縮丙二酸含下列之環鏈式：

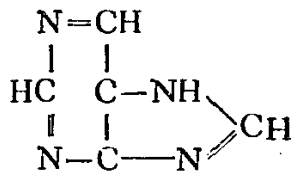


假想一個第二分子脛之骨幹與之相連：

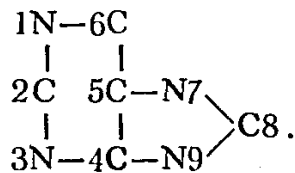


則生成一種二環鏈之式，含二脛之餘體，Diureide 乃原是而成，普遍於植物界，在生理上佔重要之角色，因其可算為構成細胞核的 Nucleinsäuren 之最要成分也，例如在動物分泌之液體或固體內所發現脛酸 Harnsäure, Xanthin, Hypoxanthin, Adenin, Guanin 及存在不同植物內之 Theobromin 與 Caffein.

這些化合物含上面所列由一 Pyrimtdin 核與一 Glyoxalin 核組成之環式，故可歸納，為一種基本物質：

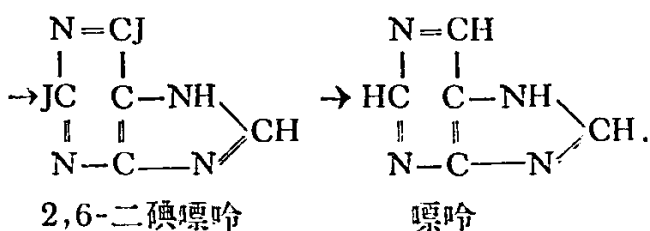
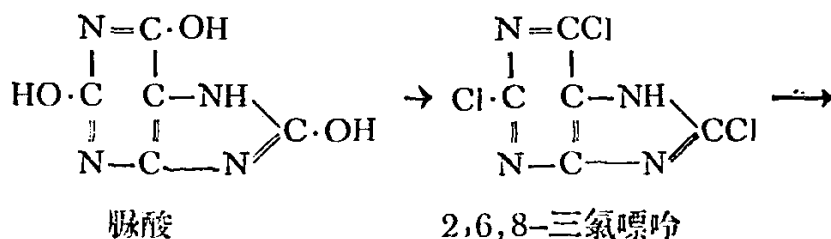


稱為嘧呤 Purin (由 purunuricum 演引而來)，至上面所提之物質稱為嘧呤之衍生物 (Purinderivate) 為表明嘧呤核內之原子及原子團所在之地位，乃將其環節標以號數：



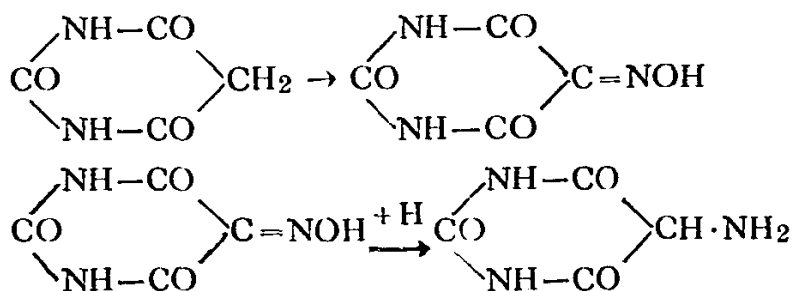
1. 嘧呤祇含碳氫氮三種元素故有鹼之性質，易溶於水為中性水溶液，遇酸時始顯鹼性，熔點216°，因其既為上面所提存於自然界各種衍生物之基本物質，故其綜合法，引起特別之興趣，可依各種方法綜合製成，最簡單之方法，由 E. Fischer 氏發明，用脛酸 (Harnsäure) 之鉀鹽同三氯化磷 (POCl<sub>3</sub>) 作用，先變成三氯化嘧呤，然後由含磷之碘化氫酸在水冷時對於三氯化嘧呤既顯還原作用，同時並生取代之變化，在號數 8 處之氮原子為一氫原子所取代，其餘

二氯原子則與碘交換，最末以鋅粉及水作用之，則二原子碘脫出而得嘧啶：

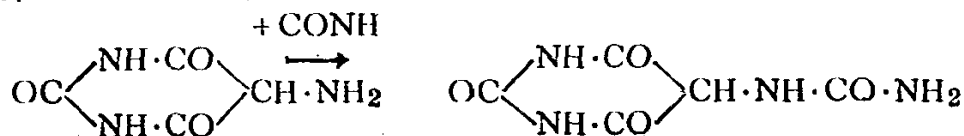


2. 脲酸 (Harnsäure) 為嘧啶最要之衍生物無疑，蓋因其善存於動物之器官內，並為製造其他許多嘧啶衍生物之原料，Scheele 氏由脲石內發現之，血液與尿內以及若干動物之糞內亦含之，蛇糞內含之最多，並於器官患病情況之時，聚集身體之關節處，脲酸之綜合法成功者已有數種如下：

i) 脲縮丙二酸先藉亞硝酸 (最好用 Amylnitrit) 之作用而輸入脞組 (Oximido-gruppe)，將脞還原成胺化脲縮丙二酸 (Uramil)：

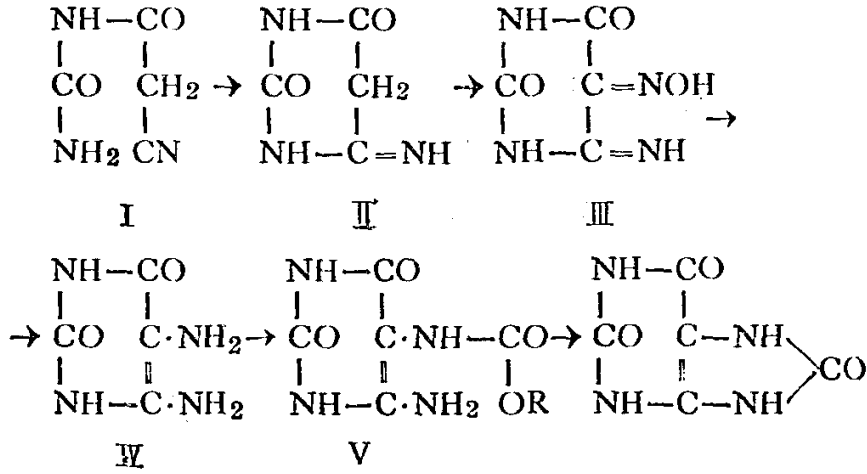


依 A. V. Baeyer 氏法 Uramil 添加氧氰酸 (Cyañsäure) 生成所謂假脲酸 (Pseudoharnsäure)：





灼熱之時，變成脲酸之單鈉鹽：

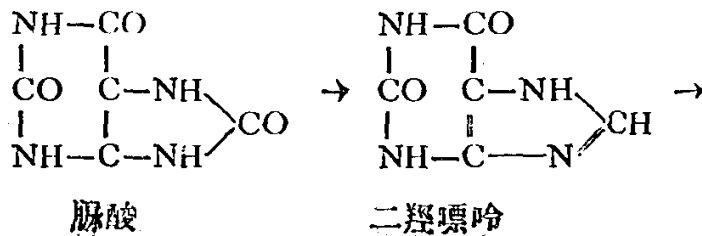


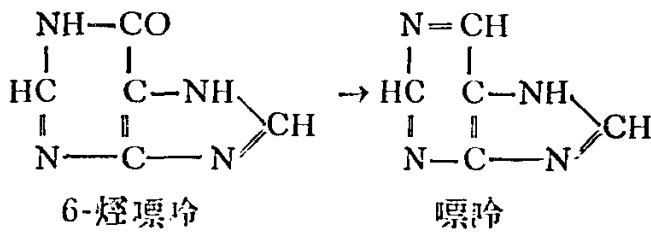
此法與 Behrend 氏法約相似，由上列之式可以見出，但W.Traube 氏法實驗較簡，並能綜合他種嘌呤之衍生物。

脲酸結成細小鱗片之晶體，既無臭，又無味，難溶於沸水，冷水尤難，故可於水內結晶製淨，同鹼類能生成溶於水之鹽，用此反應可由體內分出脲酸，例如同錳生成錳鹽及 Piperacin 之鹽，脲酸在人尿內分出極少，每日約為 0.6g，體溫增高或享受含蛋白多的食料時，量隨之增加。

脲酸之證明法：證明脲酸，久矣即用 Murexid-reaktion，法將脲酸用硝酸蒸乾，黃棕色之遺質於加氨時，變成深紅色之 Murexid，此種反應，因起始生成之一部氧化物(Alloxan)為硝酸被還原時生成之物質所還原，故生成 Alloxantin，以致此物同氨構成 Murexid 也。

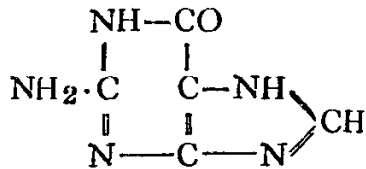
3. Xanthin 及 Hypoxanthin 造成由脲酸而嘌呤之中間物質，Xanthin 亦名 2,6-二氫嘌呤 (2,6-Dioxy-purin)，Hypoxanthin 亦名 6-氫嘌呤 (6-Oxy-purin)：





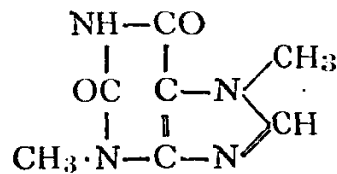
Xanthin 存於血液，尿及肝臟等內，Hypoxanthin 幾常伴於其間，此二種化合物可由三氯化嘧啶綜合製得，Xanthin 為一種非結晶白色化物，同酸及鹼，均可生成鹽，Hypoxanthin 亦可，

4. Guanin 亦稱2-氨基6脛嘧啶 (2-Amino-6-Oxy-purin):



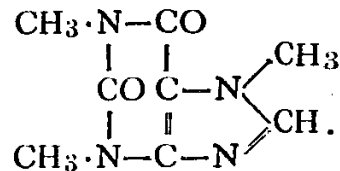
發見於腹唾腺 (Pankreasdrüse) 之內，鳥糞 (Guano) 內亦含之，以亞硝酸作用之，變成 Xanthin。

5. Theobromin 亦稱 3,7-Dimethyl-2,6-Di-oxy-purin:



故可用3,7-Dimethyl-harnsäure綜合製得，存於椰子實(Kakaobohnen)內，生成難溶於水之結晶粉末，有苦味，再輸入一甲烷基組時，則變成咖啡鹼 Caffein，有利小便之功能。

6. Caffein 亦稱1,3,7- Trimethyl-2,6-Dioxy-purin:



咖啡鹼在咖啡樹葉及其實內以及茶內含之，中國茶內約含2-4%，為美麗針狀之結晶，熔點在 233°，味微苦，用少量有興奮之作用，

量多時則顯毒性。

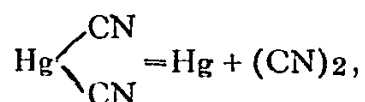
### E. 氰化物 (Cyanverbindungen).

在有機化學中，有許多含氰組之化合物，腈類及異性腈類亦屬之，惟因其對於酸之關係，故同酸並論之。

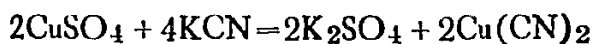
#### 1. 重氰 (Dicyan) CN



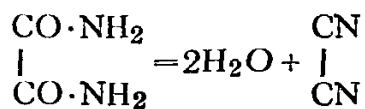
重氰在鍊鐵爐之氣體中存有少許，並可於灼熱氰化高汞時製得：



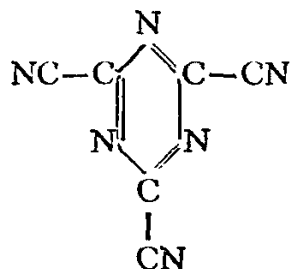
當溫熱硫酸銅溶液與氰化鉀時，亦生成多量：



脞化脞酸 (Oxamid) 同五氧化磷灼熱時，亦生成之：



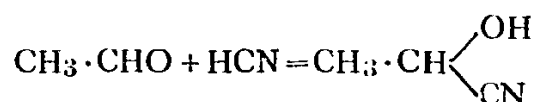
重氰為一種無色透明之氣體，性甚毒，有刺鼻之氣味，燃點時生藍紅悅目之火燄，可以冷縮成一種無色透明之液體，沸點在零下  $21^\circ$ ，甚易溶於冷水，先成無色透明之液體，未幾因發生重氰之分解物而染成深褐色，重氰有趣之聚合物名六氰 (Hexacyan  $\text{C}_6\text{N}_6$ ) 為一種無色透明結晶之化合物，結構式如下：



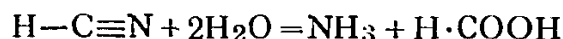
## 2. 氰酸 (Blausäure).

氰酸之式為  $H-C\equiv N$  或  $HN=C=$ ，在單獨狀態中存於 *Pangium edule* 樹內甚多，再者苦杏仁所含之配糖物 (Glucosid) 名苦杏仁素 (Amygdalin) 內，亦有之，Amygdalin 因杏仁內一種名 Emulsin 酵素之作用而分解成右旋葡萄糖 (d-Glucose) 苦杏仁油 (Bittermandelöl) 及氰酸 (Blausäure)。

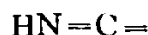
為製純潔之氰酸，則用濃硫酸分解飽和之氰化鉀水溶液，使放出之氰酸蒸氣經冷却管，並於氯化鈣上面承接之，由此小心蒸去，則得一種無水之氰酸，氰酸為一種無色透明輕而頗流動之液體，於  $26^\circ$  時即沸騰，氣味似杏仁油，但搔癢咽喉，令人發生不愉快之感覺，為一種甚猛烈作用頗速之毒物，常用之作綜合之實驗，例如已述之 (Cyanhydrin) 的反應，由於氰酸同醛添加：



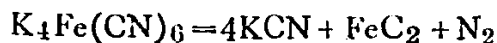
藉此反應，促成羧酸 (Oxysäure) 及氨基脂酸簡便之製法，氰酸之結構式尚未完全確定，其一面於離化時變為蟻酸似為此酸之脲化物：



他面由其許多鹽類同鹵素烷基 (Halogenalkyle) 生成異性脲，以此則又為異性脲之式：



此式正與其毒性一致，氰酸大約係一種原子安排不安定之化合物，時而依脲式反應，時而依異性氰之式而反應。氰酸之鹽類，稱為 Cyanide，鉀鹽名氰化鉀，因各種之用途而多製之。可由低鐵氰化鉀藉強灼製得：



依照一種最新式之製法，將木礬同氫氧化鉀之混合體，加高溫灼之，通入氮製得。又有機化合物中氮素之證明，亦由於氰化鉀之生



成，藉柏林青之反應 (Berlinerblau-reaktion) 而鑑定之，氰化鉀為一種白色之結晶粉末，因空氣中二氧化碳之作用而分解，有氰酸之氣味，因易于變成氧氰化鉀 (Kaliumcyanat) 常用為還原劑，再者用以提煉存在自然界之黃金，此法稱為氰化鉀鍊金術 (Cyanidlaugerei)，鹼金屬之氰化物溶於水，重金屬者多不溶，但常溶於過量之氰化鉀中而構成錯鹽 (komplexe Salze) 例如氰化銀或氰化低鐵是也，氰化鐵之錯鹽，最為有趣，主要者為黃血鹽 (Gelbes Blutlaugensalz,  $K_4Fe(CN)_6$ ) 亦名低鐵氰化鉀 (Kalium-ferro-cyanid)，即低鐵氰酸 Ferrocyanwasserstoffsäure  $H_4Fe(CN)_6$  之鉀鹽也，大部份由煤氣製淨之乾固物質中製得，因製造煤氣時，生成之氰化物積蓄於此種乾固物質中也，低鐵氰化鉀為淡黃色大地之結晶，供柏林青  $Fe_4(Fe(CN)_6)_3$  之製造。

紅血鹽 (Rotes Blutlaugensalz,  $K_3Fe(CN)_6$ ) 或稱高鐵氰化鉀，藉黃血鹽之氧化製得。

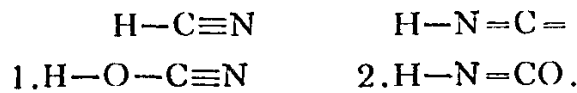
Nitroprussidnatrium  $Na_2(Fe(CN)_5NO) + 2H_2O$ ，黃血鹽與稀硝酸共溫，隨用碳酸鈉中和而生成，為紅色美麗稜柱形之結晶，其溶液由少許硫化鹼金屬變成深紫色，但此色未幾即失，吾人利用此種顏色之反應，以證明有機化合物中之硫，法將檢體同一小塊金屬鈉灼至赤紅，如有硫時，即生成硫化鈉，溶後加數滴 Nitroprussidnatrium 之溶液，可以辨識之，亦可以鑑定尿內少量之丙酮。

### 3. 氰之氧化物 (Sauerstoffverbindungen des Cyans)

氰酸能依兩種不同之化學式而反應，亦可於他種氰化物中見之，且此頗富於聚合之變化。

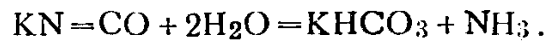
#### a) 氧氰酸 (DieCyansäure).

設於前述之兩種氰酸式中，各置一氧素時，則生成兩種氧氰酸，在單獨狀態時，如氰酸一樣亦祇有一式，但兩種可能結構式之衍生物，確有之，如脲類一樣：



尋常之氧氰酸大約頗相當分子式(1). 灼熱聚合之 Cyanursäure, 於寒冷劑中冷卻其蒸氣時, 則得無色透明刺鼻氣味之液體, 零度以上不安定, 立即變為一種非結晶白色聚合之變態, 稱為(Cyamelid).

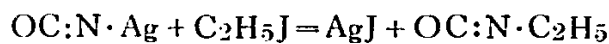
氧氰酸之鉀鹽 (Kaliumcyanat) 或由異性氧氰酸分子式(2) 衍生而成, 灼熱黃血鹽及重碳酸鉀之混合體製得, 結成光澤細片之品, 易溶於水, 發生分解作用, 變成碳酸鉀及氨:



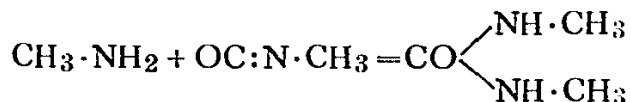
異氧氰酸銨(Ammoniumisocyanat) 對於 Wöhler 氏綜合脲法之價值, 已屢述之矣, 由氣體氧氰酸或其醚液同氨結合而得。

氧氰酸亦可與胺類結成取代之脛, 一種最有趣之例子係其同 Uramil 構成假脛酸。

氧氰酸之酯類, 祇有異性之氧氰酸酯(Iso-cyansäureester), 由異性氧氰酸鉀或銀 Silbercyanat 同烷基鹵素 (Halogenalkyle) 生成:

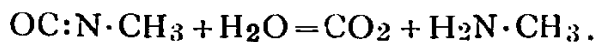


異氧氰酸之酯類為炎沸不致分解之液體, 具特別猛烈刺目流淚之氣味, 化性甚強, 同胺類結成取代之脛, 如二甲脛(Dimethylharnstoff)



此種性質, 使之成寶貴之試藥。

異氧氰酸酯於離化時, 變成胺類, 在化學史中, 造成有趣之事迹, 因胺類首經 Würtz 氏用此法製成之也:



#### b) 氧氰酸及其衍生物之聚合變化 (Polymerisationserscheinungen der Cyansäure und ihrer Derivate).

除簡單之氧氰酸外, 尙有三聚合之 Cyansäure 以及高次聚合之 Cyamelid 前已述之, 異氧氰酸酯 (Iso-cyansäure-ester) 經片刻亦由

三分子變為聚合體。

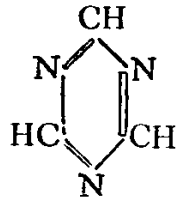
氧氰酸之氯化物:  $\text{CNCl}$  簡稱氯化氰，亦聚合成  $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ ，胺化氰同樣聚合成三分子之式。

這些由三分子聚成之化合物，乃共用一種環鏈整齊之三氰環式 (Tricyanring):



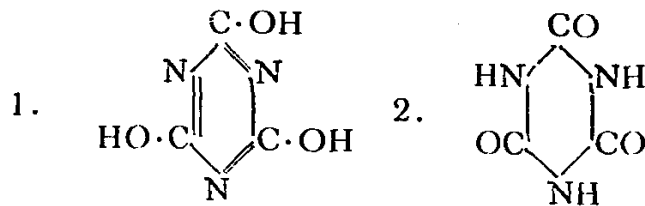
嚴格視之，則屬於雜環族 (heterocyclische Ringsysteme)，稱為整齊之 'Triazine'，但因對於氰化物之關係已於此節述之。

吾人可將一切 (Cyanur) 之化合物，歸納為一種尚係理想之基本物質， $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3$ ，稱為 'Cyanurin'：

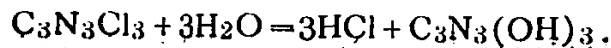


此式對於聚合氰化物之價值，如同嘌呤對於嘌呤衍生物一樣。

在氰化物之聚合式中，亦有同分異構之變化，吾人祇識一種 Cyanursäure，但其衍生物，依下列二式：

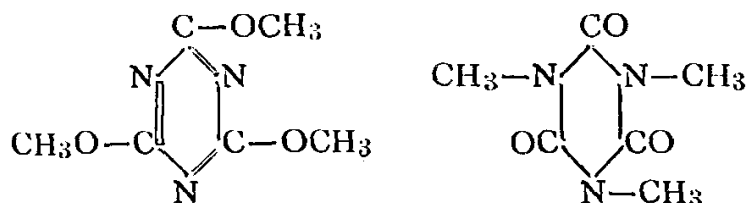


Cyanursäure (1) 或稱 1,3,5-Trioxy-cyanurin，生成於脲酸乾溜之時，及用熱水離化聚合氯化氰製成：



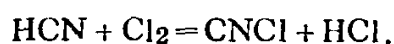
為一種頗安定之物質，結成稜柱形之晶體難溶於冷水。

至 Cyanursäure 之酯類，既有正規的，亦有異性的，例如：

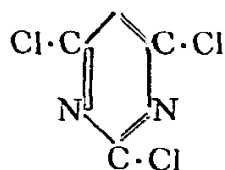


#### 4. 氰之鹵素化物 (Halogenide des Cyans).

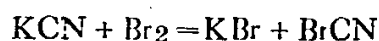
以氯水混合氰酸時，立即發生氯化氰之刺臭：



沸點 $15^\circ$ ，性甚毒，如於氯之飽和三氯甲烷溶液內，加入氯化氰，則先成氯化氰，但於此溶液中，經數小時後，即已聚成Cyanur-chlorid，為一種美麗結晶之質，具猛烈之氣味，其結構式乃Cyanursäure之氯化物：



溴化氰 (Bromcyan) 及碘化氰 (Jod-cyan) 藉溴或碘對於氰化鉀之作用，生成亦甚易也：



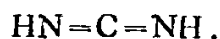
均係有揮散性結晶之化合物，在有機化學中，輸入氰之餘體時用之。

#### 5. 氧氰酸之胺化物 (Amide der Cyansäuren).

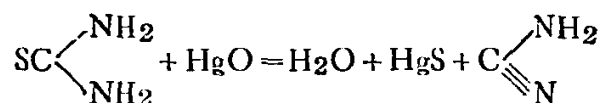
氧氰酸之胺化物，即胺化氰 (Cyan-amid) 尋常之結構式如下：



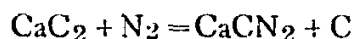
但此式如氰酸一般，亦不確定，因胺化氰依下列之式而反應：



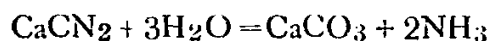
少量之製法用氧化汞去硫化脛之硫時即成：



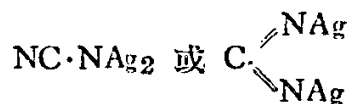
生成無色易溶之結晶，熔點 $40^\circ$ 。多量之製法，近用氮素對於碳化鈣在高溫時之作用，而得 Calcium-cyanamid:



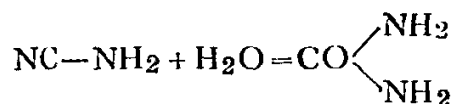
磨細充肥料之用，名 Kalkstickstoff，亦可供工業上製氨之用：



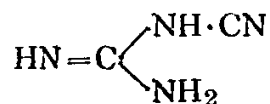
黃色之銀鹽為腈化氰之特徵：



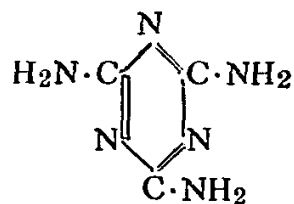
腈化氰簡單之反應，係同水添加變成脛：



腈化氰於加熱時，則聚成一種雙分子之化物：Dicyan-diamid，亦可稱為 Cyan-guanidin:



最末亦生成 Cyanurin 之一種衍生物：Melamin (1,3,5-Triamino-cyanurin):



## 6. 氰之硫化物(Thio-verbindungen des Cyans).

硫化氰 Rhodan  $(\text{SCN})_2$  之組成與重氰相似，為一種甚不安定有

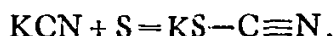
化性之化合物，相當氧氰酸(1)及異氧氰酸(2)之式：



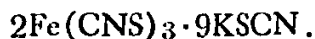
者，為硫氰酸(Rhodanwasserstoffsäure) (1)及異硫氰酸 (Iso-thio-cy-ansäure)(2)：



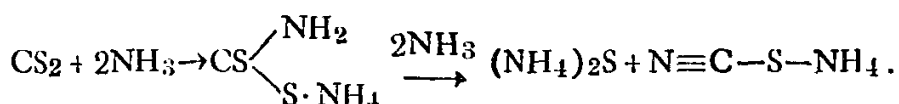
在單獨狀態中，吾人祇識第一種，用此酸之鉛鹽同乾燥之硫化氫製之最為敏捷，生成有刺鼻氣味之液體，如同氧氰酸一樣，祇在冷時安定，其鹽類中，以硫氰化鉀(Kaliumrhodanat)及硫氰化銻(Ammoniumrhodanat)為最要，硫化氰鉀生成於氰化鉀同硫共同溶化之時：



為高鐵化合物最靈感之試藥，將之變成血紅色之硫氰化物(Rhodanat)：

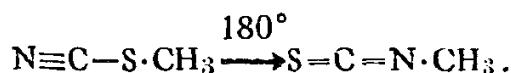


硫氰化銻由二硫化碳同氫共灼時生成，反應如下：

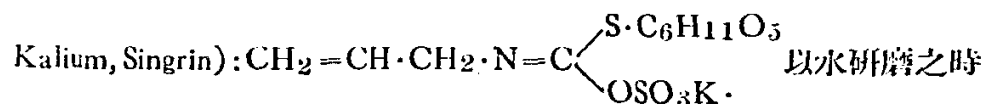


硫氰化汞 (Rhodan-quecksilber) 燃點之時，則焚成一種體積膨大悅目之質，如兒童之玩蛇(Pharaoschlange)。

硫氰酸之酯類，加熱時不甚安定，而變成異硫氰酸之酯類，即芥子油(Senföle)：



芥子油中之主要者為 Allyl-senföl  $CH_2=CH \cdot CH_2 \cdot N=C=S$ ，因其構成芥子油之重要成分，由研碎之黑芥子同水作用製得。在白芥 Sinapisnigra)種子內，所含之配糖物(Glucosid)名芥子素 (myronsaures



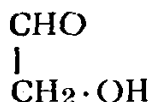
，由芥末內名 Myrosin 酵素之作用：分解為葡萄糖，酸性硫酸鉀及 Allylsenföl。亦可用二硫化碳同氫綜合製得。

Allylsenföl 為一種無色透明之液體，沸點  $151^\circ$ ，具甚刺鼻之氣味

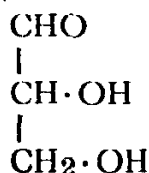
，皮膚觸之生瘡，毒性甚強，對於微生物亦有，在一種極稀釋之狀態中，阻撓孽菌 (*Saccharomyces mycoderma*) 之蕃殖，酒精之溶液，在醫藥上作芥油酒精 (*Senfspiritus*) 之用，由此引起刺激皮膚之作用，而影響達于中樞神經，在空氣及光線中及有潮氣時，分解甚速。

### F. 碳水化合物 (Die Kohlenhydrate).

由 Glykol-aldehyd 之式：

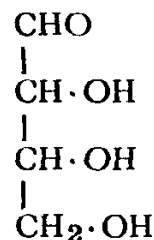


而算得其確定之組成爲  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ，由甘油醛之式：



而得組成爲  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ，即此二種化合物中，除碳素外所含之氫及氧如成水之比，此種性質，他物亦有，從前認爲碳水化合物之特性，糖類與澱粉及纖維 (*Cellulose*) 均屬于此，但在碳水化合物範圍廣大之今日，乃依其化學之特性而加以界說，蓋糖類係多價醇之第一次之氧化物質，並含有一醛組或一酮組，故加以醛醇及酮醇之定義而名之爲醛糖 (*Aldosen*) 及酮糖 (*Ketosen*) 焉，

於 *Aldosen* 及 *Ketosen* 名稱之內，列入宜適之希臘數字，以表明碳原子之數目，故稱甘油醛爲三碳醛糖 (*Aldo-triose*)，一種碳之組成如下者：



爲四醛糖 (*Aldo-tetrose*) 等等，最要之糖類，就其化學性質言之，或爲六碳醛糖 (*Aldo-hexosen* 葡萄糖 *Glucose*, *Mannose*, *Glaktose*)，或爲六碳酮糖 (*Keto-hexosen* 果糖 *Fructose*)，與已述之六價醇 *Hexite*

有相當之關係也。

一種簡單糖(例如葡萄糖)之若干份子，因脫水作用，能結成一種繁雜之份子，此種繁複份子，因加水分解作用(Hydrolyse)，又可分成其原來之簡單部份，對於碳水化合物之化學，頗為重要，此種變化亦按其次序，而說明之。

不可分之糖類例如甘油醛，五碳糖(Pentosen)及六碳糖(Hexosen)等等，稱為單糖類(Mono-saccharide)或名(Monosen)，如一種單糖之兩份子脫水化而為一時，則生成一種重糖(Di-saccharid)(蔗糖Rohrzucker, 奶糖(Milchzucker), 麥芽糖(Maltose)及纖維糖(Cellobiose)，若由三分子經兩次脫水時，則成一種三糖(Tri-saccharid)(Raffinose)，至澱粉及纖維分子內之單糖數目幾何，因尚未確定，故稱為多糖類(Polysaccharid)。

至碳水化合物對於攝養作用之價值及人類普通生活廣大之用途，無須特述，對於化學家之興趣較此節為多者甚鮮，因碳水化合物為醛醇及酮醇能生多數之反應，此外化學之理論因研究該物之工作致頗多改善之處，主要者乃關於偏碳原子探討之方面。

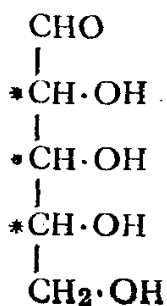
### 1. 單糖類 (Mono-saccharide)

最簡單之碳水化合物：Glykol-aldehyd, 甘油醛，及二羥丙酮(Dioxy-aceton), 前已述之。

含四碳素之糖類(Tetrosen)，因與五碳糖及六碳糖比較不重要，故僅及其名稱而已。

#### a) 五碳糖 (Pentosen $C_5H_{10}O_5$ .)

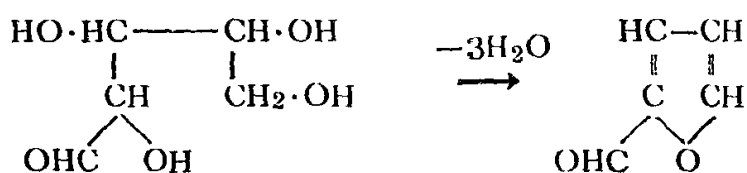
一種五碳醛糖 Aldo-pentose:





含三個彼此不同之偏碳原子，故有八個有旋光作用 *optisch aktiv* 者及四個對光無作用 *racemisch* 者。

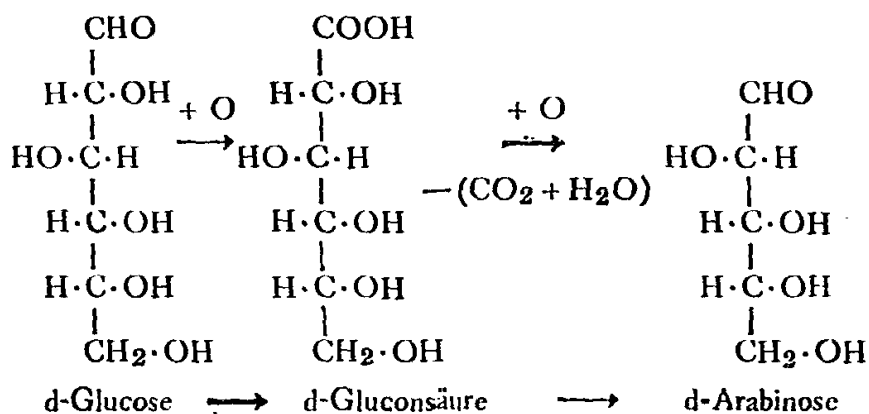
五碳糖之最著者為 *Arabinosen* 及 *Xylosen*，*l-Arabinosen* 由一種多糖類名 *Kirschgummi* 同稀硫酸煮得，為針狀或稜柱形之結晶，熔點  $160^\circ$ ，*d-Xylose* 由 *Holzgummi* 之分裂生成，存於木材內，味甚甜，為針狀之結晶，此二種五碳糖完全顯糖之性質，惟不能為酵母所發酵，並同稀酸蒸溜時，生成  $\alpha$ -甲醛呋喃 (*Furfurol*)，是與六碳糖不同者，利用生成此物之反應，可以測定五碳糖之量：



$\alpha$ -甲醛呋喃之證明：用18%之鹽酸加入 *Phologlucin* 同五碳糖或由此造成之多糖類共溫之，則生美麗之紫色。

五碳糖之化學反應中，有兩種對於碳水化合物之研究，以及對於糖之建設 (*Aufbau*) 與縮小 (*Abbau*) 頗為重要：

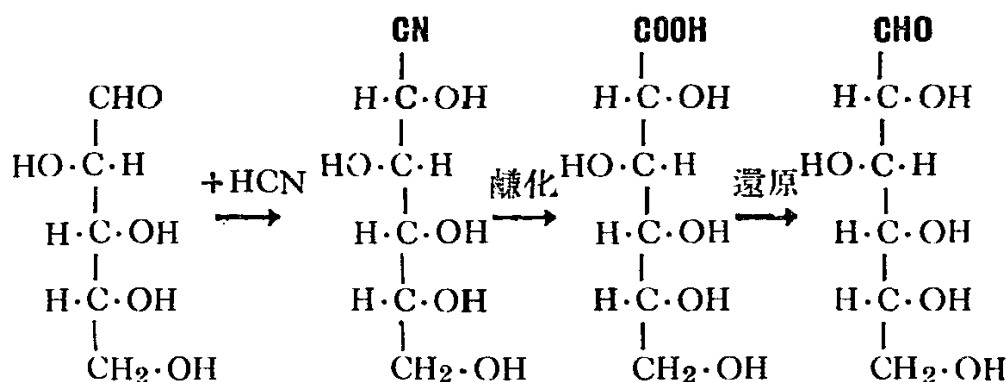
1. 如用過氧化氫加少許醋酸鐵與 *d-Gluconsäure* (右旋葡萄糖之氧化物) 作用時，則於放出二氧化碳及同時氧化情況之下，發生一種縮小 (*Abbau*) 之變動，而生成 *d-Arabinose*：



此種縮小，因葡萄糖可以綜合造成之故，愈為重要，蓋因 *Arabinose* 可藉此綜合之也。

2. 第二種反應，在糖化學中，頗為重要，與上正相反，促成含碳多的糖類之建設 (Aufbau)：

以氰酸與 d-Arabinose 作用，則氰酸依一般之情形，添加於醛組之上，生成 (Cyanhydrin)，離化時，則得相當之羧酸 (Oxysäure)，但為內酯之式，以鈉汞膏 (Natriumamalgam) 還原之，則生成 d-Glucose，由五碳糖變為六碳糖也：



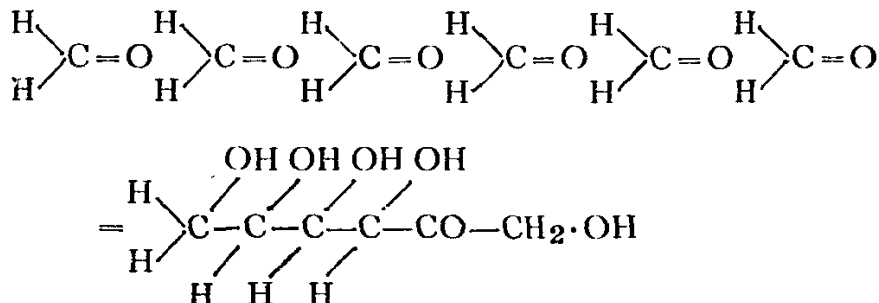
### b) 六碳糖 (Hexosen),

六碳糖組之糖類中為葡萄糖 (d-Glucose, Traubenzucker), 菓糖 (d-Fructose, Fruchtzucker), 奶糖 (d-Galaktose) 及 d-Mannose.

葡萄糖在植物界甚普遍，尤在成熟之菓實內，同醇類構成之糖類等等，統稱配糖物 (Glucoside), 存於苦杏仁內者為苦杏仁素 (Amygdalin), 在黑芥子中者為黑芥子素 (das myronsaure Kalium), 在柳樹皮內者為 Salicin, 在茜草根 (Krappwurz) 者為 Ruberythrinsäure。

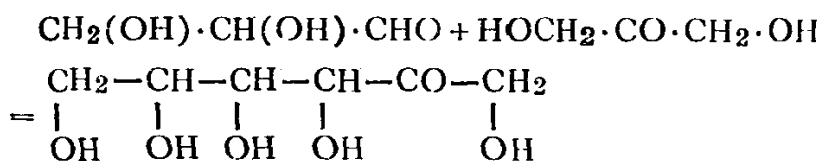
但六碳糖之製得，主要在重糖類及多糖類之分解，自然界供給吾人無量之蔗糖，奶糖 (Milchzucker), 澱粉及纖維等，造成製取最要六碳糖之原料。製最要之六碳糖，例如 Glucose, Fructose 及 Mannose，直接綜合之法，亦已成功，由于下列之反應，甲醛可以藉氫氧化鈣水液之作用而縮合，變成一種類似糖之混合物：五碳糖及六碳糖並含 (α-Acrose) 同 dl-Fructose 是一致，可由六分子甲醛，藉醛醇

縮合作用 (Aldolkondensation), 表示其生成如下:



由  $\alpha$ -Acrose 之還原而生成 dl-Mannit, 由此醇可以變成 Mannose, Glucose 及 Fructose (參看後節)。

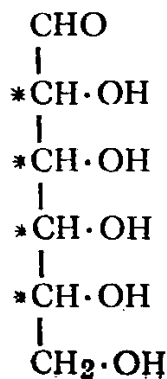
甘油造成糖類綜合 (Zuckersynthese) 之另一種原料, 如以溴及鹼小心氧化甘油時, 則甘油醛及二羥丙酮因醛醇縮合作用 Aldolkondensation 而生成 Glycerose, 在此又含 dl-Fructose:



### 六碳糖之性質及變化 (Eigenschaften und Umwandlungen der Hexosen).

六碳糖普通結成好的晶體, 甚易溶於水, 酒精較難, 在自然界者或由天然之重糖及由配糖物製得之糖類有旋光作用。

一種六碳醛糖 (Aldo-hexose):



含四個不同之偏碳原子，故有十六個立體同分異構之 Aldo-hexosen 之可能，其中十三個見知于世。

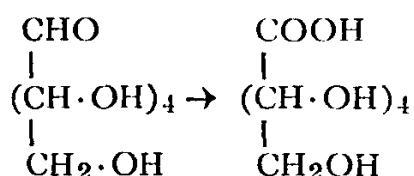
六碳糖內有五個醇之氫氧原子團，由乙醯基化(Acetylierung)而暴露，同時五個乙醯基(Acetyly)進入其分子內，由金屬取代其氫原子之作用，亦可表現其有醇組之性質，尤以鹼土金屬為著，同鈣，鎳，鋇構成之(Saccharate)，在製糖工業上佔一重要之角色。

六碳糖之醛及酮的性質，有若干之反應，例如可由鈉汞膏(Natriumamalgam)在中性溶液中，還原成六價醇(Hexite)，右旋葡萄糖變成 d-Sorbit, d-Mannose 變成 d-Mannit, d-Galaktose 變成 Dulcitol。

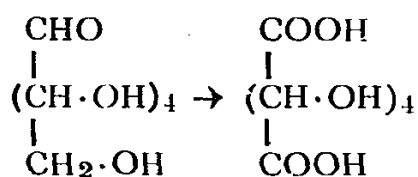
六碳糖如大多數醛類一般，亦微顯還原之作用，故由氨之銀液，在冷時，即能將銀分出，Fehling 氏液於溫時，為其還原，變成一價之銅，由是而造成一種靈敏滴定之法，以測定糖之量。

六碳糖可由較強之氧化劑氧化為各種物質：

如用不甚強之氧化劑時，則僅醛組被氧化而得一種一價之六碳糖酸(Hexonsäure)：



但較上氧化作用為強時，則其最末的醇組亦捲入反應，而生成四羧己二酸(Tetra-oxy-adipinsäure)：

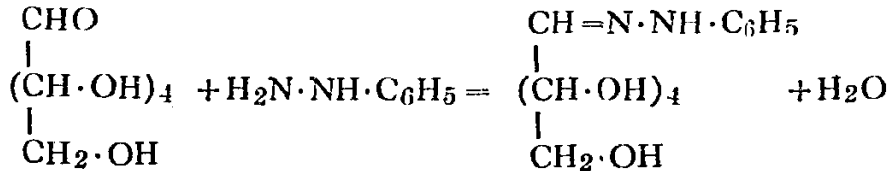


當時生成何種 Hexonsäuren 與何種 Tetra-oxy-adipinsäuren，固全視六碳糖為何種耳。

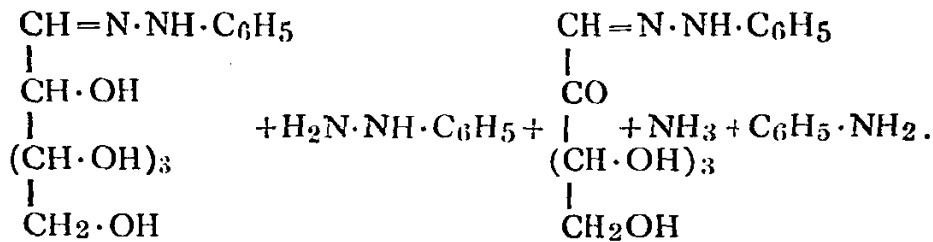
醛組或酮組之試藥有羥基氨(Hydroxylamin)、苯肼(Phenyl-hydrazin)及胺化脲(Semicarbazid)：，對於碳水化合物，以苯肼為最要。

在純潔狀況下之糖類大半固易于結晶，若混有少量鹽類時，往

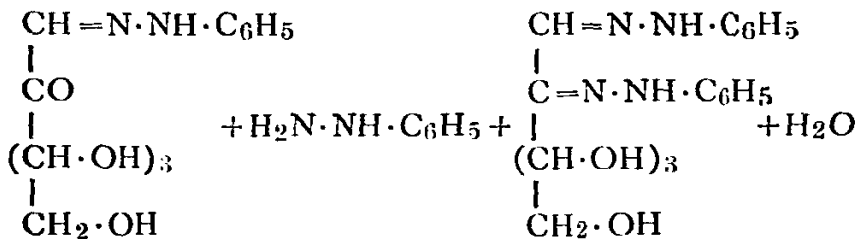
往難於製成結晶而鑑定之，但苯肼能負此重任，因其能將糖類變成難溶多半黃色之物質，此種物質，可以結晶製淨，並可藉其熔點，以鑑定之。吾人猜臆此種難溶之物質，先為苯腙 (Phenyl-hydrazone)：



但因碳水化合物為醛醇及酮醇之性質，遂致苯肼對於先生成之腙 (Hydrazone)繼續作用，即第二分子苯肼分解為苯胺 (Anilin) 及氨，其所需要之氫，取自隣近腙的醇組，此組由是變成 -CO-：



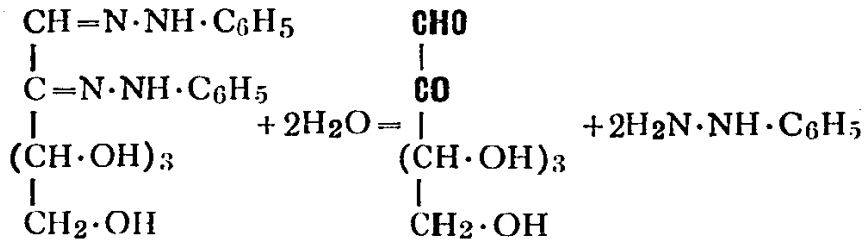
最末尚有第三分子苯肼，加入反應，再生成腙 (Hydrazone)



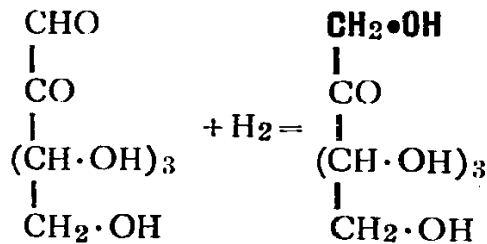
如此生成之二腙 (Dihydrazone)即上面已述之難溶物質，稱為 Osazone，

Osazone 不惟對於易溶糖類之分出與鑑定，有重要之價值，且與吾人以極有趣之說明。

例如將右旋葡萄糖之 Osazon 加鹽酸熱之，則此兩個苯肼之餘體分出，而生成一種酮醛 (Keto-aldehyd) 稱為 Oson, 又稱 d-Glucoson;



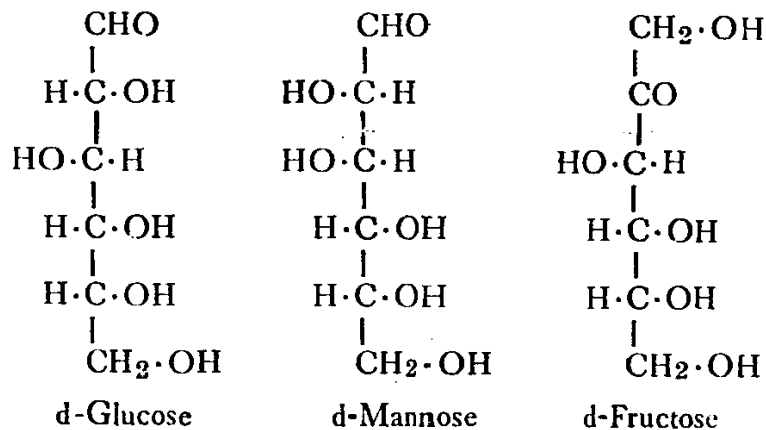
Ozone 在單獨狀態時不安定，發生機之氫不與其酮組反應，而專攻其醛組故由還原所生成之物質，為一種酮糖 Ketose，由 d-Glucoson 生成菓糖：



於是右旋葡萄糖可以由其 (Osazon) 及 (Oson) 變成右旋菓糖也。

又右旋葡萄糖之 Osazon 與右旋糖菓及 d-Mannose 之 Osazon 完全一致，以此斷定，此三種糖，不同之點，乃由於同苯肼結合處之原子及原子羣，有立體安排之差耳，但由四碳原子鏈所成之分子餘體，在立體關係中，對於三種糖，亦係一致。

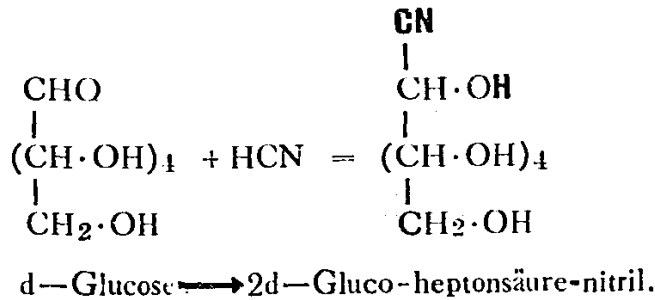
此種情形吾人可以直接見出，假使將三種糖之立體分子式比較之



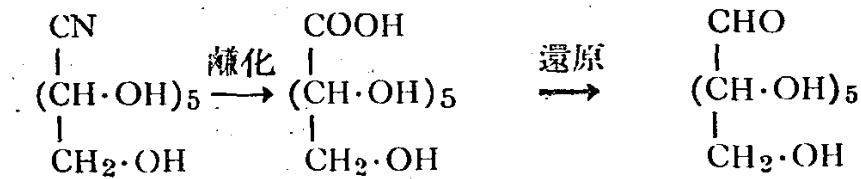
三式中虛線下之部分在立體關係中確亦一致。

六碳糖之氰酸添加作用，至為重要，此種添加之完速，如五碳糖

一般，因由此造成一新偏碳原子，故生成一種由二 Cyanhydrinen 之混合體，並由其鹼化時生成由二 Oxyssäuren 之混合體，此二種由右旋葡萄糖(因 Cyanhydrinen 之反應)，而構成之同分異構稱為  $\alpha$ -及  $\beta$ -Gluc-heptonsäure 之腓，生成如下法：



可因鹼化作用變為 Heptonsäuren 之內酯，此內酯於還原時，變成相當之七碳糖 Heptose,因其由 Glucose 生成，故稱為 Gluco-heptose:



Gluco-heptonsäure-nitril    Gluco-heptonsäure    Gluco-heptose.

依法由七碳糖 Gluco-heptose 可以變為八碳糖 Gluco-octose，由此而得九碳糖 Gluco-nonose，最末甚至可以造成十碳糖 Gluco-decose。由 Mannose 及 Galaktose 亦能造成此糖及一種 Manno-nonose

大多數六碳糖，因酵素之作用，而發生變化，頗有注意之價值，前已詳述之。糖類由醇化酵素(Zymase)，而生酒精發酵(alkoholische Gärung)，由 Bacillus acidi lactici 之作用而生奶酸發酵，由奶油酸菌(Buttersäurebakterien)之媒介，而起奶油酸發酵(Buttersäuregärung)。

又非一切六碳糖為酵素所發酵，但吾人已察得兩種旋光不同之物體，在某種情形之下，祇有一個物體為酵素所襲擊，以是吾人明瞭有機化合物立體之構造，在此種酵素的作用之中甚為重要，因目前吾人對於酵素之所以然，尚未十分明瞭，故用一種恰當之比喻以說明其關係，即酵素對於可以發酵之物質，須如鑰與鎖之彼此互適方

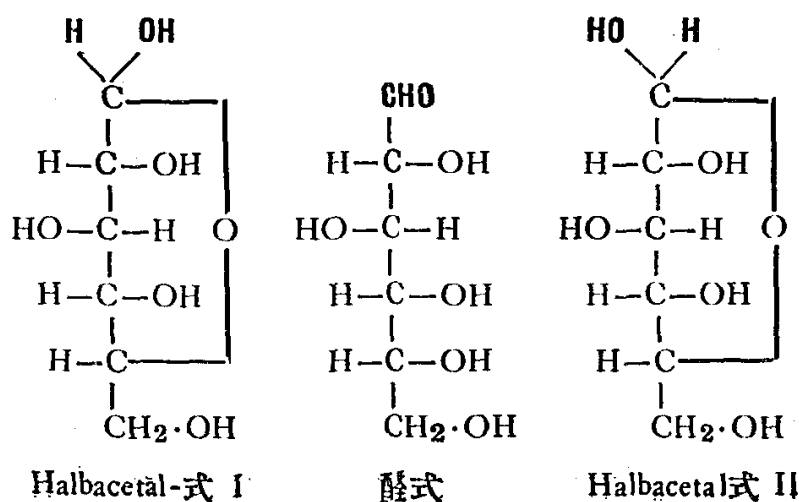
可，否則不發生變化也。

六碳糖之證明法：惟一顏色之反應如下：1. 依照 Seliwanow 氏之反應：在鹽酸內同 Resorcin 共溫之，則成紅色，酮糖類 Keto hexosen 甚速，醛糖類較難，2. 依照 Fenton-Gostling 氏之反應：酮糖在乾醚內同氣體之溴化氫，最遲於一小時以內生深紅色，醛糖經長時間之放置始顯紅色，亦遠不如前者之色深。

### 最要之六碳糖 (Die wichtigsten Hexosen).

#### α) 醛糖類 (Aldosen).

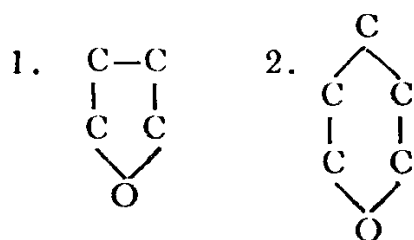
1. 右旋葡萄糖 (d-Glucose, Traubenzucker) 在許多甜菓及蜂蜜內含之，患糖尿病人之尿內亦含之。工業方面用澱粉同稀硫酸煮得，製純無水之右旋葡萄糖時，則利用蔗糖同稀鹽酸之作用，分解為右旋葡萄糖及右旋之果糖，此種分解，稱為轉化 (Inversion)。葡萄糖在無水狀況中，結成堅硬殼形之晶體，熔點 146°，甜味次于蔗糖，其水溶液向右旋，且其旋光能率，係變化不定的，新配之溶液，其旋光作用與經相當時間以後者不同，最末止于一定不變旋光之值，此種改變之現象，名曰 Mutarotation，蓋其分子在溶液內，由醛式變為環狀 Halbactal 之式，以此，生成一新偏碳原子，即構成二個同分異構互為平衡之化合物也，此種情形，乃由最終之旋轉以表徵之：



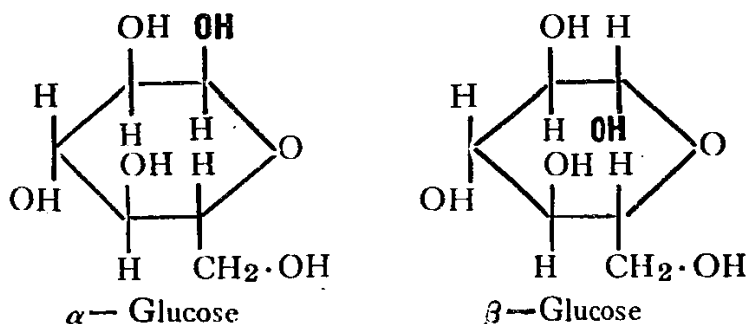


從前所用之鏈式，於教授上，及反應式之表示，固有其優點，至重糖與多糖類及其若干衍生物，由環式衍引而來，毫無疑義焉。

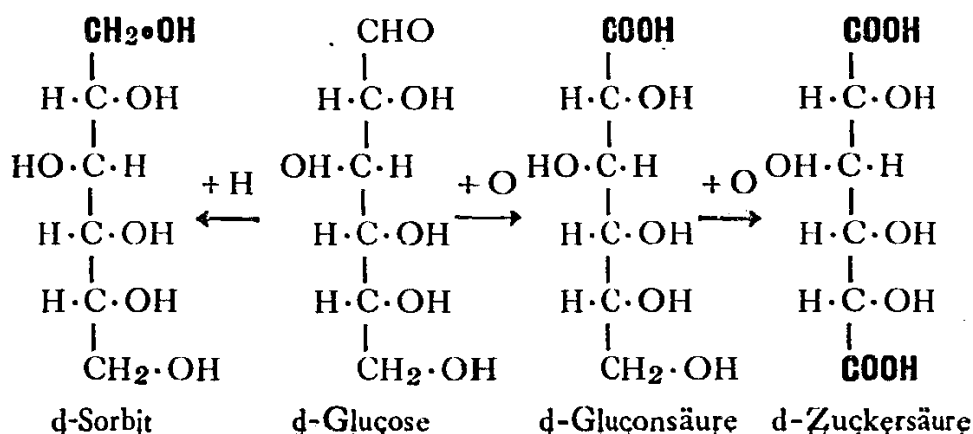
目今糖類分爲呋喃糖式 (Furanosen) 及吡喃糖式 (Pyranosen)，在其含五環之呋喃環鏈 (Furanring) 或六環之吡喃環鏈 (Pyranring)：



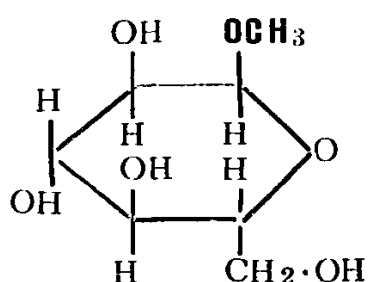
1式爲呋喃之骨幹，2式爲吡喃之骨幹，最要之六碳糖在單獨狀態中大約爲 Pyranosen。故上面已述之葡萄糖的兩種 Halbacetal 式 ( $\alpha$ -及  $\beta$ -Glucose)，可以用下列立體之分子式表明之：



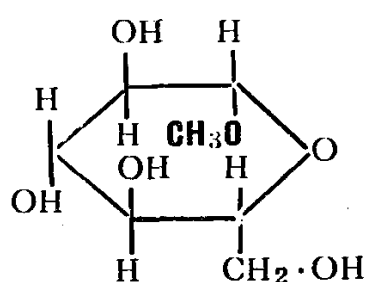
葡萄糖之反應，於講六碳糖一般性質時，已多述之，故於下面再舉幾種即足，當其還原時，生成 d-Sorbit，氧化時，視手續如何，而成 d-Gluconsäure，或 d-Zuckersäure：



葡萄糖可以同若干他種化合物，構成若甙的無水化物，稱為配糖物(Glucoside)於杏仁素(Amygdalin)與黑芥子素(myronsaures Kalium)時已提及之矣，此種配糖物亦可綜合製得。例如於甲醇之葡萄糖溶液內，加稍許鹽酸熱之，則於脫水之下，同時生成兩種甲醇之配糖物，其式如同上面葡萄糖之 Halbacetal，並為葡萄糖之甲醚 Methyl-äther，吾人稱之為  $\alpha$ -及  $\beta$ -Methyl-glucosid，亦屬於 „Pyranosiden”，即相當下列之式：

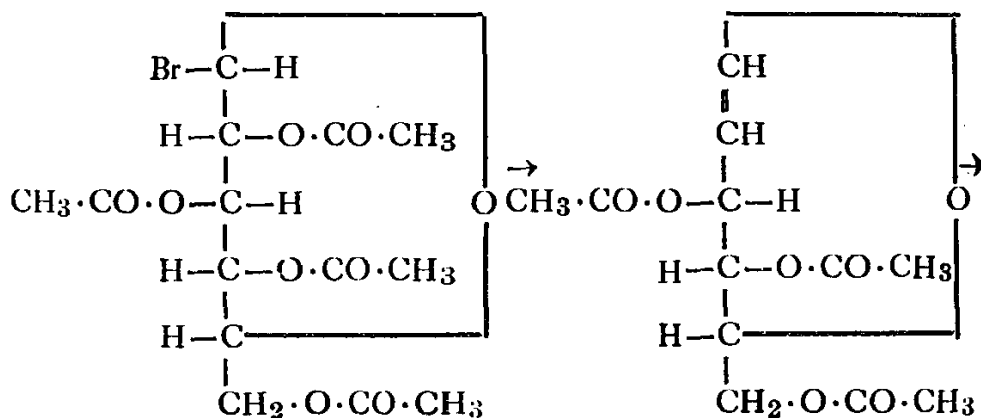


$\alpha$ -Methyl-glucosid



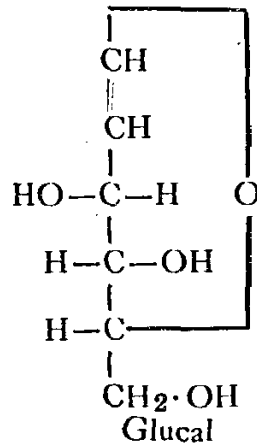
$\beta$ -Methyl-glucosid

E. Fischer 及 M. Bergmann 二氏發明一種對於葡萄糖之研究頗有趣之化合物，名曰 Glucal，由 Aceto-brom-glucose 同錳及醋酸還原，然後小心脫去乙醯組即成：



Aceto-brom-glucose

Triacetyl-glucal



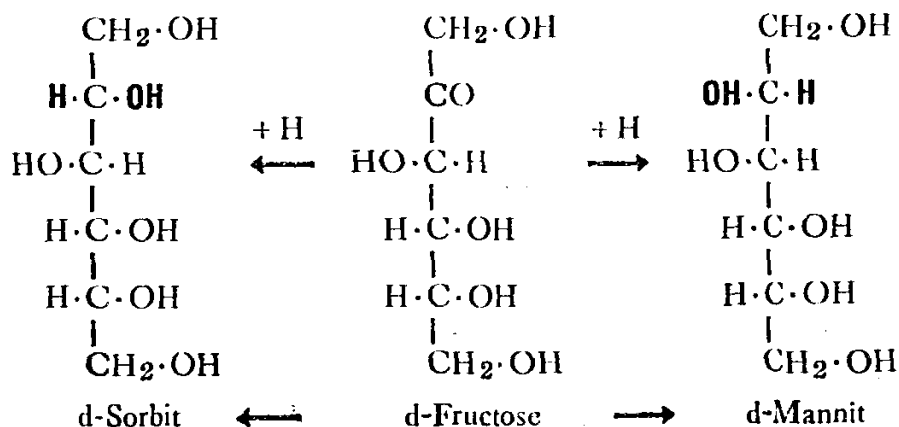
2. d-Mannose 由 Steinnusspäne 同稀硫酸煮得，彼在此內為預備纖維 (Reserve-cellulose) 成多糖體，此種多糖體，同酸作用時，則水解分為 d-Mannose. 構成無色之結晶，熔點 136°. 能發酵並還原 Fehling 氏液，彼由還原作用，變成 d-Mannit 小心氧化之，變成 d-Mannonsäure, 氧化稍猛時，則變成 d-Mannozuckersäure. Mannonsäure 同茶駢吡啶 (Chinolin) 熱至 140° 左右，則變換為與其成立體同分異構之 Gluconsäure, 由此種反應而促成葡萄糖之完備之綜合法。

3. d-Galaktose, 與奶糖 Milchzucker 有一貫之關係，由其水解之作用製得，除葡萄糖外，即為該糖，還原之則變成 Dulcitol, 氧化時先成 d-Galaktonsäure 然後變為 Schleimsäure.

### β) 酮糖 (Ketosen).

六碳酮糖中最要者，係右旋之菓糖 (d-Fructose, 亦稱 Fruchtzucker 或 Lävulose) 存於大多數甜菓之內，可由蔗糖水解時得之，因菓糖之右旋較葡萄糖為強，以此，蔗糖原來之右旋，於此過程中，遂相反，故蔗糖之分解，稱為轉化作用 (Inversion), 菓糖與葡萄糖之混合體稱為轉化糖 (Invertzucker), 促成分解之酵素，稱為轉化酵素 (Invertin). 在蜂蜜內，有一種自然存在之轉化糖，由此液中不易分出純潔之菓糖，最好用東洋菊根 (Georginenknolle) 內所含之多碳糖 Inulin 為原料，此物於水解時：即變成菓糖，菓糖結晶甚難，熔點 95°, 旋轉分極光之平面向左，然仍稱為右旋之菓糖，因其由前面所敘之反應，

同右旋之葡萄糖，係證明一致的，還原之時生成 d-Sorbit與d-Mannit之混合體，因由其酮組—CO—變為 —CH·OH 時，生成一新偏碳原子，故須有二體焉：



除右旋之菓糖外，其左右旋體，亦頗有趣，因當甲醛或甘油醛縮合時，彼於所生成似糖之物質中含之，稱為  $\alpha$ -Acrose，惟依此法難以製其多量，然可用他種方便之法以製得之，由是彼遂為建造最要碳水化合物之原料矣。

因在以上各節內，關於糖類綜合法 (Zuckersynthesen) 之說明，均已有其梗概，故復於下面，總括成表，簡略示之：

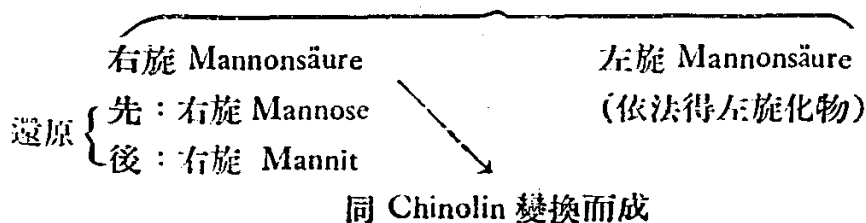
E. Fischer 氏之碳水化物的綜合表：

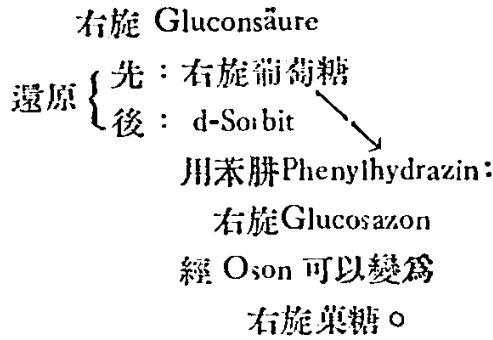
原料：左右旋之菓糖 ( $\alpha$ -Acrose, 例如由甲醛)

還原：左右旋之 Mannit，

氧化 { 先成左右旋之 Mannose.  
後成左右旋之 Mannonsäure

此酸為馬錢子鹽 Strychninsalz 所分裂：

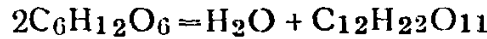




又因右旋葡萄糖，可以縮小變成右旋 Arabinose，故此物亦可綜合之。

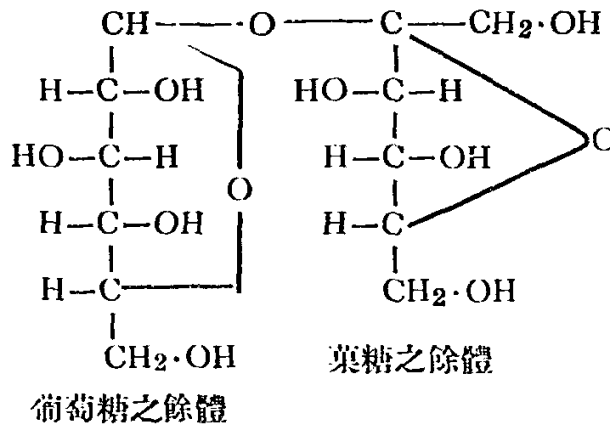
### 2. 重糖類 (Disaccharide C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>)

單糖類能於脫水之下，結成複雜之重糖與三糖 (Trisaccharide) 及多糖類的化合物，依此法兩分子單糖於最簡單情形之下縮合：



在此種變化中，為二相同之單糖分子，或不同者參與其間，由此種方法生成之重糖，其組成甚易證明，藉酸或酵素之作用，將其分為原來之簡單成分而確定之，蔗糖因此變為右旋葡萄糖及右旋菓糖，奶糖變為右旋葡萄糖及右旋 Galaktose，麥芽糖分解為二分子右旋葡萄糖。

兩個六碳糖分子如何及在何處脫水，乃重糖分子結構式重要之問題，其脫水顯然不同，因重糖有具醛之性質者，有沒而不見者，例如蔗糖無醛糖或酮糖之反應，其結構式相當下列：



彼既不含醛組，亦無酮組，其結構式類似甲配糖物 (Methyl-gluc-

oside,) 由此式中，顯然可以見出右旋葡萄糖之性質爲 „Pyranose”，右旋果糖之性質爲 „Furanose”。

### a) 蔗糖 (Rohrzucker)。

蔗糖含於許多植物之汁內，甘蔗(Zuckerrohr, *Sacharum officinarum*) 與糖粟 (Zuckerhirse) 及蘿蔔(Runkelrübe, *Beta maritima*) 內含之，甘蔗汁內14—26%之重量爲蔗糖，蘿蔔汁內約含16—20%。

蔗糖構成透明如水稜柱形之結晶，易溶於水，難溶於酒精，熱至160°時，則溶成一種清亮之液體，約200°時，即變成褐色，爲各種物質之混合體，名 „Caramel”，Fehling 氏液不爲其還原，不同苯肼反應，經轉化後始能發酵，右旋之力甚強，能爲稀酸或酵素所轉化，而以酵母內所含轉化酵素之作用爲最著，以是生成等量之葡萄糖及果糖，蔗糖之綜合法，近已成功(詳後)。

### 工業上蔗糖簡單之提取法

1. 由蘿蔔提糖法，剪去其幹與葉，用洗機滌淨，以旋轉之刀切成約二耗厚之細條，然後於浸透器 (Diffuseuren) 內，用水浸出其大部份之糖，由 100 公斤蘿蔔條約得 120 公斤生汁，(浸後之餘體，尚含有0,2—0,4%，新鮮或乾後，用爲牲畜之食料)，生汁除糖外亦含有蛋白及有機酸類 (羧酸琥珀酸及丙二酸等)，爲防蔗糖之轉化，須去以上之雜質，但蛋白能影響糖之結晶，故於提淨後，第一步工作，即糖汁之製淨 (Saftreinigung)，此種工作，爲用熟石灰同溫熱之生汁混合，由此單體酸爲所中和，且有一部成鈣鹽而沉澱，大部份溶解之蛋白亦爲沉出，但有稍許氫氧化鈣同時與糖結成糖化鈣 (Calciumsaccharat)，故第二步 „Saturation”，即導入二氧化碳以此與糖相連之鈣，遂成碳酸鈣沉出，用壓濾器濾去後，再以石灰及二氧化碳與之作用一次或二次，最末次 Saturation 之施行，往往以二氧化硫而代二氧化碳，所得之溶液，稱曰稀汁 (Dünnsaft)，遂成淺黃，稍帶褐色，並與生汁不同，而完全透明，稀汁在減壓器中經蒸發變濃，再將此液體名曰中汁 (Mittelsaft)，濾過，並於減壓器中煮成濃汁 (Dicksaft)，將結晶之蔗糖以遠心器由糖漿分出，再將糖漿於減壓器

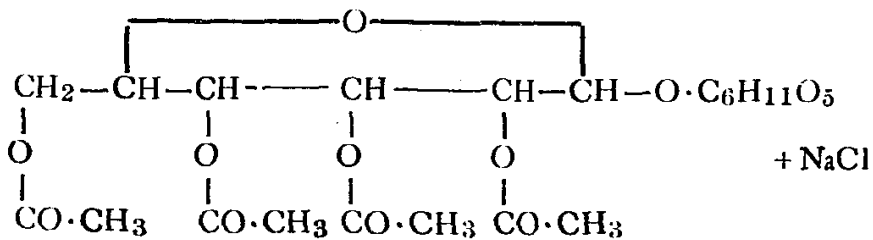
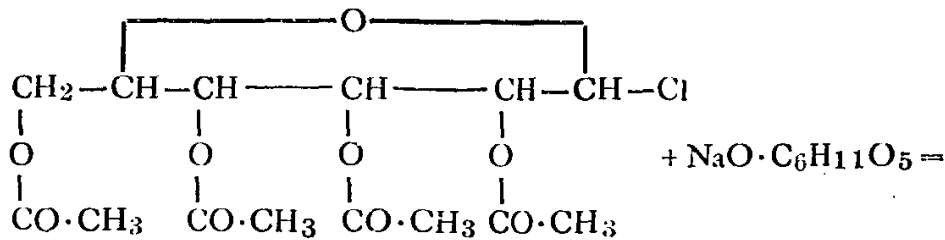


c)大麥芽糖 (Maltose)

大麥芽糖乃澱粉於糖化時，除 Dextrin 外所生成之重糖也，由澱粉同糖化酵素 (Diastase) 作用製得，為一種堅硬結晶之物質，直接為酵母所發酵，並於澱粉變酒精時扮演一重要之角色，還原 Fehling 氏液，同苯肼生一種 Osazon，故其變化如一種醛糖，由其水解而知其由二分子右旋葡萄糖所造成，故葡萄糖之一醛組，勢必失其效能，吾人可以假定大麥芽糖為一種  $\alpha$ -4-Glucosido-glucose 也。

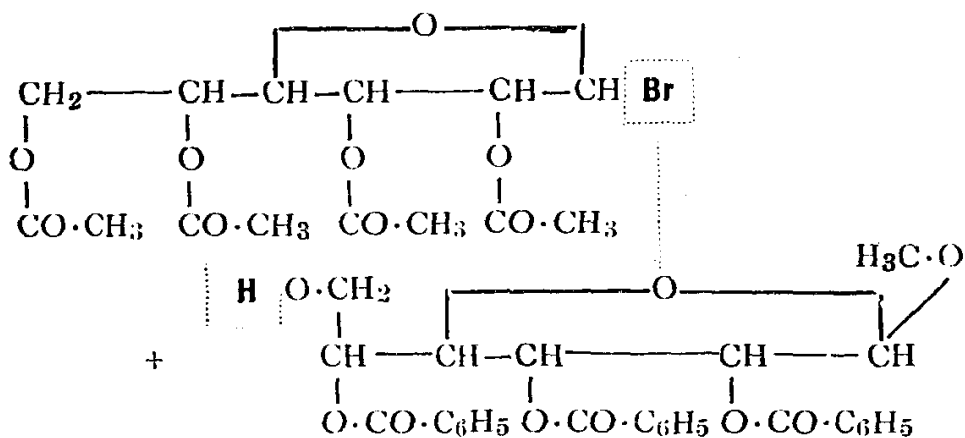
d)綜合之重糖類 (Synthetische Disaccharide)

許多重糖之綜合製法，先藉酵素之助而成功，酵素能將重糖分爲單糖，反之亦有綜合之作用，另一種方便而普通可以綜合重糖之法，在 „Acetohalogenosen” 與相當糖類間之交換作用，由 Aceto-chlor-galaktose 與 Glucose-natrium 而得 Galaktosido-glucose:

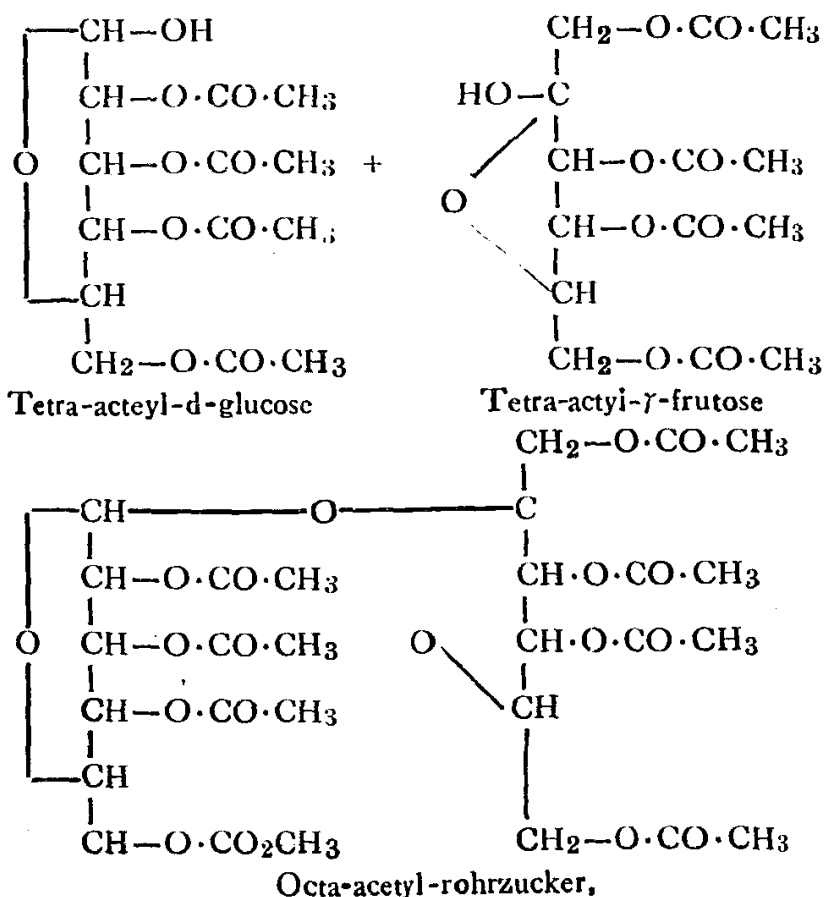


依法由 Aceto-chlor-glucose 與 d-Galaktose-natrium 生成 Glucosido-galaktose. 此種重糖先生成乙醯基化合物，然後可以離化成糖，由此法所得者常爲混合體，乃其缺點耳，此種缺點，如用祇餘一個氫氧組他種糖類之衍生物同 Acetohalogenosen 縮合時，可以免除，例如：





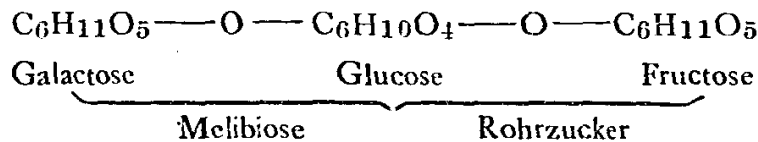
Helferich 氏用此法綜合製成名 Gentiobiose 之重糖，最近已發明綜合蔗糖簡單之方法，如以五氧化磷脫去四乙醯右旋葡萄糖 (Tetra-acetyl-d-glucose) 與四乙醯  $\gamma$  果糖 (Tetraacetyl- $\gamma$ -fructose) 混合物之水時，則生成八乙醯蔗糖去此物之乙醯組即成蔗糖：



大麥芽糖近亦綜合製得之矣，

### 3. 三糖 (Trisaccharide).

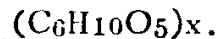
在此種糖類中特揭出存於蘿蔔內之 Raffinose, 因其較蔗糖易溶故聚于糖漿(Melasse)之內, 由此同蔗糖一起結晶而出, 其組成如下:



彼於水解時, 發生一種分裂作用, 變為右旋葡萄糖, 右旋菓糖及右旋 Galaktose, 但此種分裂作用, 亦可於小心條件之下或使其變為右旋菓糖及一種名 Melibiose 之重糖, 或成右旋之 Galaktose 及蔗糖。

### 4. 多糖類 (Polysaccharide $\text{C}_5 \text{H}_{10}\text{O}_5$ )

重糖及 Trisaccharide 由幾何單糖分子而成, 其數早經確定, 至最重要的多糖, 如澱粉及纖維, 其分子量之大小尚未確知, 故於其簡單組成之旁乘以係數x:



大部份多糖為酸類或酵素水解時, 其分子最終分裂為六碳糖, 惟有幾種樹膠分為五碳糖, 故稱之為 Pentosane。

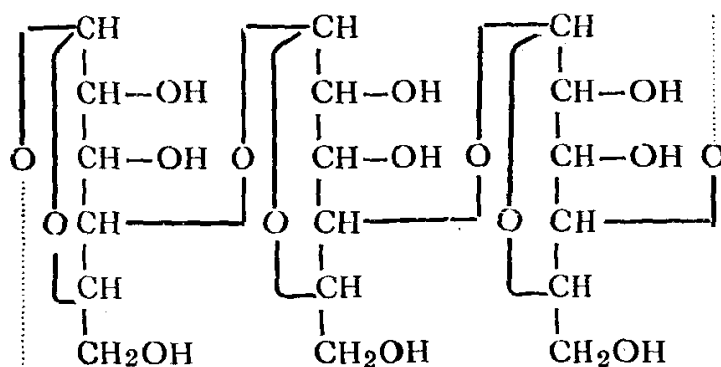
#### a) 澱粉 (Stärke).

設將一種不含澱粉之綠色植物, 放於明亮之光綫中, 經數分鐘後, 於顯微鏡下即可證明其內有澱粉之顆粒, 澱粉顆粒之形態隨不同之植物而異。澱粉在植物內, 僅由二氧化碳與水非常敏速以構成, 於近世化學方法及儀器異常進步之時期中, 至今竟未能以人力造成任何一種多糖化物, 愈令人驚異焉, 植物除能造成澱粉外, 並能將在葉中所生成者, 輸送至其他各部, 彼先將澱粉變為溶於水之碳水化合物, 或直接由此為其養料, 或於適宜之處再變成澱粉, 澱粉為許多植物之一種重要之儲藏品, 故聚於各種根莖及種子內者甚多。製取澱粉最優之原料, 為山芋, 各種五穀及稻米等。澱粉構成白色無

光之粉末，在冷水及酒精內不溶，用愛克司分光器 (Röntgenspektrographie) 已證明澱粉具有一種結晶之構造。用水煮之先泡漲，然後顆粒崩裂，生成一種放五色光彩之膠液，名曰澱粉漿糊 (Stärkekleister)，如濾過一種稀釋之漿糊，於濾液內加入酒精時，則沉出一種白色溶於水之物質，稱為可溶之澱粉 (lösliche Stärke)，澱粉為碘變藍之反應非常顯著，加溫時藍色消失，冷時復現，碘與澱粉反應 (Jodstärkereaktion) 之原由尚未十分確定。用一種簡單的分出法及製淨法，由山芋或任何一種穀類中，所製得之澱粉，非單純者無疑，每澱粉粒係由一外殼 (Amylopektin) 同其內所含之 (Amylosen) 而生成，此物於漿化 (Verkleisterung) 時在水內溶解，但 Amylopektin 不溶，即 Amylosen 之本身確亦由若干互相接近之縮合物質所組成也。

澱粉最要之變化，係其糖化作用 (Verzuckerung) 即複雜之碳水化合物分裂為單糖分子之變化也，此種變化用酸水解即成，由是澱粉完全變為右旋葡萄糖，故此種糖為澱粉分子最小之成分也，但是，若以糖化酵素糖化之時，則其分子破壞之途徑非如此之遙遠而完全變成麥芽糖，故澱粉顯然為一種 Maltosan。

假定麥芽糖發生於澱粉之內，吾人對於澱粉一當然不能藉此說出其分子量之大小一即可假想為下別結構式：



澱粉於糖化時，所生之副產物名 Dextrine，關其本性及其如何生成，尚未明瞭，當彼水解時，最終亦變成右旋葡萄糖，同水構成濃厚之黏液，用以代橡皮 (Gummi arabicum) 與加濃印色及裝飾紡織

品之用。

除尋常之澱粉外尚須論述者為肝糖 (Glucogen) 及菊根糖 (Inulin), 其分子式亦為  $(C_6H_{10}O_5)_x$ , 菊根糖於東洋菊根內含之, 因其可以分裂為右旋葉糖故有趣焉。肝糖存於哺乳動物之肝內, 用稀酸煮時可以變為右旋葡萄糖, 在生理上為一極有趣之物質, 因其係由人類與動物體中剩餘之碳水化合物變成, 當工作或饑餓之時, 復消化之。

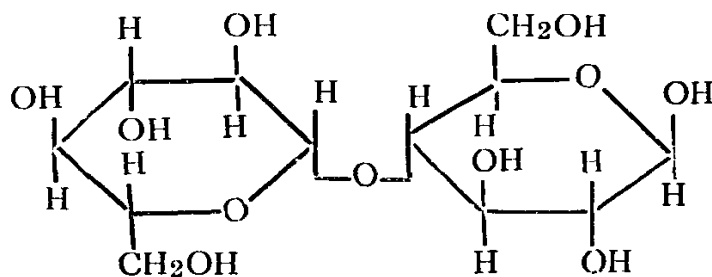
在自然界之各種橡膠依  $(C_6H_{10}O_5)_x$  分子式所組成, 就其化學性質言之, 或為 Hexosane, 或為 Pentosane。

由許多植物流出透明如玻璃之 Arabin (樹膠) 於水解時, 則成 Galaktose, 但 Kirschgummi 於分裂時, 則生成左旋之橡皮糖 (Arabinose)

### b) 纖維質 (Cellulose).

纖維質為植物細胞皮最要之成分, 但有矽酸與萘酸鈣及 Lignin (此物藉 Phloroglucin 之反應以證明之, 為一種在冷濃鹽酸內之溶液變成紅色) 等混雜其間, 製取纖維以極純之植物纖維例如木棉為原料, 其中所含之雜質經酸與鹼及多種溶劑之作用除去後, 即得白色非結晶體之纖維。其抗外性甚強, 對於大多數之溶劑, 中立不變, 但易為一種氧化銅之氨液 (Schweritzersches Reagens) 所溶, 並可用酸由此液內將之再行分出, 然不能保其毫不受變也。

Willstätter 氏用鹽酸將纖維完全變為右旋葡萄糖, 但若小心水解之時, 則生成一種纖維重糖 Cellobiose, 其立體分子式相當下列之狀態:



現在吾人可以臆定此種重糖之核, 於脫水連為長鏈之時, 造成纖維質之分子。

纖維質在工業方面之用途頗廣，用之變成蓆酸，前已述之，造紙用之最多，以苧麻纖維造精細之紙，賤劣之紙，以木材為原料。

如將濾紙浸於濃硫酸內經片刻，則纖維變性而成羊皮紙，水不能侵入，有強大之抵抗力。

纖維質為混合酸變成硝酸酯 (Salpetersäureester)，進入硝酸除體之數目視實驗之情形而不同，硝化最高物質之組成等於下列分子式：



彼為棉花火藥 (Schiessbaumwolle) 之主要成分，同木棉之物理性，無何區別，不溶於酒精或醚或此二種之混合溶劑內，在強壓之下爆發，擊打或由雷汞為引火，爆發非常猛烈，以稍許硝與之作用，則生成一種可以塑刻之物質，壓成片，切成條，即成無煙火藥。

纖維質於他種情形之下為混合酸不變成棉花火藥，而成一種含氮較少之硝化纖維 (Nitrocellulose) 之混合體，此種製造品與火藥相反不爆發，在醚及酒精之混合劑內，溶成濃厚之液體，稱為 Collodium，在外科方面及製假象牙 (Celluloid) 用之，此物可用以代堅硬之象皮，由 Collodium 同樟腦 (Kampher) 混合製成。

又近來纖維質於製人造絲 (Kunstseide) 方面用之頗多，以漂白之木材或木棉之殘物為原料，人造絲之製造原理，即將纖維質衍生物之膠體溶液，用細孔機器壓成細線而乾燥之，Cellulosexanthogenat<sup>t</sup> 與硝化纖維 Cellulosenitrat 及纖維在氧化銅之氨液內等溶液，適用於人造絲，以此吾人區別人造絲為三種，曰黏絲 (Viscoseseide)，曰硝化絲 (Nitroseide) 及銅絹 (Kupferseide)，茲將三種製法，略述於下。

1. 黏絲 (Viscoseseide) 出品最多之人造絲係所謂黏絲，用 Cellulosexanthogenat 製造之也，將切碎或撕細之纖維質用 17 至 18% 的氫氧化鈉液浸透，將鹼性液壓去一部分，並將鹼性潮濕的物質於空氣隔開之下放置數日，將所生成之鹼纖維 (Alkalicellulose)，同二硫化碳用機器調和在一起，再加入氧氰化鈉液，物質復溶，濾過之液體，須再靜置多時，經過一種成熟之變化，(Reifeprozess) 即膠體分子漸成較大之複雜分子也，然後將黏性之液體紡成線，即用細孔機將之壓入稀酸或酸性鹽之溶液內，由是膠體遂成固體，為脫去 Xantho-

gensäure 組，再溶以稀釋之硫酸，然後將此物質再氫化之，並於流動不息之水內澈底沖洗之。

2. 銅絹(Kupferseide): 先將棉花光亮之，然後放於 Schweitzer 氏的溶劑內，經若干小時溶解，將此黏性之溶液，以細孔機直接壓紡於 45 至 50% 之硫酸內，隨於稀酸內洗浴之，澈底沖淨，然後於 40 至 50° 時乾燥之，此種線因之收縮，得到一種均勻之膨漲力。

3. 硝化絲 (Nitroseide) 含氮極少之硝化纖維，於酒精及醚之混合液中，溶成一種 15% 或 25% 之膠液 (Collodium)，將此稀釋之液，用濕法壓紡於水內成線，濃液則直接於空氣中紡為細線，乾燥甚速，乾紡時，因黏性大，須加大壓力。

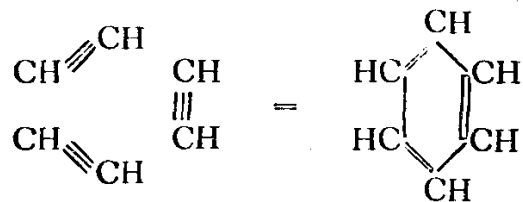
硝化纖維，因有大的火險，須以 5% 亞硫酸鈉 Natriumsulfhydrat 的溶液，去線之硝酸餘體。



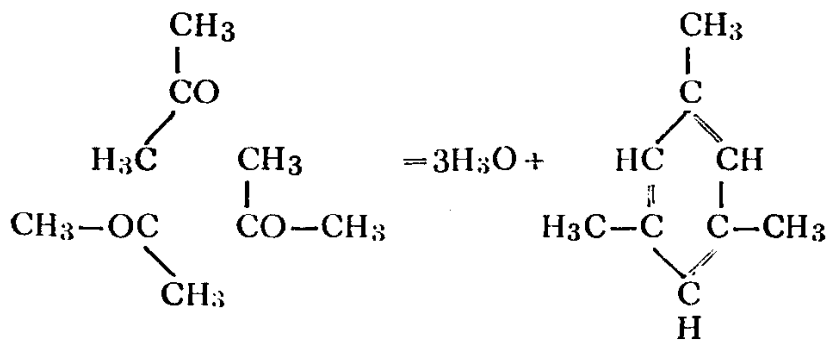
# 下 編

## II. 環鏈之碳化物 (Cyclische Kohlenstoffverbindungen).

以前所述之各族物體除少數之例外俱含開鏈式，但常遇由開鏈變為環鏈之反應，例如由乙炔綜合為苯：

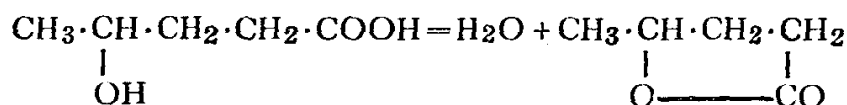


又如丙酮之變為整三甲苯 (Mesitylen):



再者潮及 *r*-羧酸易於變為內酯 (Lactone):





尚有許多他種反應，可以列入上面所舉之例，此種環鏈在分子結構方面與開鏈者有顯然不同之區別，可以見出，惟苯之鏈及整三甲苯鏈純由碳原子而成，內酯則否，除碳素外，尚有氧素參加其環鏈之生成，

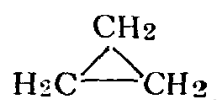
有許多物體，爲此二種之環鏈，如其環鏈祇爲碳原子時，則稱之爲純環族之 (carbocyclisch) 化合物，如尚有氧，氮，或硫等他種元素亦爲環節時，則稱之雜環族之 (heterocyclisch) 化合物。

環鏈合成之難易與環式分子之堅固與否，全視其構成環鏈時，參加環數之多寡而不同，假如有五環或六環合成之可能時，則因立體之故，諸環合成之傾向爲最大，前已屢注意及之矣，此種環鏈式物質之分子，特別堅固，爲數亦頗繁夥，但由三環四環或較六環爲多者，爲數既少，其堅固之程度亦不能同五環或六環者相較量，假定此種現象，由其分子內有一種漲力。最近已決定，多環之式中，如無此種膨漲力時，亦易於構成也。

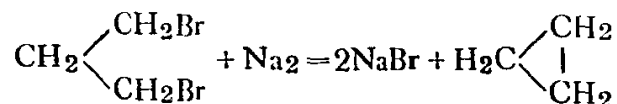
### A. 純環族化合物 (Carbocyclische Verbindungen).

#### 1 三環，四環，五環及七環之環鏈。

##### 1. 環丙烷 (Tri-methylen):

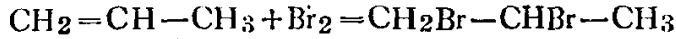


爲製環丙烷時，則用金屬鈉將二溴丙烷 (Tri-methylen-bromid) 之溴化去即得：

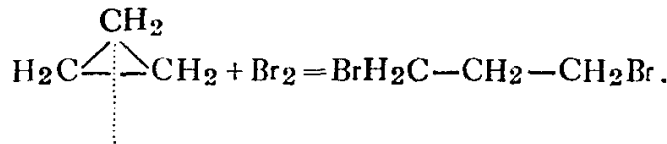


同丙烯爲同分異構，但其性質與之迥異，同溴或碘化氫添加較丙烯時爲難，且於其不安定環鏈崩潰之後始可能焉。

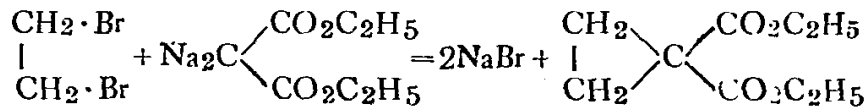
丙烯加溴生成1,2-二溴化丙烷(1,2-Dibrompropan):



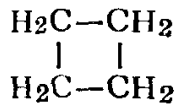
環丙烷加溴時，則生成1,3-二溴化丙烷(1,3-Dibrompropan, Tri-methylen-bromid):



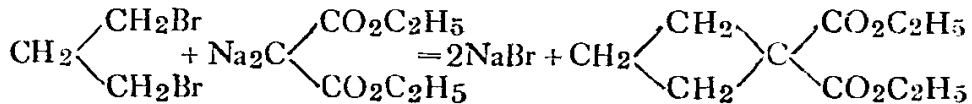
環丙烷之衍生物可由二鈉化丙二酸乙酯同二溴化乙烷 (Äthylendi-bromid) 作用製得，例如：



2. 一種四圓之碳化氫亦有焉，即環丁烷是也：

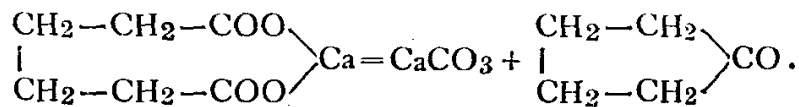


由1,3-二溴化丙烷同二鈉化丙二酸乙酯作用製得：

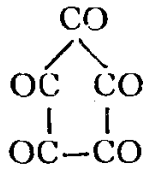


3. 環戊烷(Penta-methylen)之衍生物甚多，俄國高加索之煤油內所含之Naphtene亦屬此族。

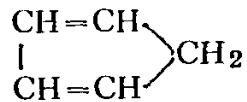
由己二酸 (Adipinsäure) 亦可製成環戊烷族之物質，乾溜其鈣鹽時，則於放出二氧化碳氣之下生成環戊一酮 (Cyclopentanon):



設此物體中之四(-CH<sub>2</sub>-)組均為-CO-所取代時，則成環戊五酮(Pentaketo-penta-methylen 亦稱 Leukonsäure):



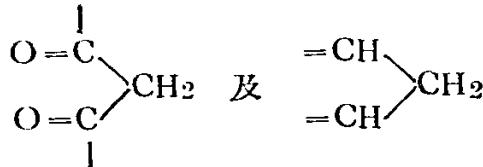
亦有不飽和之環戊烷衍生物，在此等物體中，以一種含兩個二鍵結合名環戊二乙炔 (Cyclopentadien) 之碳化氫為最要：



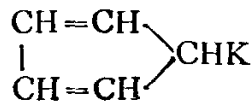
此種化合物於煤膏 (Steinkohlenteer) 蒸溜時製得，為無色透明之液體，沸點 $41^\circ$ ，易于聚合成一種無色透明重分子之化合物，名重環戊二乙炔 (Di-cyclo-pentadien)。

因其分子內所含之 $(-\text{CH}_2-)$ 組有乙醯醋酸乙酯及丙二酸乙酯之作用，且其氫素之活潑，同該二物體者一樣的顯著，故甚重要而有趣焉。

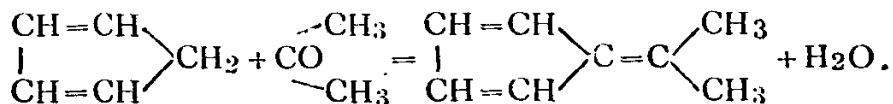
一種碳化氫令人注意之反應，由于二鍵結合特別之安排及其性質，毫無疑義，以此吾人斷定 $(-\text{CH}_2-)$ 組在下列之二式中有相似之性質：



環戊二乙炔最著之反應，為其鉀鹽之變成：



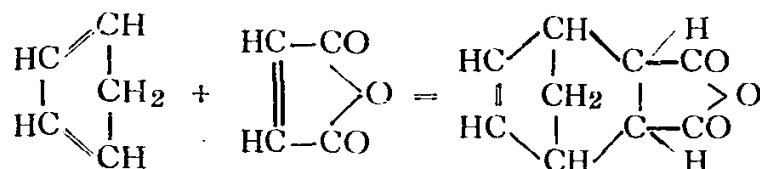
彼同醛及酮之反應，亦有注意之價值，因其變成一種帶橘色或紅色不飽和之碳化氫，故稱為環戊二乙炔丙酮 (Fulven)：



此種顏色，在碳化氫物中，非常見者，亦由于二鍵結合安排之形

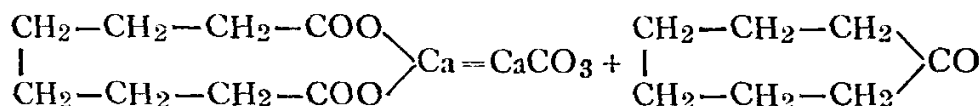
勢及方法而然也。

故 Diels 氏以環戊二烯為二鍵結合綜合法 (Dien-Synthesen) 之成分，因其促成創造含—CH<sub>2</sub>—橋 (Methylen-Brücke) 在重要天然物產中所常見者之環鏈化合物焉，例如：



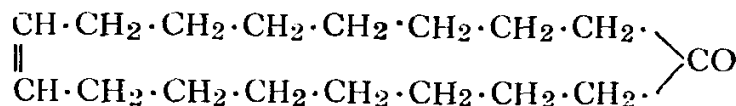
4. 七圓飽和及不飽和之式多含於植物鹼 (Alkaloide) 及松節油 (Terpene) 內，不甚堅定常變為六圓之環鏈，

其製法，用硝酸氧化軟木塞時所成之辛二酸 (Suberinsäure) 為原料，乾溜其鈣化物時，則得環庚一酮 (Subereon)：



內含七圓之環鏈，可以變為他種衍生物。

5. 一種十七圓之環鏈，名曰 Zibeton 即香樟之精，為乙烯環十七一酮：



## II. 六圓之環鏈式 (Sechsgliedrige Ringsysteme).

上述各種環鏈之外，則為六圓環鏈之化合物，此族範圍廣大無垠，化合物之繁夥，在有機化學之範圍中，未有研究如此之深遠者，對於工業亦未有奏效如是之甚者，再者由這些化合物之探討而樹立化學之學說，並頗增進吾人對於碳原子之知識。

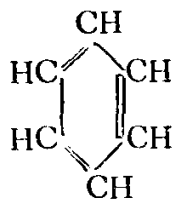
因六圓環鏈之化合物，為數甚夥，故需要一種簡明之分類，假定單核六碳環之化合物為第一組，此組化合物，均由苯 (Benzol) 衍生，吾人命之為苯化物或芳香化物 (Benzol-oder aromatische Verbindungen).

第二組爲縮合之環鏈式，(kondensierte Ringsysteme), 稱爲稠苯, 此組係多數六環融合而爲一個共同之分子也，亦視爲苯之衍生物，由一種芳香之性質而顯著，例如駢苯 (Naphtalin) 與菲 (Phenanthren) 及蒽 (Anthracen) 等，均屬于此組。

第三組爲氫化芳香族之化合物 (hydroaromatische Verbindungen) 及松節油 (Terpene)，松節油對於苯之衍生物固接近，但與其非甚無別。

### 1. 苯族或芳香族 (Benzol-oder aromatische Reihe).

當有機化合物尚未詳細分類及其學術尙少發達時期，吾人已將許多在自然界因一種芳香氣味而顯著之物質統稱爲芳香之化合物 (aromatische Verbindungen)，此種名稱，至今猶沿用之，固非其本意矣，吾人明瞭芳香族化物爲苯之衍生物，苯由  $C_6H_6$  分子式所組成，大約爲下列之結構：

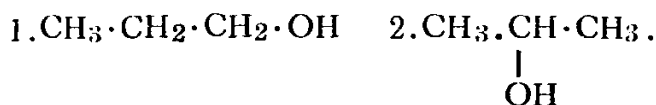


吾人可用下面之實驗爲基礎，以創造於有機化學方面甚爲重要之苯式：

因由苯之定量分析，而得其一定之組成爲  $CH$ ，由其分子量之測定而證明其分子爲此最簡單組成之六倍： $C_6H_6$ ，故爲此種組成的物質，設一種結構式使與其碳素之四價不抵觸，並自然說明其性質及變化時，則有相當之困難也，此種分子式極不飽和，因一種六碳烷含有十四個氫，一種六碳烯含有十二個氫原子，一種六碳炔尙含有十個氫素焉。因苯之氫素，較炔類爲尤少，故其不飽和之性質，應由其添加及氧化之現象，特別顯露，但其反應正與是相反，添加之作用固有，然多緩慢，至其衍生物對於氧化劑，普通多堅定不變，往往仍爲其最終之物質，由此首先可以決定其無疑屬之不飽和之性質焉。

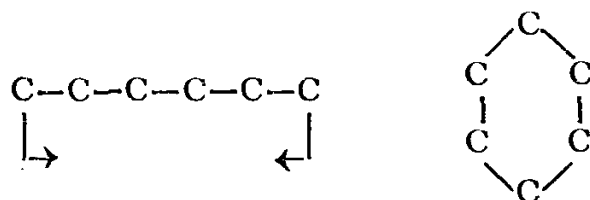
再者由一切之觀察，而得到一個結果，苯之六個氫原子，其價次

係相等的，此種情形，吾人用實驗方法，已嚴格證明之矣，由是其六氫原子與碳素之結合勢必一致也，設非如此，吾人由苯必能製造同分異構之單取代物，如同丙烷一般，即在其鏈端之一個氫原子及其中間之一個氫原子為他組取代時，則成兩個同分異構之式：

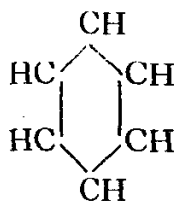


一種如此之同分異構，在苯中絕未之見，吾人知道苯之單代體無數，但永為一種：一種苯胺 (Anilin) 一種酚 (Phenol)，一種氯苯 (Chlorbenzol) 一種苯甲酸 (Benzoessäure) 等等。

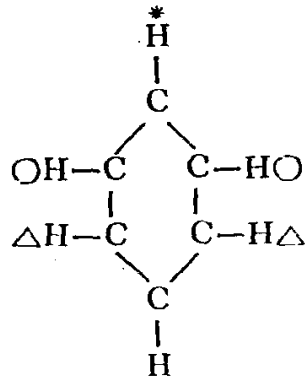
如由 Kekule 氏假定在苯中六個碳素之鏈，閉合而為一環時，所有以上之觀察始得一種光明正確之說明：



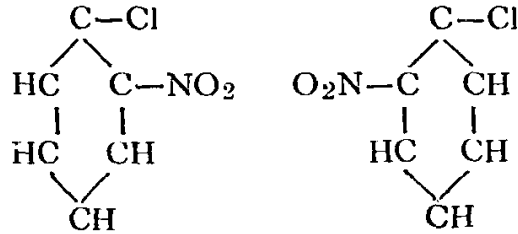
因六碳原子，各與一氫素相連，而生成一種由六個 CH 組所成之環鏈，但關於彼之第四價次如何分配，毫未道出也：



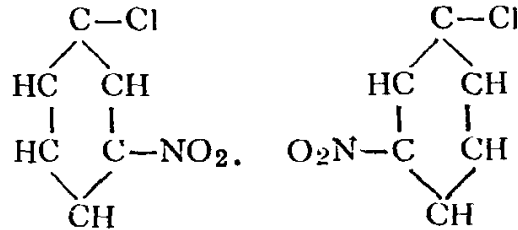
在上列假定式中氫原子之相等價次，不惟顯而易見，且為表示其準確之一種假設也，同此種觀察為一致之情形，吾人已能證明，在苯式中對於任何一氫原子有兩對氫原子與之整齊相連，故每對中之一氫原子或其他另外氫原子為任何一個取代體所取代時，乃無二致，為表明之，則以星標註於任何一個氫原子之上，對此整齊之兩對氫原子可用圓圈或三角表明之：



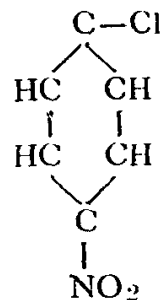
設用星標表明之氫原子為氯素取代時，則於第一對氫(O)原子中，無論其右邊或左邊之氫原子，對於一種取代體，例如與(-NO<sub>2</sub>)行交換時，是毫無區別的：



依法可以表示第二對氫原子(Δ)：

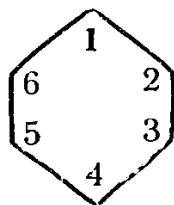


但尚有一處，在苯中祇發現一回：

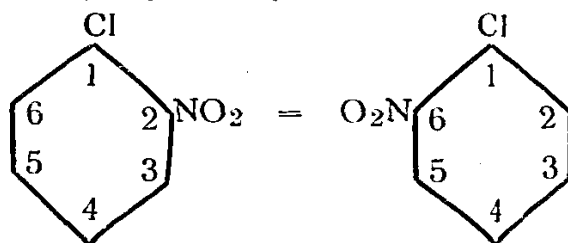


此種由 Kekule 氏的苯分子式所表示之需要，已完全確證之，因

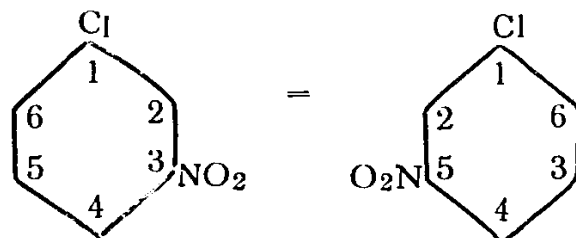
許多研究已表明苯之重衍生物例如上面才述之氯化硝基苯 (Chlor-nitro-benzol) 確實永遠有三樣，再進一步探討此種頗重要之事實，為眉目清楚起見，將苯核 (Benzolkern) 書為六角形，並標以號數：



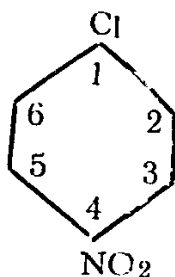
由上面所選擇氯化硝基苯之例，而知 1,2-氯化硝基苯與1,6-氯化硝基苯係一致的 (identisch)：



在此位置之衍生物中稱1,2或隣位衍生物 (Ortho-Deivat), 簡書為o, 故名為隣氯化硝基苯 (o-Chlor-nitro-benzol), 1,3-與1,5-氯化硝基苯亦係互為一致的：

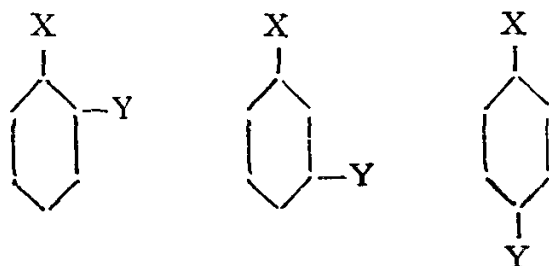


吾人稱此種取代之位置為1,3位，或間位 (meta-Stellung), 簡書為m, 例如間氯化硝基苯 (m-Chlor-nitro-benzol), 如取代部份立于氯之對角時，例如 1,4-氯化硝基苯：



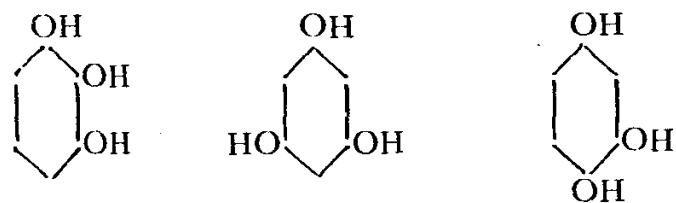


則有第三可能之形勢，以對位(para)字表徵之，簡書為p,例如對氯化硝基苯(p-Chlornitro-benzol),  
故此三種隣位(ortho),間位(meta),對位(para)之同分異構等子下列一般之分子式：



此外同分異構依 Kekule 氏之苯式為不可能，亦未觀察之。

由此苯式依同法可以衍生三種可能之衍生物，若進入苯內之取代體(Substituenten)相等時，亦祇有三樣可以料到者，此三種分為近位(Vicinal), 整位(symmetrisch)及偏位(asymmetrisch)者，例如：



近三羥苯

整三羥苯

偏三羥苯

1,2,3-oder

, 1,3,5-oder

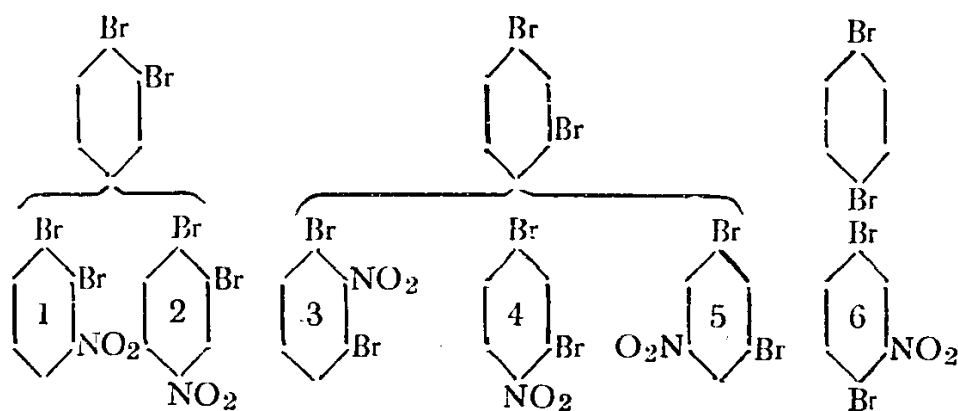
1,3,4-oder

vic-Tri-oxy-benzol, sym-Tri-oxy-benzol, asym-Trioxo-benzol,

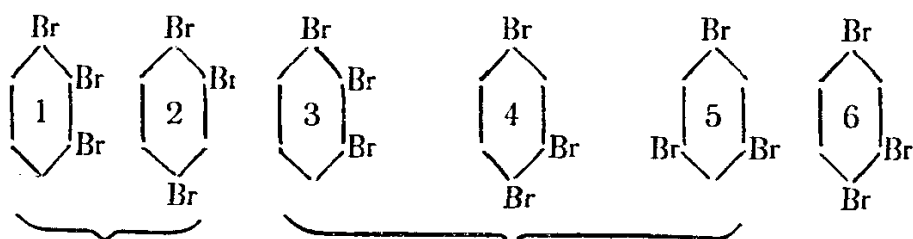
若其不等時，則同分異構之數，自然增多。

此種絕對鑑定之同分異構的變化與吾人以實驗之方法，測定苯之衍生物之位置(Ortsbestimmung), 用 Körner 氏所擬之例以說明之，假定有三種二溴苯(Dibrombenzole)供吾人採用，待決之疑問，係何者為隣位化合物，與何者為間位，及何者為對位是也。

為解決此問題時，先將三種同分異構硝化之，以是由隣位化物而得兩種單硝二溴苯(Mono-nitro-dibrom-benzole), 由間位得三種，由對位得一種：



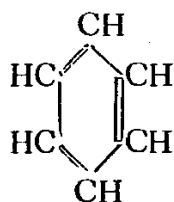
如將此六種硝化物還原之，則得六種不同之二溴胺苯 (Dibrom-aniline)，可以經過重氮化物 (Diazoverbindungen) 易于變為三溴化苯 (Tri-brom-benzole)：



由上列各式觀之，能衍生兩個之二溴苯定為隣位化物，給三個三溴苯者，勢為間位化物，祇有一個者，祇能為對位之二溴苯，若細察之，溴之位置1與3相同，4與2及6亦相同也。

於此種觀察之後，吾人仍歸回苯環鏈之探討，依照上面探討之結果，苯係由六個 CH 組所合成之環鏈，已證明之，但尚有一疑問在焉，即六碳原子第四價次，於苯鏈內，如何安插，此問題之一種十分滿意的解答，至今尚未成功。

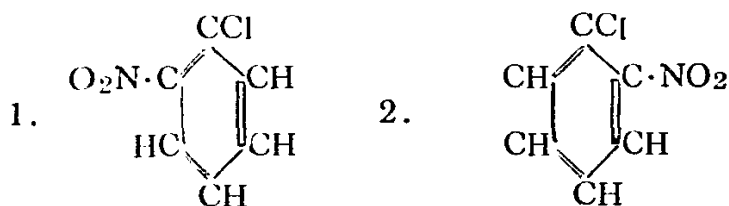
最初 Kekule 氏之假說云，在苯核內有三個尋常之二鍵結合：



此種假說，固為最簡而明者，但有許多處與之相抵觸，至今尚未解

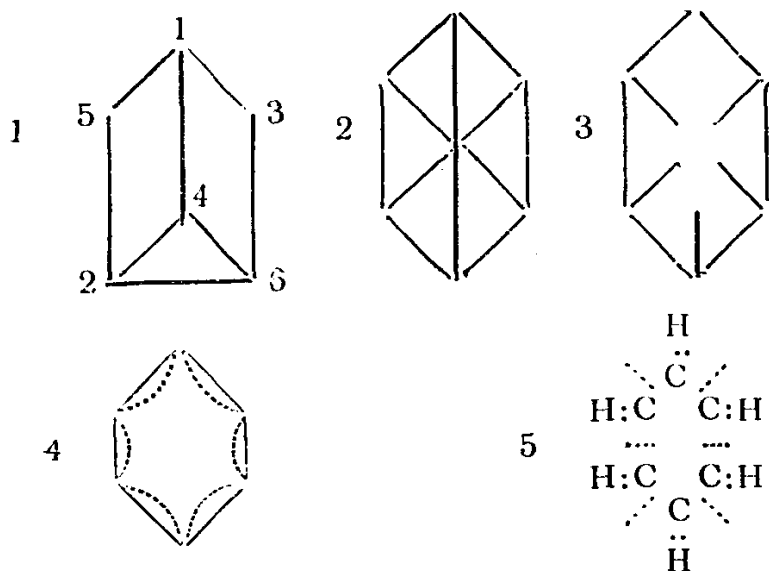
除之，例如前述之同鹵素添加作用，經過極慢，依則一種含三個二鍵結合之物質，其作用正應與之相反也。

另一種對於 Kekule 氏之假說抵觸尤甚，即由其式內之 1,2 位及 1,6 位可以衍生兩個隣位之衍生物，但不得作為同分異構之二種衍生物：



因與取代體相連之二碳原子，有一種為二鍵結合所銜接，其他則否，但實際上，確亦祇有一種隣位之衍生物，此種現象，可由 Kekule 氏假定之振動學說 (Oscillations Theorie) 說明之，蓋在苯核內之結合，常發生一種放速依序之交換也。

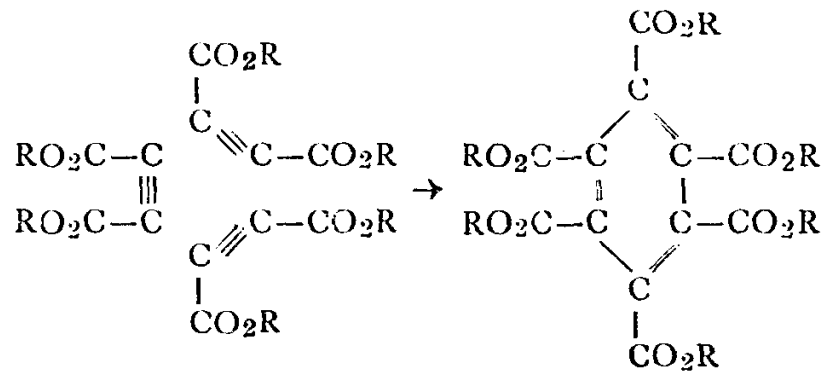
即其他一切已排就之苯的分子式，亦各有其短處，且其說明，較 Kekule 氏之式亦不見為佳，例如 Ladenburg 氏之稜柱式 (Prismenformel) [1]，Claus 氏之對角線式 (Diagonalformel) [2]，Baeyer 氏之中心點式 (zentrische Formel) [3]，Thiele 氏之式 [4] 及最新之電子式 (Elektronenformel) [5]：



所有以上各種苯式，對於芳香族物質特性之由來，及其本質，均未能道出其一二也。

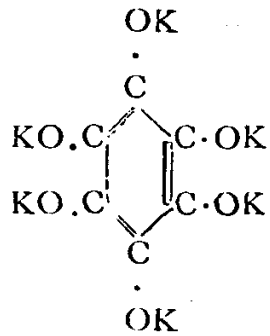
苯核之生成及分裂 (Bildung und Aufspaltung des Benzolkerns).

由脂肪族之簡單化合物生成苯之衍生物有許多例子，例如乙炔於赤紅時變為苯，乙炔二酸酯因吡啶之作用，聚成苯六甲酸酯(Mellitsäureester):



丙酮之縮合，成整三甲苯 (Mesitylen) 及由丁二酮 (Diacetyl) 之生成醌 (Chinon) 亦屬上面所舉之例。

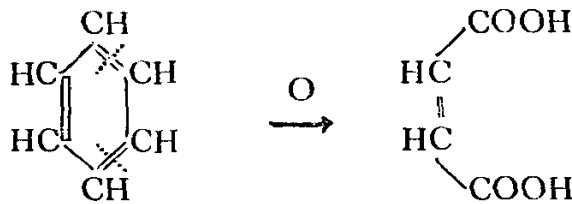
一氧化碳同鉀共熱之時，則生成六羥苯之鉀鹽(Kaliumsalz des Hexa-oxy-benzols):



Diels 氏用兩二鍵綜合 (Dien Synthese) 之方法，甚易由開鏈變為六員之環鏈化合物(見後)。

反之，亦可由苯之衍生物分裂為開鏈之化合物，此種例子亦不少，例如小心氧化酚 (Phenol) 時，則得消旋之酒石酸，苯則可以裂為

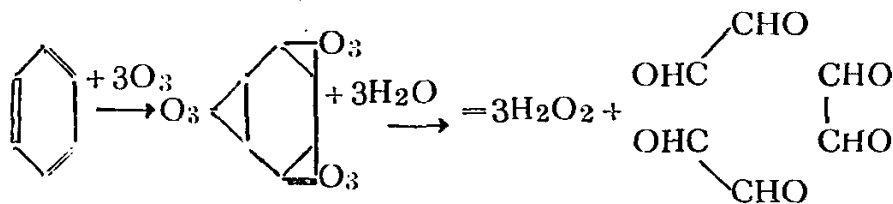
順乙炔丁二酸 (Maleinsäure):



用氧化銀與對醌 (Chinon) 作用時，亦生成此種酸：

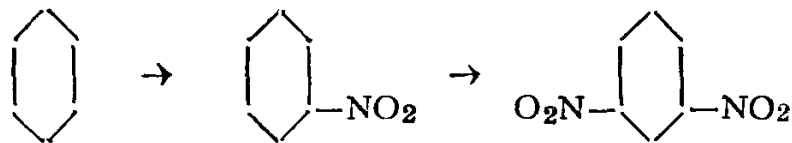


苯同臭氣 (Ozon) 作用，可以分裂為三分子乙二醛 (Glyoxal)：

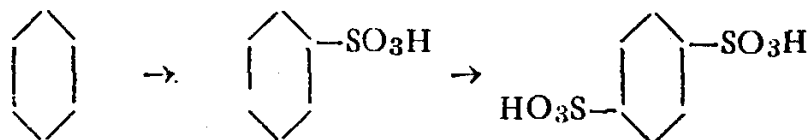


### 芳香族之特徵 (aromatischer Charakter).

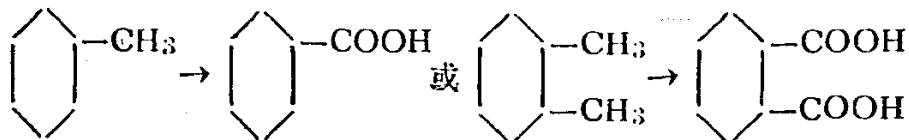
苯之衍生物同開鏈化物，雖有若干一致之反應，但確可為彼提出數種特徵之變化，其硝化 (Nitrierung) 作用，為通行之現象，每視硝化時之情形，而變成單硝化物或多硝化物，例如：



可為硫酸所磺酸化 (sulfurieren), 磺組 (Suifo-gruppe-HSO<sub>3</sub>) 因之一或多次進入苯核：



大多數苯之衍生物對於氧化劑安定的，如彼含飽或不飽和碳氫之側鏈 (Seitenketten) 時，則被氧化成羧 (Carboxyl)：



芳香族鹵素化物之安定，亦可為其特徵，碘化甲烷或碘化乙烷能起許多之反應，而氯化苯或溴化苯則否，鹵素在芳香族化物中結合較為堅固，故彼在綜合法上不及鹵素化烷角色之重要，雖然，在芳香族方面，亦可行無數之反應，因在硝化物與磺酸化物以及腭化物與重氮化物中已有許多物質，具強大反應之能力，供吾人採用也。

### 煤膏為製取苯族化物之原料

當乾溜石礫時，生出重要之副產物為煤膏，煤膏係一種有機芳香族化合物繁雜之混合體，粗者因渾懸礫屑成黑色，比重1,1至1,3,為分開其主要之成分，先經一種蒸溜，普通分四次承受之：

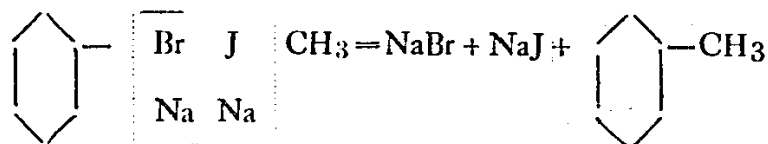
1. 輕油 (Leichtöl) 約至150°.
2. 中油 (Mittelöl) 由150°約至210°.
3. 重油 (Schweröl) 由120°約至270°.
4. 萘油 (Anthracenöl) 由270°約至400°.

輕油除苯外，含一甲苯 (Toluol)，二甲苯 (Xylole)，三甲苯，假三甲苯 (Pseudo cumol)，環戊二烯等等，除這些碳氫外，松脂 (Harze)，烯屬烴，鹼性及酸性之成分存於其內，故用硫酸，水及氫氧化鈉振盪之，旋於蒸溜器內用小心蒸溜法分開之，由中油內製得在工業上重要之駢苯，其內亦含許多酚，重油為一種由若干物質合成之雜體，通常不再分開之，即用之保護木料之朽腐，萘油之用途，主要用於製萘方面，為茜紅 (Alizarin) 與陰丹士林 (Intanthren) 及其他重要顏色之原料，當煤膏蒸溜時除得這些物體外，餘下黑油 (Pech)，於熱時軟化，冷成堅硬之質，為一種不可分之雜質。

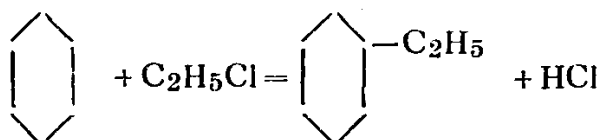
#### a) 苯之碳氫化物 (Benzolkohlenwasserstoffe)：

除去煤膏內所含許多芳香族之碳氫外，亦有重要之方法，可以

供其製造，例如 Fittig 氏以鈉去溴化苯及碘化甲烷之鹵素時，則兩個餘體結合為一甲苯：

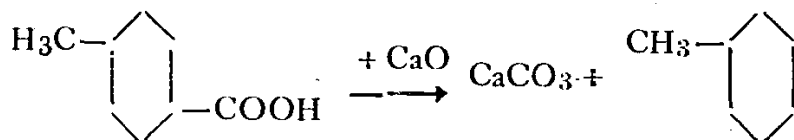


Friedel及Crafts 氏發明之氯化鋁綜合法(Aluminiumchlorid-synthese)係將一種芳香族之化合物與一烷基鹵素化物於加入氯化鋁時而反應，例如：

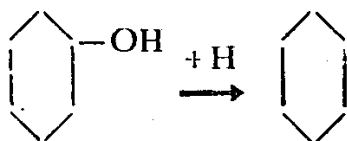


在此反應中常生意外之變化，即氯化鋁亦有破壞之作用，不惟烷基組輸入於分子內，且亦由之分出。

單純的芳香族碳化氫之製法，乃根據芳香族酸與氧化鈣乾溜時分出二氧化碳氣而變為該基本碳化氫，例如：



Baeyer 氏之鋅粉蒸溜法(Zinkstaubdestillation)係苯之含氧衍生物一種還原作用，例如於氫氣流中蒸溜酚經過灼熱之鋅粉時，則得苯：



1. 苯 (Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$ )·此種重要碳化氫之結構式生成與製法前已述之，其化學變化亦已提及一部，以下祇就其枝節補述之。

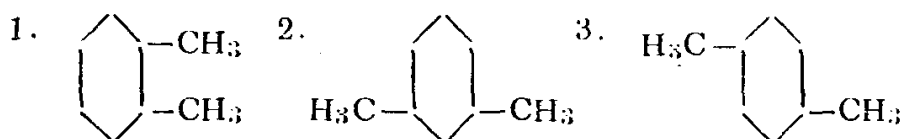
苯為一種流動有折光作用之液體， $20^\circ$  時比重為0.879，燃燒時發生光亮帶黑色濃煙之火燄，在 $5,4^\circ$ 時凝固，沸點 $80,4^\circ$ ，其氣味非常顯著；苯為脂肪及松脂優美之溶劑，其硝化作用(Nitrierung)與磺酸化作用(Sulfurierung)工業上施行甚多，頗為重要，普通由煤膏中蒸

出之苯不純，含少量噻吩(Thiophen)，此物與一種溶於濃硫酸內Isatin之溶液振盪時，生成深藍色之液此種反應名(Indopheninreaktion)。

苯之證明，係用 Nickelcyanurammoniak 之反應，以5克結晶之硫酸鎳溶于20CC水內，與2,5最純之氰化鉀溶于10CC水之溶液混合，然後與20CC濃氨水溶液在零度時放置半小時，於玻綿上濾過，並於溶液內加入50%之醋酸至開始混濁為止，振盪之，則沉出一種淡藍色粉末之化合物為  $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$ ，其同系物均無此反應也。

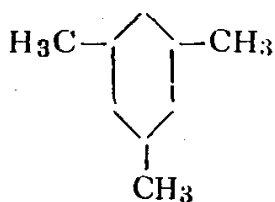
2. 甲苯(Toluol  $C_6H_5 \cdot CH_3$  亦稱 Mono-methyl-benzol) 與苯一樣，由煤膏中製得，亦可按一般為堯基化的碳化氫之生成以製得。其沸點在  $110,3^\circ$ ，其化性與苯相似，為工業上重要之原料，用之製造三硝甲苯(Tri-nitro-toluol) 貴重之炸藥及糖精(Sacharin) 者特多，苯甲醛(Benzaldehyd)，氯化苄(Benzyl-chlorid) 與苯甲酸(Benzoesäure) 亦由之製得。

3. 二甲苯(Xylol  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ ) 有三個，為苯之理論(Benzoltheorie) 所需要之位置之同分異構(Stellungsisomere)：



在此三種中，間二甲苯(m Xylol) 於煤膏內含之較多。

4. 整三甲苯( $C_6H_3 \cdot (CH_3)_3$ ) 祇能有三種，但因烷基組之不同，則三種甲乙苯與二種丙苯亦有相等確定之組成，這些物質，以整三甲苯，亦稱 1,3,5 三甲苯；

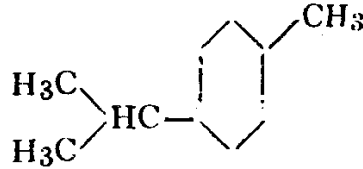


為最有趣，因其由丙酮生成也。

5. 在甲丙苯(Cymol  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix}$ ) 之中，對甲異丙苯(p-Methyl-



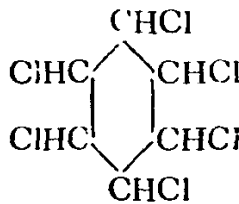
-Isopropyl-benzol):



有一特殊之地位，因此種化合物為若干松節油類之成份，故用簡單之反應，由松節油或樟腦可以製成，亦可綜合製得，於羅馬之茴香油，在 Thymian 油及 Eukaiptus 等油內含之，味令人愉快，沸點 $175^{\circ}$ 。

### b) 苯烴之鹵素衍生物 (Halogenderivate der Benzolkohlenwasserstoffe).

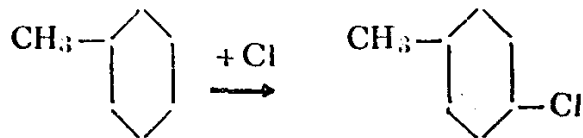
依照 Kekule 氏之學說，苯為一種含三個二鍵結合之式，故在一定手續之下，能添加六原子氯，例如於日光下與之作用，則苯經片刻變成一種白色結晶之質，名六氯苯 (Benzol-hexa-chlorid)：



此種物質屬於含氫芳香族之 (hydroaromatisch) 化合物，當其生成時，並無取代物之發生，如有鹵素媒接物 (Halogenüberträger) 時，則苯核之氫素一部或全體為氯所取代。

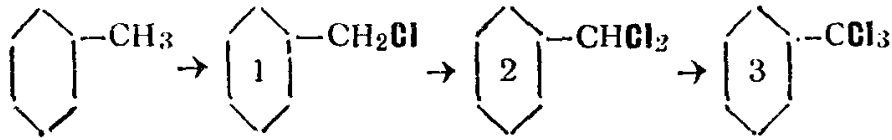
芳香族鹵素化物之另一製法，乃根據重氮化物奇異之變化。

苯之同系物，於氯化 (Halogenierung) 時有極特徵之區別，例如甲苯於冷時，加入碘或氯化高鐵為接觸劑，氯則進入核內；



但於沸點與明亮之光線中時，氯則不進入核內而入側鏈，依次得三

種氯化物，曰氯化苄 (Benzylchlorid) (1) 氯化次苄 (Benzalchlorid) (2) 與三氯甲苯 (Benzo-trichlorid) (3):

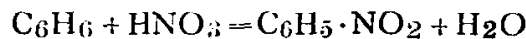


氯素在核內，抑在側鏈中對於芳香族鹵素化物之變化頗重要，如與核相連時，固可施行若干之反應，例如 Fittig 氏之反應，但此種氯素通常反應不強烈，但在側鏈中氯化之化合物，相當烷基鹵素化物，並頗類此，反應甚猛，故吾人常用氯化苄輸送苄基 (Benzylrest  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2$  於他化物中也，芳香族之鹵素化物可以還原成碳化氫。

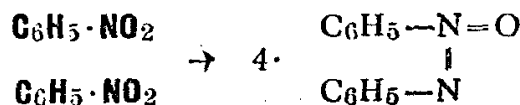
此節重要之物質為溴化苯 (Brombenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}$ )，係一種沉重之液體，沸點  $175^\circ$ ，有特徵之氣味，才述之氯化苄為無色透明之液體，比重為 1.11，於  $176^\circ$  時沸騰，其蒸氣刺激眼目流淚甚烈，曾在軍事化學方面，用為催淚劑。

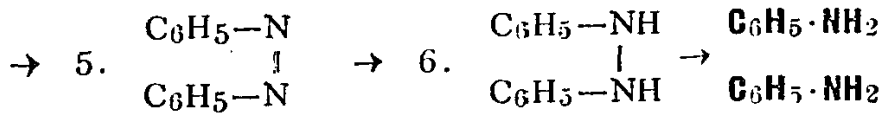
### c) 硝基衍生物 (Nitroderivate).

芳香族之化合物甚易為硝酸所硝化，係其特徵，前已述之，即一個二氧化氮或多數進入其分子，此種硝化作用分出水即成：



故多加入濃硫酸以促成之，藉此預防硝酸之稀釋，硝化之易頗不一致，苯核上烷基組愈多之碳化氫，硝化愈為放速，再者酚類 (Phenole) 及胺 (Amine) 硝化非常之易，硝化物多為黃色，難溶於水，但易溶於濃硝酸內，彼之還原物質於理論及實用上均重要，此種還原體雖屬於以下各節之物質，茲於此處即略述其梗概，於還原時，視所選實驗之方法，或一分子硝化物或二份子硝化物參加反應；

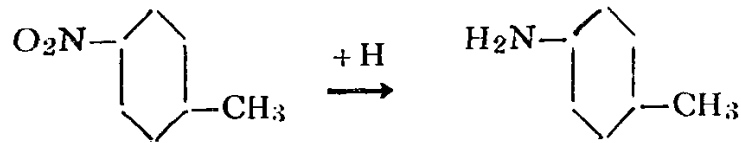




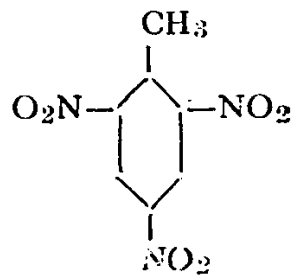
在上列兩種變化中所成之結果物質，均為苯胺(Anilin)，至亞硝基苯(Nitroso)(1)，氫氧苯胺(Hydroxy lamin)(2)，氧化偶氮苯 Azoxybenzol(4)，偶氮苯(Azobenzol)(5)與二苯肼(Hydrazo-benzol)(6) 祇為中間過渡之物質，曇花一現耳，硝化物之價值，即在其能變成以上各種物質，主要者為苯胺及二苯肼，工業上製造甚多。

1. 硝基苯(Nitro-benzol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$ ) 乃由硝酸與硫酸之混合體，同苯作用製成，為一種黃色於 $209^\circ$ 時沸騰之液體，具強烈苦杏仁油之氣味，其在製香肥皂上之用途即由於是，若再硝化之，則成間硝基化苯，工業上亦製之。

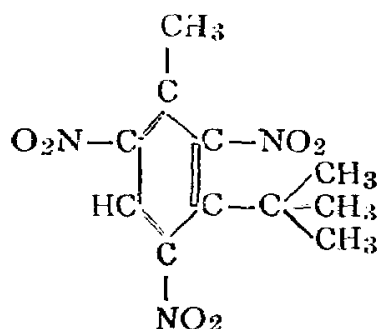
2. 硝基甲苯(Nitro-toluole  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\rangle$ ) 有三種，隣位及對位者生成於甲苯直接硝化之時，與硝基苯一樣之重要，因還原而成相當之甲苯胺(Toluidine):



此種化物構成許多顏料之原料，如同苯胺一般，極力硝化甲苯時，則生成三硝甲苯(Tri-nitrotoluol)，係一種作用甚猛之炸藥:



3. 人造麝香(Kunstlicher Moschus 亦稱2,4,6-三硝假丁甲苯2,4,6-Tri-nitro-pseudo-butyl-toluol)，係一種由三硝甲苯衍生之物質，因其有強烈麝香之氣味，故作為香料售之，其結構式如下：

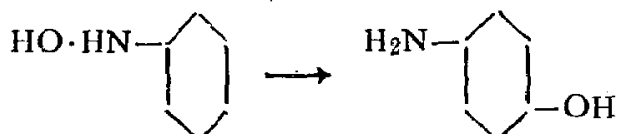


d) 羥苯胺與亞硝化物 (Hydroxylamin-und Nitrosoverbindungen).

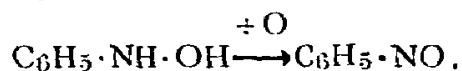
用鋅粉與氯化銨小心還原硝化物之水溶液，則彼變為羥苯胺 (Hydroxylamine) :



羥苯胺能將Fehling氏液還原，並於硫酸性之液中，易發生一種變換之作用而成對羥苯胺 (p-Amino-phenol) :



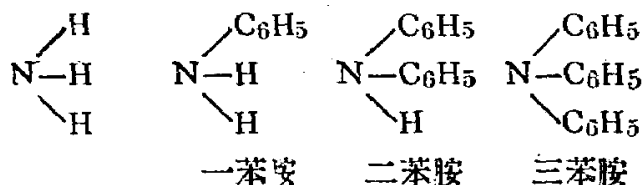
羥苯胺於氧化之時，則生成亞硝基苯 (Nitroso-benzol):



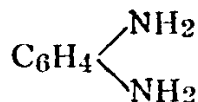
此種化合物為白色美麗片狀之結晶，有刺鼻之氣味，熔點 $68^\circ$ ，在熔解或溶解之狀態時呈碧綠色，此二種顏色之變態，由于亞硝基苯在固體時為重分子，在液體時則為單分子也。

e) 芳香族之胺化物 (Aromatische Amine).

芳香族之胺類由氨之氫原子漸漸為苯基組所取代而成：

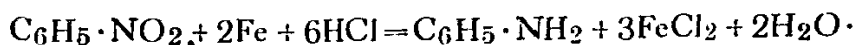


亦能多數氨基組進入苯核之內而生成隣位間位及對苯二胺 (Phenylene-diamine):

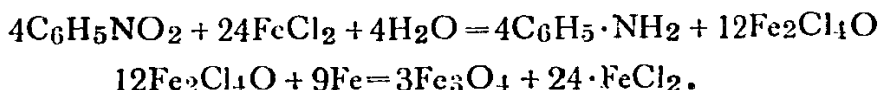


### 1. 苯胺及其衍生物 (Anilin und seine Derivate).

苯胺 (Toluidine 衍此) 係用鐵與鹽酸還原硝化苯製成:



於此反應中，在工業上，約用其理論所需要 $\frac{1}{4}$ 之鹽酸即足，因有氯化低鐵為接觸時，鐵與水亦能還原:

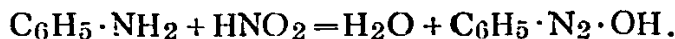


在實驗室內作小規模之實驗時，則用錫或鋅以代鐵，

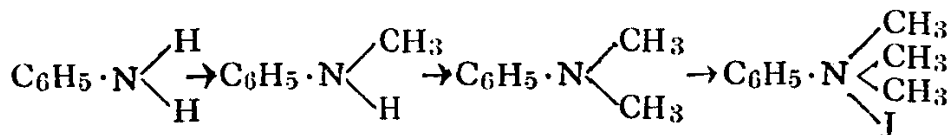
苯胺為一種無色透明之液體，在空氣中變為棕色甚速，沸點 $184^\circ$ ，氣味顯著有毒，因為鹼類，能同無機酸及有機酸生成美麗結晶之鹽，但其鹼性較甲胺或乙胺為弱，因苯組 (Phenyl-gruppe) 屬於陰電之根基也。

### 苯胺之反應 (Umsetzungen des Anilins).

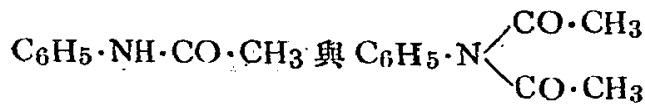
苯胺對於亞硝酸之反應至為重要，在一定方法之下，生成一種重氮化合物 (Diazo-verbinding):



為製顏料之原料，於許多綜合法上亦有相當之用途，如脂肪族之胺類一般，亦同鹵素烷基作用，變為第二與第三鹼類，最末變為第四銨化物 (quaternäre Ammoniumverbindungen):

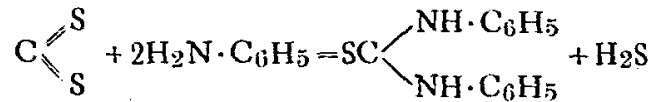


氨基之氫素亦能為酰基組 (Acyl-gruppen) 例如為乙醯基所取代:

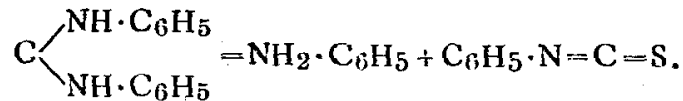


生成二乙醯苯胺 (Anilide) 常為鑑定酸類之用。

苯胺或他種芳香族之第一胺類與二硫化碳，於脫出硫化氫之下，結成重取代之硫化脛：



與鹽酸作用時，則裂出一分子苯胺而變成芳香族之芥子油，由二苯硫化脛 (Diphenyl-sulfo-harnstoff, Sulfo-carbanilid) 而得苯基芥子油：



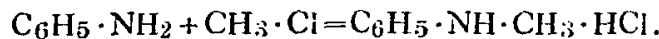
苯胺易為氧化劑所變化，即在極稀釋之溶液內亦為漂白粉變成一種紫色之氧化物質(漂白粉對於苯胺之試驗非常靈感)，吾人亦可用此種反應於苯變成苯胺後以證明苯也，若於他種氧化情形之下，則生成亞硝基苯，硝基苯，苯胺黑 (Anilinschwarz)，醌 (Chinon) 與若干他種物質。

## 2. 甲基苯胺 (Die Toluidinne).

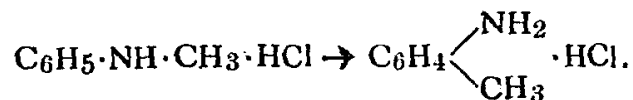
於苯胺之苯核內由一個甲烷基組之進入而生成三種甲基苯胺

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$  其中以隣位及對位為最要，因用之以製造寶貴之顏料 (例如 Fuchsin 及 Safranin)。

一種有趣之變化係由苯胺變為甲基苯胺，如苯胺同氯化甲烷煮熱之時，則先生成鹽酸苯甲胺



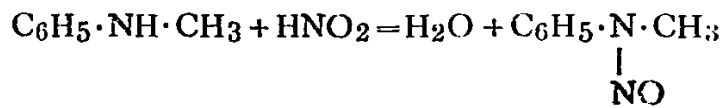
此種化物於加熱之時變換而成鹽酸之甲基苯胺：



### 3.) 氮素烷基化之苯胺 (N-Alkylierte Aniline).

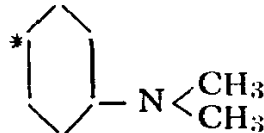
因苯胺之烷基化吾人可以得第二第三鹼類以及第四銨化物，當鹵素烷基與苯胺作用時，多半生成這些物質之混合體，須分開之。

1. 苯甲胺 (Mono-methyl-anilin  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3$ ) 乃一種脂肪族與芳香族之混合第二鹼類，為一種無色透明之液體，具不愉快之鹹味，亞硝酸能將之變為苯基甲亞硝酸胺 (Phenyl-methylnitrosamin):

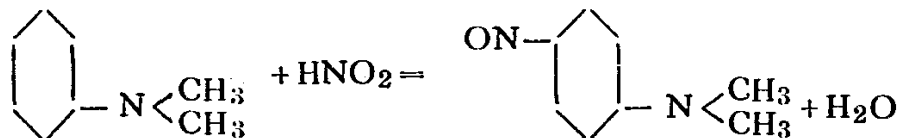


係一種難溶於水之中性化物，吾人利用其生成，由一種鹼類之混合物中，可以分出苯甲胺，因用強還原劑，例如錫與鹽酸，可脫去亞硝酸組 (Nitrosogruppe) 復行構成之也。

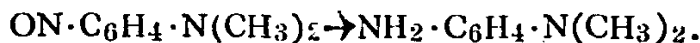
2. 較上為要之二甲化苯胺 (Di-methyl-anilin  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$ ) 為一無色透明當  $192^\circ$  時沸騰之液體，具特別惡劣之氣味，於製造 Auramin, Malachitgrün 與 Kristallviolett 及其他顏料時用之甚多，於頗可注意情形之下，與亞硝酸變化，因其氨基之二氫原子為甲基烷所取代，故於分子之此處無作用發生，但於對位處特別活潑之氫原子(\*)：



與亞硝酸起反應：



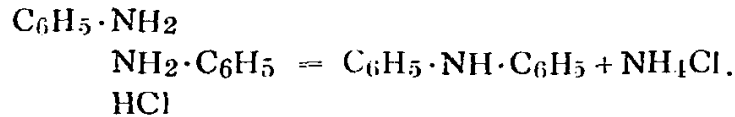
因此生成之對亞硝二甲化苯胺 (p-Nitroso-di-methyl-anilin) 為一種綠色之物質，因其可以還原成對氨基二甲化苯胺 (p-Amino-di-methyl-anilin) 而重要：



二甲化苯胺同稍逾之溴及氨生成深藍綠色 (證法)。

## 4. 二苯胺 (Di-phenyl-amin).

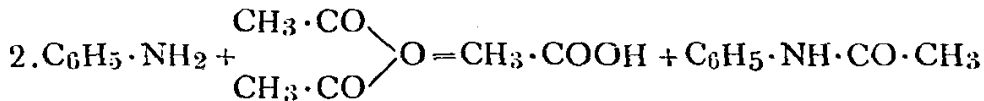
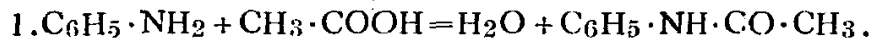
二苯胺爲純粹芳香族之第二鹼類，工業上用苯胺與此鹽酸化物熱至 $140^{\circ}$ 製得：



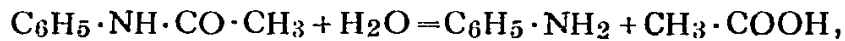
爲美麗片狀之結晶，有一種愉快似花之氣味，其在濃硫酸內之溶液即與稀釋時之硝酸，亦生一種深藍色。

## 5. 醯基苯胺 (Anilide).

醯基苯胺可稱爲醯基化之苯胺，或名爲苯基之胺化醯，由苯胺與相當之酸共熱製得，或用此酸之無水化物或其氯化物：



製造此種化合物，或爲表徵芳香族之鹼類，或藉醯基之輸入，而給與氨基組一種防線，因同單體氨基類之反應甚烈，常用醯基苯胺以代之，因彼如同胺化醯一般，亦能鹼化：



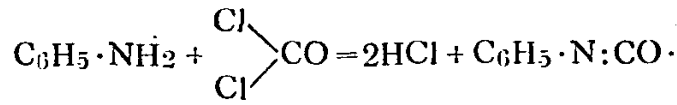
故其爲各種反應貴重之中間物質也。

1. 乙醯苯胺 (Acetanilid, Antifebrin  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ) 生成於一苯氨基同冰醋酸久煮之時，有退燒去濕之性質，由水中結成片狀之晶，熔點 $114^{\circ}$ ，於其濃硫酸之溶液內，加入重鉻酸鉀之粉末成紅紫色（證法）。

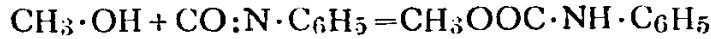
2. 苯胺基醋酸 (Anilido-essigsäure 或名 Phenyl-glycin  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ ) 固不屬於原來之醯基苯胺，但可視爲氨基乙酸之取代物，彼在工業上頗要，因其可變爲靛藍也。

3. 異氧氰酸苯酯 (Phenyl-isocyanat  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{CO}$ ) 可視爲二氧化碳之苯胺，由日光氣與苯胺之作用生成：



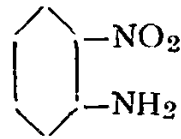


爲一種有刺鼻氣味之液體，如同他種 Iso-cyansäure-ester 一般，爲證明醇類的氫氧組寶貴之試藥，例如：



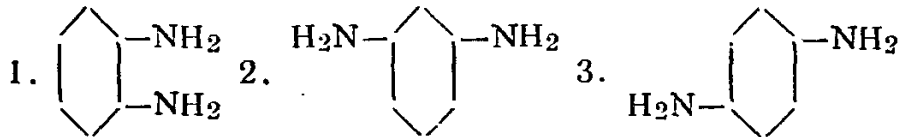
### 6. 苯胺之取代物 (Substitutionsprodukte des Anilins).

苯胺如同苯之碳化氫一般，亦可氯化與硝化，惟反應較烈，故須小心爲之，由此生成之氯化或硝化苯胺，其性質因新進入之原子或原子羣的影響而變，即其氫組之離性特別衰弱，甚至不能同酸構成安定之鹽，例如隣硝基苯胺 (o-Nitranilin):



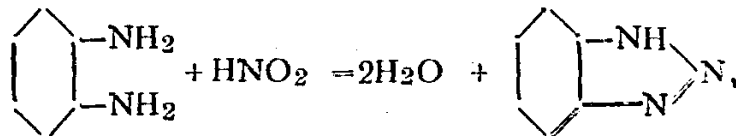
### 7. 苯二胺 (Phenylen-diamine).

苯核之二氫原子爲氫組取代時，則生成三種苯二胺

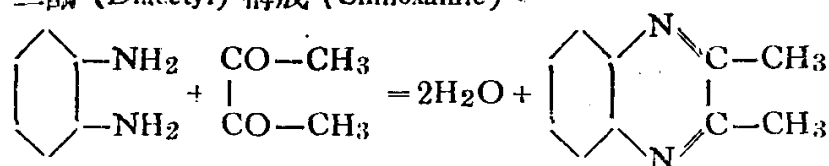


由相當之重硝化物或硝基苯胺 (Nitranilin) 之還原作用而生成，其性質因  $\text{NH}_2$  一組相對之位置而不同。

隣位之二氨基苯同三價氯化鐵成一種鮮明之紅色，並因兩氫組相隣，能成若干隣位之縮合 (Ortho-kondensation)，與亞硝酸作用時，變成 Azimido-benzol:

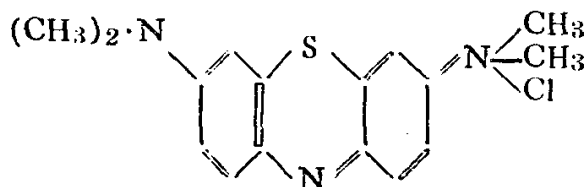


與丁二酮 (Diacetyl) 構成 (Chinoxaline) :



間位之二氨基苯無此種縮合之傾向，但與亞硝酸雖在極稀釋時，亦構成棕色之顏料，稱為 Bismarckbraun.

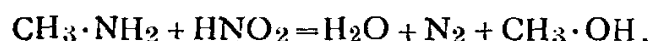
對位之二氨基苯甚易氧化，在空氣中即生成帶色之物質而改變，視氧化之情形，由氧化劑變成對醌及亞胺醌 (Chinon-imine)，與其有密切之關係者為甲基藍 (Methylenblau) :



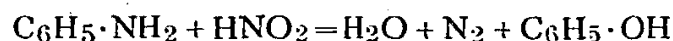
與極微量之鹽酸苯胺及氯化高鐵作用生成鮮明藍綠之顏色，稱為 Indaminreaktion，在稀鹽酸與漂白粉溶液作用時，生成 Chinon-dichlor-diimin，為無色之沉澱，此反應非常靈感。

### f) 重氮之化合物 (Diazoverbindungen).

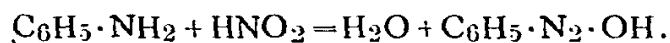
前編已述第一胺類同亞硝酸反應發生氮素，生成醇類：



如不特別小心時，一苯胺亦發生此種變化：

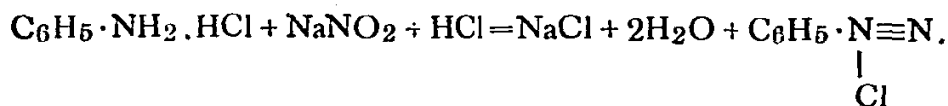


但於實驗之時，將溫度極力降低時，則得一種過渡之物質，含自亞硝酸產生之氮素：



因其係由二氮素所成之重複體，故稱為重氮化物 (Diazoverbindung)，此種重氮體之生成，為芳香族第一胺類之特徵，由 Peter Grieg 氏首先發明之，單體者多不堅定，因其特別易于變化而顯著，無論在理論化學或工業化學方面均甚重要，其製法係將一苯胺鹽之水溶液於

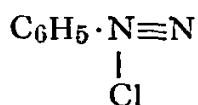
冷卻之下，加入當量之亞硝酸鈉，並加入恰使亞硝酸成單體之鹽酸：



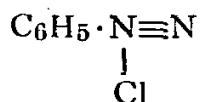
依此法所得重氮化合物之鹽類，仍為水溶液，為將其沉為固體時，則於其濃的水溶液內，先混以絕純之酒精，然後加入醚即得，其純淨之鹽類構成美麗之體，普通甚易爆炸，故於他種反應時，永遠用其水溶液。

重氮化物之結構式及同分異構之關係 (Struktur und Isomerieverhältnisse):

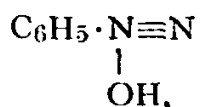
當重氮變化 (Diazotierungsprozess) 時構成之鹽類，例如由一苯胺生成之化合物：



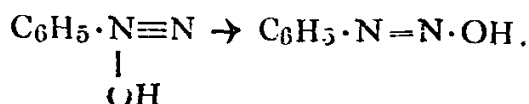
其化學變化與銦鹽完全成一平行線，為將此種關係亦用之於名稱方面，則稱之為重氮鹽類 (Diazoniumsalze) 例如氯化重氮苯 (Benzoldiazonium-chlorid):



如將此氯化物之水溶液與氧化銀振盪之，則得一種有離性反應之溶液，初含氫氧化重氮苯鹽 (Benzol-diazonium-hydroxyd):

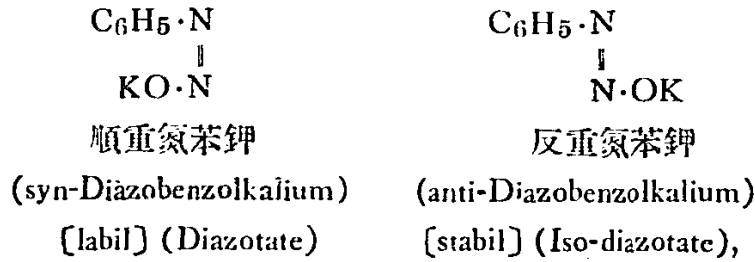


但此種氫氧化物須臾之間，即變換成一種酸：



其金屬化物稱為 Diazotate，此種正規之離類鹽亦不安定，有於放置

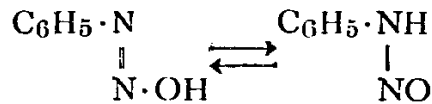
之時即變為同分異構之鹼鹽，加熱時尤速，現在一般的意見，認此二種同分異構為立體的，Hantzsch 氏謂此二種形勢由于兩氮素間之二鍵結合(與前述之反丁烯二酸及順丁烯二酸相似)：



若於此反重氮苯鉀溶液內，加酸使成酸性，則發生一種甚速之變換作用，其結果物質為亞硝化苯胺：

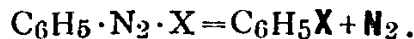


此種亞硝化苯胺 (Pheny-nitrosamin) 復為鹼類變成反重氮化鉀，故此二種化物如真酸對於假酸之關係一般：



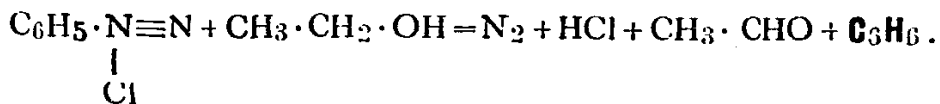
### 重氮化物之反應 (Umsetzungen der Diazoverbindungen).

重氮化合物之反應，既繁且要，其氮素於反應時由分子內逸出，但與其相聯的一價之餘體，游進苯核之內：



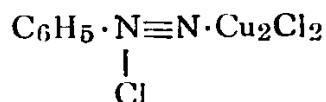
例如吾人可以依此法將氫素，鹵素及氫氧組等輸至重氮組之處，而新進入的原子或原子團之位置乃已確定者。

重氮化合物之變為環屬烴由重氮鹽與醇類之加熱促成：

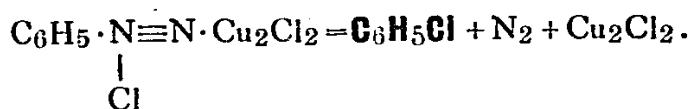


此種變化之經過，由於醇給出氫素，而自己被氧化成醛也。

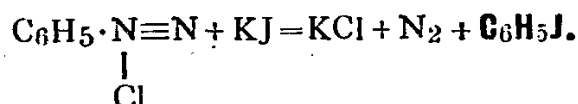
重氮組對於鹵素之取代：經過亦敏速，於此吾人用一種由Sandmeyer氏所發明之方法，此法根據氯化低銅之使用，稱為 Sandmeyer氏之反應，用氯化重氮苯與氯化低銅先生成一種添加物：



此物於加溫之時分裂為氯化苯，氮素與氯化低銅：

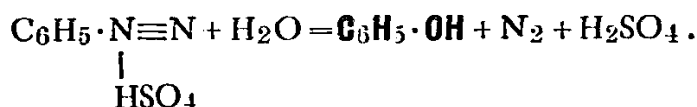


用溴化低銅時，則得溴化苯，碘化苯之製法乃利用重氮鹽與碘化鉀在水溶液內之加熱而成：

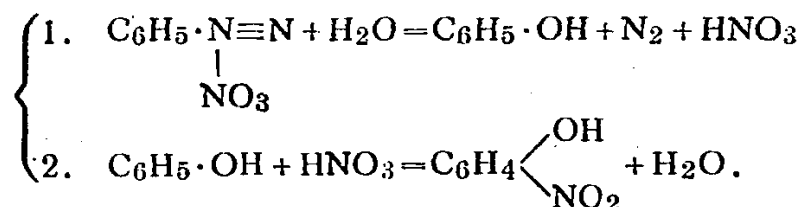


於是從前所用以製造芳香族鹵素化物之方法，由此種 Sandmeyer 氏法而得一種極有價值之補充。

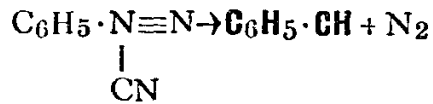
一種重氮鹽類之水溶液於加溫之時，則氮素完全逸出，生成一種羥酸或名酚 (Phenol)：



如爲此種羥酸之分出 (Phenolspaltung) 而用硝酸重氮化物時，則變出之單體硝酸對於酚顯第二作用，生成硝基酚 (Nitrophenole)：



重氮組亦可為氰組所取代，如將一種重氮鹽溶液與硫酸銅及氰化鉀之混合體共溫之時：



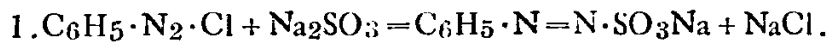
依此法便于得芳香族之腈類。

重氮化物於他種反應時，並不放出氮素，而保留於反應物質之中，此種甚重要之物質，將於下面各節探討之。

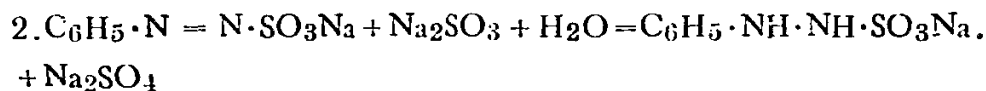
o) 其他重氮體之衍生物 (Weitere Abkömmlinge der Diazoverbindungen).

### 1. 苯肼 (Phenyl-hydrazin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ ).

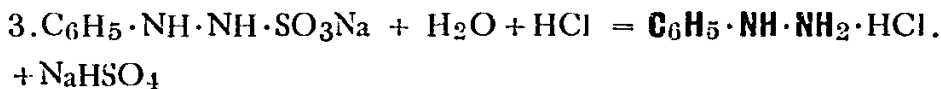
芳香族或苯基化的肼類 (Aryl-hydrazine) 最要者為苯肼，由重氮鹽類，用亞硝酸鈉還原製成，於此，先生成一種重氮體亞硝酸鈉 (benzol-diazosulfonsaures Natrium):



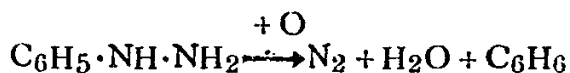
於是此種化物因亞硝酸鈉水溶液之作用，繼續為還原，而成苯肼亞硫酸鈉 (phenyl-hydrazin-sulfonsaures Natrium):



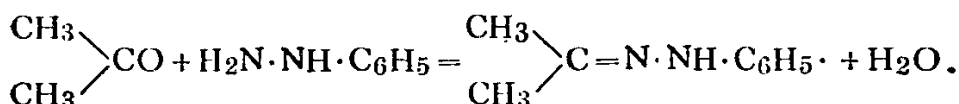
此種化物為濃鹽酸所分解而變成苯肼之鹽酸鹽：



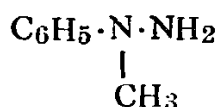
由此種結晶甚美之物質中，可以分出單純之肼，苯肼為無色大塊結晶，於  $23^\circ$  時熔化，在  $242^\circ$  時於分裂之下沸騰，有特徵之氣味，對於氧化劑甚易感變，在空氣中迅速變褐，為氯化高鐵或硫酸銅於發生氮素之下變為苯：



故 Fehling 氏液立時為苯肼所還原，與醛及酮化成苯腙 (Phenylhydrazon)：

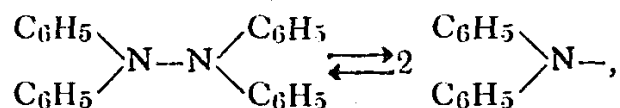


例如與丁二酮，1,2 酮醛及乙二醛等均化成脎 (Osazone)，其對於糖化學發達上之重要前已述之，於此祇提苯腙適于變為氫化環鏈之用，例如 Antipyrin 及  $\alpha$ -Methylindol 之生成，除此以外苯肼有許多同苯胺相似之變化，例如亦可同酸結成苯肼基酸 (Phenyl-hydraziden) 可為證明酸類之用，如在苯胺時一般，吾人能將肼餘體之氫一部或其全部為烷基或苯基所取代，在烷基化之苯肼中為偏的甲苯肼 (as-Methyl-phenyl-hydrazin)：



為酮類特別之鑑定劑，例如在糖類中可用以區別醣糖及酮糖。

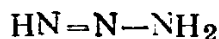
Wieland 氏研究四苯基肼類 (Tetra-aryl-hydrazine) 在溶劑內多或少游離為單體之根基 (freie Radikale)，故由四胺基肼生成二苯氮之基：



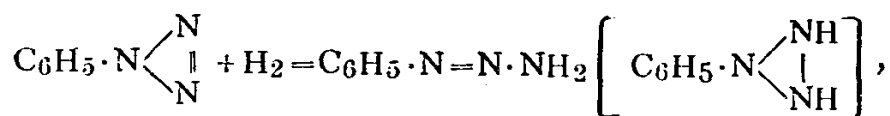
苯肼之證明法，同甲醛共熱之檢體，加入 Nitroprussid-natrium 成藍色，加熱時，藍色變深。

## 2. 重氮氨基化物與氨基重氮化物 (Diazo-amido-und Amido-azo-verbindungen).

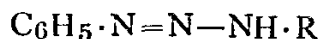
由至今尚未發明之三氮化物 (Triazen)：



以苯基代其亞氮組之氮原子而衍生有趣之三氮苯 (Phenyl-triazen)，係一種不堅定之結晶化物，小心還原一種疊氮苯之醚溶液則成：



於氨基組內進入烷基或苯基時，則成重氮氨基化合物：

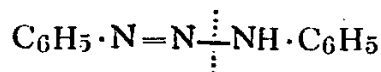


如此式中之R表示苯基或另一種芳香族之餘體時，則為一種純芳香族之重氮氨基化合物，否則為一種脂肪與芳香之混合體。

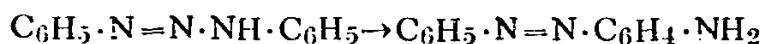
吾人利用重氮鹽對於第一苯胺或第二苯胺之作用，以製重氮氨基化合物：



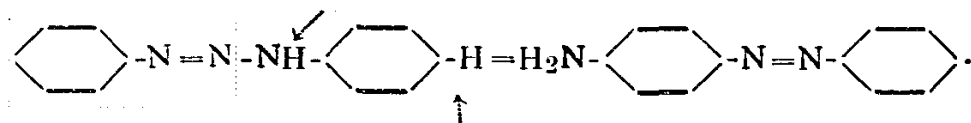
重氮氨基苯 (Diazo-amido-benzol) 為黃色稜柱形結晶，熔點96°，其性質與重氮化物大略相同，在許多特著之反應中，其分子為所分裂：



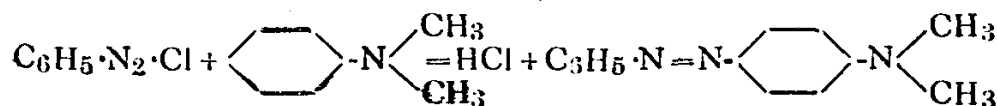
最令人注意者，係其分子自行變換，於學理及實用上，亦均重要，當變換時，因一種苯胺鹽之作用變為對氨基重氮苯 (p-Amido-azobenzol)：



此種變換之結果，乃一種化性中立之物質，變成一種顯著之鹼類，吾人可將此種變化與他種前已述之在苯胺核處之變換作一比較，所有之變換均由于在苯胺氮原子處之衍生物代入核內，重氮氨基苯之重氮苯組  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} = \text{N} -$  與苯相連，彼與對位之氫原子換位，以構成較多安定之氨基重氮苯 (Amido-azo-benzol)：

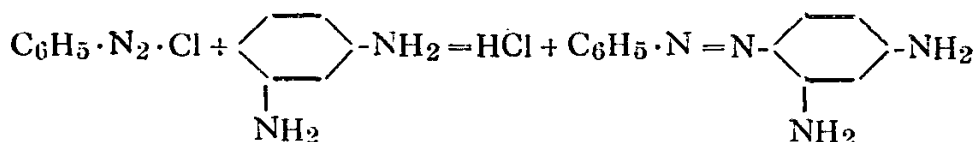


氨基重氮苯之衍生物，亦可不由重氮氨基化合物製得，例如用氯化重氮苯之溶液與二甲化苯胺 (Dimethyl-anilin) 作用時，則重氮化物與此對位的久已認為活動之氫原子相結合而生成對二甲氨基重氮苯：





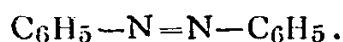
以便再舉一例，吾人亦可用間苯二胺與氯化重氮苯相連合，此種連合實現於一氨基組之對位處，生成2,4-二氨基重氮苯：



此物亦稱 Chrysoidin 爲一種顏料也。

### 顏色 (Farbe).

顏色係物質之直接可由視官感覺之性質，許多有機化合物無色，許多的有色，顏色之性質，與染能之性質是分開的，一種物體可染成色，但絕不能因此遂造成一種顏料，即其未必挾有一種能力或假媒染作用或否而固定於纖維之上也，雖經各方努力之實驗，顏色與物體結構間之關係尙未解決，此種事實由于各種繁雜之點，即關於顏色物理的變化爲未能十分瞭然，一種物體顏色之現出，由其對於一定太長光線吸收之能力，拋開物理的學理，Witt 氏已覓得數種方法以說明有色化合物之結構與顏色之關係，前述之氨基重氮苯，二甲氨基重氮苯與2,4-二氨基重氮苯均係簡單之顏料，Witt 氏謂二種化合物能將毛絲與棉共染成色，須具下列各點，第一須有 Chromophor 組，在此組中主要爲—CO—與重氮組—N=N—，但亦在乎二鍵結合特別之安排，設此進入芳香族之複分子中，則生成一種 Chromogen 例如偶氮苯：

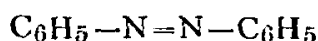


或偶氮苯胺爲顯著之 Chromogene，在此種物體中，顏料之性質，尙潛伏，常自己有色，但不能將他物染色，如欲達此目的時，更須另一種使 Chromogen 內所含之顏色性質能現出之因素，此種因素稱爲 „auxochrome” 組，氨基組與羥組均屬之也，如是則前述之氨基重氮苯等乃真正之顏料，因其含顏料一切之性質也，固體物質之顏色常因溫度之不同而發生連續之變化，Stobbe 氏名之曰 „Thermochromie”，

在許多顏料中之 Chromogene 及 auxochrome 組有係共同的，含偶氮組顏料稱爲偶氮顏料。

### 3. 偶氮化合物 (Azo-verbindungen)

在重氮化物中之偶氮組祇一面與苯組相連，他面與一價之酸餘 (Cl, NO<sub>3</sub>, HSO<sub>4</sub>等) 相接，但在偶氮物體中，則兩個碳烴餘體與偶氮物相連：



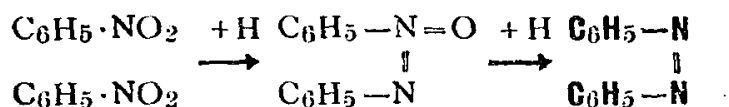
乃一純粹芳香族偶氮化物之模範物體，至甲偶氮苯 (Benzol-azo-methan)：



係代表一種脂肪與芳香混合之偶氮化苯。

偶氮苯之數種衍生物，前已述之，且為顏料之表徵，其生成由于重氮氨基體之變換，或由重氮化物與胺類直接結合。

一種普通之製法，由於硝基體相當之還原，主要用鹼性之還原劑，例如錳粉與酒精之氫氧化鉀，或用電氣之還原作用亦可，將硝基苯變為偶氮苯，當時生成一種中間物質為氧化偶氮苯：



吾人亦可用氧化偶氮苯為原料，用鐵蒸溜之吸去其氧即得。

偶氮苯係一種美麗結晶之質，其色與重鉻酸鉀一樣，熔點68°，沸點293°，由是而知其較重氮化物為堅定，故偶氮化物不能用為發生氮素之反應，因偶氮化物為偶氮顏料之“Chromogen”故饒趣而重要。

### 4. 氧化偶氮苯 (Azoxy-verbindungen).

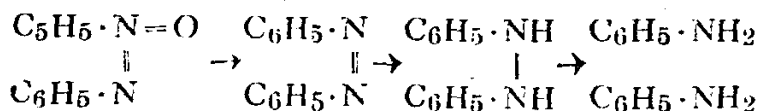
由硝基化物變為氧化偶氮化物，如用硝基苯還原而成偶氮苯之時一樣，成功於相似方法之下，即亦用鹼性之還原劑。

氧化偶氮苯 (Azoxybenzol  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ ) 為無色之物質，

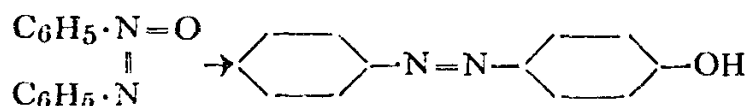
$$\begin{array}{c} \text{||} \\ \text{O} \end{array}$$

常因含微量偶氮苯，稍帶黃色，於還原時先成偶氮苯，繼成二苯肼

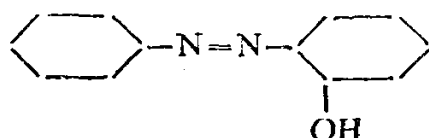
，最後變成二分子苯胺：



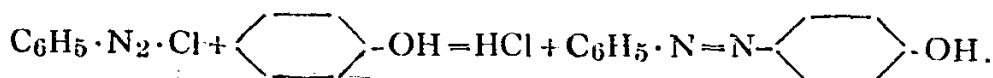
氧化偶氮苯為溫熱濃硫酸變換成對羥偶氮苯 (p-Oxy-azo-benzol):



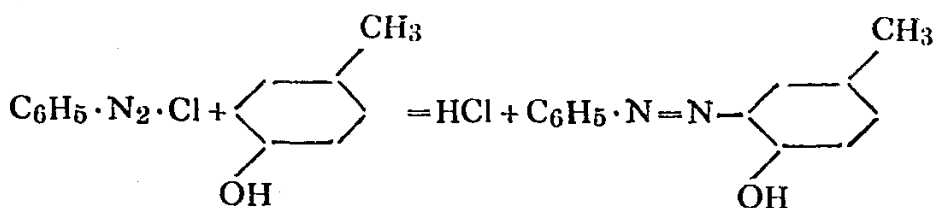
並生成少量隣羥偶氮苯：



羥偶氮物體亦可由一種根據重氮化物反應所成之方法製得，如將此種化物與一種羥苯之鹼性溶液放在一起，則發生結合作用而構成羥偶氮苯，例如：



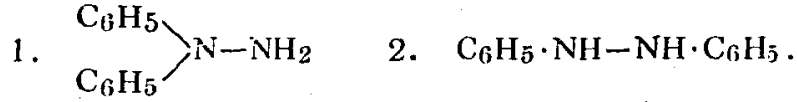
在上式中如對羥之處空閒時，則重氮餘體亦入對位地方（參看二甲苯胺時）如該處為他物佔據時，則重氮餘體入隣位，例如：



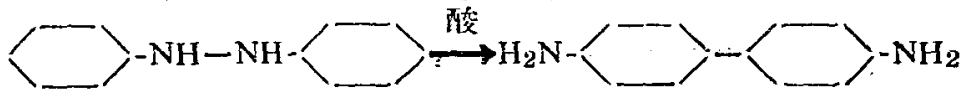
以此，羥偶氮分為隣位及對位者二種，在顏料工業上，均甚重要，因大多數實用重要之偶氮顏料，非氨基偶氮顏料（例如 Chrysoidin），乃羥偶氮顏料，確實寶貴之顏料，固較現在所述者為繁複，但其生成與組合之原理均相等也。

## 5. 二苯肼 (Hydrazo-verbindingen).

肼 (Hydrazin) 衍生兩種二苯取代物：

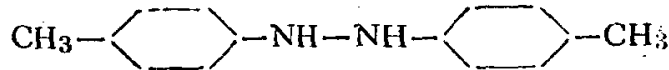


第一種稱為偏二苯肼等于苯肼，但第二種之性質與偶氮化物之關係較與苯肼為接近，彼因多含二氫素，稱為含氫偶氮苯或二苯肼 (Hydrazobenzol)，可由硝基苯藉鋅粉與氫氧化鈉之還原作用製得，為無色片狀之結晶，在空氣中，因氧化成偶氮苯，變成紅色，在潮濕時尤速，不與酸生成鹽，但於片刻間在一種甚可令人注意情形之下即為其所變，發生一種變換作用，因就反應時所成物質之關係，而稱之為聯苯胺變換 (Benzidin-umlagerung)，

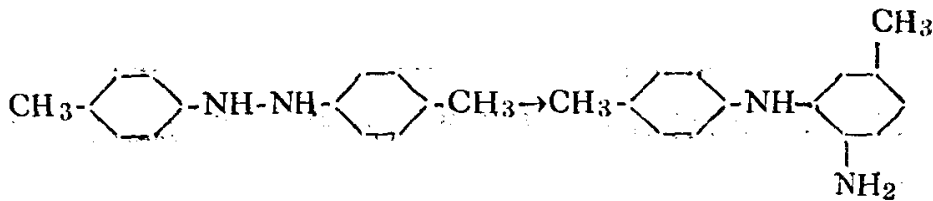


此種變化因氮素間之分子分裂後，其分裂部份轉過來，而原來對位處之氫原子遊近氮素，遂藉碳素之一價互相聯結，聯苯二胺之變換頗為重要，因其在製造直接染色顏料上，佔一重要之角色也。

設在含氫偶氮苯中對於  $-\text{NH}-\text{NH}-$  餘體之對位處之氫為原子或根基所取代時，例如在對二甲二苯肼 (p-Hydrazo-toluol)



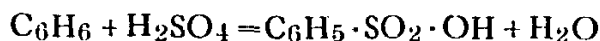
亦發生一種變換作用，但祇其分子之一半轉過來，因對位處已被佔，故在隣位處向氨基組而結合，稱為 (Semidinumlagerung)：



### h) 磺酸 (Sulfosäuren).

對於環烴除硝基化之作用以外，則為濃硫酸與其生成磺酸之變化，乃芳香族化物之特徵，磺基化者即硫酸之一價餘體 ( $-\text{HSO}_3$ ) 於

脫水下一次或多次進入芳香族物質之內也：



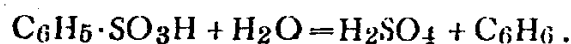
磺基化時所用之材料幾全為濃度不同之硫酸，許多化合物甚易于磺基化(羧苯，苯胺)，但其他化物須用發煙硫酸長時間加高溫度始可，

### 磺酸之性質 (Eigenschaften der Sulfosäuren).

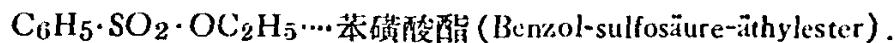
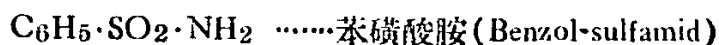
芳香族之磺酸多不適于結晶，故常用其鉛鈣之鹽類以析出之。

磺酸常有潮解性，易溶於水，此種性質頗重要，因往往難溶之顏料，可因磺基化之作用，變為易溶之物質，例如在實用方面所已行者，大部偶氮顏料為磺酸或為磺酸鹽類。

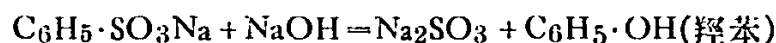
磺酸可由百度以上之水蒸汽分成其原來之成份，此法在許多情形中可用以製得環烴，例如：



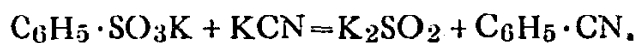
磺酸如同含羧組之酸一樣，亦可變為氯化物胺化物及酯類：



磺酸之鹽類與氫氧化鉀或氫氧化鈉熔化時起一種頗令人注意之變化，彼於此種工業上盛行之融熔作用 (Kalischmelze) 變為羧苯：

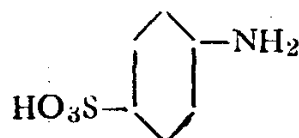


亦可用磺酸以製芳香族之腈類，將其鹽與氰化鉀蒸溜即得：

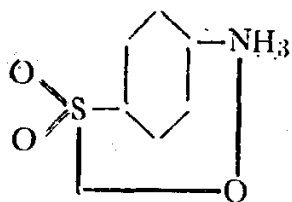


### 簡單之磺酸 (Die einfacheren Sulfosäuren).

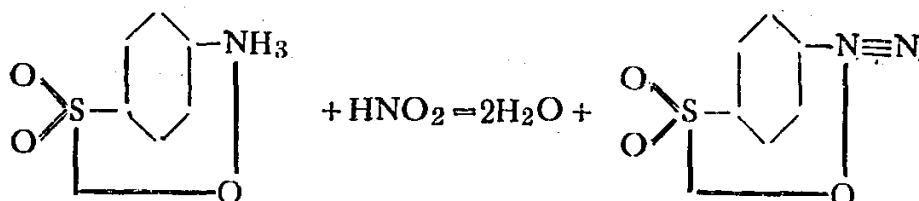
苯磺酸自身並不特別重要，但因其為許多磺酸衍生物之原料，故有趣，甲苯磺酸及二甲苯磺酸亦如是，有幾種取代之磺酸較為重要，例如對氨基苯磺酸 (p-Amino-benzol-sulfosäure 簡稱 Sulfanilsäure)：



此酸由苯胺於180°時因磺基化之作用而生成，為大塊難溶於水稜柱形之結晶，在單體時可視為內銨鹽 (inneres Ammoniumsalz):

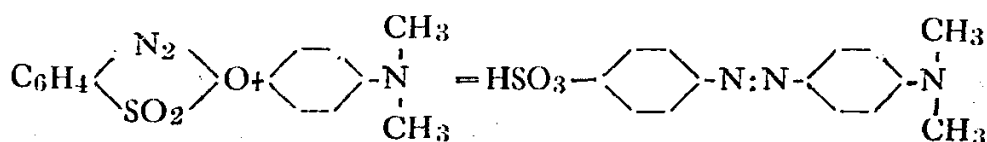


此種觀察恰等于對氨基磺酸對於亞硝酸之關係，彼為此酸所重氮化 (diazotieren) 生成一種組成不正規之重氮體:



此物於重氮苯磺酸 (Diazo-benzol-sulfosäure) 名稱之下，為偶氮染料之成分，佔一重要之角色，因彼之分子內，含一磺組，故生成能直溶於水而寶貴之染料。

設將重氮苯磺酸與二甲苯胺結合時，則生成二甲氨基偶氮苯磺酸 (Dimethyl-amido-azobenzol-Sulfosäure):



其鈉鹽稱為 „Helianthin” 即商場之 Orange III, 少做染料之用，但於滴定時充指示劑 (Indikator), 此鹽溶液為黃色，加酸時則變紅。

### i) 羥苯或酚類 (Phenole).

由氫氧之進于芳香族化合物之分子內而生成羥苯類，如彼祇含一個氫氧時則稱為一價的，否則名之為多價的。

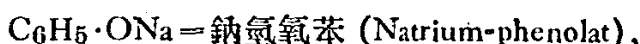
羥苯固可與第三醇相比較，因其亦不能氧化為醛又不能成酮與羧，但由其較強之酸性與醇殊有區別，此蓋因苯基核具陰電性之故，多

價羥苯之變為醜類，亦為此族物體之特徵，並與苯核之特性有關。

有些羥苯與其衍生物存於自然界，亦有得自煤與木材乾溜之時，亦有許多綜合之法，其中數種已提及矣，例如重氮化物之分出羥苯，及磺酸之離熔作用，此二者皆為製造羥苯之方法。

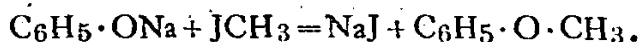
### 羥苯類之性質與反應。

羥苯類多與氯化高鐵生一種特徵之顏色，其氫氧組之氫素可為金屬所取代而生成氫氧苯鹽 (Phenolate)：

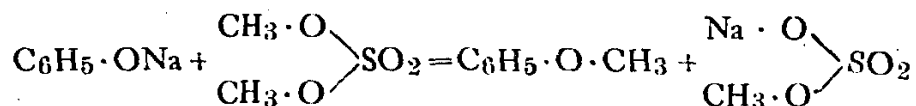


此物相當乙醇，但較為安定，故羥苯類為氫氧化鈉之稀水溶液變成溶解之鹽，其氫氧組之氫素為烷基組或醜基組所取代時，則生成醜醚 (Phenol-äther) 以及醜酯 (Phenol-ester)。

數種重要之醜醚由醜類羥苯鹽與氯化烷基之反應製得 (參考醜之生成) 例如：

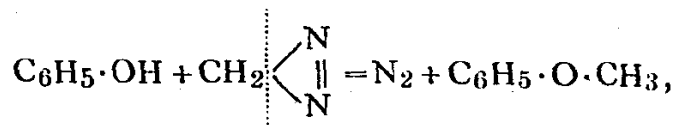


用二甲硫酸酯之甲烷基化較為簡便，將一種弱鹼性之羥苯液與二甲硫酸酯振盪之，至此物用盡于構成醜醚時為止：



附帶生成甲硫酸鈉 (methyl-schwefelsaures Natrium) 存於水溶液內。

一種有趣之甲烷基化劑，係重氮甲烷，於醜液內，有烷基化之作用，與羥苯放在一起，則所有氮素放出甚速，烷基化不久終了：



為製造醜酯時，將羥苯與相當之酸酐煮熱即得：



羥苯之苯核因一氫氧組或多數氫氧組之進入而與試藥變化較易多矣，苯之硝化用濃硝酸與濃硫酸之混合體，而羥苯已為冷的稀硝酸。

所硝化，對於鹵素，表現相等之變化，苯為其氯化甚慢，羥苯須與即為溴變成一種三溴取代物，對於氧化劑，亦乏抵抗性，環鏈往往崩潰，縮變而成開鏈之酸類，故稱羥苯類為富于反應性之化合物。

其醱類鹽與二氧化碳作用時變為芳香族之羥酸，此種反應，在工業上，製多量酚甲酸，通稱柳酸 (Salicylsäure) 時用之。

羥苯類與氯化甲烷及醱類反應生成芳香族之羥醛 (Oxy-aldehyde)。彼與苯二酸酐 (Phthalsäure-anhydrid)，於脫水劑作用之下，化成於顏料方面重要之 Phthaleine。

### 1. 一價之酚類 (Einwertige Phenole).

1. 羥苯 Phenol 俗稱石碳酸 (Carbolsäure  $C_6H_5 \cdot OH$ ) 可由煤膏中與綜合法製得，為無色長稜柱形之結晶，在空氣中染紅，熔點  $43^\circ$ ，沸點  $183^\circ$ ，氣味特著，味燒舌，有毒性，殺菌之作用甚強，與少量水液化，與多量水成一種清液，其氨液與數滴 5% 漂白粉溶液於微溫時成藍色，靈感性如 1:7000 之比，此種反應，稱為 „Indophenolreaktion“ 為氯化高鐵染成紫色，此種反應如在 3% 酒精溶液內，有酸時，試藥過多與有氯化鈉時，則失敗，5% 的羥苯溶液做石碳酸，以充殺菌之用。

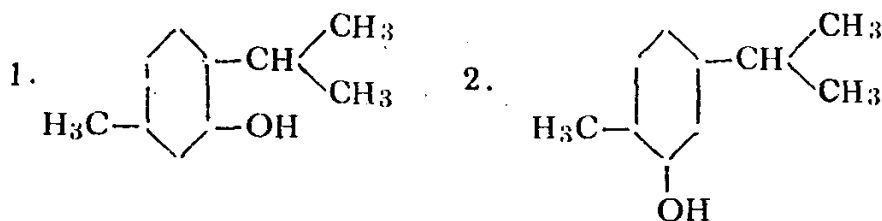
2. 甲酚 (Kresole  $C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ \diagdown \\ CH_3 \end{matrix}$ ) (隣，間及對位) 共存於煤膏與松木膏之內，

	熔點	沸點
隣甲酚	$31^\circ$	$188^\circ$
間甲酚	$4^\circ$	$201^\circ$
對甲酚	$36^\circ$	$198^\circ$

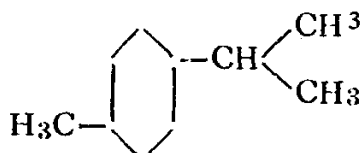
此三種物質，如同酚一樣，為有作用之殺菌劑，通常用三種同分異構之混合體，主要用之製成 Lysol, Lysol 為粗甲酚在油皂內之溶液，內服甚毒，如他種酚一樣，溶於香松皂則製成 Creolin, 與氫氧化鈣混合作成石碳酸鈣 (Carbolcalc), 對甲酚在蛋白之腐敗物質中含有少許，隣甲酚與氯化高鐵生成深紫藍色，速變為綠而黃濁，間位者成頗安定之紅紫色，對位者成純粹深藍色，數小時後消滅。



3. 由高級之一價酚中再述兩種同分異構之化合物，因其存於植物界與其對於松節油及樟腦之關係而生趣，此二種化物為3甲6異丙酚 (3-Methyl-6-isopropyl-phenol 亦名Thymol) (1)與2甲5異丙酚 (2-Methyl-5-isopropyl-phenol 亦稱 Carvacrol) (2)：



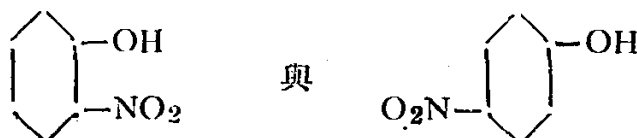
均衍生自對甲異丙苯 (Cymol)：



3甲6異丙酚在百里香油(Thymianöl)內含之，為美麗之結晶，於44°時熔化，氣味令人愉快，用之殺菌，其水溶液與 Millon 氏之試藥於煮沸時渾濁，旋成紅紫色，冷時復成渾濁之液，2甲5異丙酚存於胡椒油 (Pfefferkrautöl) 內，由樟腦與碘加熱生成，與存於茴香油內之 Carvon 為同分異構，燃點0°，沸點236°，與氯化鐵在酒精之溶液內生成綠色。

### 硝基酚 (Nito-phenole).

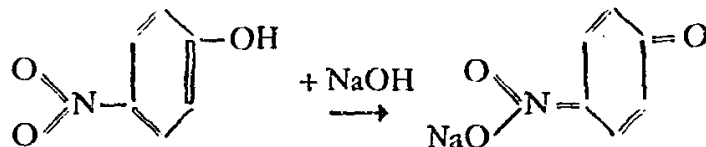
酚與稀硝酸於冷中作用時，則生成一種由隣與對硝酚之混合體：



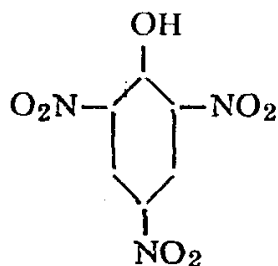
隣位化物為黃色結晶，熔點45°，沸點214°隨水蒸汽揮發，氣味特殊，對位衍生物為無色針狀之結晶，熔點114°，無臭，不隨水蒸汽揮發，故可藉此將之分開，

對硝酚之離類鹽為深黃色，此或由其含一種 Nitronsäure 組之互換

式而然：

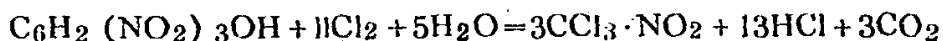


如以強硝酸將酚力行硝化之，則三個硝基組進入對氫氧組成整齊之安排而生成整三硝酚，通稱砒克林酸 (Pikrinsäure)：



此酸結成淡黃色之片晶，注入濃鹽酸殆成無色，於熱水內溶成黃色，味甚苦，具染絲毛之性質，彼所以有顏料之性質者，因其三硝基組為 „Chromophor”，其氫氧為 „auxochrom” 組也。

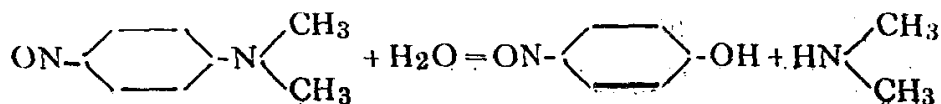
整三硝酚無論單體與其鹽類 (Pikrate) 於速灼之時，則猛烈爆發，故為強有力之炸藥，為化學家一種寶貴之試藥，與醯類生成難溶結晶之鹽，與稠苯及萘等亦化成分子之化物 „Molekülverbindungen” 可供其分出與製淨之用，在軍事化學方面用之製硝基三氯甲烷 (Chlorpikrin)：



證明法：將蒸潤之檢液加入氨與氰化鉀復行蒸乾，雖 1/20mg 之微，尚有血紅色可以辨識，此種反應稱為 Iso-purpursäurereaktion。

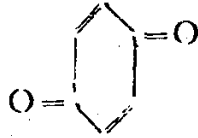
### 亞硝基酚 (Nitroso-phenole).

亞硝基酚之分子內含亞硝基組，與醯接近，依下法製得：對亞硝二甲苯胺與醯類共灼之時，則裂為二甲胺與對亞硝酚：

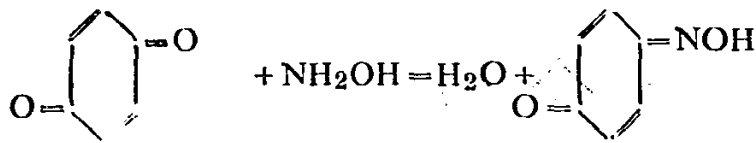


再者酚爲亞硝酸變成亞硝酚，而最有趣者，係醌與脛氨作用時生成一樣的對亞硝酚。

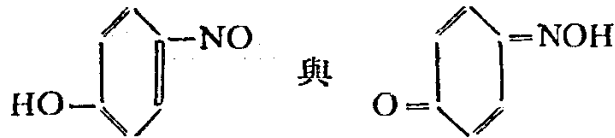
因醌之分子式大約如下：



故其脛化作用(Oximierbarkeit) 顯然爲：



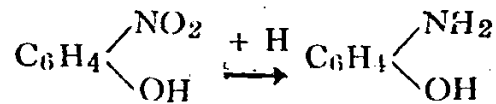
但此種解說，給此醌脛與對亞硝酚之證明上以困難，因此二分子式環鏈之排列迥乎不同也：



吾人用一種假說以說明此種現象，蓋無論由醌與由酚生成之物質，在單獨時，均依照醌一脛之式而反應，頗似一種假酸之變化（參閱上編）於此生成鹽類之時，則變爲真酸即對亞硝酚。

### 氨基酚 (Amino-phenole).

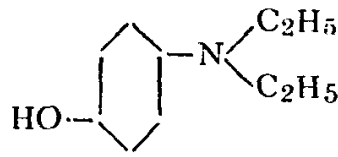
氨基酚當硝基酚還原時生成：



性不安定，含水時殊易氧化。

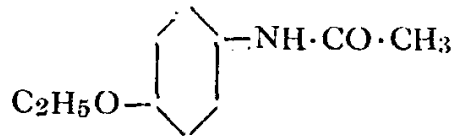
隣氨基酚因其氫氧組與氨基組在毗隣之地位與隣苯二胺相似亦有一種成隣縮作用顯著之趨向。

間氨基酚與其烷基取代物例如二乙間氨基酚：



工業上製之爲,,Rhodamin”顏料之原料(參閱後節)。

對氨基酚可以氧化成醌一亞胺 (Chinon-mono-imin) 與醌，其一種衍生物名對乙醯氨基酚乙醚 (p-Acetamino.phenol-äthyläther)：

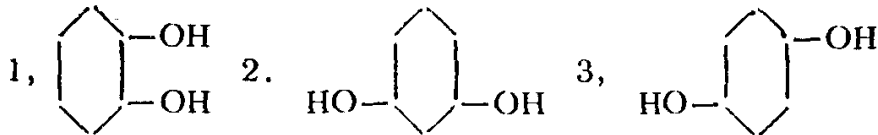


爲寶貴之退燒劑 Antipyretikum 藥學名之爲 ,,Phenacetin” 與鹽酸煮熱，加數滴 3% 鉻酸液成紅寶石色(証法)。

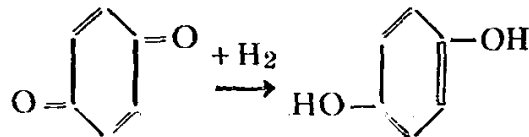
對氨基酚之鹼性溶液在照像方面作現像液 (Entwickler) 之用。

## 2. 兩價之酚 (Zweiwertige Phenole).

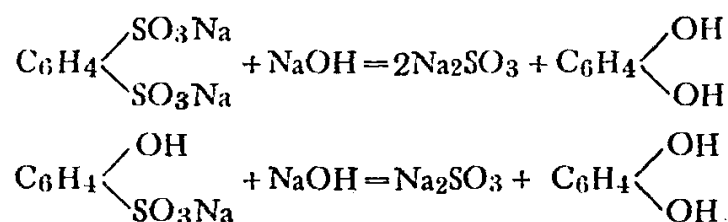
此三種重要之同分異構的二羥苯 (Di-oxy-benzole) 如下：



(1)爲隣二羥苯亦稱Brenzcatechin,(2)爲間二羥苯亦稱Resorcin.(3)爲對二羥苯亦稱氫醌 (Hydrochinon)，這些物質之普通製法與一價羥苯之製法相等，惟對二羥苯由對醌還原製得之法較爲新奇：

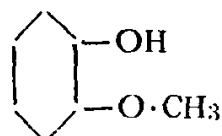


1.隣二羥苯生成於 ,,Catechin” 乾溜之時，再者當許多松香質熔化時生成，煤膏與松木膏內含之，亦有通常綜合之製法，例如由隣二磺酸苯及隣羥磺酸苯之離塔作用：



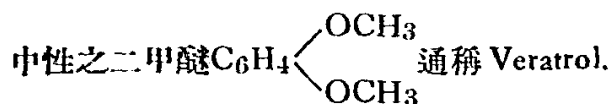
隣二羥苯係一種無色結晶之質，於 $104^\circ$ 時熔化，還原力甚強，可由銀液中將銀分出，由鹼性銅液中將銅分出，與1%氯化高鐵在水溶液或酒精溶液內生成一種碧綠之色，加醋酸鈉或鹼類時生成深紅至紫色，與氨之氯化鈣溶液生成酸性鈣鹽之沉澱，其同分異構體，無此反應。

其氫氧組之氫原子為甲烷基取代時，則生成酸性及中性之醌：

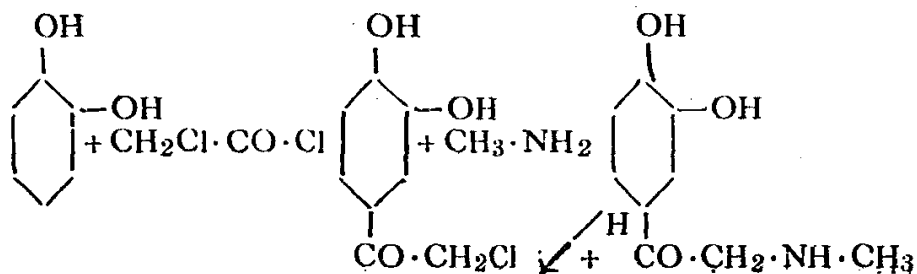


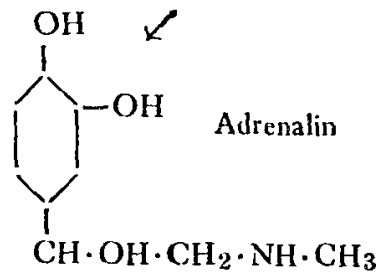
前者名隣二羥苯一甲醚，通稱 Guajakol，由松木膏內製取多量為 $28^\circ$ 時熔化之結晶，具刺鼻之氣味，可以變成 Vanillin。

Guajakol 為 „Kreosot” 主要之成份，係一種頗有力之殺菌劑，其水溶液與濃硝酸生成深紅色（證法）。



用隣二羥苯製成一種有趣之化合物為副腎精 (Adrenalin)，係一種刺激素 (Hormon)，先由副腎中分出，因其有增高血壓之作用，故在醫學方面頗重要，此種化合物之綜合法經下列各級之變化：





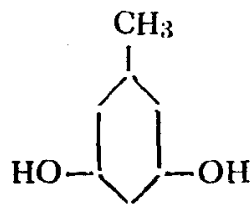
證明法：於4,5CC 待定之中性溶液內，加入0,5 CC 0,02標準鹽酸與0,2CC1% 亞硝酸鈉或亞硝酸鉀液將此混合液於沸騰之水浴內放置十分鐘，如其溶液極稀時，最好用熱至 70° 之水浴，Adrenalin 於此變成粉色至紅寶石色，全視其濃度之大小也。

2. 間二羥苯 (m-Dioxy-benzol 通稱 Resorcin) 亦生成於一定之松香質與鹼類熔化之時，工業上用間二磺酸苯藉鹼熔作用製得。

彼為板狀之結晶，易溶於水，酒精及醚內，於118°時熔化，味甜，氯化高鐵將其水溶液染成深紫色，其醚之溶液與氨之硫酸銅溶液成藍色，在酒精之溶液中成綠色，0,0003%之間二羥苯尚能證明。

間二羥苯為製造曙光 (Fluorescein) 與螢光 (Eosin) 及其他若干顏料之原料。

其同系物中有整二羥甲苯通稱 Orcin:



普遍於自然界，主要在地衣類 (Flechten) 中，一部為此，一部為 Orsellinsäure, 一部為此酸與四價醇 Erythrit 之酯，可由這些製得之也。

如其其氨之水溶液置於空氣中，則變成一種紅棕色之物質名 Orcin, 為構成 Orseille 顏料之主要成分。

做指示劑用之藍色試藥 (Lackmus) 亦由其鹼性之氨溶液因氧化作用而生成，在商業中為深藍色之方塊，除彼之外，尚含有硫酸鈣 (石膏)

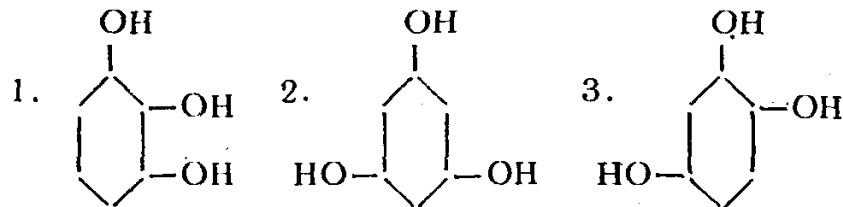
3. 對二羥苯 (Hydrochinon) 之製法甚多，但吾人多用對醌之還原作用以製之。

對二羥苯結成光澤片狀之晶，於  $169^{\circ}$  時熔化，易溶於水與酒精及醚內，易為氧化劑所變化，有還原之作用，其做照像之現像液之用，即由於是，彼為鉻酸或氯化高鐵氧化，變成對醌。

對二羥苯與稍微潮潤之碳酸鉀研磨之時，呈淡藍色，經數分鐘後則成深藍色，此種物質發綠色金屬之表面閃光，水與酒精及氨能將此色消滅，此種反應，異常靈感而顯著(證法)。

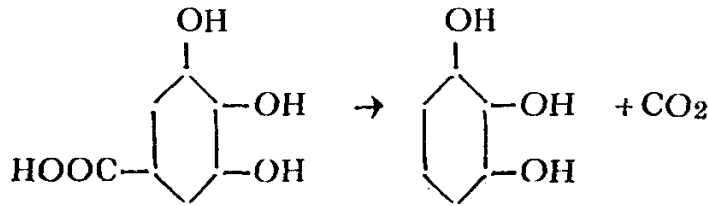
### 3. 三價之酚 (Dreiwertige Phenole).

有三種三羥化苯 (Tri-oxy-benzole):

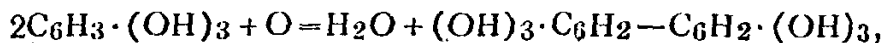


(1)為近位三羥苯，亦稱 Pyrogallol, (2)為對稱三羥苯，亦稱 Phloroglucin, (3)為偏位三羥苯，亦稱羥基對二羥苯 (Oxy-hydrochinon).

1, 近羥苯由 Gallussäure 脫落二氧化碳製得：



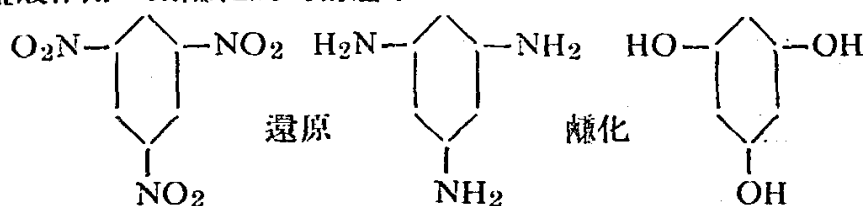
近羥苯為光澤片狀結晶之粉末，輕鬆易溶於水，鹼性之水溶液，有強還原之作用，故在照像方面做現像液之用，在氣體分析時為氧素之吸收劑，因此近羥苯變為二聯苯 (Biphenyl) 之一種六羥的衍生物，蓋二苯核各因一氫原子之脫失，結合而為一也：



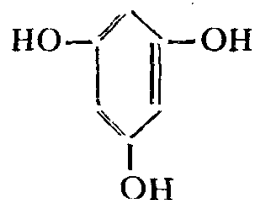
其各種甲醚以及其同系物存於松木膏內，低鐵鹽與之成白色渾濁

，高鐵鹽成藍色，速成棕紅色，加微量鹼又成藍色，強鹼促成深紅色，0,05g 近經苯與2CC水及5-10滴1%碘之碘化鉀液振盪之，微稀釋之，加數滴氫氧化鈉，生成藍色至紅紫色，(與對稱溶液不同)，

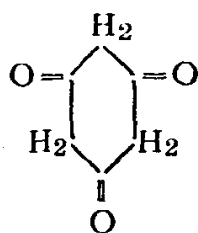
2. 對稱經苯在許多配鹽物內含之，亦由一定松香質於鹼熔作用時得之，為製造之時，先將對稱硝基苯還原為對稱氨基苯，然後與熱鹽酸作用，則鹼化為對稱經苯：



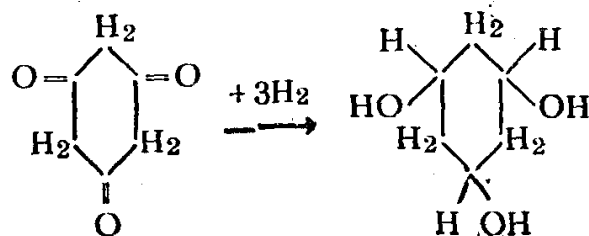
對稱經苯為無色之稜柱結晶，於218°時溶化，稍有甜味，易溶於水，在實用上不及近經苯重要，但於學理上，為一種極有趣之化合物，蓋其普通為三價經苯之立場而反應：



為說明其若干他種之反應，須依六圖三酮環己烷 (Triketohexamethylen) 之分子式：

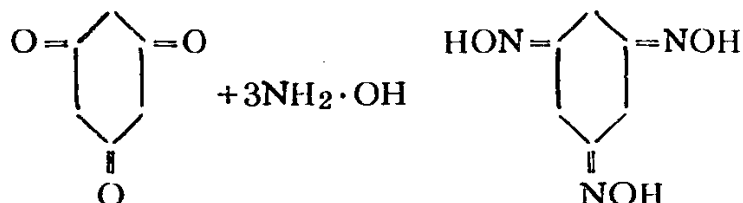


故對稱經苯可以還原成六圖環己烷之一種三價醇名曰, „Phloroglucit“:

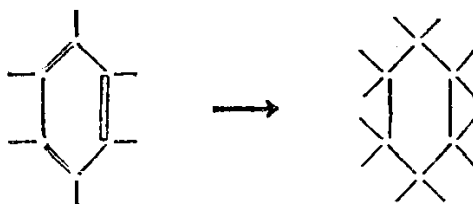




其與羟基氨生成一種三肼 (Trioxim) 亦符合三酮式之假定：



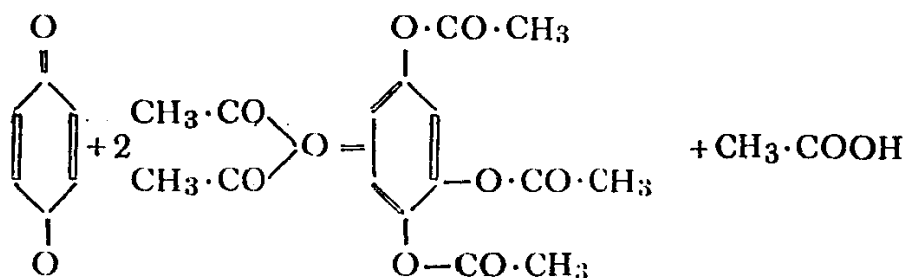
於是在對稱羰基中有一種顯著之互變現象 (Tautomeric), 時而可按此式反應, 時而按他式反應焉, 似此之情形, 固已屢述之矣, 惟對稱羰基之反應, 所以特別令人注意者, 乃因其於一定情形之下, 易于由苯環鏈變成六圓環己烷之式:



由對稱羰基在紫外綫中之吸收曲線而知其在單體時為一種真正苯之衍生物焉。

對稱羰基與氯化高鐵最初生成之藍紫色, 在空氣中徐徐成淺棕紅, 於其水溶液內加一滴氨成紫紅色, 用少許氫氧化鉀與之振盪時亦成此色(證法)。

3. 羰基對稱羰基由其三乙醯基化物製得, 而三乙醯基化物由醌與醋酐及濃硫酸共熱生成:

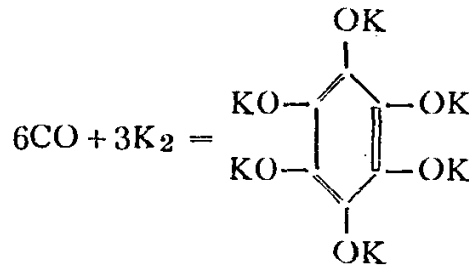


由醌內結成片狀之晶, 熔點  $140^\circ$ , 能昇華, 與濃硫酸成綠色, 漸漸變為紫紅色, 此液於溫時變成櫻桃紅色, 與極稀之氯化高鐵溶液

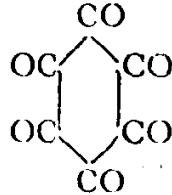
暫成淺棕色，加甚少蘇達液成深藍色，多加時則成葡萄紅色。

#### 4. 多價之酚 (Höherwertige Phenole).

在苯之多氫氧化合物中，主要者為與一氧化碳及其他各種物質有關係之六羥苯 (Hexa-oxy-benzol)，如引一氧化碳經灼熱之鉀，則彼為此所吸收而生成六羥苯鉀：

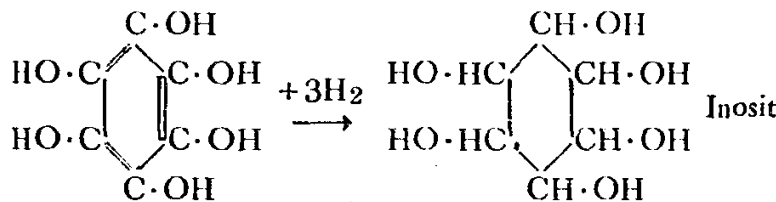


由此物與鹽酸作用則得單體之六羥苯，為灰白色，細針狀結晶，可因氧化作用變為一種由六個羧組成之化合物，名六環六酮 (Trichinoyl)：



與八分子水結成晶體。

六羥苯因小心還原之作用，能添加六原子氫素而成有趣的含氫芳香族之醇，稱為 Inosit (Wieland 氏發明)：



含水者為六面稜柱形之結晶，不含水者為菜花狀之細針結晶，熔點 225°，味甚甜，溶其少許於一兩滴半濃硝酸內，加入一滴 10% 氯化鈣然後加一滴 1-2% 氯化鉍，小心蒸發之，生成粉紅至紅磚色，

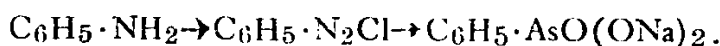
在潮濕空氣中變成橘色(因構成 Rhodizonsäure)也。

Fischer 與 Kürten 氏介紹下列之証法，至多用 O, Olg 乾燥之檢體與過氧化銀研磨，加一滴水攪和，於火燄上乾之，冷後加等量之過氧化鈉與水，使成一稀層小心加熱，則氧素湧出，生成黃綠色，冷後加濃硫酸生成深紅不變之色。

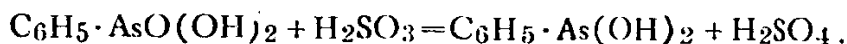
K. 芳香族砷之衍生物 (Aromatische Arsenderivate).

1. 二苯氯化砷 (Diphenylarsinchlorid  $(C_6H_5)_2AsCl$ ).

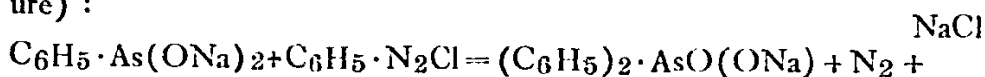
二苯氯化砷為德國化學家 Michaelis 與 La Coste 氏於 1881 年時所發明，最通用之製法，先變苯胺為重氮化物，加入亞砷酸鈉，生成苯砷酸鈉：



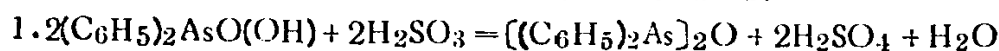
然後將用鹽酸由鈉鹽製出之苯砷酸 (Phenylarsinsäure) 以亞硫酸還原之生成氧水苯砷 (Phenylarsinoxydhydrat):



此種氧水苯砷與重氮氯化物作用，則得二苯砷酸 (Diphenylarsinsäure)：



再將此種以亞硫酸還原之，則得二苯氧化砷 (Bis-diphenylarsinoxyd)，此物與鹽酸作用時，乃變成所得之二苯氯化砷：

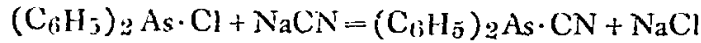


純潔之二苯氯化砷於室溫時為一種無色結晶之化合物，比重 1.4，熔點 45°，沸點 33°，但於蒸溜時，其分子不無破裂之虞，易溶於日光氣，硝基三氯甲烷與四氯甲烷等有機之溶劑內，為水立時分解，為氮變成無害之化合物，其揮發性較脂肪族砷化物為弱。

二苯氯化砷於歐戰時曾充噴嚏劑之用，德國以藍十字名之，為最猛烈之毒氣，當砲彈爆炸時所成之熱，足將藍十字變為氣體，冷時凝縮成顆粒，固能穿過尋常之呼吸管，但為棉花與毛毯所吸住，故於活性碳之前置少許棉花以防禦之也。

## 2. 二苯氰化砷 (Diphenylarsinecyanid $(C_6H_5)_2As.CN$ ).

二苯氰化砷由前節二苯氯化砷與氰化鈉於  $60^\circ$  時藉簡單之反應製得：



須多加 5% 氰化鈉與適宜之攪拌。

二苯氰化砷為一種無色結晶之質，氣味似蒜與苦杏仁，熔點  $31^\circ$ ，比重 1.44，難溶於水，以此與二苯氯化砷相反，罕為之分裂，在大多數有機之溶劑內溶解，亦不易揮發，故須變為塵霧時，其效能始展，可藉熱之作用變為雲霧，其毒性作用與二苯氯化砷相等，唯其刺激作用特別較強，先由噴嚏令人覺查，繼喉作嗽，頭重，耳牙隨之疼痛防禦之法與前一致。

## 3. 二苯胺氯化砷 (Diphenylaminarsinchlorid)

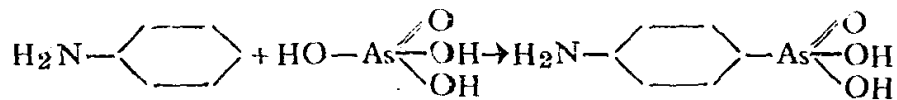


二苯胺氯化砷於 1915 年時由德國顏料工廠 Friedr. Bayer & CO 用二苯胺與三氯化砷共熱之後注入酒精製得，於醚或苯內結晶製淨，為一種黃褐色結晶之質，熔點  $195^\circ$ ，於  $410^\circ$  時沸騰。

二苯胺氯化砷之生理作用與藍十字相似，亦於活性碳前置棉花防禦之，吸此物質後，宜往新鮮空氣地方，要安靜，脫去受毒之衣服，用硼酸水沖嗽鼻喉。

## 4. 對苯氨基砷酸 (pAminobenzol-arsinsäure, Atoxyl).

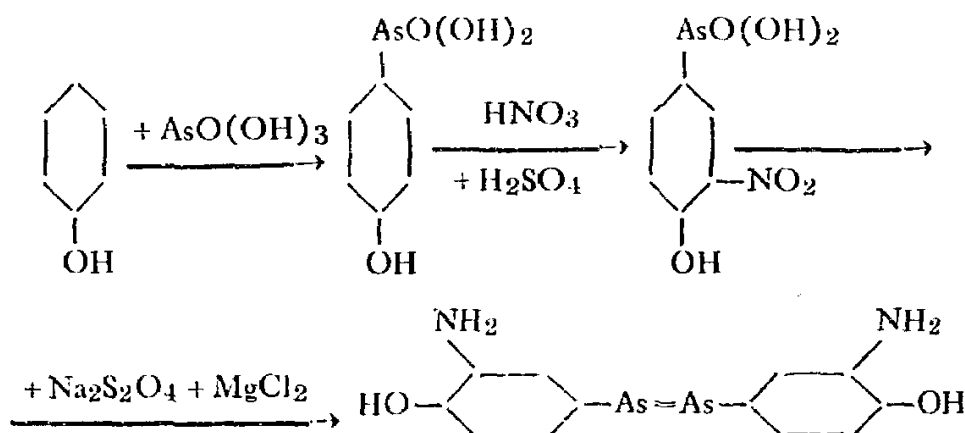
對苯氨基砷酸由苯胺與砷酸作用製得：



為白色針狀結晶，難溶於冷水，易溶於熱水，溶液酸性，其鈉鹽稱 Atoxyl，為治睡病與梅毒之療劑。

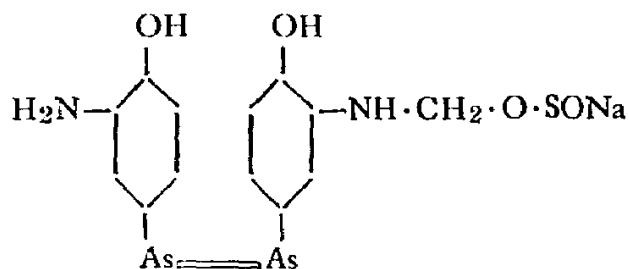
### 5. 對二羥間二氨基胂胺 (p-Dioxy-m-diamido-arsenobenzol).

此種二鹽酸化物通稱 (606, Salvarsan) 由德國化學家 Ehrlich 氏所發明，氏用羧苯與砷酸直接製成對羧苯胂酸 (p-Oxyphenyl-arsinsäure)，再將此硝化之，然後將生成之對羧間硝基苯胂酸 (p-Oxy-m-nitrophenylarsinsäure) 分次或完全還原之，如下列之變化式所表明者：



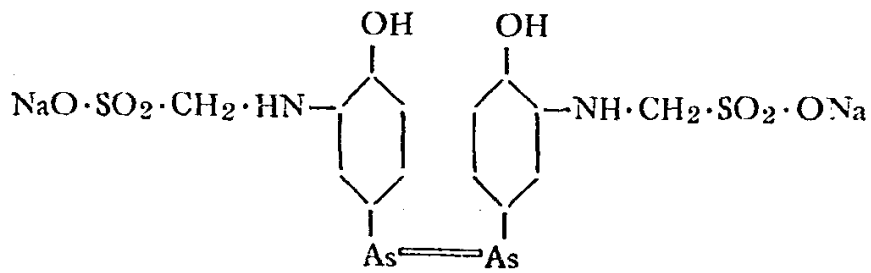
„606” 為一種黃色結晶之粉末，易溶於水，甲醇及甘油，少溶於乙醇，不溶於醚，為治梅毒之良藥。

對二羥間二氨基胂胺與甲醛亞砷銨 (Formaldehydsulfoxylat) 縮合時，則成 (914, Neosalvarsan)：



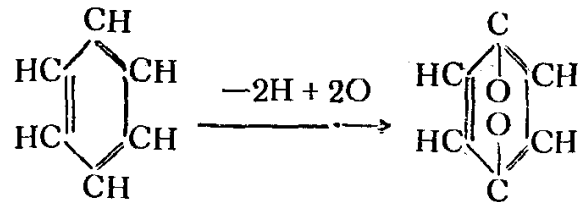
與水或生理食鹽溶成適于注射之液體，於  $\alpha$ -甲醛呋喃 (Furfural) 之蒸汽內，溶成深藍色，„606” 則否，為其區別之法也。

近多用妙婉 (606 Myo-salvarsan)，亦稱對二羥間二氨基胂苯二甲烷砷化鈉 (dioxy-diamino-arsenobenzoldimethansulfonsaures Natrium)：

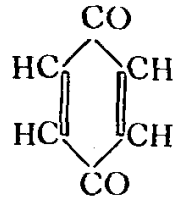


1) 醌類(Chinone).

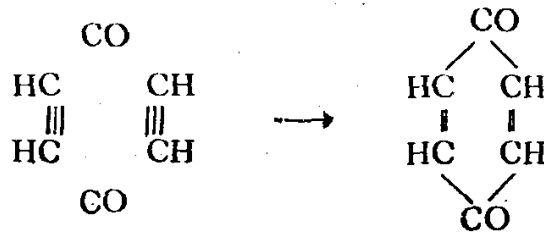
關於醌類，前已屢示之矣，吾人明瞭醌類，乃苯核之二氫原子為二氧素所取代之化合物，為說明其結構式，吾人可造各種假說，在此一切之中找一完全確定者不易，當醌類生成時，吾人或完全仍用苯之環鏈式，如是為注意氧素價次之關係，則須將(二氫原子)按過氧化氫式之聯合而排列如下：



或者於其生成之時，假定一個二鍵結合因環式之一種變換作用而消滅，依此種假說醌類相似為環鏈式之重醌(Cyclische Diketone):

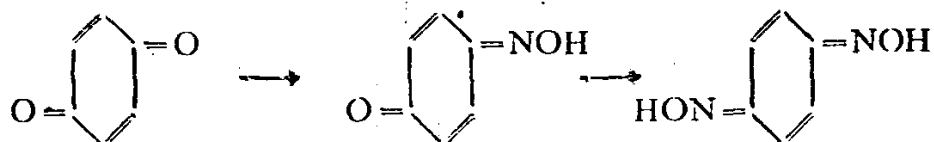


此種最末之觀察，乃近世所通行者，無疑的可以舉出幾種重要之證明，其特著者，係由一氧化碳與乙炔添加而生成對醌(p-Chinon):

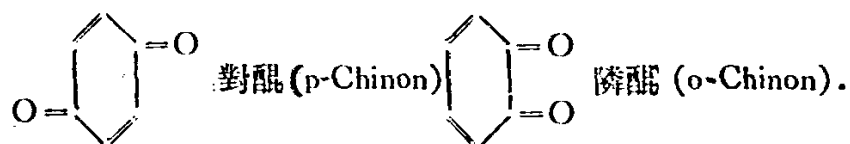


對醌精肟化作用(Oximierung)可以變為一種單肟(Monoxim)及

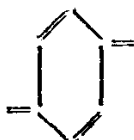
一種重脞 (Dioxim) 之事實，亦為重脞之證明：



醞類之氧原子有在相對 (para) 之地位及相隣 (ortho) 之地位，故分為對醞及隣醞可以根據重脞之式排列如下：



凡根據對醞類之模型，稱之為對醞式 (p-chinoid)：

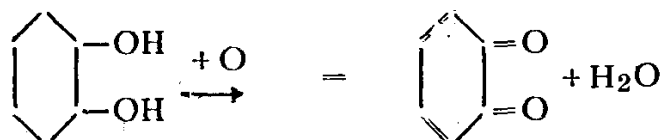


相當隣醞類之模型者，則命為隣醞式 (o-chinoid)：



含間位氧原子之醞類不安定。

1. 隣醞係 Willstätter 氏用隣二羥苯之一種醞的溶液與氧化銀作用製成：



隣醞結成光輝紅色板狀之品，無準確之熔點，且甚易變化，不揮散，無臭，能將皮膚染成棕色，由加酸之碘化鉀溶液中，立時使碘分出，與二氧化硫或硫化銻於冷時作用，變成隣二羥苯(證法)。

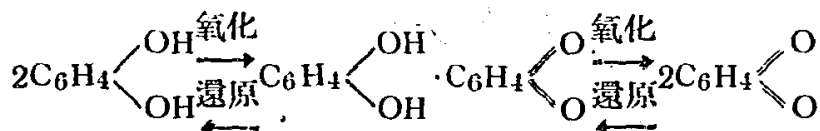
2. 對醞生成於苯胺與鉻酸氧化之時甚多，亦可由若干他種苯之衍生物，例如對氨基羥苯與對氨基硫酸苯藉氧化作用製得。

對醞係由 Liebig 氏之門生 Woskresensky 氏氧化幾那酸 (Chinasäure) 時所發明，此其名稱之所由來也。

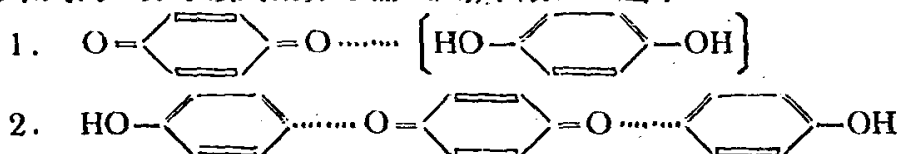
對醌為美麗黃色稜柱形之結晶，熔點  $116^{\circ}$ ，有顯著刺鼻之氣味，甚易揮散，此均與隣醌不同者也。

對於亞硫酸之反應，頗為奇罕，為其所還原而成對二羥苯，當其不完全還原時，生出一種深黑綠色中間物質，係由分子相等之醌與二羥苯所成之一種添加物質，與其原來成分之顏色恰相反，所謂苯醌合二羥苯 (Chinhydrone) 是也。

“苯醌合二羥苯”於醌與二羥苯之間佔一中間地位，由此可以見出二羥苯於氧化時先變為“苯醌合二羥苯”然後始變為苯醌，故得下列簡單之關係。



因“苯醌合二羥苯”之生成，對於苯醌頗為重要，故其結構式之問題，直至最近佔一重要角色，主要者係其由一苯式 (benzoide) 的與一醌式 (chinoide) 的部分而實現，醌式的部份因有二氧原子可以固定苯式的一分子或其兩分子而生成“苯醌合二羥苯”：

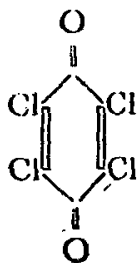


(1) 為苯醌合二羥苯，(2) 為羥苯合苯醌 (Phenochinon)。

對醌與 Hydrocörolignon 之酒精溶液成紅黃色，旋於褪色之下結出藍銅色對於針狀之沉澱 (Cörolignon)，在一研內有 5mg 尚能鑑定之。

### 對苯醌之衍生物 (Abkömmlinge des p-Chinons).

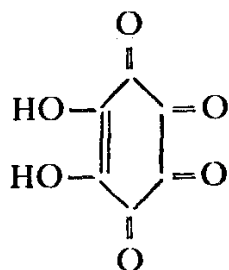
1. 在氯化醌中最要者為四氯化醌 (Chloranil)：





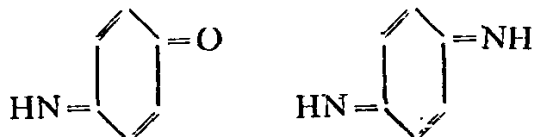
用苯之各種衍生物，藉氯化兼氧化作用而生成，由甲苯或冰醋內結成金黃色片狀之晶，由苯內得稜柱形之結晶，熔點  $290^{\circ}$ ，完整昇華，與六甲苯結合為棕紫色之針晶，熔點  $230^{\circ}$  (証法)。

2. 在對醌之氧化衍生物中有數種物質與六圍環六酮 (Trichinoyl) 及五圍環五酮 (Leukonsäure) 關係切近，例如含二羥組之二醌名曰 Rhodizonsäure :

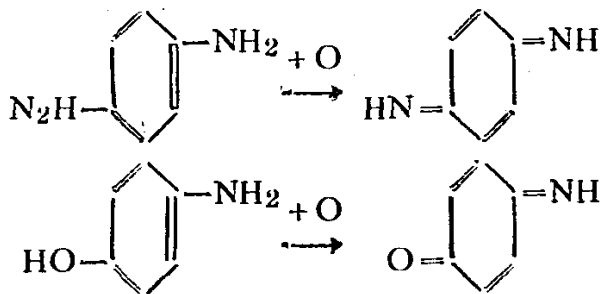


此二氫氧組之性質，頗受帶陰電性之四CO-組的影響，故 Rhodizonsäure 為一種兩價之強酸，其鉀鹽為深藍色針狀之結晶，二醌氧化時，則成六圍環六酮。

3. 對醌之亞胺類 (Imine des Chinons), 由 Willstätter 氏所發明，醌內之氧原子為 =NH 組取代時，則達於醌一亞胺 (Chinon-mono-imin) 及醌二亞胺 (Chinon-diimin) :

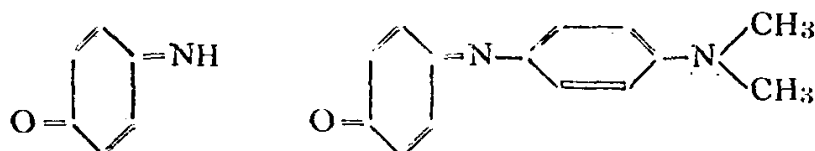


醌二亞胺由對苯二胺與在鹼內氧化銀之溶液作用製得，依法用對氨基脛苯而得醌一亞胺：

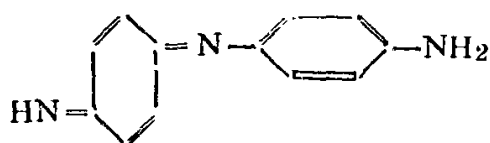


醌二亞胺為甚堅定無色之結晶，而醌一亞胺，頗易分裂，因斯二

者為許多顏料之原料，故有趣焉，例如從醌一亞胺衍生 Indo-aniline, 於此祇述其中之羥苯青 (Phenolblau) :



醌二亞胺之除體在 Indamine 含之，例如在簡單組成之苯青 (Phenylenblau) 之中：



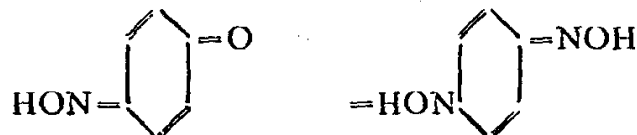
重要之黑苯胺 (Anilinschwarz) 亦屬於 Indamine 顏料，係一種真正顏料，由苯胺鹽與鉻酸或他種氧化劑製得，非純粹之化合物，乃為下列物質之一種混合體：

1.  $C_6H_5 \cdot N = C_6H_4 = N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot N$   
 $= C_6H_4 = N \cdot C_6H_4 \cdot N = C_6H_4 = NH.$
2.  $C_6H_5 \cdot N = C_6H_4 = N \cdot C_6H_4 \cdot N = C_6H_4 = N \cdot C_6H_4 \cdot N$   
 $= C_6H_4 = N \cdot C_6H_4 \cdot N = C_6H_4 = NH.$

黑苯胺於強行氧化時幾全變為醌。

再者 Indoanilin 及 Indamine 與芳香族之醌類共同氧化時能變為 „Induline” 及 „Safranine”, 這些化合物亦根據 „醌一亞胺” 與 „醌二亞胺” 兩種基本形狀而來。

4. 醌肟類 (Chinon-oxime). 當討論醌之結構式時，曾以其肟化性 (Oximierbarkeit) 作為醌式之證，不惟一原子氧為肟基組 (Oximidogruppe) 所取代，即二原子氧之取代亦已成功，而生成醌一肟 (Chinon-mon-oxim) 及醌二肟：



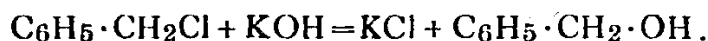
醌一肟與亞硝羥苯是一致的。

## m) 芳香族之醇類 (Aromatische Alkohole).

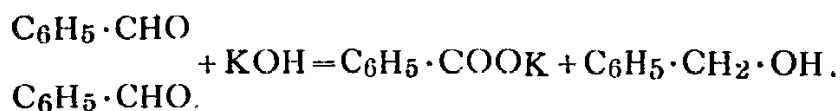
經苯類與醇類在其性質方面可於一定限度之內相比較，但不能按其分子之組成，因吾人能將一切醇類歸納于甲醇，而不能直行之于經苯也，故通常認甲醇之一苯衍生物為芳香族最簡單之醇，名曰苄醇 (Benzylalkohol)：



其若干生成法，相當脂肪族之醇類，例如用沸水或弱鹼化苄基氯時則其氯與氫氧對換：

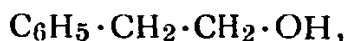


但吾人為製得苄醇，多藉苯醛與強鹼類之一種分裂作用，此種作用，由于同時之氧化與還原，稱為 Cannizzaro 氏之反應：



苄醇在 Peru-und Toluobalsam 松香質之香料中構成苯甲酸及肉桂酸之酯，為一種無色透明之液體，具芳香之氣味，沸點  $206^\circ$ 。在空氣中放置漸生甲苯醛之臭，其氯化鈣之化合物，適于與他物分開之用，苄醇的燒葡萄酒酸酯與脲化脲所成之脲，熔點  $176^\circ$  (證法)。

苄醇之同系物有  $\beta$ -苄乙醇 ( $\beta$ -Phenyl-äthyl-alkohol)：



為薔薇花油之主要成分，係一種具有特別芳香溫和氣味之液體，漸因氧化作用稍帶蜂蜜之氣味，沸點  $222^\circ$ ，藉其氯化鈣之化合物以製淨之，於乾燥之氫氧化鉀上蒸溜之時，則生成苯乙烯 (Styrol) (證法)，

在苄醇酯類中須述苄醇之鹵素化物，主要為氯化苄為輸入苄組於他物時之原料。

如苄醇內之 OH 為  $\text{NH}_2$  取換時，則生成苄胺 Benzylamin：

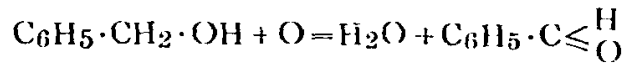


與甲苯胺 (Toluidine) 為同分異構，但較此鹼性為強，蓋其鹼性因苯基進入甲胺之甲基組時而減弱之程度不似氨變為甲苯胺之時，因甲

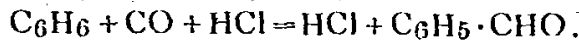
苯除體在甲苯胺內直接與氮素相連也。

n) 芳香族之醛類 (Aromatische Aldehyde).

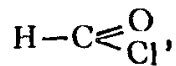
苯醇為第一醇，與羧苯相反，可以氧化成醛：



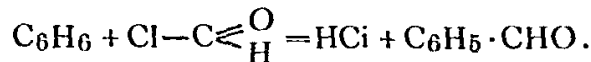
亦可用從前已述之他種方法以製這些芳香族之苯醛，Gattermann 氏發明一種製苯醛之新法，氏將芳香族之碳化氫與一氧化碳及鹽酸於加入氯化鋁之中作用：



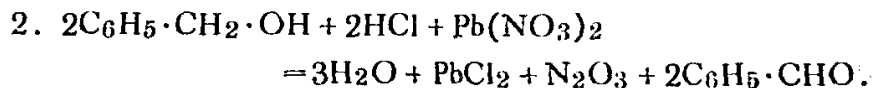
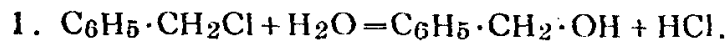
一氧化碳與鹽酸之混合體，於此種變化中，依照在單體狀態中尚未發現之甲醯基氯而反應：



並因氯化鋁之作用彷彿 Friedel-Gafts 氏之反應而分出鹽酸：



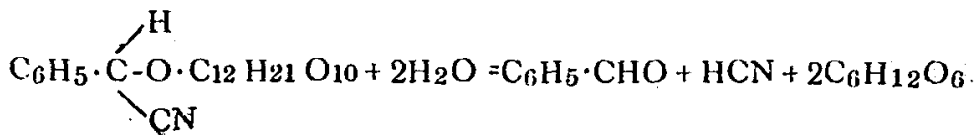
將苯氯與硝酸鉛之一種水溶液煮熱以製之：



亦可藉氯化苯甲酸 (Benzoyl-chlorid) 之接觸的還原作用以製得苯甲醛。

苯甲醛之性質及變化。

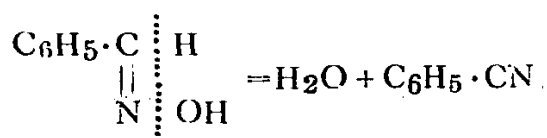
苯甲醛存於苦杏仁內，故亦稱苦杏仁油 (Bittermandelöl)，其在杏仁內為苦杏仁素 (Amygdalin)，苦杏仁素乃杏仁酸腈 (Mandelsäure-nitril) 之一種配醣物 (Gentiobiosid)，並由于亦存於苦杏仁內之杏仁酵素 (Emulsin) 分裂為苯甲醛，氰酸及葡萄糖：



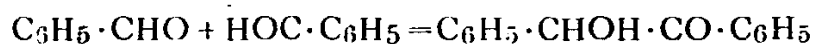
苯甲醛爲一種無色透明折光之液體，沸點  $179^\circ$ ，有愉快的苦杏仁之臭，在空氣中因氧化作用速變爲苯甲酸，苯甲醛於還原時變爲苯醇，與苯肼及羥基氨於爲醛類特徵情形之下而反應，但其有兩種能互爲變成不同之肼類，此二種苯醛肼之同分異構爲立體之式，是一種氮素之同分異構，如重氮化物一般：



(1)爲順式苯醛肼 (syn-Benzaldoxim) 熔點  $125^\circ$ ，2)爲反式苯醛肼 (anti-Benzaldoxim)，熔點  $35^\circ$ ，吾人將  $125^\circ$  時熔化之物質定爲順式，因祇此式由脫水劑之作用而變爲苯腈：



再者二苯酮醇之縮合 (Benzoin-Kondensation) 爲苯甲醛及他種芳香族醛類之特徵，此種縮合由于氰化鉀之作用而發生，於此特別變化之際，有兩分子苯甲醛依下列之等式：

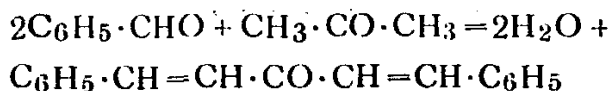


化成二苯酮醇 (Benzoin)，此物除含  $-\text{CHOH}$  組並含  $-\text{CO}$  組，故作酮醇視之也。

苯甲醛亦可與酮類縮合，用鹽酸與醋酐及胡椒油等爲縮合劑，與丙酮縮合時由所採之方法，一分子苯甲醛或兩分子參與反應，如一分子苯甲醛與丙酮反應時，則生成次苯丙酮 (Benzal-aceton)：

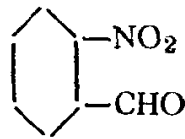


與二分子苯甲醛時，則成二次苯丙酮 (Di-benzal-aceton)：

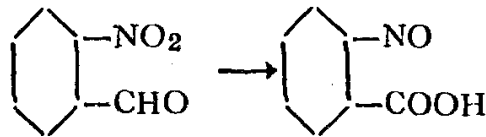


苯甲醛與脂肪酸縮合時，則變成不飽和之酸，將於桂皮酸之生成時見之。

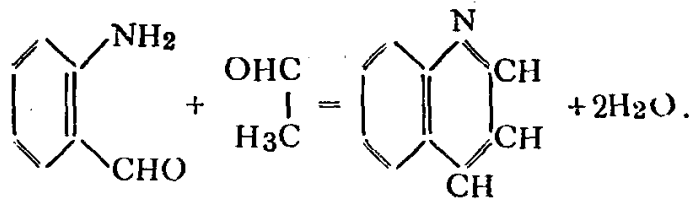
在苯醛之取代物中，以硝基衍生物爲有趣，特要者爲磷硝苯醛：



由隣硝苄醇經氧化作用製成，為黃白色片狀之結晶，熔點 $46^{\circ}$ ，將其與丙醇縮合所成之物質與鹼類作用，則變成靛藍，因光之影響而變為隣亞硝苯甲酸：



等于隣硝苯醛之隣氨基苯醛與隣氨基脛苯等相似，能成各樣的隣位縮合，與乙醛可以縮成苯駢吡啶 (Chinolin) 為一種雜環族中碳化物甚要之類：



苯甲醛之證明法：與 Acenaphten 及濃硫酸生成紅紫色，與偏磷酸乙酯及二甲苯胺於微溫時成碧綠色。

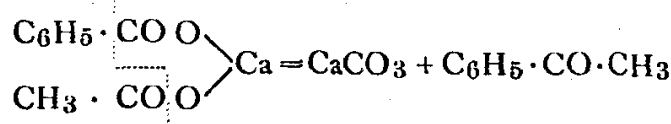
### o) 芳香族之酮類 (Aromatische Ketone).

在芳香族之酮類中有一種脂肪與芳香混合的酮 (1) 及一種純粹芳香族酮 (2) 之可能：

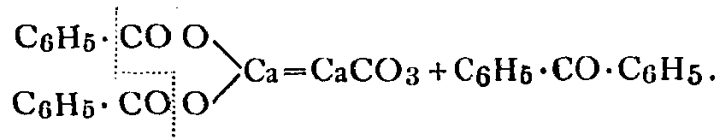
1.  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$
2.  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

吾人用下列之方法以製造之：

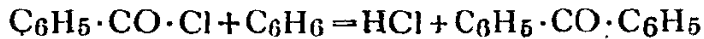
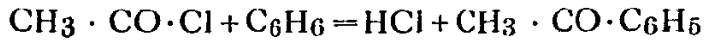
第一是乾溜酸類之鈣鹽法，此法將一種脂肪酸與一種芳香族酸之混合鹽變為混合之酮：



但於乾溜芳香族酸類之鈣鹽時，則生成芳香族之酮：

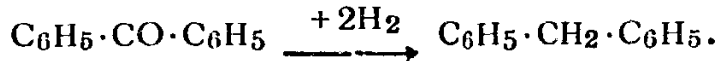
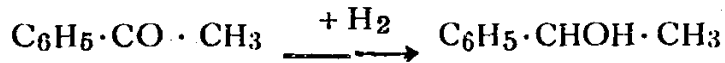


依照 Friedel-Crafts 氏法亦可得芳香族之酮類，如將苯甲酰氯或乙酰氯與氯化鋁及環烴互相反應時：



因吾人除環鏈烴外可用任何芳香族化合物，且於酸基氯中亦有廣大的選擇，故此種方法頗能普遍化。

酮類因還原之作用可以先變為第二醇類，最末變為環鏈烴：



後述之變化依 Clemmensen 氏所用鋅與鹽酸還原之法為最佳，

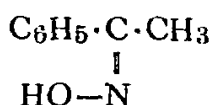
### 最要之酮類 (Die wichtigsten Ketone).

1. 苯乙酮 (Acetophenon  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ) 為脂肪芳香最著之酮，係無色片狀之結晶，熔點  $20^\circ$ ，沸點  $202^\circ$ ，由一種愉快之氣味而顯著，在商場中名 „Hypnon” 充安眠之用。與苯肼生成二苯腙 (Diphenylhydrazon)，由酒精內結成幾無色之疣塊，熔點  $98^\circ$  (證法)。

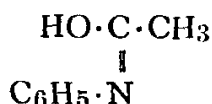
苯乙酮之衍生物，茲特述苯乙酮肼，因吾人曾察其有一種頗令人注意之現象，

前曾見次肼有二同分異構之式，其中一個因能生成苯肼而分裂，而苯乙酮之肼祇有一式，但由在冰醋中之鹽酸或由五氯化磷變為與彼同分異構之乙醯苯胺，此種分子式的推移，依照其發明者，稱為貝克曼氏之變換 (Beckmannsche Umlagerung)，且為一種甚普遍之現象，

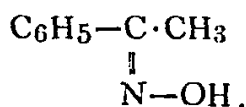
從前化學家因乙醯苯胺之變成，將  $\text{C}_6\text{H}_5$  及  $\text{OH}$  之順位，作為苯乙酮肼一種立體之分子式：



因此兩組位置之互換，而說明乙醯苯胺的互變式之生成：



但 Meisenheimer 氏依其新近之探討而表示此種見解為錯誤的，結果恰係在反位之兩組互相交換，故苯乙醯肟等于下列之分子式焉：

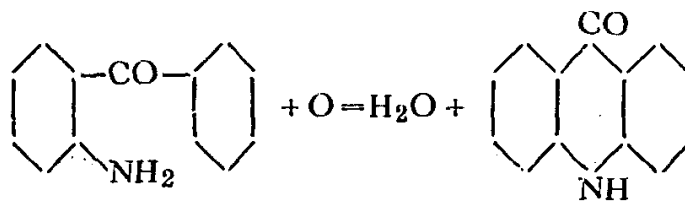


2. 二苯甲醯 (Benzophenon):  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  係兩形的 (dimorph)，不安定者熔點  $26^\circ$ ，但安定者為美麗光澤如玻璃稜柱形之結晶，熔點  $46^\circ$ 。

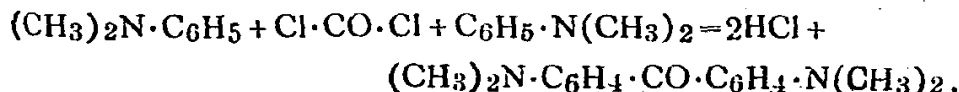
二苯甲醯經還原作用變為二苯甲醇 (Diphenyl-carbinol) 與二苯甲烷，在鹼熔作用中分裂為苯甲酸與苯：



在二苯甲醯中以氨基化物為要，隣氨基二苯甲醯於用氧化鉛氧化時合成一個新環鏈而生成 Acridon：



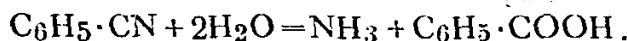
較要者為氨基二苯甲醯類及其衍生物，因其與工業上寶貴的顏料有關係，主要係與 Auramin，為製得此種化物時，而以依照 Friedel-Crafts 氏法用日光氣與二甲苯胺及氯化鋁製成之四甲二對二氨基二苯甲醯 (Tetramethyl-p<sub>2</sub>-diaminobenzophenon) 亦稱 Michler 氏醯為原料：







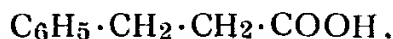
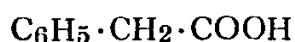
亦可利用由磺酸或重氮化物製得之芳香族腈以綜合酸類：



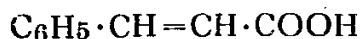
芳香族酸之性質一則取決於羧組之存在，至其鹽類，酯類，酞類，氯化物(苯甲醯氯)與胺化苯甲醯等亦用之製得，與用他酸一樣。

此外苯核亦能為各種取代之變化，由此生成之羧酸，硝基酸，與氨基等酸中有許多頗有重要之化合物。

性質特異之芳香族酸，其苯組與羧組彼此不直接相連，而為一碳原子或多數碳原子所隔開，例如：



在最末所舉之酸類中，可於其中間二碳原子之間發生一個二鍵結合：



由此則得不飽和之酸矣。

#### aa) 苯甲酸 (Benzoësäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ).

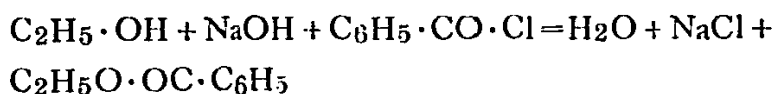
苯甲酸(安息香酸)在許多松香內含之，例如在安息香內，再者於 Perubalsam 與 Tolubalsam 等香料內，其苯酯亦存於此種香料中，亦可由草食動物尿內所含之 Hippursäure 製得。

其綜合之製法與生成法亦不少，故苯甲酸為一種易於製得之物質，且甚安定，結晶亦佳，其多數之衍生物亦因結晶之本能而顯著，故關於苯甲酸及其衍生物已特別研究甚明。

苯甲酸為光澤片狀之結晶，熔點 $120^\circ$ ，沸點 $250^\circ$ ，其蒸氣刺激咽喉生嗽，與氫氧化鈣蒸溜時，則分裂成苯，及二氧化碳，但灼熱甚乾燥之鈣化物時，大部生成二苯甲酮，1mg 中和之溶液與1% 氯化高鐵，就生肉色乳狀之渾濁(証法)，

### 苯甲酸之衍生物。

1. 酯類 (Benzoësäureester)，往往製造苯甲酸之酯類以證明某種化合物之醇性，例如將弱鹼性之檢液與氯化苯甲醯 (Benzoyl-chlorid) 振盪之，即成苯甲酸乙酯：



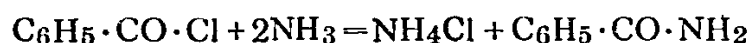
苯甲酸乙酯乃由一種酒精的苯甲酸溶液與濃硫酸煮熱製得，具愉快特徵之氣味，既由此氣味之生成以證明苯甲酸，亦復用以鑑定酒精。

2. 氯化苯甲醯 (Benzoyl-chlorid) 乃最要酸化酸類之一，依通常之方法生成，即由苯甲酸與五氯化磷之作用：

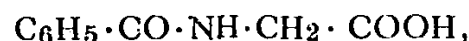


氯化苯甲醯為一種氣味猛烈之液體，於198°時沸騰，因其化性甚強，作苯甲醯組輸入於醇類，經苯類及胺類之試藥，為重要之角色，即用之以苯甲醯化 (Benzoylierungen) 他物也，吾人稱此種苯甲醯化之方法為 „Schotten-Baumann 氏之反應”。

3. 胺化苯甲醯 (Benzamid) 當氯化苯甲醯與氨作用之時而生成：



於其內輸入—CH<sub>2</sub>·COOH餘體時，則衍生苯甲醯氨基乙酸 (Benzoyl-glykokoll)：



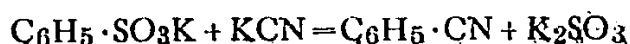
亦稱 „Hippursäure” 為反芻動物一種正常之排泄物，牛馬之尿內含有多量，故稱馬尿酸，Haas氏於此種研細之物質與少許紅磷混合體之上傾注數滴氯化甲烷成一層：滴入稍逾量之溴，溫之至全溶解，用水煮去溴及氯化甲烷，使冷，生成 Oxyhippursäure 為中間物質，再由此製得胺化苯甲醯與乙醛酸 (Glyoxylsäure)，此酸與蛋白溶液及濃硫酸生成紫色(証法)。

馬尿酸亦可變為一種氯化物：

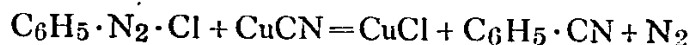


可用此種氯化品以輸出馬尿酸基 (Hippuryl) 之餘體，於氨基乙酸 (Glykokoll) 及 Leucin 等分子之中也。

4. 苯腈 (Benzonitril)：C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CN 乃相當於苯甲酸之腈可依腈類之製法而得之，磺酸與氰化鉀之變化：



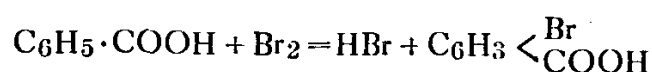
及重氮組由氰餘之取代：



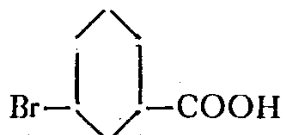
為製芳香族腈類之新法。

苯腈為一種氣味似苦杏仁之液體，於191°時沸騰，具有腈之一切性質，

5. 苯甲酸之取代體。a) 鹵素苯酸 (Halogen-benzoesäure)：苯甲酸可為鹵素於苯核內取代，例如：



於此新進入之溴原子走向羧基之間位處：



此係在芳香族中普通現象惟一之情形，依此其原有之取代部分，一COOH, -NO<sub>2</sub>, -OH等等，於單取代變為重取代之時，以表明新進入組之地位，吾人稱此種現象為取代作用之常則，前已表示普通隣位與對位，關係接近，間位則獨霸一方，故在硝化溼苯時，隣位與對位之化合物生成在一起，但毫無間位衍生物，硝化硝基苯時適與上相反，祇得間二硝苯，既無隣二硝苯，亦無對二硝苯，

凡按隣位與對位而支配之取代部分，則稱為第一級之取代部分 (Substituenten I. Ordnung) (OH, NH, CH<sub>3</sub>及鹵素)，按間位支配之取代部分，稱為第二級之取代部分 (Substituenten II. Ordnung) (HSO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, COOH, CN)。

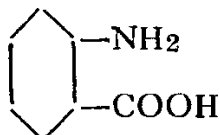
由鹵素苯甲酸熔點之比較，可以見出在其同分異構中對位之化物熔點最高，隣位衍生物之熔點最低：

	p-	m-	o-
氯基苯酸	240°	153°	137°
溴基苯酸	251°	155°	145°

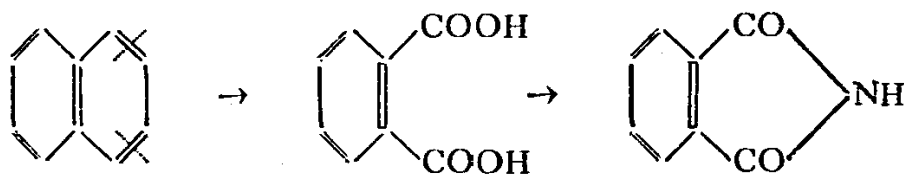
此種常則，普通於苯之他種衍生物方面亦可適用。

b) 氨基苯甲酸 (Amino-benzoesäuren)，在三種同分異構之單氨基苯

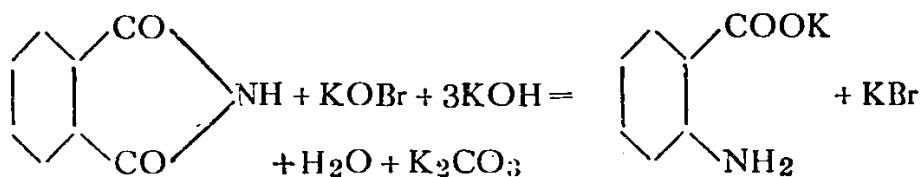
甲酸中以鄰位化物為最有趣：



彼可代表芳香族之氨基苯甲酸，稱為 Anthranilsäure，因此酸消耗於靛藍工業之製造方面甚多，故須求得其有利之製法，此法之成功，先將煤膏內所含多量之駢苯氧化為隣二酸苯 (Phthalsäure)，然後再將此變為亞胺化二酸苯 (Phthalimid)：



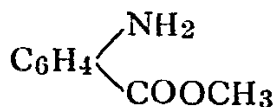
用溴素及鹼與亞胺化二酸苯作用時，則發生與簡單胺化脂肪酸相等之反應(參考上編)：



於放出二氧化碳氣之下而生成隣氨基酸。

隣氨基苯甲酸為光澤片狀之結晶，於145°時熔化，當灼熱之時，分裂為苯胺及二氧化碳，在無機化學方面用之鑑定錳，1,25 mg Mn 在5CC 液體內與 2CC 10% 隣氨基苯酸之鹼，尚可立時得一種白色沉澱，為隣氨基苯甲酸化錳(Mangan-Anthranilat)係小六邊形之薄片，其組成為Mn(C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>，其靈敏度為1：30000之比。

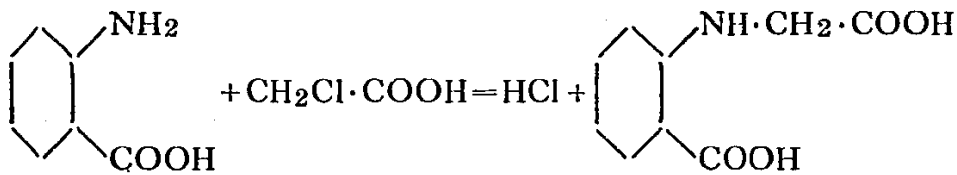
在隣氨基苯甲酸之衍生物中，就愉快之氣味而言，最著者為隣氨基苯甲酸甲酯：



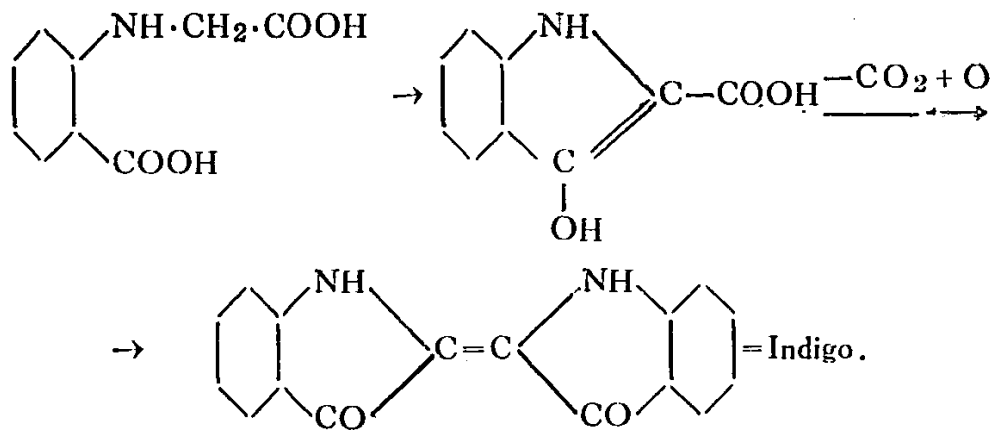
構成橘科花油之主要成分，於月下香油(Tuberose)內亦含之，由酒

精內生成大片之結晶，熔點 $25^{\circ}$ ，在稀釋之時發生橘花之氣味，沸點 $127^{\circ}$ ，在固體時及在酒精之溶液中發藍色螢光，隨水蒸氣揮散，溶於10%硫酸，重氮化之，與 $\beta$ -萘酚 ( $\beta$ -Naphthol) 結合，生成紅黃色之顏料，在濃硫酸內溶成紅紫色(証法)。

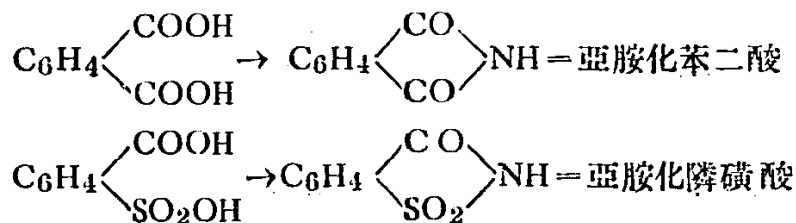
磷氨基甲酸與氨基乙酸反應時，生成一種重要之化合物，普通稱為 „Phenyl-glycin-o-Carbonsäure”：



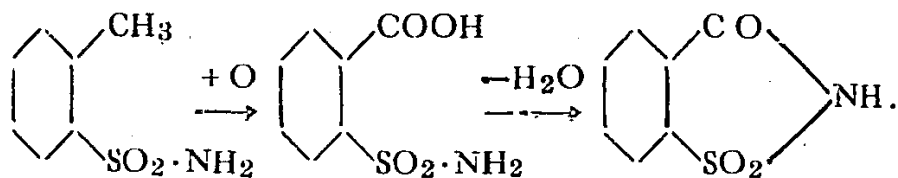
如將其與醃類熔化並將熔質於通入空氣之下熔於水內時，則生成靛藍，此種反應，固一舉而成，但分縮合，脫二氧化碳及氧化作用等階段而演變：



c) 磺苯甲酸 (Sulfo-benzoensäuren) 中之隣位化物，因其環鏈亞胺之性質而特別有趣，此種亞胺化物對於隣磺苯酸之關係，與亞胺苯二酸 (Phthalimid) 對於苯二酸一樣：



亞胺化磷磺酸 (o-Sulfo-benzoessäure-imid) 由隣甲磺胺 (o-Toluolsulfamid) 經氧化作用，同時生成無水物以製得之：



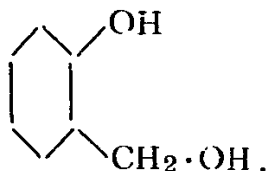
此種化合物在商店中稱為糖精 (Sacharin)，因其較蔗糖約甜500倍，故用做糖之替代品，但不能以代糖做養料，為美麗之結晶，在真空中昇華為細長三面板狀之品，熔點  $224^\circ$ ，甚易熔於酒精與醚內 (與蔗糖不同之點)。

### 羥苯酸之變成 (Übergang zu den Phenol-säuren).

羥苯酸由苯甲酸之一原子氫或多數為氫氧所取代而衍生，羥苯甲醇及羥苯甲醛可視為中間之物質。

#### α) 羥苯甲醇 (Phenol-alkohole).

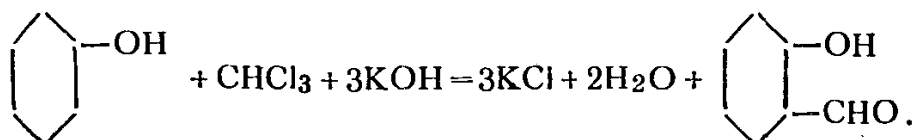
最簡單之羥苯甲醇為柳醇 (Saligenin)：



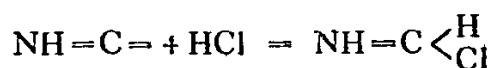
羥苯甲醇與存於柳皮內之柳醇素 (Salicin) 有密切之關係，此種配醣物為唾液素 (Ptyalin) 或酸所分解，而成右旋葡萄糖或柳醇 (Saligenin)，柳醇內之二氫氧有不同之性質，一則為醇性，他則為酚性，柳醇為結晶之質，熔點  $87^\circ$ ，易昇華成片，熱至  $100^\circ$  以上則松香化，柳醇之證法，與氯化鐵成藍色，與濃硫酸成紅色，與由 Jorrissen 氏用 4-5 滴 10% 亞硝酸化物，4-5 滴 50% 醋酸，1 滴 1% 硫酸銅所配合之試藥於水浴上溫之，在 1:10000 之量時成紅色，在 1:100000 之量時，成黃色。

#### β) 羥苯甲醛 (Phenol-aldehyde).

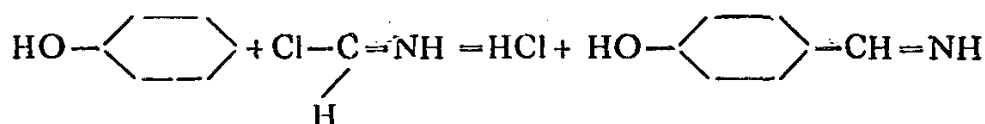
羧苯甲醛居于羧苯甲醇與羧苯甲酸之間並可依新法製造之，於加熱強鹼性之羧苯溶液與氯化甲烷時得之，惟此反應不甚敏捷，醛之餘體進入氫氧之隣位地方，或對位地方，例如：



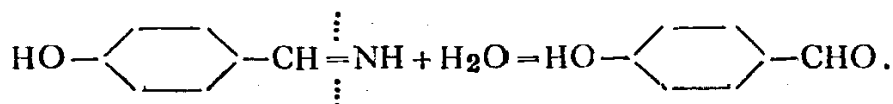
其第二之製法為 Gattermann 氏法，氏用羧苯與鹽酸及氰酸於加入氯化鋁之時促成反應，氰酸與鹽酸生成假擬如下列結構式之雙化物 (Doppelverbindung)：



此種化物因氯化鋁之作用與羧苯類縮成羧苯甲醛亞胺 (Aldimine)：

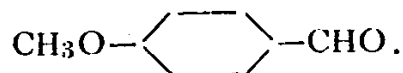


此種化物為水或稀酸於羧苯甲醛生成之下而分裂：



1. 柳醛 (Salicyl-aldehyd, 隣羧苯甲醛 o-Oxy-benzaldehyd) 可按照已述之法易于製得，為一種無色透明之液體。於 196° 時沸騰，具愉快芬芳之氣味，在薔薇科植物有揮散性之油中含之，隨水蒸氣揮發，與氯化鐵成深紫色。

2. 茴香醛 (Anisaldehyd) 亦稱對羧苯醛甲醚 (Methylätherdes-p-Oxy-benzaldehyd)：

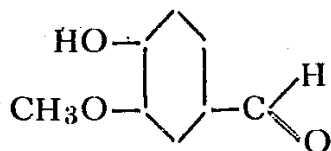


有白荊刺花氣味之液體，沸點 247°，充香料之用，與叔化脲之脲由酒精內結成熔點 204° 之晶 (證法)。

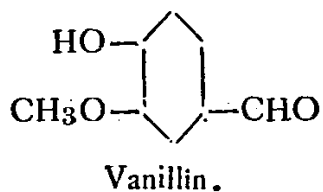
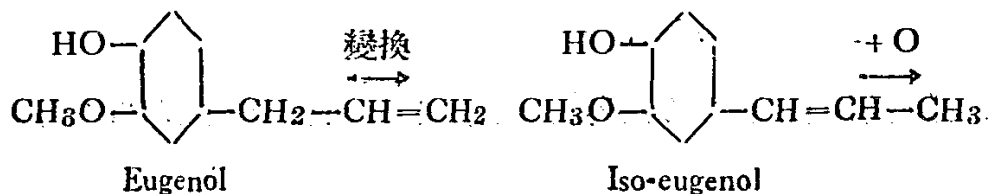
3. 蘭香精 (Vanillin)：醛組亦可進入多價之羧苯中，故單甲醚隣二



酚 (Guajacol) 可以變為蘭香精：

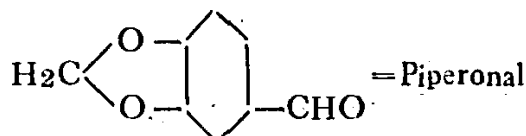


彼造成蘭香草豆之香味，此豆內約含其2%。工業上之製法，乃用石竹花油內所含 „Eugenol”，此種化物，因離類之作用，于其丙烯組二鍵結合推移之下，而變換為 Iso-eugenol，由此經氧化作用，則生成蘭香精：



蘭香精由水或汽油內沉出針狀之結晶，熔點82°，由115°時開始昇華。

4. Piperonal 亦由二羥苯醛 — (Protocatechu-aldehyd) 衍生而來，與蘭香精之式甚相近：

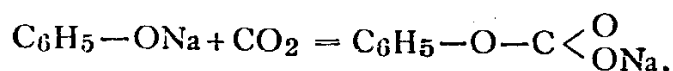


Piperonal 為一種環鏈式之醚，具屈日花 (Heliotrop) 強烈之氣味，亦稱 Heliotropin 為光澤之長晶，熔點36°，沸點263，其 Dimethon 在酒精之溶液中與氯化鐵成深紫色(證法)。

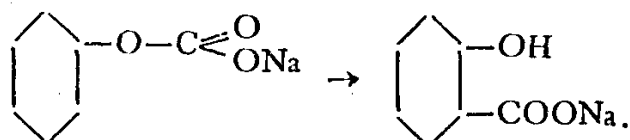
r) 羧酸 (Phenol-säuren).

1. 柳酸 (Salicylsäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$ ) 除由隣氨基甲酸或柳醛生成

之法外，主要為 Kolbe 氏的下列之製法，氏用鈉經苯與二氧化碳於壓力之下作用，先生成經苯碳酸鈉：



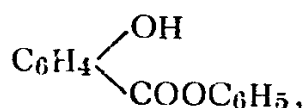
此物於灼熱時變換為柳酸鈉：



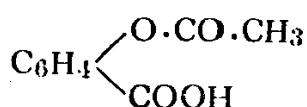
柳酸亦存於自然界，主要為甲酯，在北美白珠樹(*Gaultheria procumbens*)油內含之，因其有愉快之氣味而作香料用，在商場中稱為白珠樹油 (*Gaultheriaöl*)。

柳酸為結晶之質，熔點 $159^\circ$ ，於熔點下昇華，隨水蒸氣揮散，易溶於三氯甲烷，少溶於冷水，有刺激咽喉之甜味，其水溶液與1-2滴0.5%氯化鐵液生成紫色(證法)，因其有防腐之作用甚為顯著，故為一種有價值之殺菌劑，其本體及其鈉鹽 „Salyicyl” 為治濕病有效之藥。

柳酸之衍生物亦可供治濕病之療劑，例如柳酸苯酯稱為 „Salol”：

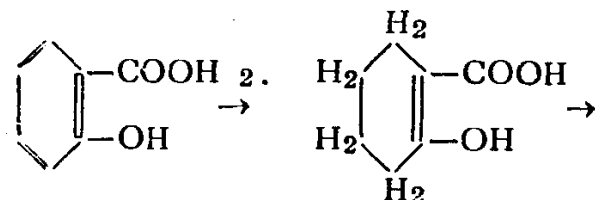


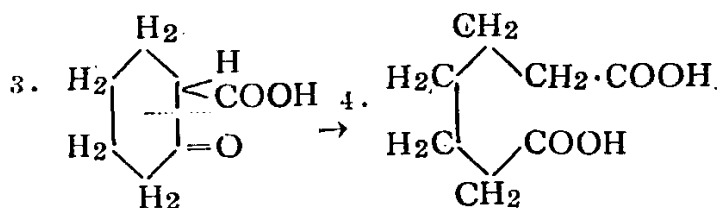
及乙酰柳酸 (*Acetylsalicylsäure* 或稱 *Aspirin*)：



兼治頭痛。

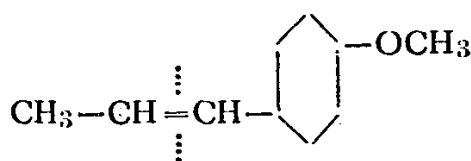
柳酸經強有力之還原作用，變為正規之庚二酸(*Pimelinsäure*)此種有趣之環鏈崩潰而達于一種開鏈之酸，其變化之經過如下：



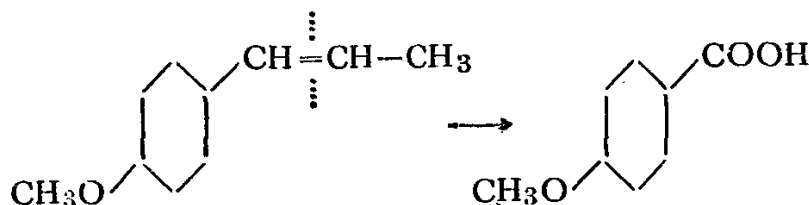


1) Salicylsäure (2) Tetra-hydro-salicylsäure (3) Cyclo-hexanon-carbonsäure  
(4) Pimelinsäure

2. 茴香酸 (Anissäure). 在茴香油內含一種不飽和之羥苯甲醚稱為 Anethol:

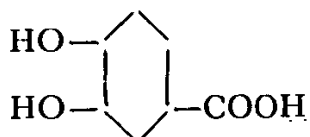


於氧化時在其側鏈之二鍵結合處分裂而成茴香酸:



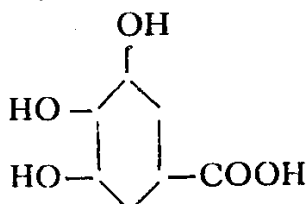
據上式則茴香酸為對羥苯酸之甲醚，由水中結出之茴香酸品為稜柱形，熔點  $184^\circ$ ，Anethol 溶於濃硫酸內成紅色(證法)，

3. 1,2-二羥苯甲酸 (1,2-Dioxy-benzoessäure) 亦稱 Protocatechusäure 由 Brenzcatechin 衍生而來:



此酸所含之三種取代部分與在 Vanillin 及 Piperonal 之內者在同一之地位，其主要之製法，則於各種樹之乾汁 „Kino” 融熔時得之，隣二羥苯之衍生物與鉍酸鉍反應成安定之紅棕色(證法)，

4. 沒食子酸 (Gallussäure) 乃近三羥苯之一種甲酸:



於灼熱時分裂為二氧化碳及近三羥苯，在自然界甚普遍，易于由五倍子 (Galläpfel) 內所含之單寧 (Tannin) 用稀酸煮時或由霉菌之作用製得多量，為光澤針狀之結晶，有澀酸之味，約於220°時在分裂之下而熔化，對於金屬鹽亦有極強之還原作用，如近三羥苯一樣，與氯化高鐵成藍黑色，與氫氧化鉀低鉛 (Kaliumplumbit) 之溶液於空氣進入之下振盪之成紅色 (單寧則否)，

5. 單寧 (Tannin) 及他種之硝皮物質 (Gerbstoffe)，後者係一族在自然界甚普遍與多價羥苯以及羥苯酸有關係之化合物，不含氮素，為弱酸性之物質，約具下列各組之性質：

- a) 有多種羥苯之反應：氯化高鐵之反應，Fehling 氏液及氨的銀液之還原作用，在鹼性溶液內易于氧化之作用，
- b) 冷之不太稀膠體之水溶液為無機酸或鹽類變成屑塊，
- c) 再者冷之水溶液為吡啶，植物鹼，膠，奶膠 (Kasein) 及膚皮所沉澱，
- d) 與酒精的碘酸溶液生成膠質，

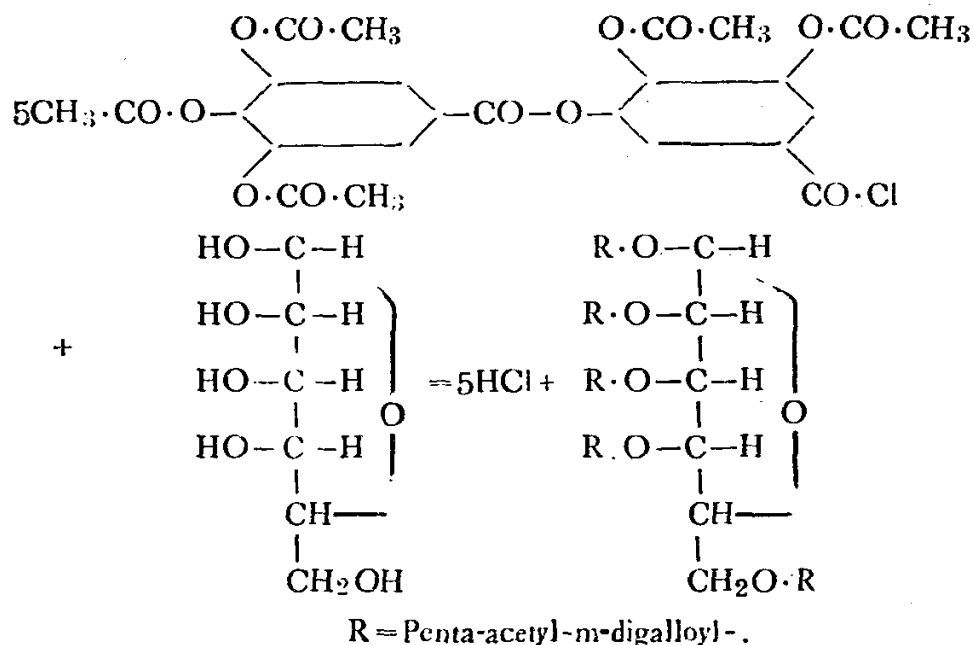
由五倍子中製得之重要單寧亦屬於硝皮物質，其分子之組成，因其來源而異，例如由土耳其櫟木 (Quercus infectoria) 所得之單寧與由鹽膚木 (Rhus Semialata) 中所得之中國單寧，在化學之構造上不無顯著之區別焉。

即經極小心製淨之單寧亦非結晶，為一種輕鬆無色光澤之質有硝皮質的一切之反應。

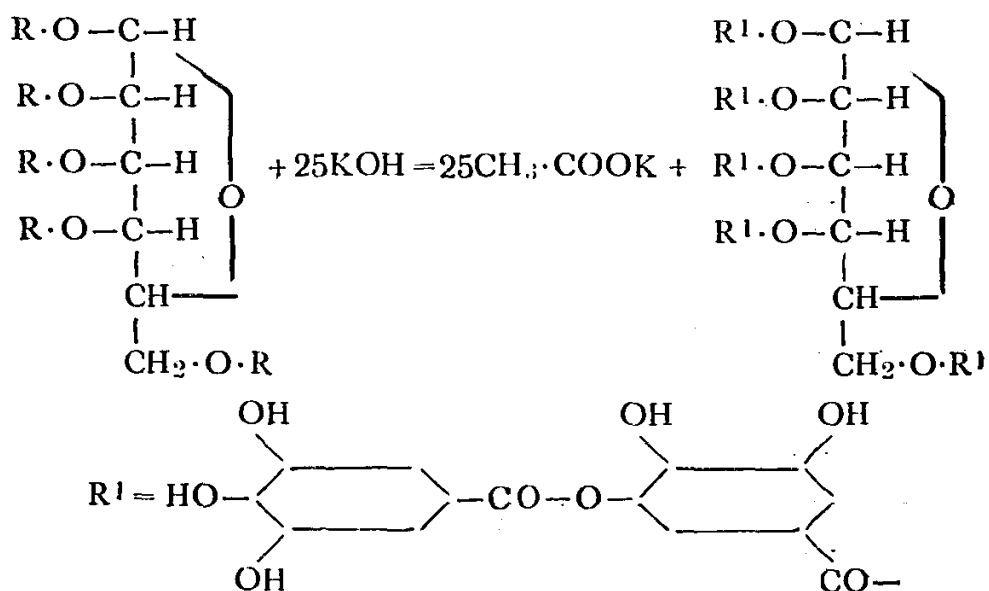
因單寧為自然界中一族甚普遍物體之重要代表，故關其組成與結構式之探討，頗有趣焉，從前已確定單寧與稀酸作用時，除生成沒食子酸外，尚有右旋葡萄糖，但吾人仍未能明瞭此糖於單寧內，究為雜質或依配醣物之式，或按照他種情形與沒食子酸相連，E. Fischer 與 M. Bergmann 二氏由中國最純潔單寧糖化之研究及其綜合之經過已將此問題解決。

於此，右旋葡萄糖與沒食子酸按一分子對十分子之比例而結合，故單寧有為五(二近三羥苯基)葡萄糖 [Penta-(digalloyl-) glucose] 之可能，為實際試驗此種斷定，而以最純潔之五乙醴間二近三羥苯氫

化物(Penta-acetyl-m-digalloyl-chlorid)與 $\alpha$ -及 $\beta$ -式葡萄糖作用，加苯駢吡啶以便鹽酸易于分出，在二種情形中確實發生便利之結合：



然後將新成之物質藉離化作用脫去乙醯而達于五（間二近三羥苯基） $\alpha$ -葡萄糖[Penta-(m-digalloyl-) $\alpha$ -glucose]及與此相似之 $\beta$ -化合物：



由此可以決定綜合製成之單寧與天然者相似之程度如吾人之所期

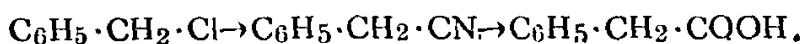
待者，然因其為非結晶質，故欲得一種確實之對證，最近為不可能，但吾人暫時可以大概決定，此組有趣之天物產，至今所潛伏之奧妙與其分子之構造，已為吾人所揭明，若再注意其綜合之結果，則人造單寧及天然單寧之間，亦微有別焉。

單寧主要為製墨水之用，因單寧二價鐵鹽之本體幾無顏色，於空氣中甚速變為深藍黑色三價之鐵鹽，此物之生成使紙上墨水之色變深，再者單寧供製大腸之收斂劑，在染織方面做媒染之用，並用以製照相方面所需之近三種藥，在硝皮 (Gerberei) 方面用之最多，因其能將動物之皮變為革，硝皮之變化無他，即將未經泡製腐敗甚速之皮變成有抵抗性之革，為達此目的，即將製淨去毛之皮與切碎之橡木皮於潮濕狀態下長久作用，至成革時為止，在硝皮變化中究為硝皮物質與皮發生一種化學之結合歟，抑其與皮為一種力學之結合歟，尙未能斷定，吾人由化學之綜合法，已得到人造硝皮物質，例如由澀苯磺酸與甲醛製得之重要的 Neradole。

單寧之證明法：1% 單寧之溶液與 1% 碘化鉀之碘液於用弱鹼以水加稀之後，則成紅紫色。

### bb) 苯基醋酸 (Phenyl-essigsäure).

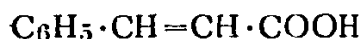
在苯甲酸與其取代物中之羧基直接與苯核相連，另有一組芳香族酸係於脂肪酸分子內輸入苯基組而衍生，因在此組酸中之苯基與羧基不直接相連，故就其化學性質而言，乃居於脂肪酸與芳香族酸之中間地位，屬于此組者為苯基醋酸  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$ ，由氯化苄製得，先將此變為氰化苄再將此離化之：



苯基醋酸為大片結晶，於  $76^\circ$  時溶化，其乙酯由稀酒精或醚內結成於  $42^\circ$  時溶化之針狀晶體，具不愉快之氣味，在有機之綜合法中常用之。

### cc) 肉桂酸 (Zimtsäure).

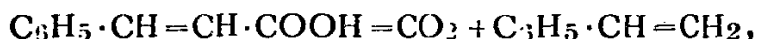
肉桂酸為芳香族最簡單不飽和之酸，亦稱  $\beta$ -苯基乙烯丙酸 ( $\beta$ -Phenyl-acrylsäure):



亦可視為一種不飽和碳氫之羧衍生物：

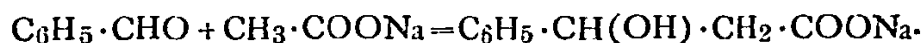


此種不飽和之環烴在蘇合香 (Storax) 內含之，稱為苯乙烯 (Styrol)，肉桂酸與氧化鈣於灼熱之時，在發生二氧化碳之下而變成苯乙烯：

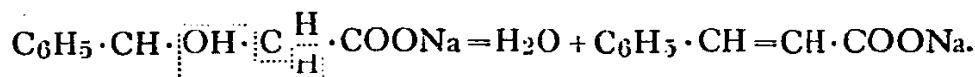


苯乙烯為一種極流動之液體具愉快之氣味，沸點  $144^\circ$ ，易于聚合。

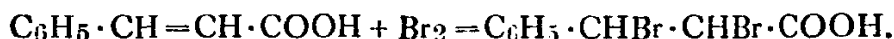
肉桂酸及他種不飽和之芳香族酸，普通可以芳香族醛與脂肪酸之鈉鹽，加入酸酐與之作用製成，此種以其發明家之姓氏稱為 „Perkinsche Reakiton” 之變化分兩層，先是醛類與脂肪酸鹽添加生成醛醇：



然後因酸酐之作用發生脫水變化而生成肉桂酸：



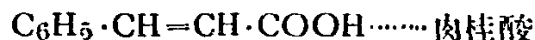
肉桂酸在自然界存於香料 (Peru-und Tolubalsam) 與蘇合香及他種松香質內，肉桂酸為細針狀之結晶，於  $133^\circ$  時熔化，難溶於冷水，因其為酸，能生鹽類與一種氮化物及胺化物等，因其為烯屬可以添加二原子溴而生成二溴化肉桂酸 (Zimtsäuredibromid)：



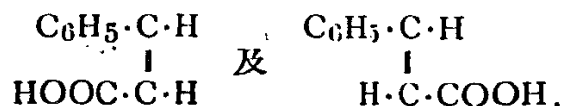
還原其鈉鹽之水溶液時，則恰進入二氫原子而生成熔點  $47^\circ$  飽和之含氫肉桂酸 (Hydrozimtsäure)：



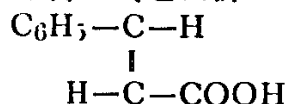
肉桂酸按其分子式相當甲乙烯丙酸 (Crotonsäure)：



據以前所述，此種酸有二同分異構之式，其不同之點，乃由于立體之原因，故可明瞭肉桂酸，亦有同分異構之式，依照學理，應有兩種  $\beta$ - 苯基乙烯丙酸生成之可能，即是：



實際吾人認識此種組成之酸有四，其中尋常綜合之肉桂酸與由蘇合香所得者為一致，相當反式之安排：

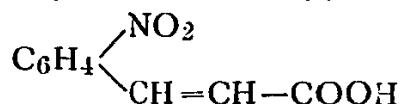


但其他三種即所謂同族肉桂酸 Allo-zimtsäuren 係順式之式，此三種化合物之化性相同，惟晶形彼此各異，熔點亦不一致(42°, 58°, 68°)，最可令人注意者，此種不安定之同分異構可藉簡單之結晶作用易于互為變成也。

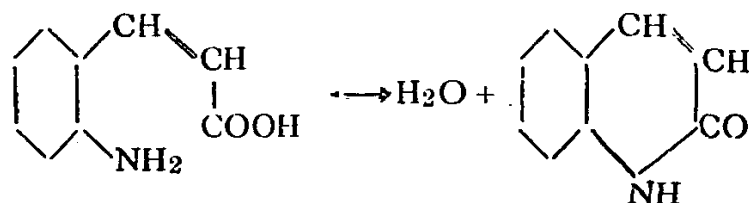
肉桂酸因聚合而成二聚肉桂酸 (Truxillsäure) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>·CO·OH)<sub>2</sub>，此種酸於灼熱之時復分解成尋常之肉桂酸。

### 肉桂酸之取代物。

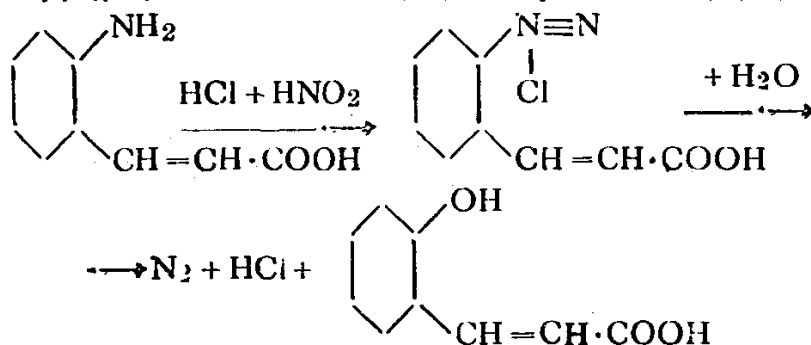
1. 氨基肉桂酸(Amino-zimtsäuren)由硝基肉桂酸：



經還原作用而生成，特別以磷化物為有趣，與酸灼熱時發生一種分子自行脫水變化而成Carbostyryl:

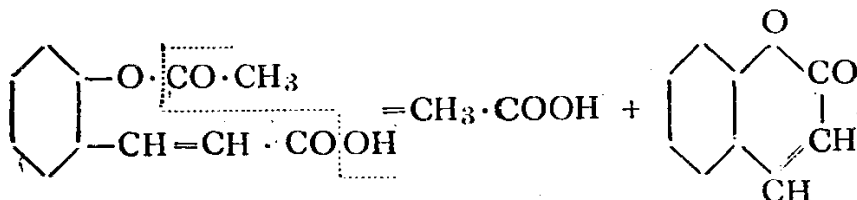


2. 羟基肉桂酸(Oxy-zimtsäuren)中特述其隣羟基肉桂酸(o-Cumarsäure)用隣氨基肉桂酸製成，將此先變成重氮化物而後煮得之：

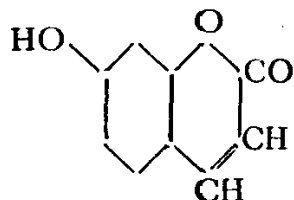




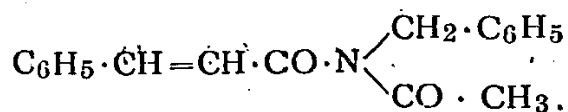
隣羥肉桂酸在自然界存於石苜蓿 (Steinklee) 之內。灼熱其乙酯化物時，可以變成一種內酯：



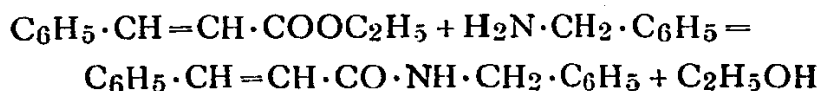
此種內酯稱爲 Cumarin，於自然界內，甚爲普遍，主要在車葉草 (Waldmeister, asperula odorat) 與石苜蓿之內，車葉草特徵之氣味，由於 Cumarin，故用之以製香水精及香料，Cumarin 爲光澤片狀之結晶，帶愉快芬芳之氣味，在極稀釋之下，味似新乾草，味苦，由酒精結出之晶，熔點  $70^\circ$ ，能昇華，沸點  $291^\circ$ ，其飽和之水溶液與碘之碘化鉀液 (1% 碘 2% 碘化鉀) 灼熱時，則生成藍黑色有金屬光澤線狀成束之結晶，熔點  $93^\circ$  (證法)，其一種衍生物 Umbelliferon 存於芫花 (Seidelbast) 之皮內：



### 3. 乙醯肉桂酸苄胺 (Acetyl-zimtsäurebenzylamid):



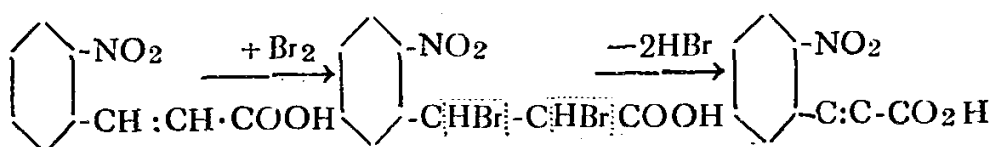
此種化合物由著者用肉桂酸乙酯 (Zimtsäureäthylester) 與苄胺 (Benzyl-amin) 先煮得一種白色美麗針狀於  $112^\circ$  時融化之結晶，稱爲肉桂酸苄胺 (Benzylzimtsäureamid):



然後將此物與醋酐煮沸即得，為白色美麗針狀於94°時始熔之結晶。

dd) 苯基乙炔丙酸 (Pphenyl-propionsäure),

于苯基乙炔 (Phenyl-acetylen) 之內，輸入羧組時，即成苯基乙炔丙酸  $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot COOH$ ，此酸與肉桂酸之關係，如同乙炔對於乙烯一樣，其磷硝衍生物較為重要，由磷硝肉桂酸先添加二原子溴，隨後脫去，二分子溴化氫而製得：

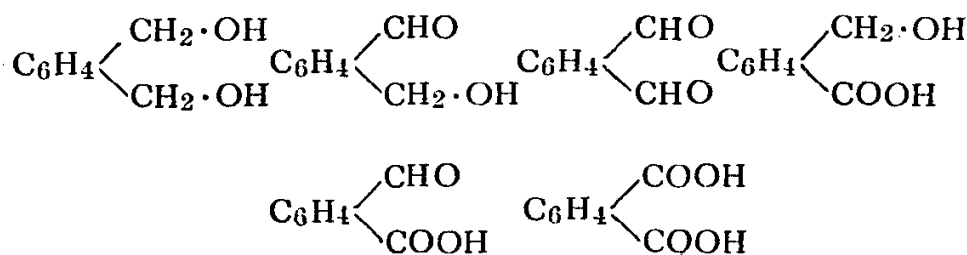


因此種磷硝苯乙炔丙酸 (o-Nitro-phenyl-propionsäure) 可依各種手續而成靛藍，例如用鹼性還原劑與其作用，則成靛藍。

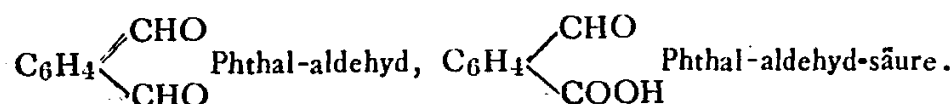
2. 多價之芳香酸 (Mehrbasische aromatische Säuren).

aa) 兩價之酸類 (Zweibasische Säuren).

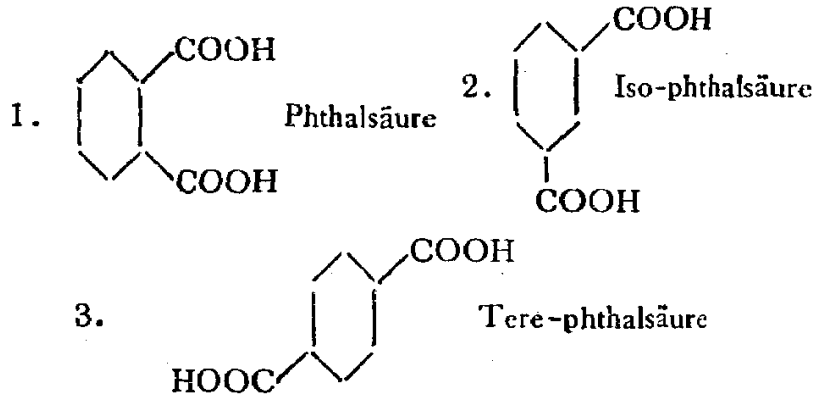
三種苯二羧，均稱 Phthalsäuren，可視為兩價芳香族之乙二醇經氧化作用之結果物質，其中間物質為羥醛，重醛，羧酸，及酞酸：



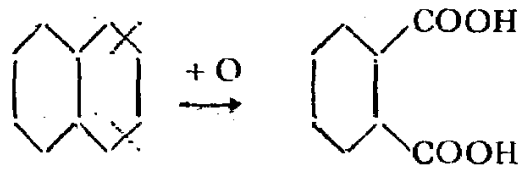
所有這些物質均已發現，且依 Phthalsäure 之名稱，而命各物如下：



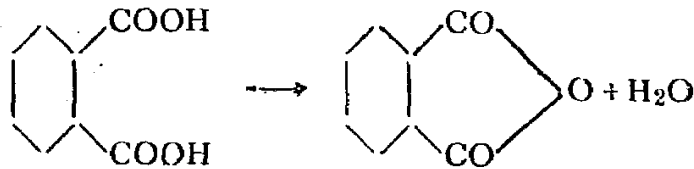
Phthalsäuren 生成於苯核二氫原子為鹵化氫餘體所取代之芳香族化合物氧化之時，故其生成，對於判斷此種取代部分之地位，頗為重要：



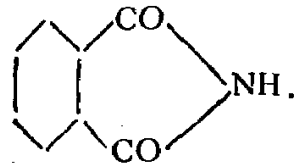
1. 隣二酸苯 (Phthalsäure) 由許多苯之衍生物，經氧化作用而生成，工業上用駢苯 (Naphthalin) 與濃硫酸加硫酸汞灼熱製得：



此酸於速灼之際在  $213^{\circ}$  時熔化，易昇華，不溶於三氯甲烷，熱至  $230^{\circ}$  時生成無水物：

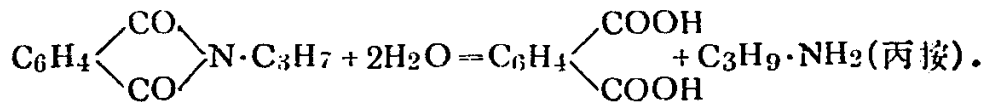
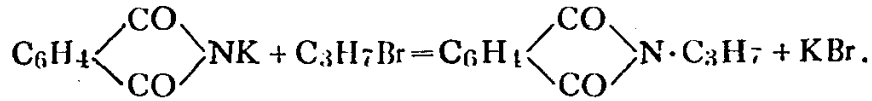


此種無水化物，於工業上用以製造寶貴之 Phthalcin 顏料，與氨作用時，變為隣二酸苯無水亞胺 (Phthalimid)：



其亞胺之氫素，可為離金屬所取代，以此生成之隣二酸苯無水亞胺

化鉀(Phthalimid-kalium)可與鹵素化物反應為製胺類之原料：



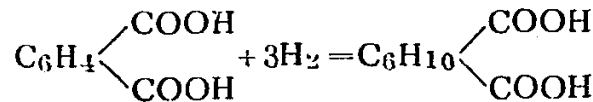
至其可以變成磷氨苯甲酸，為製靛藍之價值，前已述之矣。

2. 間二酸苯 (Iso-phthalsäure) 由間二甲苯氧化而得，由水或酒精中得針狀之結晶，熔點 348°，昇華而成光澤稜柱形之結晶，於灼熱時不成無水物。

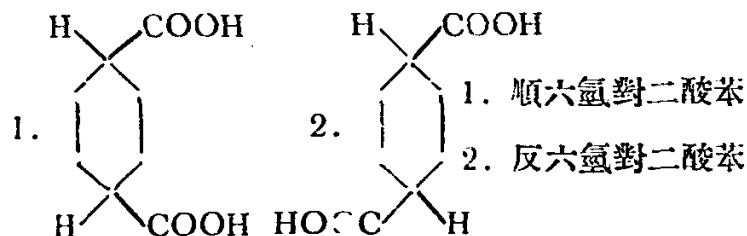
3. 對二酸苯 (Tere-phthalsäure) 由對二甲苯之氧化而生成，無熔點，在熱水內亦甚難溶，含三分子水之鈣鹽，在 6° 時溶於 1214 份之水內。

### 添氫之二酸苯 (Hydrierte Phthalsäuren).

據 Baeyer 氏之研究，此三種二酸苯於添氫作用時，結果於六氫原子增加之下，而變為六氫二酸苯 (Hexa-hydro-phthalsäuren)：



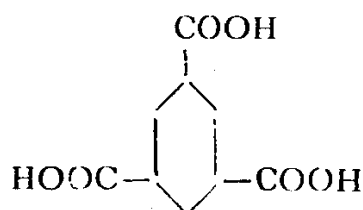
因是每種發生兩個同分異構之式，此種現象，由前述之反丁烯二酸及順丁烯二酸之同分異構而來，因吾人可視此二酸中所含之二鍵結合為最簡單之環鏈，故吾人可以反順式同分異構之假定而說明六氫二酸苯與他種多價環己烷衍生物之同分異構，一式之二羧組在平面環鏈之一邊稱為順式 (malenoide Form)，但他式之二羧組在相向之兩邊，稱為反式 (fumaroide Form)，如將環鏈平面移成如紙之平面時，則此同分異構之形態大約書如下列：



一部分或完全加氫之隣二酸苯，甚易藉 (Dien-Synthesen) 之變化由二乙烯 (Butadien) 與順丁烯二酸之無水物以製成。

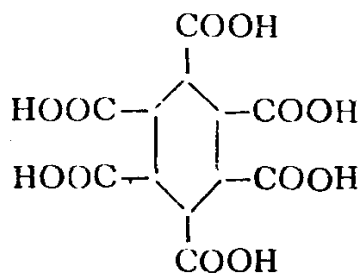
bb) 三價與多價之芳香族酸 (Drei- und Mehrbasische Säuren).

1. 1,3,5-三甲酸苯 (1,3,5-Benzol-tri-carbonsäure, 亦稱 Trim-  
esinsäure):

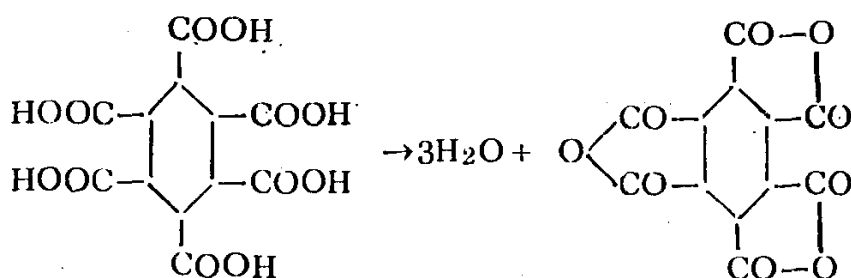


其所含三取代部份之分配，與三甲苯內者一樣，可由其氧化以製成之，由水內得似食鹽稜柱形含一分子水之結晶，由醚內得針狀之毛細結晶，速灼之於 $360^{\circ}$ 時熔化，可以昇華，其三甲酯為光澤如絲細針之結晶，熔點 $144^{\circ}$ 。

2. 在最有趣之石墨酸 (Mellitsäure) 分子內，所有六氫原子均為羧基所取代：



此酸由石墨 (Graphit) 與硝酸氧化時生成，亦可由六甲苯之氧化作用製得，存於褐煤礦內，為結晶之鋁鹽 (Honigstein)，其酯由乙炔二羧酯 (Acetylendicarbonsäure) 因聚合之作用而生成，石墨酸為光澤如絲細針狀之結晶，於封閉之毛細管內 $288^{\circ}$ 時熔化，易溶於水內，難溶於硝酸，與氧化鈣燒灼時，結果變成苯，其無水物，因僅由碳與氧所組成之化合物，故頗饒趣：



此種三無水物 (Trianhydrid) 由石墨酸與醋酐煮四小時生成，為光澤如鑽石之小晶體，不能熔化，在極低減壓器中可以昇華，與駢苯及 Reten 灼熱時成紅磚色，與二苯酮成碧綠色，與菲成藍紫色之熔質，二甲苯胺與之染成深藍色，苯駢吡啶與之成紫色(證法)。

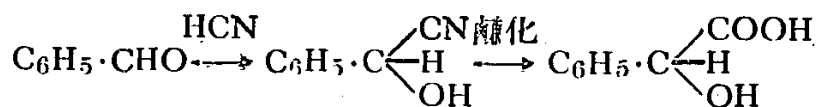
### 3. 苯基化之羥脂肪酸類。

在羥苯酸中例如柳酸之苯基與羧基直接相連，而真正之芳香族羥酸乃由脂肪族之羥基酸藉苯基之進入衍生而來，大約由羥基乙酸或奶酸。

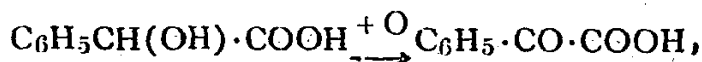
aa) 杏仁酸類 (Mandelsäuren),



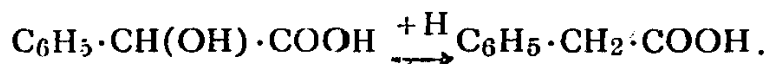
杏仁酸乃一種苯基化之羥乙酸 (Phenyl-glykolsäure)，含一偏碳原子，故分右旋，左旋與不旋之杏仁酸，不旋之式由醛與氰酸添加生成 Cyanhydrin，然後離化即得：



並可由其 Cinchonin 鹽之分晶法，分為有旋性之式，左旋之杏仁酸於用發煙鹽酸與杏仁素作用之時而生成，小心氧化之，則變為苯甲醯蟻酸 (Benzoyl-ameisensäure)：

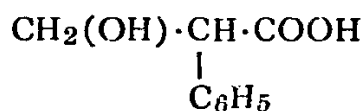


還原之時，則成苯乙酸 (Phenyl-essigsäure)：

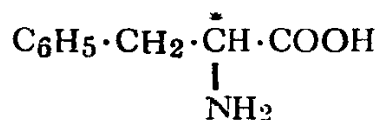


bb) 苯基奶酸類 (Phenyl-milchsäuren).

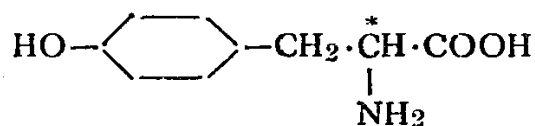
無論由奶酸或由其同分異構之水化乙炔丙酸(Hydracrylsäure), 每種衍生兩個苯基衍生物, 均含一偏碳原子, 由顛茄離(Atropin)製得之不旋Tropasäure 係一種 $\alpha$ -苯水化乙炔丙酸( $\alpha$ -Phenyl-hydracrylsäure):



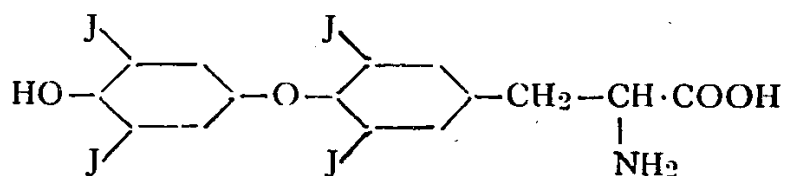
與氨基丙醯有關係之苯氨基丙酸(Phenylalanin):



可以綜合之, 並可於各種蛋白質水解時製得, 較此為要者, 係對羧苯氨基丙酸 (p-Oxy-phenyl-alanin):

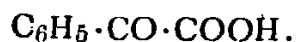


因其存於陳的奶油乾(Käse)內, 稱為 Tyrosin, 此物亦生成於許多蛋白質分化之際, 自然存在或因分化製成之物有旋光性, 依照綜合法所得之物無旋光性, 為細針狀光澤如絲之結晶, 熔點 $318^\circ$ , 甚難溶於水內, 其水溶液與含亞硝酸之硝酸汞, 當炎熱時, 發生紅色至深紅色之沉澱, 稱為 Millon 氏之反應, 甲狀腺內重要的刺激素 Thyroxin 似為 Tyrosin 及此物衍生的 Jodgorgosäure 之衍生物:

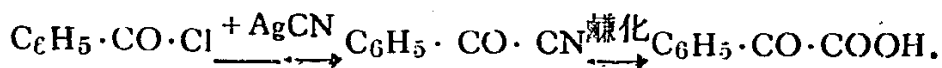


4. 苯基化之酮酸 (Phenylierte Ketonsäuren).

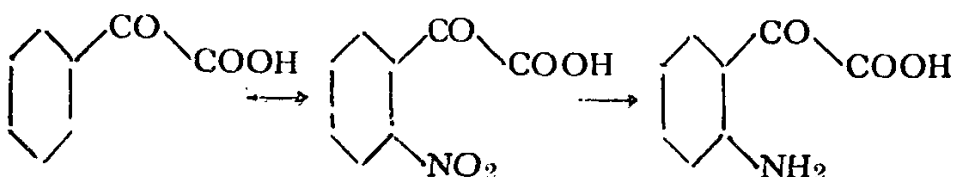
此族最簡單之物質為苯甲醯蟻酸, 相當燒葡萄酸:



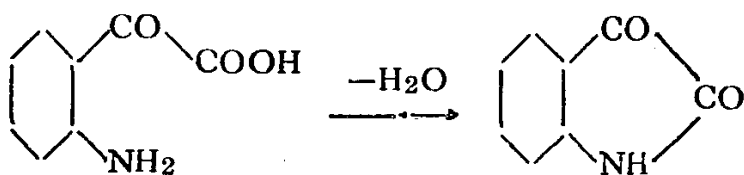
此種酸之製造，不惟可藉杏仁酸之氧化作用，亦可用氯化苯甲醯經臙化苯甲醯之變化：



苯甲醯蟻酸經硝化與還原之後，可以成隣胺苯甲醯蟻酸 (o-Amino-benzoyl-ameisensäure)：

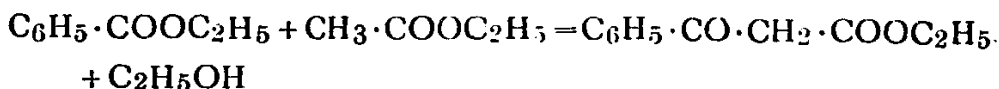


此物易於變成一種內酐稱為Isatin：



為紅色之結晶，點熔  $200^\circ$ ，與靛藍有關係，其濃硫酸之溶液與噻吩生成深藍色，名曰 „Indophenin-reaktion”。

苯甲醯乙酸 (Benzoyl-essigsäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ )，相當乙醯基乙酸，與此亦相似，在單體時亦不安定，但其乙酯易於製得而安定，并可為綜合實驗之用，由苯甲酸酯與乙醯及金屬鈉作用製成：

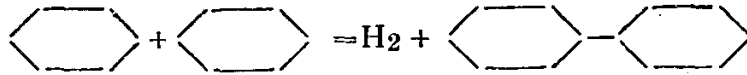


## 2. 多核苯之衍生物 (mehrkernige Benzolderivate).

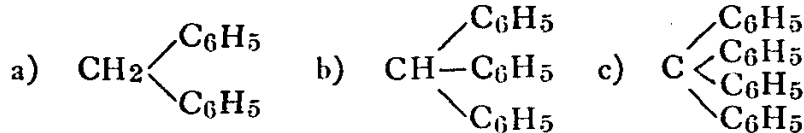
作為芳香衍生物或苯衍生物已述之物質，一切均含一個苯之環鏈，另有許多化合物，因含多數苯之環鏈而顯著，亦可歸納於苯，故有芳香之性質，以此勢須依下列之情況而區別之：



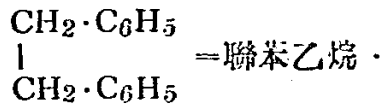
1. 二苯環鏈各以一價直接合成二環鏈之聯苯(Biphenyl)：



2. 因二三或四苯之餘體代入甲烷之分子內，而生成二苯甲烷(a)與三苯甲烷(b)，及四苯甲烷(c)：



如非由一碳原子而由多數碳原子所連之苯基物體，亦屬於聯苯：

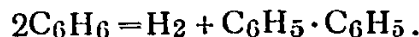


3. 含縮合苯式之化合物，造成特別重要之一組，在此組中主要為萘或聯苯(Naphthalin)如式(1)，與蔥(Anthracen)式(2)，及菲(Phe-nanthren)式(3)：



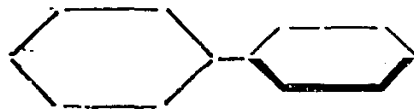
a) 聯苯 (Biphenyl  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ).

聯苯由苯藉一種“高溫之反應”(pyrogenetische Reaktion)而成，蓋使苯之蒸汽通過灼赤之鐵管時，則二苯組在脫出氫素之下而結合，



為光美片狀之結晶，於  $71^\circ$  時熔化，沸點  $255^\circ$ ，亦含於煤膏內，在四氯甲烷內與五氯化銻先成紅黃色，然後成黃色之沉澱(證法)。

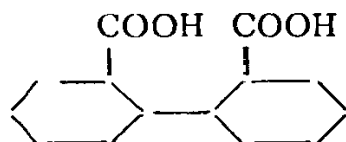
依據新的觀察，表明聯苯一定衍生物之苯核，不在一平面內，而互成立體的如下：



附着於聯苯核的取代部分之地位與情形，勢必由此種現象而然。



3. 聯苯酸中最著者為 „Diphensäure“:



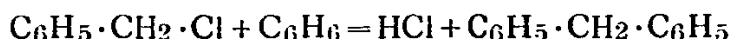
其結構式之說明，對於非式之探討上甚為重要，氧化時因有一個苯核被氧化脫落 (Aboxydation) 乃變成二酸苯 (Phthalsäure)。

b) 二苯甲烷組 (Gruppe des Diphenyl-methans).

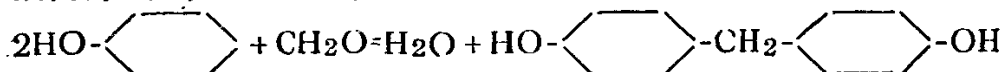
二苯甲烷為若干化合物之基本碳化氫，其分子式如下：



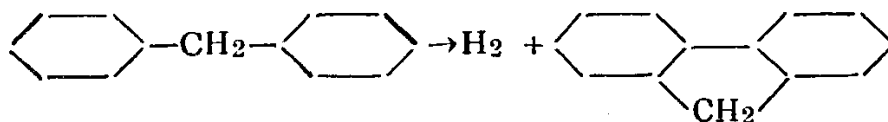
其製法或依Friedel-Crafts氏之反應，令氯化苄與苯加入氯化鋁作用：



或利用甲醛之縮合反應，如將苯或其他芳香化物於多量濃硫酸之溶液內，在冷卻之下，與甲醛作用時，則多半生成二苯甲烷之衍生物：



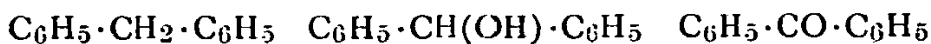
1. 二苯甲烷為一種結晶之物質，於 26° 時溶化，氣味如酒，當其蒸汽通過灼赤之管時，則發生與聯苯生成時相似之變化，於氫素脫出之下而成芴 (Fluoren)：



二苯甲烷與兩種含氧之化合物有關係，例如 Benzhydrol 及二苯酮：



此物前已述之，至 Benzhydrol 居於二苯甲烷與二苯酮之間：

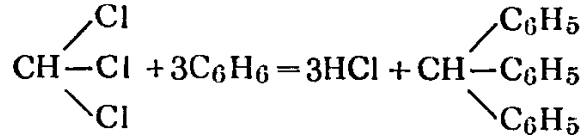


用鈉汞齊小心還原二苯酮時製得，氧化之則復變成二苯酮。

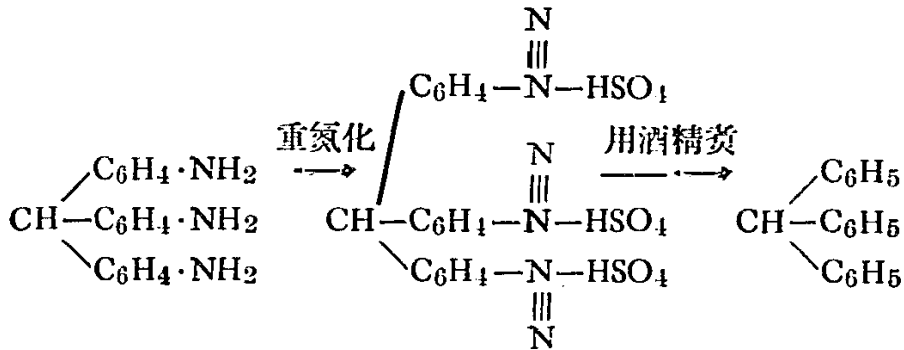
c) 三苯甲烷組 (Gruppe des Triphenyl-methans).

在三苯甲烷之衍生物中分弗克新 (Fuchsin)，甲紫 (Methylviolett) 孔雀綠 (Malachitgrün)，Rosolsäure 及 Phthaleine 重要而寶貴之顏料

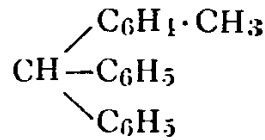
，至三苯甲烷之本身，乃此全組之基本碳化氫，由三氯甲烷與苯加氯化鋁作用製成：



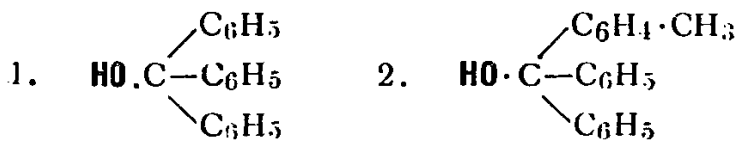
其由三氯三苯甲烷因重氮化與用酒精煮沸之生成：



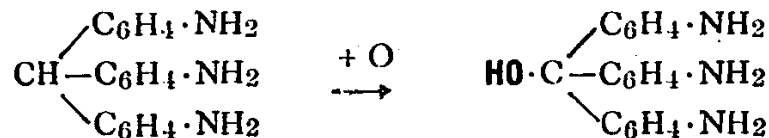
於化學史上頗為重要，因 E. 與 O. Fischer 二氏先用此反應以證明上面所稱之寶貴顏料，皆溯源於三苯甲烷也，為明瞭三苯甲烷顏料之所以然，或示以下列各點，無論三苯甲烷或與其同系之甲苯二苯甲烷(Tolyl-diphenyl-methan)：



均易於氧化而生成三苯甲醇 (Triphenyl-carbinol) (1) 或甲苯二苯甲醇(2)：



如不用碳化氫而用其二氨基或三氨基衍生物時，則生相同之變化，例如：



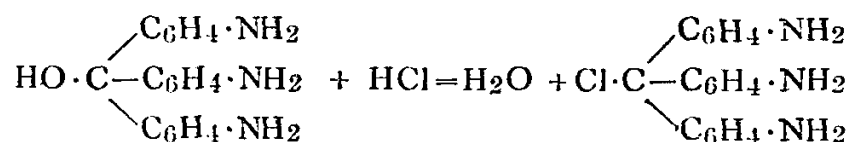
此種 Carbinole 乃強鹼類與酸類於脫水之下生成鹽類，即原來之顏料也，依此則須有下列根本不同之區別：

1. 具三或三苯甲烷樣式之化合物，自為強鹼，但無色，名曰 „Leuk-overbindungen”。

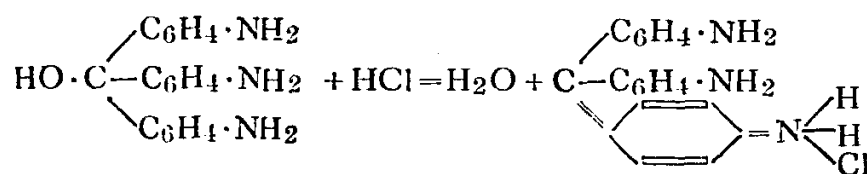
2. 由此種因氧化作用所生成不帶色之 „Carbinole”，即本來之色鹼類 (Farlbasen)。

3. 由色鹼與酸於脫水之下，生成帶深色之鹽類，即顏料也。

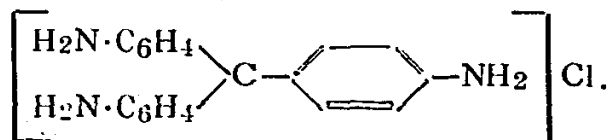
這些在工業上如此寶貴之顏料，其結構式雖經若干之理論與夫深刻之實驗，尚未能確証之，由三氨三苯甲醇同鹽酸變為色鹽 (Farbsalz) 最簡單如下之反應式：



是不可能的，依照另外一種之說明，較似合理，蓋當色鹽構成之時，有一苯核變換而成對醌式 (chinoide)：



Nietzki 氏認在此分子中之對醌亞胺式 (Chinonimintypus) 與前述之 Auramin, Indamine 等相似，為該物顏色之由來，但據 Baeyer 氏之學說，則不然，氏謂色素之出來，係於成鹽發色 (Halochromie) 中求之，蓋一定之不帶色或微帶色之物，均能與酸類結成有色之鹽，非必需要原來發色團 (Chromophore)，例如對醌組之存在，Hantzsch 氏為這些顏料而排列之摩登的非游子化之分子式 (Carbonium Formeln) 亦適合乎以上之見解，例如為上述之色鹽排列如下：



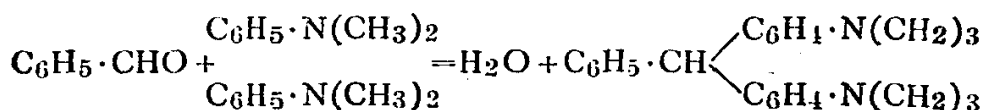
如論及三苯甲烷顏料之色相 (Nuance) 時，則發現顏色之由紅而藍。

乃隨烷基組或苯基組之增加而變深。

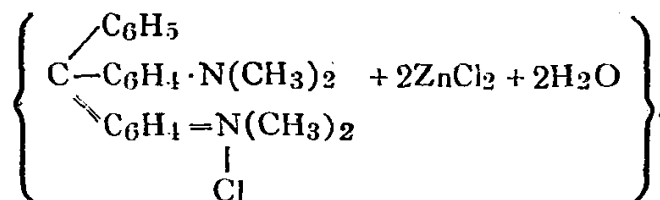
### 三苯甲烷與甲苯二苯甲烷最要之顏料。

#### 1. 孔雀綠 (Malachitgrün).

一種由苯醛與二甲苯胺及氯化鋅之混合體於灼熱之際，則生成四甲二氮三苯甲烷 (Tetra-methyl-di-amino-tri-phenyl-methan)：

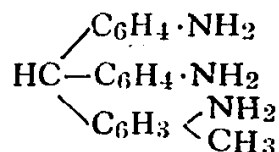


此乃孔雀綠之白色鹽 (Leukobase)，於氧化之時，自成深綠色之顏料，將其排列為亞胺化物 (Iminium-Verbindung) 時，則如下列之組成：

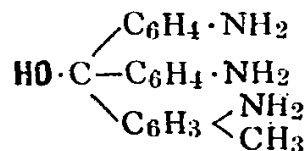


#### 2. Rosanilin.

此種顏料含甲苯二苯甲烷碳氫之骨幹，其三對位三氮化物，稱為 Leukanilin：

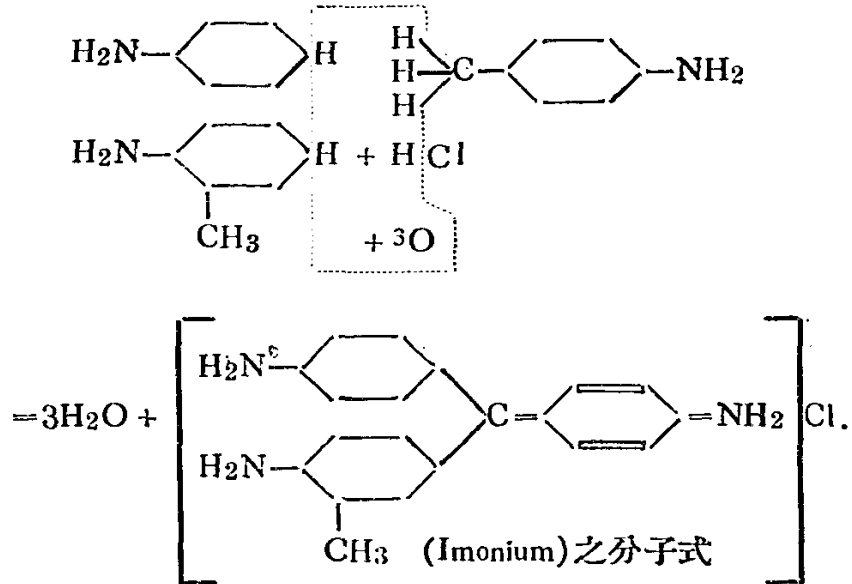


而相當之白色化物為 Rosanilin：



Rosanilin 之鹽酸鹽即 Fuchsin，工業上之製法，按分子之數量將苯胺，鄰甲苯胺 (o-Toluidin)，對甲苯胺 (Toluidin) 以砷酸或硝基苯

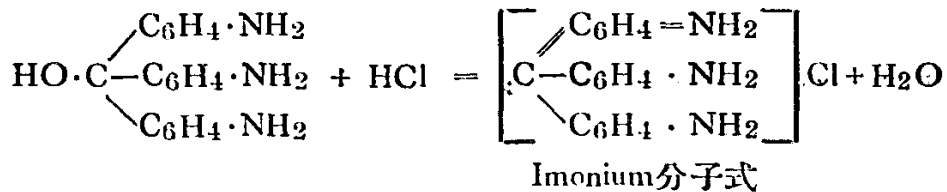
爲氧化劑共同氧化之即成，因 Fuchsin 爲一種鹽酸鹽，故先將三種鹼類混合體之一部變成鹽酸化物，吾人可將 Fuchsin 之生成，大約排列如下：



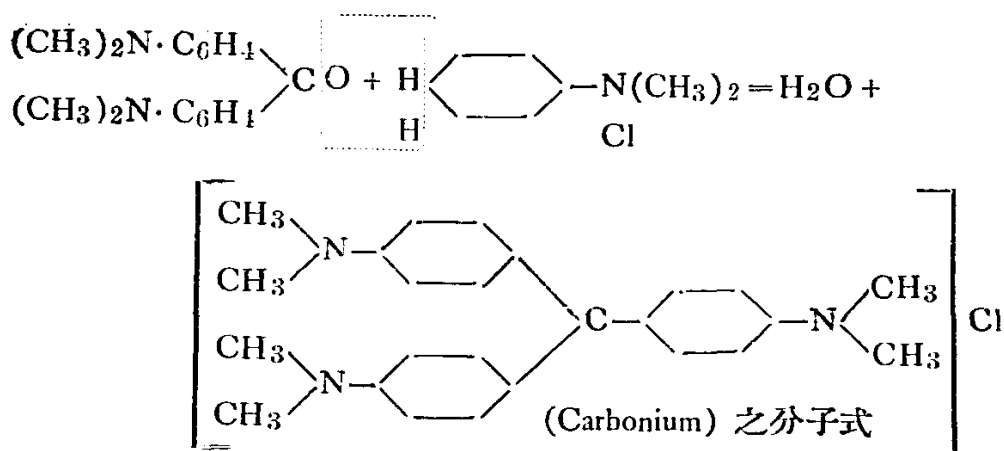
Fuchsin 構成綠色光澤之結晶，於熱水內溶成深紅色，羊毛與絲帛直接爲其所染，棉織品用單寧經媒染作用之後，始能染色。

### 3. Pararosanilin.

此物之鹽酸化物 Hydrochlorid 由三對位三氨三苯甲醇 (p3-Tri-aminotriphenyl-carbinol) 衍生而來：



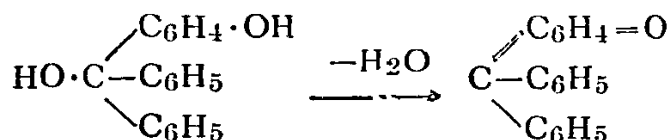
工業上由苯胺與對甲苯胺一種混合體之氧化作用製得，因甲烷基組進入于 Pararosanilin 分子內，則顏色由紅經紫而藍，故六甲之 Pararosanilin 爲一種美麗紫色之顏料，名曰結晶紫 (Kristallviolett)，由 Michler 氏酮與鹽酸化二甲苯胺縮合而成：



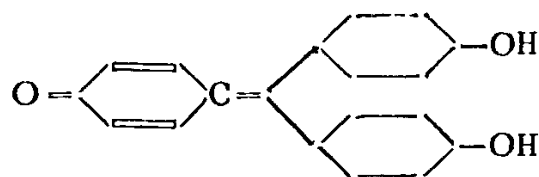
苯基化之 Rosaniline 與 Pararosaniline 造成各種的苯胺藍 (Anilinblau) .

#### 4. Auringruppe.

由一羥組或多數進入三苯甲醇分子內，亦生成在脫水之下，易于變為顏料之物質，例如單羥三苯甲醇 (Mon-oxy-triphenyl-carbinol) 可以因加熱變為一種含一個對羥及兩個苯餘體之物質：



可充 Rosanilin 顏料之基本物質，稱為 (Fuchson)，於此二苯核內進入二對位之羥氧組時，則生成 Aurin，為一種深紅色結晶之質，Pararosanilin 由之重氮化及成羥苯化 (Phenolspaltung) 而得：

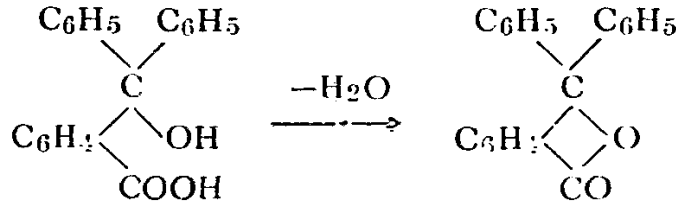


如於此種反應中，以 Rosanilin 代 Pararosanilin 時，則得 Rosolsäure，其與 Aurin 之區別，僅由一甲苯餘體以代一苯基耳，斯二者為酸性之顏料，與孔雀綠及 Rosaniline 適相反，與鹼類生成帶色之鹽類。

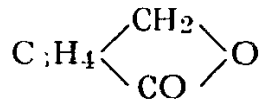
#### 5. Phthaleine.



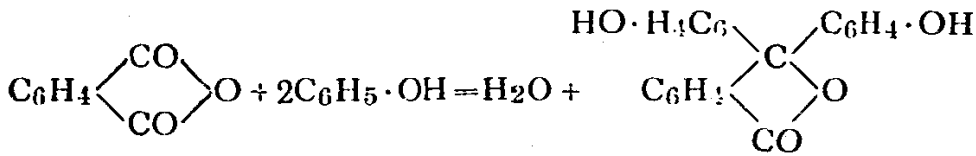
三苯甲醇磷羧 (Tri-phenyl-carbinol-o-carbonsäure) 在單體狀態中不安定，而自行變成其內酯：



此種內酯可由Phthalid:

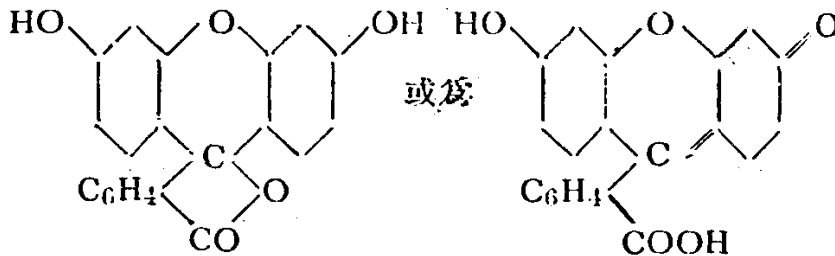


之二氫原子為二苯基所取代而衍生，二苯基之 Phthalid 乃 Phthalein 之基本物質，由磷二酸苯之酐與羥苯縮合製得，例如：



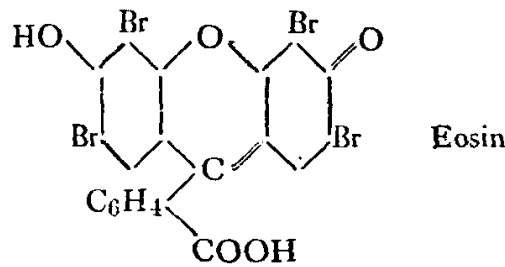
用羥苯時，則生成 Phenol-phthalein. 為一種無色之物質，於稀釋之鹼類內，溶成紅色，但加濃鹼液時則色褪，在定量分析之滴定法中，作指示劑之用。

如於綜合 Phthalein 以間二羥苯 (Resorcin) 為原料時，則除正常的生成 Phthalein 外，在二羥組之間，尚有一種脫水作用，反應物質之分子式如下：

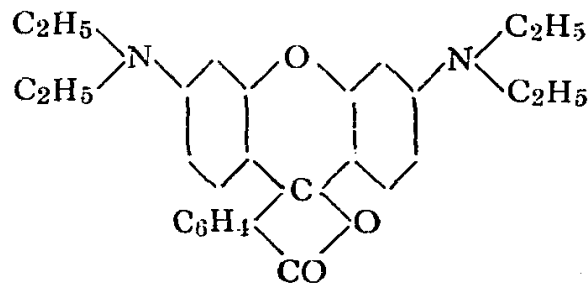


為一種紅色結晶之粉末，因其於稀鹼性液內發生黃綠色之螢光，故稱為螢光顏料 (Fluorescein)。

用此物藉溴化作用所生成之四溴螢光顏料 (Tetra-brom-fluorescein 或稱Eosin) 係一種美麗之顏料，羊毛與絲綢為染成紅色，其結構式如下：

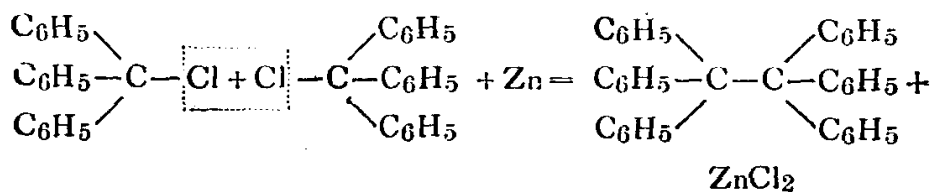


用烷基化之氨基羥苯以代單簡之羥苯時，亦可綜合 Phthalein 有價值之物體，例如使二乙間氨基羥苯 (Diäthyl-m-amino-phenol) 與二酸苯之酞縮合時，其反應與螢光顏料相似，惟更生一種脫水作用，此種反應物質為紅色有價值之顏料，乃 Rhodamine 顏料中之最著者：



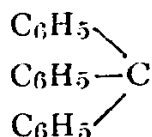
#### d) 三苯甲基與三價之碳素(即自由之根基)

如將三苯氯化甲烷 (Triphenylchloromethan) 於苯液內與鋅作用時，則生成有趣之六苯乙烷 (Hexa-phenyl-äthan)：



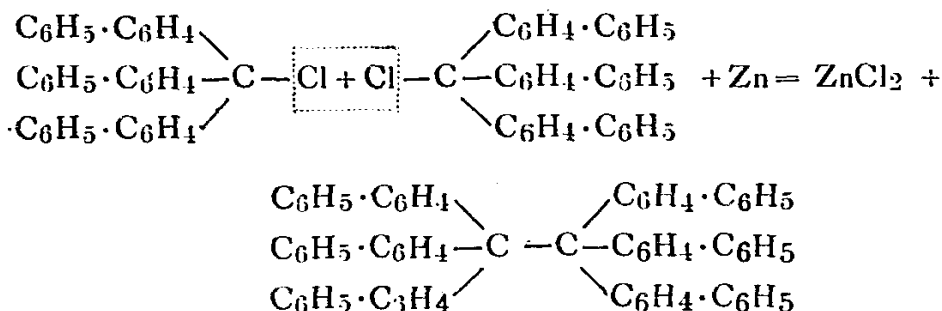
六苯乙烷為一種無色之碳化氫，其溶液呈黃色，有一種頗不飽和

之性質，容易吸收氧素，能添加鹵素，於此則黃色消滅，此種現象，由于乙烷二碳原子之價次為六苯基組吸去如是之多，至其彼此無完全之價數以相維繫，故其分子甚易於此處分裂，而在溶液內因遊離作用，發生一自由之根基，即黃色甚不飽和之三甲烷基 (Triphenyl-methyl):



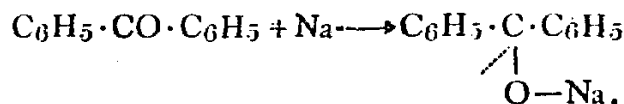
Gomberg 氏認此為上面所述添加反應之由來，並含三價之碳素，

假使聯苯基與碳素相連時，則其價次為吸去尤多，甚為顯然，因由三聯苯氯化甲烷所成之六聯苯乙烷，在水溶液內完全游離成三聯苯甲烷基(由 Schlenk 氏所發明)：

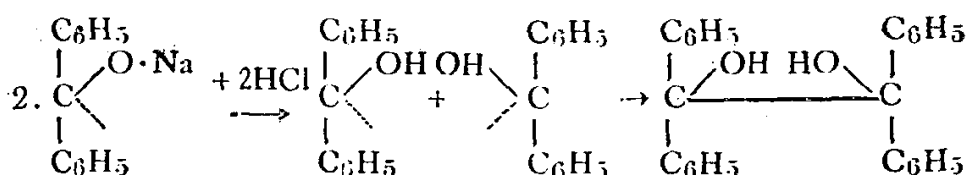


此種物質，遂亦有一自由之根基，因近代化學於各方面，如無剩餘原子價次或其部分價次(Rest-oder Partialvalenzen)之學說時，均不能成立，以此則三苯甲烷基或三聯苯甲烷基自由價次之發生無異足矣。

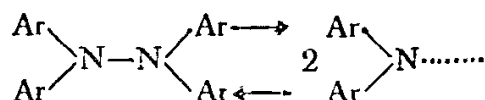
在有機化學他種範圍之內，自由根基之製得亦已成功，例如二苯醌與金屬鈉相加時，並無氫素之發生，但生成藍色之化合物，亦含三價之碳素(Schlenk):



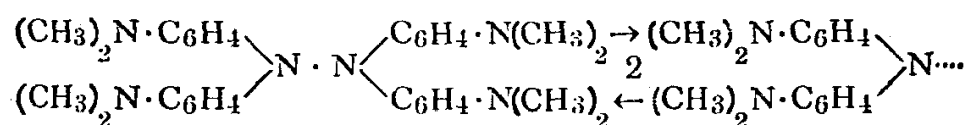
此種藍色鈉鹽，為一種 „Metall-ketyl”，固能單獨存在，但於加酸後則不能，故吾人察知其二相同之餘體遂相組合而成Benz-pinakòn:



Wieland氏於此作有趣之研究，氏觀察四苯基脒之苯餘(Arylreste)愈為陽電性時，則其愈易游離為兩價之氮素而成自由之根基：

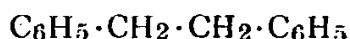


而以四(對二甲氨基)四苯脒 [Tetra(p-dimethyl-amino-)tetra-phenyl-hydrazin] 游離為最甚：

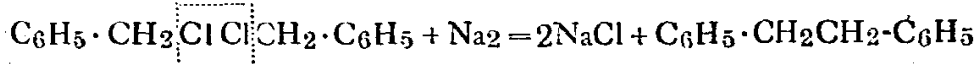


e) 二苯乙烷組 (Gruppe des Di-phenyl-äthans).

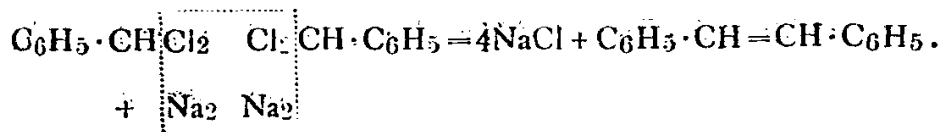
整齊之二苯乙烷或名二苄(Dibenzyl)：



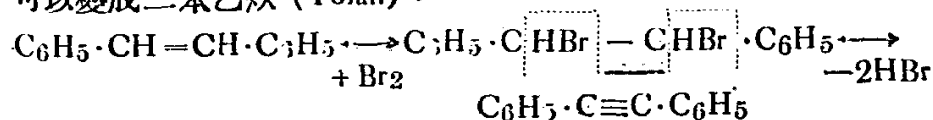
可用鈉或銅吸去氯化苄之氯製得：



用氯化次苄 (Benzalchlorid) 代氯化苄時，則得一種不飽和之氯化氫，名二次苄 (Stylben)：

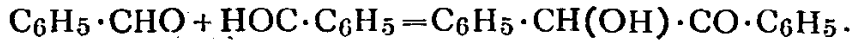


二次苄為光澤片狀之結晶，於124°時熔化，與二原子溴變成二溴二次苄(Stylben-dibromid)，為針狀之品，熔點237°，此種化物與鹼作用可以變成二苯乙炔(Tolan)：

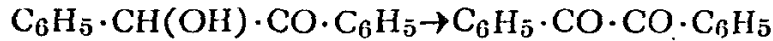


## 二苯乙烷含氧之衍生物 (Sauerstoffhaltige Abkömmlinge des Diphenyl-äthans).

在此組之衍生物中主要為二苯醌醇 (Benzoin)，此物由苯甲醛與氫化鉀經二苯醌醇縮合作用 (Benzoin-Kondensation) 生成：



此物係一種醌醇，故能將Fehling氏液還原，為光澤無色稜柱形之結晶，於134°時熔化，其酒精之溶液與氫氧化鉀水溶液在冷時，即成淡紫色，於煮熱時，變成深紅色(證法)。可以氧化成1,2重醌，稱曰二苯二甲醌(Benzil)：



為一種黃色之物質，與二苯醌醇相反，無還原之作用，乃芳香族重醌之最簡單者，故與苯肼，苯胺，及脛氨反應，與脛氨生成之脞，亦有似苯醛脞同分異構之現象，由Benzil之離熔作用而得一種有趣之結果，於此並未發生分子破裂之變化，而於變換之下，生成二苯脛乙酸(Diphenyl-glykolsäure, 簡稱 Benzilsäure)：

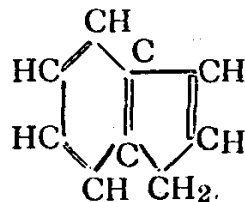


二苯二甲醌之證法：與鈉醇煮熱之時則成鮮紅色，色旋褪，與苯肼生成之二苯肼脞 (Biphenylhydrazon) 由三氯甲烷內結成幾無色細針狀之晶，熔點225°，與濃硫酸成深紫色。

### f) 縮合之環鏈式 (Kondensierte Ringsysteme).

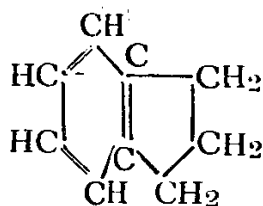
#### 1. 苯駢環戊二乙烯組 (Indengruppe).

苯駢環戊二烯，簡稱茚 (Inden)：

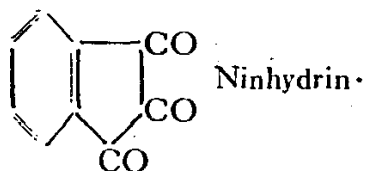


在煤膏內含有多量，係一種於178°時沸騰之液體，在空氣內變為松香質，在其式內顯然有環戊二乙烯 (Cyclo-pentadien) 之核，故亦有 (-CH<sub>2</sub>-) 組氫原子之活動性也。

由苯駢環戊二乙烯或煤膏內之苯駢環戊烷 (Hydrinden)：

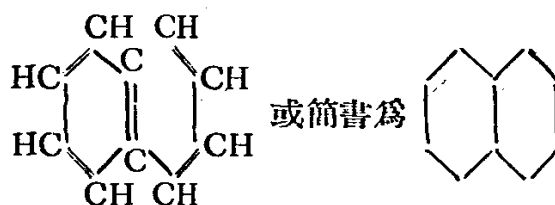


衍生之物體，其中以苯駢環丙烷三酮 (Triketo-hydrindin, Ninhydrin) 為最要，因其為證明氨基酸之試藥也。

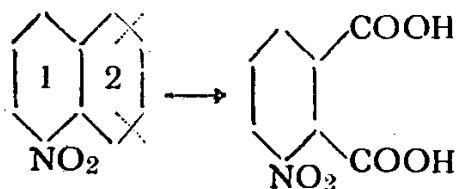


## 2. 駢苯組 (Naphtalin-gruppe).

駢苯簡稱萘之組成為 C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>，故可視為一種由二苯環鏈互相縮合而成之式：

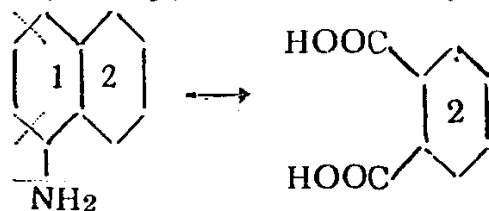


給其一種證明甚易：硝基駢苯可以氧化成硝基隣二酸苯 (Nitro-phthalisäure)<sub>1</sub>，即其未被取代之苯環鏈(2) 為所氧化而脫落：

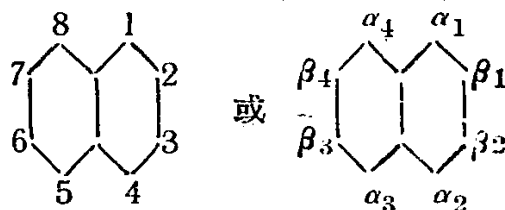


但若將此種硝基駢苯還原之，並氧化所成之胺時，則生成隣二酸苯

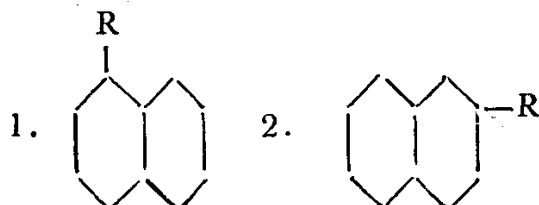
，據此則苯核(2)不變，而被取代之苯環鏈為氧化而崩潰：



當研究駢苯的同分異構之關係，而發現其單取代物，非似苯祇有一種，却有兩個立體同分異構之式，如將其環鏈依下列標以數字時：

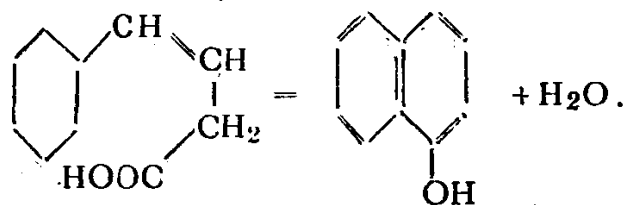


則見出1, 4, 5, 8位置 (與 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ ) 彼此等值，故無論何處為所取代均相等，至2, 3, 6, 7 (與 $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$ ) 四種位置，另造成一第二組，在此組中之位置，無論何者為所取代亦相等，惟此二組間之位置則互異，故駢苯之單衍生物，於學理上，須有二個同分異構，吾人用 $\alpha$ 及 $\beta$ 之名稱以區別之，：



例如依上標準式有兩種氯化駢苯，(1)為 $\alpha$ 氯化駢苯，(2)為 $\beta$ 氯化駢苯，由若干觀察可以表現駢苯之二環鏈，不在一平面內，而彼此生成一個角度也。

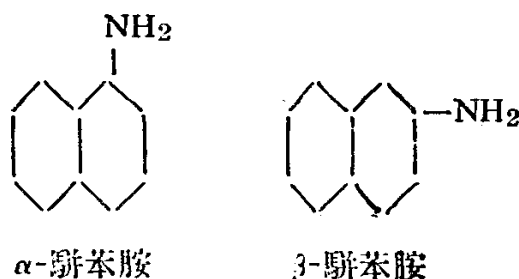
駢苯及其衍生物之製取，第一固然注意其於煤膏內之存在，但其綜合之製法，亦饒有興趣，例如由苯基異丁烯酸 (Phenylisocrotonsäure) 變為 $\alpha$ -羥駢苯 ( $\alpha$ -Oxy-naphthalin)：



駢苯為光澤片狀之結晶，於  $79^{\circ}$  時熔化， $80^{\circ}$  時即昇華，沸點  $518^{\circ}$ 。有揮散性，隨水蒸汽蒸發，具顯著之氣味，作消毒殺蟲製，隣二酸苯及顏料等之用，與新昇華之氯化鋁共熱之時，則成綠藍至紫色（證法），與少許石墨酸酐熔化時，則成紅磚色，以三氯甲烷提煉，並以輕汽油洗滌除質之時，則得紅色細針狀之結晶（證法2）。

### 駢苯之取代物 (Substitutions produkte des Naphthalins).

1. 駢苯胺類 (Naphthyl-amine). 有二種單氮駢苯，曰  $\alpha$ -及  $\beta$ -駢苯胺：

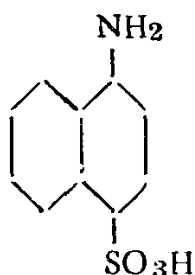


此種重要之物質，可用適宜之硝基駢苯，藉還原作用，或用  $\alpha$ -及  $\beta$ -萘酚 ( $\alpha$ -und  $\beta$ -Naphthol) 與氨基化銻 (Chlorzinkammoniak) 反應製得， $\alpha$ -駢苯胺有一種不愉快之惡臭，由醚或稀酒精內得針狀之結晶，味苦辣，可以昇華，隨水蒸汽揮發，熔點  $50^{\circ}$ ，沸點  $300,8^{\circ}$ ，於稍逾之鹽酸溶液內加入等量 1% 碘化鉀液與 3% 碘酸鉀液，將富餘之碘用“硫代硫酸”煮去，用 0,5% 溶液時，成綠藍色，煮沸時生黑色粗塊，溶液則成深綠（證法）。

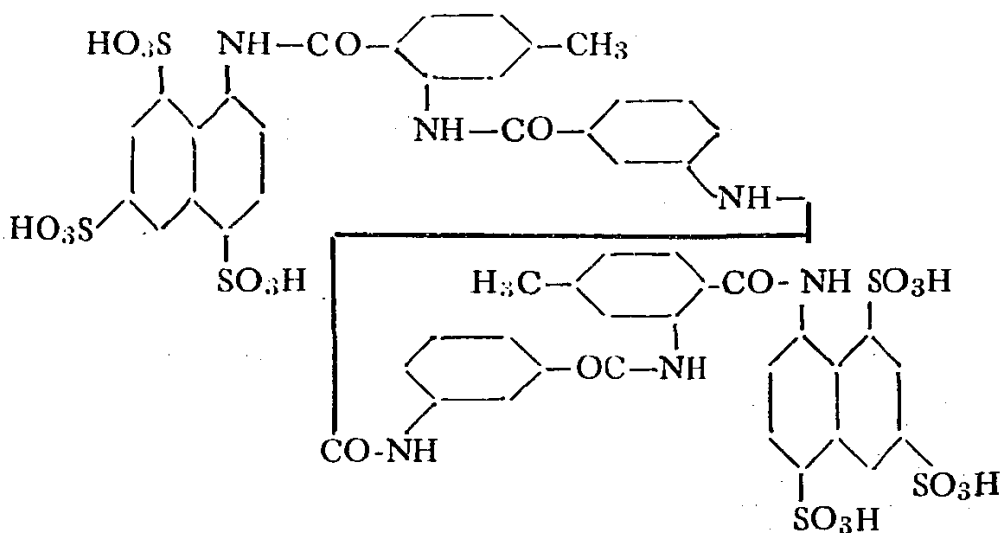
$\beta$  駢苯胺由水中結成無臭味片狀之晶，由酒精中徐緩結成矛形之晶，熔點  $113^{\circ}$ ，沸點  $306,1^{\circ}$ ，隨水蒸汽揮發，其水溶液發藍色之螢光，但其鹽類之溶液則否，可以昇華，其鹽酸化物在鹽酸之溶液內與氯化金成深紅色美麗之結晶（證法）。

駢苯胺類既為芳香胺類，故似苯胺，亦可用以製重氮顏料，由前已述之原因，於此主要為  $\alpha$  駢苯胺對磺酸 (Naphthionsäure)，此物於小心磺酸化  $\alpha$ -駢苯胺之時生成，其結構式相當對氨基苯磺酸 (Sulfanilsäure)：

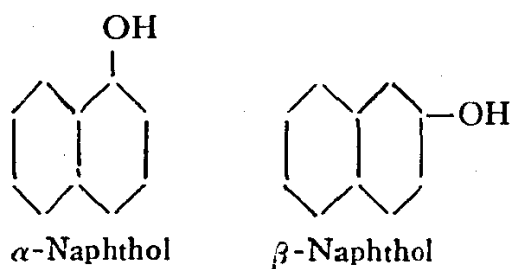




$\alpha$ -駢苯胺三磺酸 ( $\alpha$ -Naphthyl-amin-trisulfosäure) 之一種構造甚複雜之衍生物，乃為對於由錐蟲 (Trypanosomen) 所引起之睡眠病一種最佳之療劑，稱為 „Germanin”，其結構式如下：



2. 工業上甚要之單經駢苯，稱為 $\alpha$ 及 $\beta$ 經駢苯 ( $\alpha$ -und  $\beta$ -Naphthol)：



此二者由 $\alpha$ -及 $\beta$ -駢苯磺酸 ( $\alpha$ -und  $\beta$ -Naphthalin-sulfosäure) 藉熔化作  
用製成甚多， $\alpha$ -經駢苯為稜柱形細針之結晶，熔點  $94^\circ$ ，昇華成針晶  
，熔點  $280^\circ$ ，氣味微似經苯，有燒舌之味，其粉末刺激噴嚏，難隨

水蒸汽揮發，於四氯化碳內較  $\beta$ - 萘酚為易溶，藉此可將二物分開，與氯化鐵先成白色渾濁，繼由紅而紫，如於 2CC  $\alpha$ -萘酚溶液內在攪拌之下加入 2CC 飽和之重碳酸鈉溶液，0,5CC 10% 氰化鉀與 1CC 1% 硫酸銅，則立生紅紫色 (0,00001g) (證法)，至  $\beta$ -萘酚僅成淺帶黃綠色之螢光， $\beta$ -萘酚為稜柱形大塊板狀之結晶，熔點  $123^\circ$ ，沸點  $286^\circ$ ，昇華為細片，幾無臭味，味亦燒舌，其粉末令人噴嚏，難隨水蒸汽揮發，於四氯化碳內較  $\alpha$ -萘酚為難溶，其鹼性溶液發紫色螢光，與 1% 高鐵氰酸鉀及氨生成橘黃色 (1:10000)，多加試藥時，則得紅磚色之沉澱 (Candussio 氏之反應)， $\alpha$ -萘酚與上試藥成紫黑色 (1:50000)。斯二者在顏料工業上，佔甚重要之角色，因其與重氮化物造成甚有用之重氮顏料，如於此用  $\alpha$ -萘酚時，則重氮餘體喜往對羥之對位地方，如對位處不空時，則到隣位處，至在  $\beta$ -萘酚之對位處因無空餘之氫原子，故重氮餘體永到  $\alpha$ -地方：在這些種結合反應中，多以繁夥萘酚之磺酸為原料，例如 R-Säure 之鈉鹽：



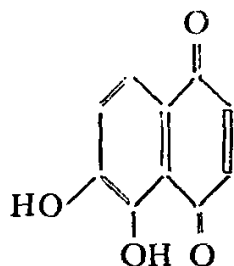
充重氮化物試藥之用，因其與此生成顏色鮮明之重氮顏料也，R 酸為易潮解光澤如絲針狀之結晶，其鹽類在水溶液內呈藍綠色之螢光，特別於加氨之時，與氯化鐵成藍色 (證法)。

3. 相當苯族之醌及對醌有兩種萘醌類 (Naphtho-chinone) 即  $\alpha$ -萘醌 ( $\alpha$ -Naphtho-chinon)：



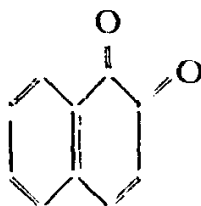
可由駢苯或 $\alpha$ -駢苯胺藉氧化作用製得，為黃綠色板狀之結晶，於 $125^{\circ}$ 時熔化，氣味似醜，易於揮發，在 $100^{\circ}$ 以下即昇華，胺化脲生成之脛由冰醋內結成黃綠色之晶，溶點 $247^{\circ}$ （證法）。

$\alpha$ -駢苯醌在隣位地方含二氫氧組之衍生物為（Naphthazarin）：



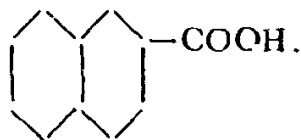
就其結構式觀之，與茜紅染料（Alizarin）有一定相似之點，作真正黑色媒染染料之用，在鹼類內溶成穀花之藍色（證法）。

$\beta$ -駢苯醌（ $\beta$ -Naphtho-chinon）：

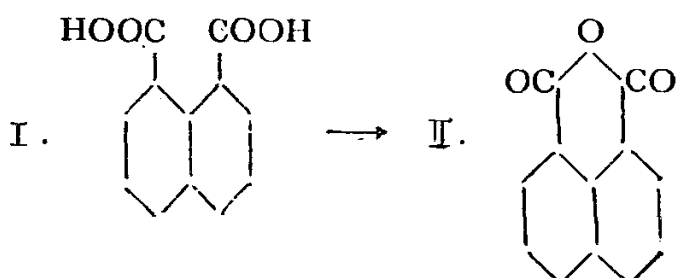


乃與隣苯醌相似之物質，為紅色針狀之結晶，較其同分異構物為不安定，既不揮發，亦無氣味，熔點 $120^{\circ}$ ，於硫酸內溶成綠色，與胺化脲生成之脛為金黃色片狀之結晶，由酒精內溶點 $184^{\circ}$ （證法）。

4. 駢苯之酸類，相當苯酸之酸類為 $\alpha$ -駢苯酸及 $\beta$ -駢苯酸（ $\alpha$ -und  $\beta$ -Naphthoë-säure）：

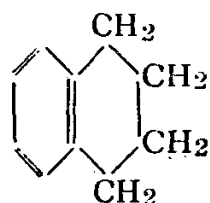


由其腓類藉鹼化作用製得，與隣苯二酸相似之駢苯二酸（Naphthalisäure）下式（I）較為重要：



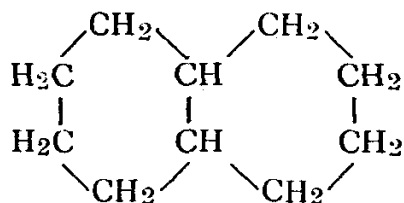
其羧基相對立成週期之位置 (peri-Stellung), 故可變為一種無水物, (II) 供製 Phthaleine 之用。

5. 駢苯之加氫作用, 駢苯可於吸收氫素之下變為加氫之碳氫, 最要者為四氫駢苯 (Tetra-hydro-naphthalin 亦稱 Tetralin) :

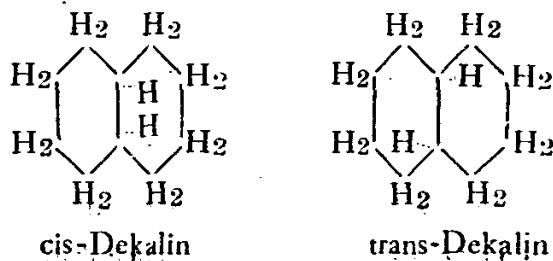


可代松櫛油充溶劑之用。

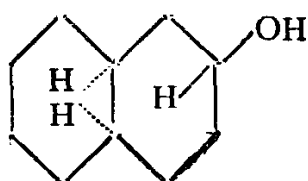
駢苯於極有力之加氫時, 將增添十原子氫而生成 (Dekalin) :



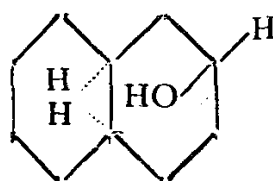
Hükel氏確能製得兩種無膨脹力(順式及反式)如下列模型之式:



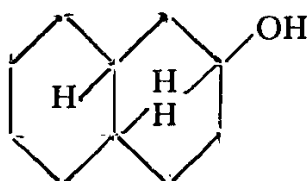
由還原順式 Dekalol 與反式 Dekalol 而得, 這些 Dekalol 於  $\beta$ -萘駢苯加氫時生成四種不旋之式, 可以下列分子式表示之:



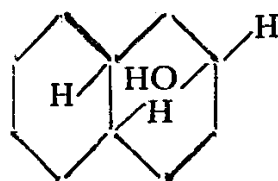
1. cis-Dekalol



2. cis-Dkalol

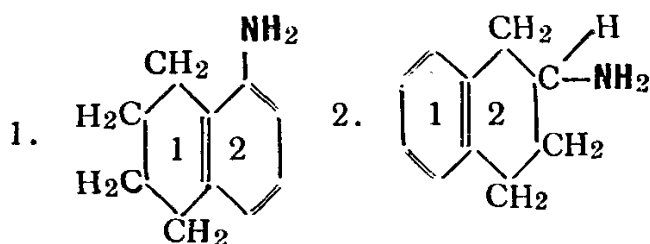


1. trans-Dekalol



2. trans-Dekalol

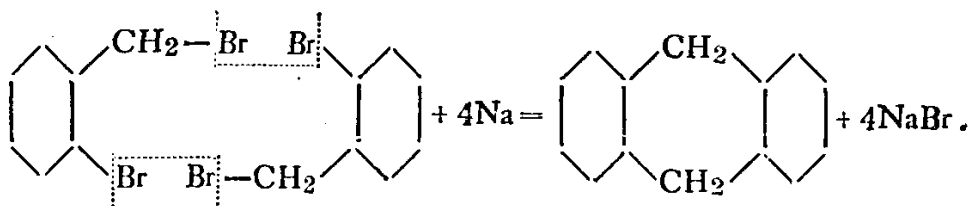
駢苯之衍生物亦可以加氫，惟祇限其分子之一半，且普通添加四氫原子，加氫於取代之苯核上，抑於不取代之苯核上，全視所用物質之性質為如何， $\alpha$ -及 $\beta$ -駢苯胺之加氫變化如下：



即在(1)式中未被取代之環鏈 1 加氫，但在(2)式中含氮組之環鏈 2 加氫，此二種四含氫駢苯胺 (Tetra-hydro-naphthyl-amine) 彼此頗不相同，相當分子式 (1) 之衍生物，顯苯胺同系物之性質，而分子式(2)就其性質言之，略似苄胺 (Benzylamin).

### 3. 蒽組 (Anthracengruppe).

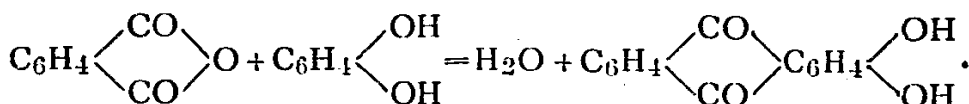
在煤膏沸點甚高之部分內，含有若干大分子之碳化氫，其中以蒽及菲  $C_{14}H_{10}$  為最要，造成蒽及其衍生物之綜合法並不缺乏，例如用鈉去磷溴化苄溴 (*o*-Brom-benzyl-bromid) 之鹵素可以得二氫蒽 (Dihydro-anthracen):



此種化物於灼熱或氧化之時，則失掉二氫原子而變成蒽：

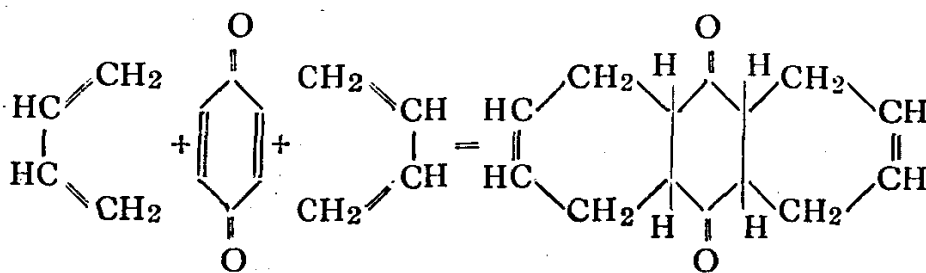


蒽衍生物另一種之綜合法，由于隣苯二酸酐與隣二羥苯加入脫水劑之作用：



在上列之變化中，生成二羥蒽醌(Di-oxy-anthrachinon)。

由二鍵結合之綜合法 (Dien-Synthesen) 亦易于得蒽之衍生物，例如藉兩分子丁二烯 (Butadien) 與一分子對羧之添加而成八氫蒽醌(Okta-hydro-anthrachinon)：



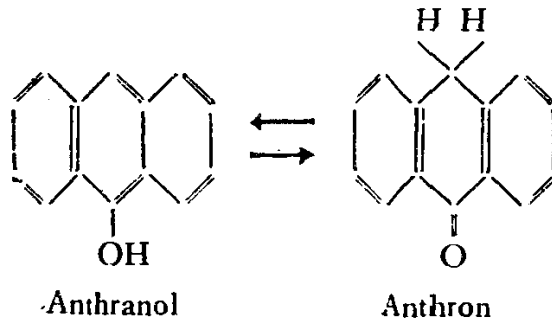
蒽之分子式似由一駢苯環鏈與一苯環鏈結合而成，藉上列及其他綜合法已證明之，考察蒽之同分異構的關係，驟視之其單衍生物同分異構之數目與駢苯相埒，但若其中位之氫原子(meso-Wasserstoff-atome)有一個為所取代時，則尚有第三同分異構之式，故蒽一共有三個單取代物。

蒽為無色大片結晶，熔點 213°，沸點 351°，在大多數有機之溶

劑內均難溶解，純潔之蒽在苯或酒精之溶液內發生紫色螢光，不純者毫無，或顯黃綠，蒽之證明法：與石墨酸酐溶化時成深藍紫色，冷後以三氯甲烷提取並用輕汽油洗滌之，得深藍色針狀之結晶，與五氯化銻在四氯化碳中生深綠色之沉澱，在0,1g 菲中有0,000g 蒽，在0,45g 蒽醌中有0.001g 蒽時，尚可證明之。

### 蒽之衍生物 (Derivate des Anthracens).

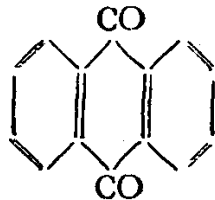
1. 蒽醇 (Anthrole) 及蒽胺 (Anthramine) 相當萘及萘胺，在其中心位之氫為氫氧所取代之蒽，稱曰蒽醇 (Anthranol)，但於溶液內大部份變為互變異性 (desmotorp) 之單醌蒽 (Anthron)，於是此二種化合物在該溶液內成平衡，與乙酰基醋酸乙酯之酮式及不飽和醇式相似：



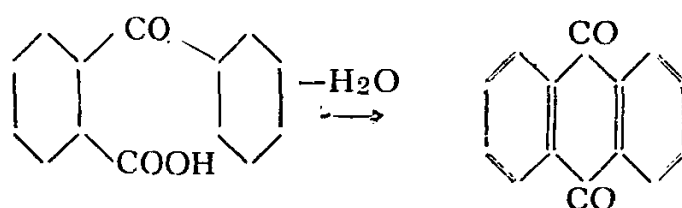
Anthron 為無色斜方形針狀之結晶，熔點 155°，不溶於冷的鹼性水溶液內，於煮沸之稀鹼液內溶成 Anthranol，在苯或酒精之溶液內不發螢光。

Anthranol 為紅黃色片狀之結晶，熔點 152°，在大部份溶劑內易溶，呈藍色之螢光，在冷鹼液內溶解，顯淺黃綠色，熱時顯橘黃色，於其鹼性稀液內加重氮苯磺酸顯深紫色 (證法)。

2. 蒽醌 (Anthrachinon) 乃蒽之一種最要的衍生物：

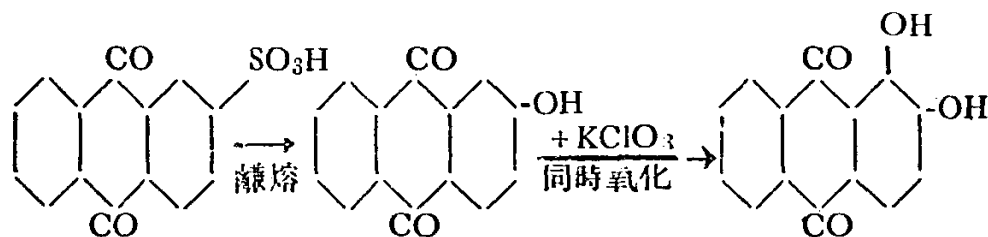


綜合法係用磷甲醯苯甲酸 (o-Benzoyl-benzoesäure) 與五氧化磷灼熱生成：



並用蔥與鉻酸氧化製成之，蔥醌為黃綠色長針狀之結晶，於 $285^{\circ}$ 時燻化，為許多可貴顏料之基本物質，其證明法利用 Oxanthranolreaktion，於極少量蔥醌內加兩滴鹼性液，添入鋅末與少許水，煮沸時生紅色，與空氣振盪時復消滅，如再煮之，則色重行露出。

由蔥醌製得之顏料主要為茜紅顏料 (Alizarin)，此種顏料在染色方面久已佔一重要之角色，存於茜草根內為配醌物，稱曰茜紅酸素 (Ruberythrinsäure) 此種配醌物易於分解成茜紅及葡萄糖，自從 Graebe 與 Liebermann 二氏於 1868 年時，將由茜草根內所製出之茜紅用鋅粉蒸溜得到蔥之後，未幾，遂發明茜紅之綜合法，舊法因之棄置不用，法將蔥醌施行磺酸化，並將生成之單磺酸與鹼類於加入氯酸鉀之下熔合一起，以便因一氫原子之氧化而造成一第二氫氧組：



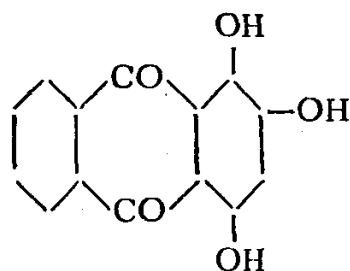
蔥醌磺酸

茜紅

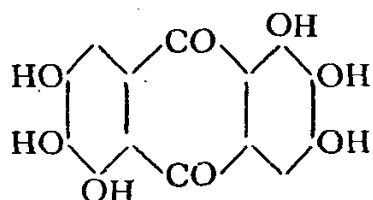
以是，茜紅乃一種含二相隣氫氧組之二羥蔥醌 (Di-oxy-anthraquinon)，據此能與鐵鋁鉻各種氧化物生成顏色顯著之漆 (Lacke)，此種漆色在纖維表面上及其內部之構成，乃由氧化金屬將紡織品媒染後，隨於茜紅溫的混合水液內，放置多時，聽其自然而成，茜紅為美麗光澤如玻璃透明橘紅色之稜柱形結晶，在鹼類內溶解呈深紫色，於 $290^{\circ}$ 燻化，在濃硫酸內溶成葡萄紅色，與硼酸亦成紫色。

在茜草根內，亦含有三羥蔥醌 (Trioxy-anthraquinon 通稱 Purpurin) 於其內亦係配醌物：

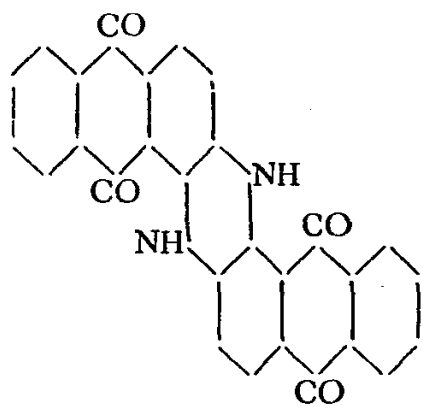




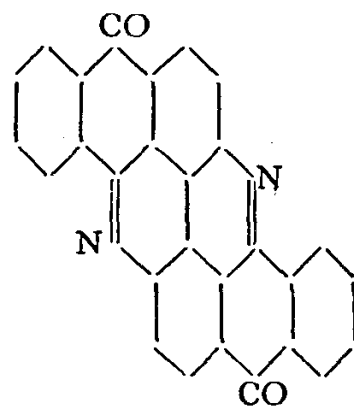
可由茜紅製得，與此相似，亦同金屬氧化物生成顏色美麗之漆，在含羥基多之蒽醌中，尚有許多優美之媒染顏料，售之於市，例如當近羥苯酸與硫酸加熱時所生成之六羥蒽醌 (Rufigallussäure):



為紅色之結晶，昇華成暗紅色矛狀之品，在鹼性溶液內成紫色至靛藍，在濃硫酸內成紅色，將氧化鋁之媒染，染成藍紅色，將鋇鹽染成藍色，不溶解(證法)，此外有兩種由蒽衍生構造甚複雜之顏料，稱曰 Indanthren 及 Flavanthren，由二氨基蒽醌與氫氧化鉀共熔製得：



Indanthren

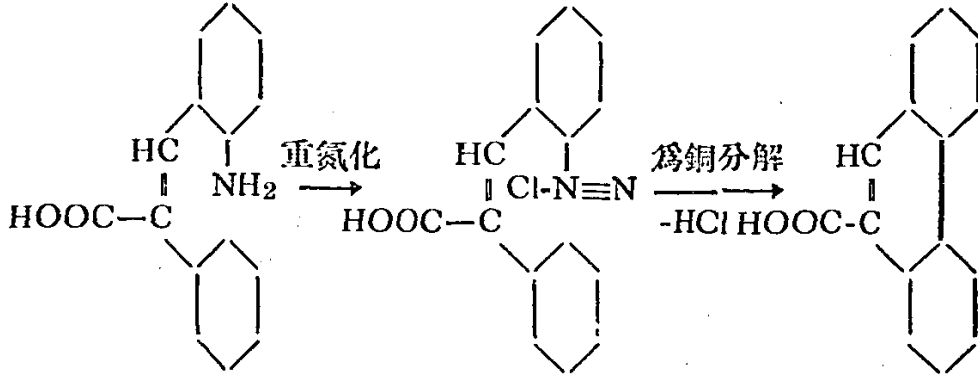


Flavanthren

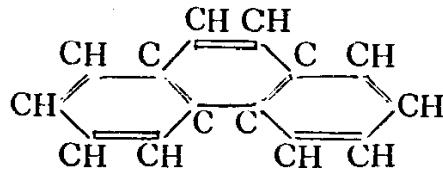
#### 4. 菲組 (Phenanthrengruppe).

菲亦為煤膏之一種成分，可由隣氨基- $\alpha$ -苯基肉桂酸(o-Amino- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure)綜合製成，如將此重氮化之，並以銅粉與生成之重氮化物作用時，則於放出氮素之下，生成菲甲酸(Phenanthren-carbonsäure)

Pschor氏法：

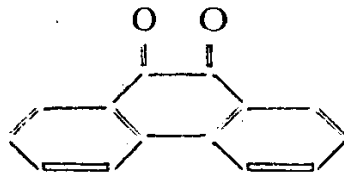


依照此種生成法，則菲似為一種由二苯環藉(-CH=CH-)連合而成之稠苯 (Biphenyl) 與萸一般，亦由三苯環造成，其組成亦與之相似為C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>，：

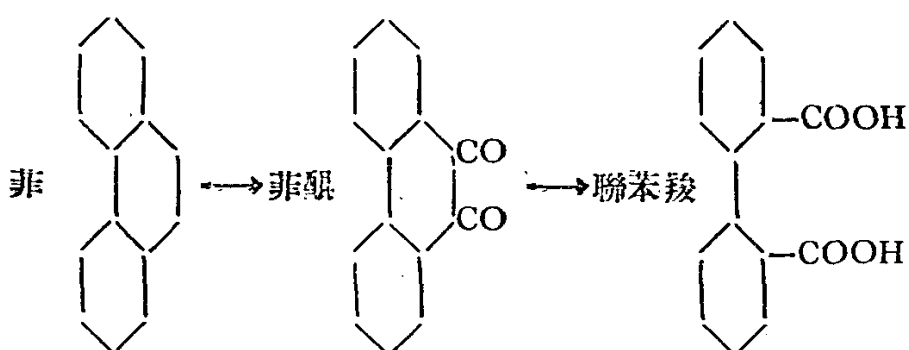


菲為無色片狀之結晶，於 99° 時熔化，於 340° 時沸騰，發藍色螢光，溶液亦然，與石墨酸酐生成紅色之零質，分出之化物構成紅磚色之結晶，於 0,5% 在濃硫酸內之鉬酸銨溶液加一滴酒精之菲溶液時，則成深藍色，溫熱之時，則成棕紅色，稀釋之時，則成淡綠色，加氫氧化鉀後，則成橘紅色，(為菲之證明法)，菲在工業上之用途，雖遠不及萸，但自從嗎啡等重要之天然物產可以歸納於菲以來，確有趣焉。

在其衍生物中特別為菲醌(Phenanthrenchinon):

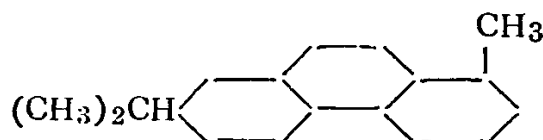


因其構成製造許多菲的衍生物之原料，且因其生成及氧化為聯苯羧 (Diphensäure) 之故，為菲之分子式乃造成一種重要之證明：



菲醌生成於菲與鉻酸小心氧化時，為橘黃色針狀之晶，熔點  $198^{\circ}$ ，因為醌而無氣味不揮發，有縮合反應之趨向，與五氯化銻生成深紅色之溶液，雖在極微量之時，亦顯此色(與蒽醌不同之證法)。

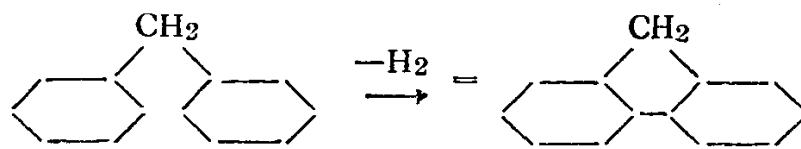
菲之一種同系物，於松木膏內含之，已判明為甲異丙菲 (Methyl-isopropyl-phenanthren):



亦稱 Reten，為薄片之結晶，溶點  $99^{\circ}$ ，沸點  $390^{\circ}$ ，稍與水蒸汽揮發與石墨酸酐溶成洋紅色(證法)。

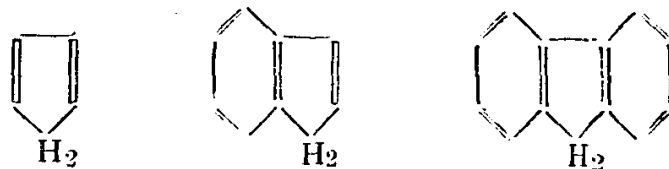
#### 4. 芴組 (Fluorengruppe).

設引二苯甲烷經灼赤之管，則與由苯生成稠苯之時相似，氫素為所脫去而連成一環鏈：



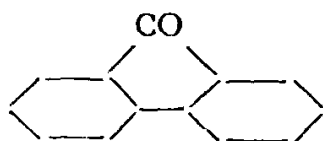
由此生成之碳化氫存於沸點高之煤膏分溜液中，因其結晶發藍色之螢光而稱為芴 (Fluoren)，純芴結成光澤無色片狀之晶，熔點  $113^{\circ}$ ，沸點約在  $300^{\circ}$ ，易於昇華，於濃硫酸內加熱溶解，呈美麗之藍色，與石墨酸成紅棕色之熔質(證法)，此種碳化氫之酸性甚為奇異，由其生成鉀鹽表現之，此種現象之由來，如二乙烯伍圈或苯駢二乙烯伍圈一般，亦須於其二個二鍵結合之特殊地位以尋之，吾人對於此

三種碳化氫安排之相似，直接由下列之式，可以見出：



二乙烯伍圓    苯駢二乙烯伍圓    二苯駢二乙烯伍圓

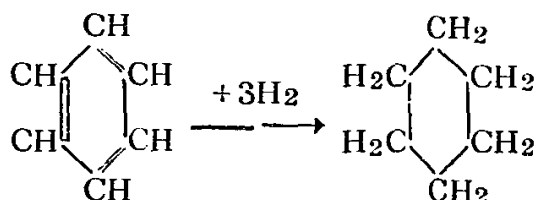
芴於氧化時變成深黃色之芴酮(Fluorenon)：



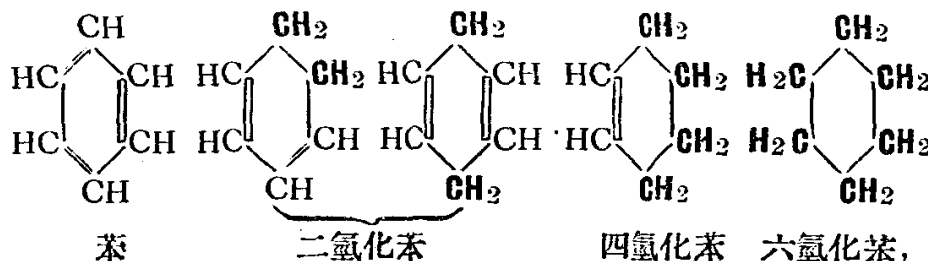
芴酮為稜柱形之結晶，熔點 $84^{\circ}$ ，與水蒸汽難揮發，不溶於水，甚易溶於酒精及醚內，在濃硫酸內之溶液為淡紫色，與苯肼生成之脎，為黃色光澤長稜柱形之結晶，熔點 $153^{\circ}$ 。

### 3. 氫化芳香族化物 (hydroaromatische Verbindungen).

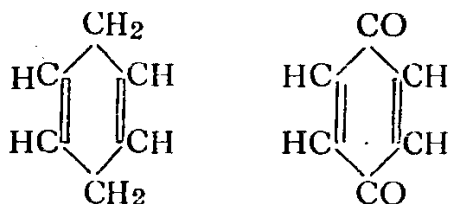
根據以前所述明者，苯分子式假定含有三個二鍵結合，因其收容六個氫原子而生成完全加氫之環己烷(Cyclo-hexan)：



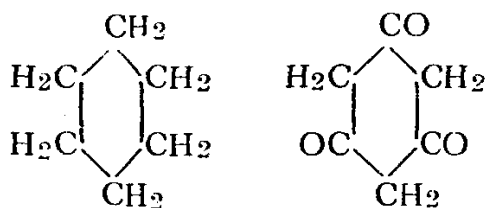
在此環己烷與苯之間，有二種部份的加氫之碳化氫，一則含有兩個二鍵結合，他則祇含一個二鍵結合，曰二氫化苯(Dihydrobenzol)，曰四氫化苯(Tetra-hydro-benzol)：



加氫之碳化氫類造成氫化芳香族之基本物體，由此主要因氫之進入而衍生一族重要之化合物，例如醌類為二氫化苯之衍生物：



整三羧苯 (Phloroglucin) 常與三酮環己烷 (Triketto-cyclo-hexan) 起相似之反應：



芳香族化合物之性質，因苯內二鍵結合一部份或完全之解除，而變化頗甚，一切部份的加氫之化合物，顯烯屬烴之性質，完全加氫者，則呈烷屬烴之性質。

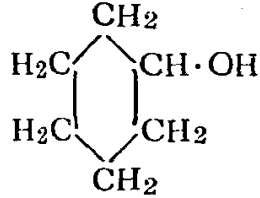
#### a) 氫化芳香烴 (Hydroaromatische Kohlenwasserstoffe).

俄屬高加索之煤油 „環己烷 (Naphta)” 係氫化芳香烴之一種混合體，依照此種氫化芳香烴之存在，亦稱為環己烷類 (Naphthene)，用 Sabatier 與 Senderens 氏法，引芳香烴與氫之混合體經灼熱之細鍊而得完全加氫之芳香烴，例如由苯易得六氫化苯 (Hexahydrobenzol)，為一種氣味似苯之液體，不為硝酸所硝化，此種碳化氫之一種六氫衍生物之分子式 ( $C_6H_6Cl_6$ )，乃從前所述之六氯化苯 (Benzol-hexachlorid)，由氯與苯在日光下作用生成。

#### b) 氫化芳香醇 (Hydroaromatische Alkohole).

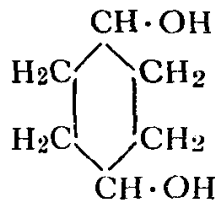
氫化芳香族之烴衍生物，乃真正之醇類與烴苯迥相反，此種化合

物之最簡單者為環己醇 (Cyclo-hexanol) :



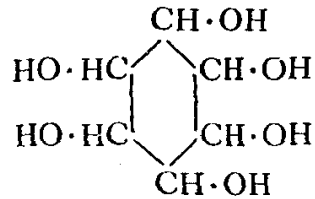
此種醇依照 Sabatier 與 Senderens 氏法，由經苯之加氫，易于製得，為 24° 時熔化針狀之結晶，沸點 160°，具樟腦之氣味，頗潮解，在尋常溫度時溶於 28 體積之水內，在溫熱時較難溶，與氯化鈣化合，與  $\alpha$ -聯苯胺所成之衍生物由汽油內結出熔點 128° 之晶 (證法)。

兩價之芳香醇為環己醇 (Chinit) :



此種化合物，由對二酮環己烷藉還原作用而生成，為許多加氫之苯衍生物之綜合用之，味甜如乙二醇，分子式有二，其同分異構之現象如六氫化對羧苯 (Hexa-hydro-phthalsäuren) 一樣，亦由于反順之同分異構，此種反順之同分異構，乃由于 (OH) 組與環鏈之平面相對之地位。

六價之環己醇 (Inosit) 亦甚有趣 :

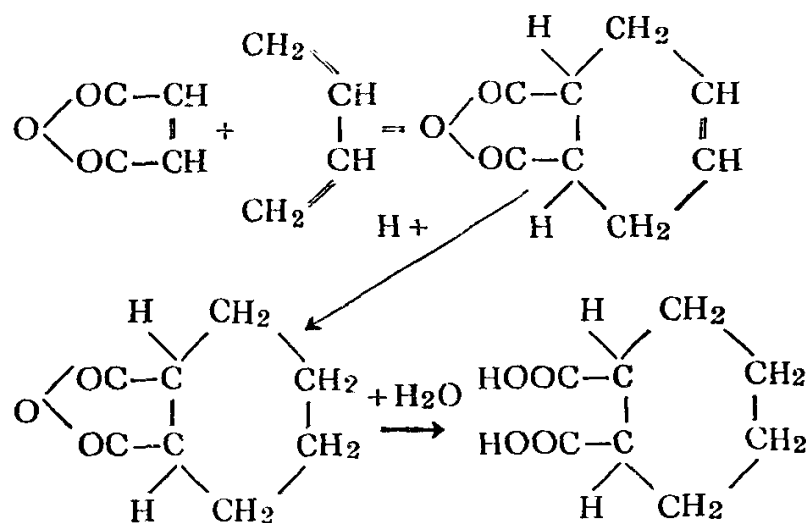


彼可有兩個旋光之式，一個不旋之式與七個消旋之式，此中之一為在自然界內之 i-Inosit，例如在心臟之肌肉內，再者未熟之豌豆及扁豆內亦含之，Wieland 氏藉六經化苯之接觸還原作用，亦可綜合製

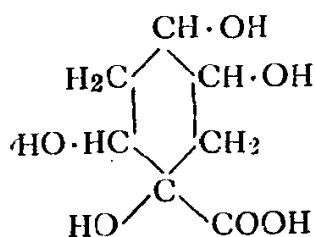


d) 氫化芳香酸 (Hydroaromatische Carbonsäuren).

因順丁烯二酸 (酐 Maleinsäure-anhydrid) 與含共軛二鍵結合之烴相加，即因兩個二鍵結合之綜合作用 (Diene-Synthese)，甚易生成二價部分加氫的，芳香之酸酐，此種酸酐再因加氫之作用，變成完全加氫之式，並於容水之下，可以變為單體之酸，例如：

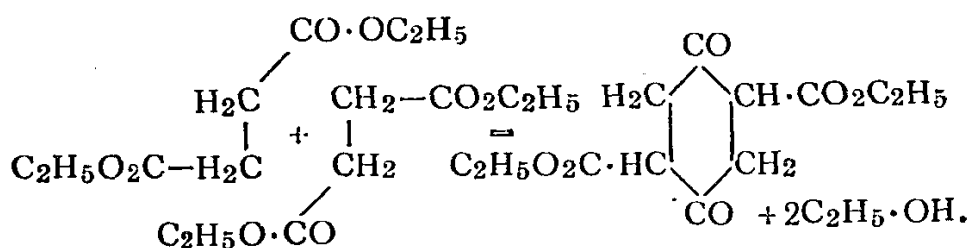


在氫化芳香族之單羧中，最有趣者為幾那酸 (Chinasäure)，在自然界甚為普遍，例如在金雞納樹皮內，咖啡豆內及糖蘿蔔之葉內，乃一種有旋光性之四羧環己烷酸 (Tetra-oxy-cyclo-hexan-carbonsäure)：

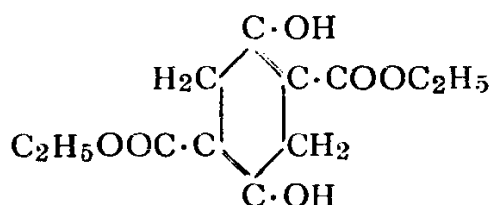


在二價酸中最著者為 Succinyl-bernsteinsäure，因其酯由琥珀酸酯與鈉乙醇縮合而成，即由一種開鏈化合物變為環鏈者也：





依照此種生成法所得反應物之式為對二酮環己烷二酸酯 (p-Diketo-hexamethylen-dicarbon-säure-ester), 但其亦按二羧二氫化對酸酯 (Dioxydihydro-terephthal-säure-ester) 之換位式而反應:



由此因鹼化作用而生成單體之 Succinyl-bernsteinsäure, 此酸因脫去二氧化碳而成對二酮環己烷 (p-Diketo-hexamethylen), 因此物還原成環己二醇, 而此物又可變為許多加氫之苯之衍生物, 故 Succinyl-bernsteinsäureester 在氫化芳香族中, 為綜合之實驗, 頗有價值。

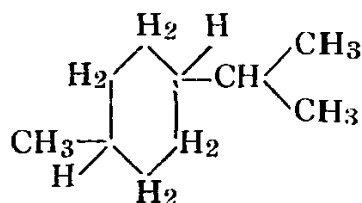
### e) 松櫛油及樟腦 (Terpene und Campher).

由許多植物中, 可用水蒸汽蒸溜製得之醚油 (ätherische Öle), 為各種物質之混合體, 其中主要之物體, 為松櫛油類 (Terpene), 依照  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  分子式所組成, 與對甲異丙烷苯 (p-Methyl-isopropyl-benzol 簡稱 Cymol) 甚為接近, 可視為彼之氫化衍生物 (Hydroderivate), 松櫛油之羥化衍生物, 有醇醛及酮, 亦均普遍於自然界, 其中最著者為樟腦 (Campher), 由二鍵結合之數目及形勢以及對甲異丙烷苯之異丙烷組與分子之主要部份如何相連接, 又由此分子中氧素之地位可以造成甚多不同之物體, 再者各族物質, 往往不安定而趨向乎各種之變換作用, 松櫛油及樟腦之研究, 雖因此困難, 且此族尚有許多化合物待最後有效之說明, 但依下列之要點, 却可促成一種頗明晰之分類法:

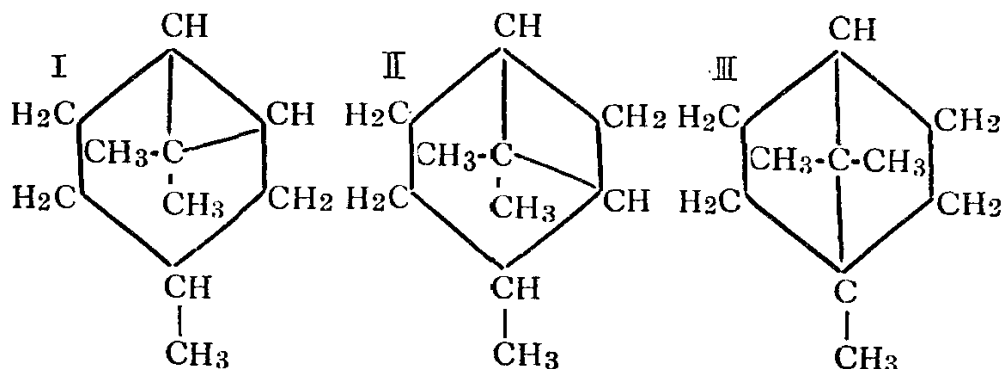
第一組由若干不飽和烴, 醇類, 醛類等所造成均含一種展開之碳

鏈，存於萜油內，與實在環鏈之松櫛油，有密切之關係，吾人稱之為烯屬的松櫛油 (olefinische Terpene)。

第二組乃由六氫化對甲異丙烷苯 (Hexa-hydro-cymol 簡稱萜 Menthan) 所衍生之單環狀的 (monocyclisch) 松櫛油類故總括於萜組 (Menthan-gruppe) 之內：



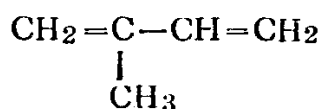
第三組包括二環狀 (bicyclisch) 之松櫛油，萜組之異丙烷組與另一碳原子相結合，因之生成第二環鏈，依照此種環鏈生成之情形，可區別之為三種重要之副組 (Untergruppen)：



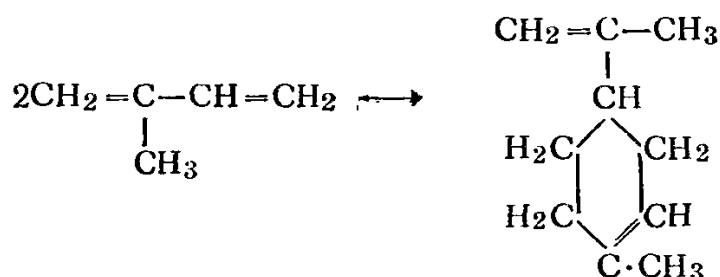
第一式為萜組 (Caran-gruppe)，第二式為蒎組 (Pinan-gruppe)，第三式為莖組 (Camphan-gruppe)，在萜式中乃由環己烷與環丙烷之結合，在蒎式中為環己烷與環丁烷之結合，在莖式中係由環己烷與環戊烷所合成。

### 1. 烯屬之松櫛油 (Die olefinischen Terpene).

烯屬松櫛油及樟腦，含有一種不飽和之開鏈，且對於環狀物有密切之關係，其中有烴，醇及醛類，在烴中主要為戊二乙烯 (Isopren)，由橡皮之蒸溜而生成，具半松櫛油 (Hemiterpen = C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>) 之組成，為一種甲基丁二烯 (Methyl-butadien)：

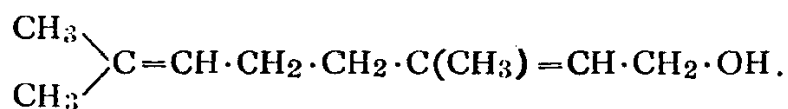


由聚合之作用而變成橡皮，或成 Dipenten：

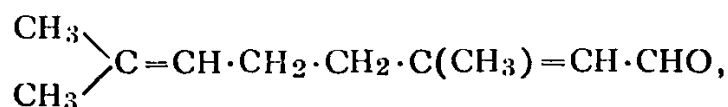


反之，Dipenten 由一灼赤之鉑絲之作用，復分離為甲基丁二烯，因此物含兩個共軛之二鍵結合，故為兩二鍵結合綜合法(Dien Synthesen)一種頗適當之原料，在自然界有甚多重要饒趣之物質，亦係依照此種原理，由甲基丁二烯集合而成，例如二烯萜或萜(Limonen)，橡皮及葉綠素醇(Phytol)等。

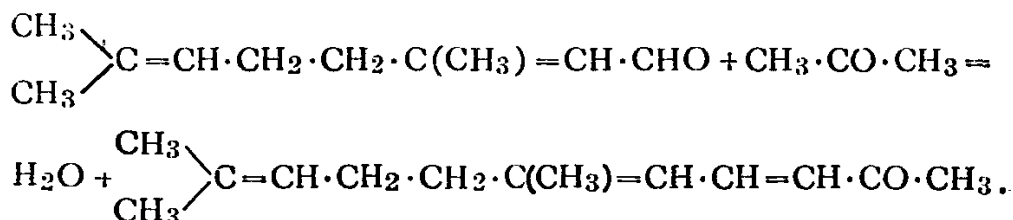
一種存於薔薇油及牻牛兒油(Geraniumöl)之烯屬松櫛油醇，為牻牛兒醇(Geraniol)：



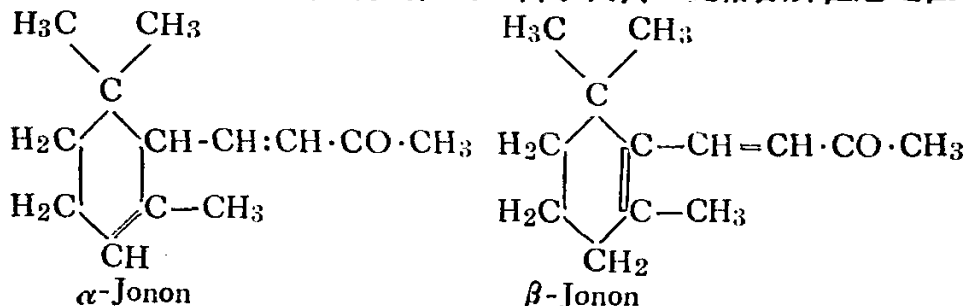
此物由氧化之作用，而生成牻牛兒醛(Citral)：



由枸橼油製得，與丙酮縮合，於脫水之下，變成(Pseudojonon)：

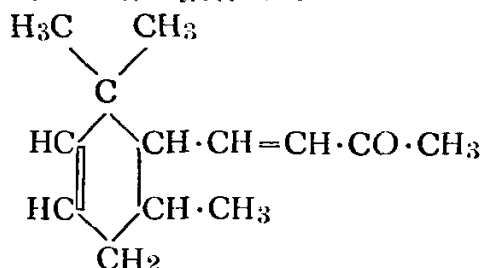


將此物與熱稀酸作用時，則發生變換及環鏈閉合之現象，而生成 $\alpha$ -與 $\beta$ -Jonon，此二種化物之區別，由于核內二鍵結合所在之地位：



為差不多無色透明之油，具香松木特殊之氣味，極稀釋時，氣味如紫羅蘭及葡萄花，對於嗅神經有麻醉作用，沸點 $105^\circ$ ，工業上因其香味而製之。

較 Jonon 尤寶貴之紫羅蘭香料為 Iron：

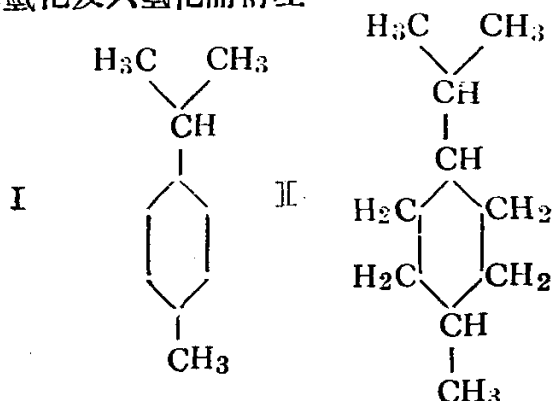


由鳶尾 (Iris florentina) 之根內製得，依照(兩二鍵結合縮合法)之原理，可由1,1-二甲基丁二烯，丁烯醛(Crotonaldehyd)及丙酮生成，

## 2. 蒈組 (Menthangruppe)

由單環松櫛油所成此組之烴與醇及酮，係從二氫化(對甲異丙苯)

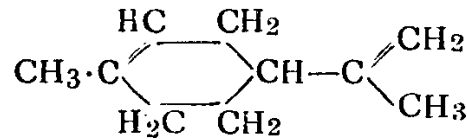
(I) 四氫化及六氫化而衍生：



最末所稱之烴(Ⅱ)名曰蒨(Menthan).

aa) 蒨組之烴(Kohlenwasserstoffe der Menthangruppe).

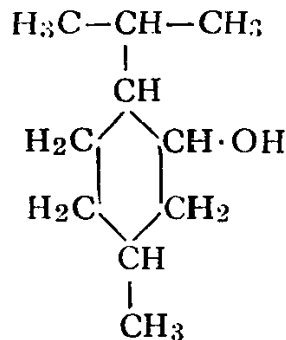
二乙烯蒨(Limonen $C_{10}H_{16}$ )能添加四原子溴素，據此，則其必含二乙烯屬之二鍵結合，並為一種二氫化對甲異丙苯(Dihydro-cymol)：



因其分子內有一偏碳原子，故分右與左及左右二乙烯蒨，前二物存於許多精油之內，不旋之物在俄國與瑞典之松櫛油內含之，當蒸溜橡皮時除得甲丁二乙烯外，亦生成似為此聚合之物質，通常稱為Dipenten，二乙烯蒨類為愉快氣味如枸橼之液體，於 $175^\circ$ 時沸騰，四溴化蒨為柔軟可以彎曲大片之結晶，熔點 $104^\circ$ (證法)，

bb) 蒨組之醇類(Alkohole der Menthangruppe).

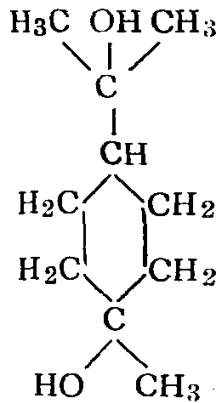
由蒨衍生重要之蒨醇(Menthol)：



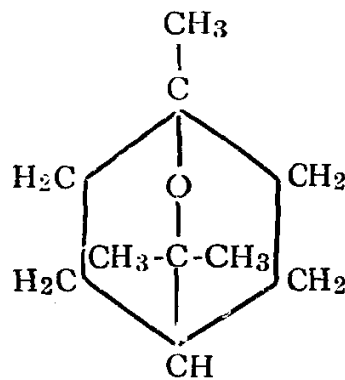
蒨醇為薄荷油之主要成分，有旋光性，氣味濃艷如薄荷，熔點 $43^\circ$ ，沸點 $215^\circ$ ，因其有殺菌之作用，於治療術上，有相當之用途，並用之以製香料，因其為第二醇，故可氧化為蒨酮(Menthan)，少溶於水，甚易溶於酒精，醚，二硫化碳，冰醋及濃鹽酸等內，左右蒨醇之熔點 $34-36^\circ$ ，與苯甲醯甲胺乙酯(Phenylurethan)生成光澤如絲之針

狀結晶，由苯或酒精內結出熔點 $112^{\circ}$ 之晶體(證法)。

Cineol. 於萜核內二氫原子之處輸入二氫氧時，則生成萜族之一種兩價醇名曰Terpin：



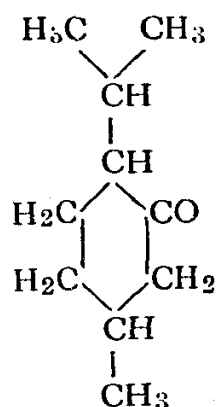
此種化物分順式及反式二種，如乙二醇一般，亦可以脫水，而變成一種無水物名曰 Cineol 亦稱 Eucalyptol：



Cineol 在自然界內甚為普遍，與酸類生成似鹽之化物，頗有注意之價值，與二氧二乙烯六圓 (Pyron) 顯然相似，為氣味似樟腦之液體，沸點 $177^{\circ}$ 。

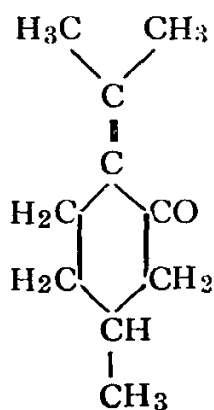
### cc) 萜組之酮類(Ketone der Menthanreihe).

相當萜醇之酮，稱曰萜酮(Menthon)：



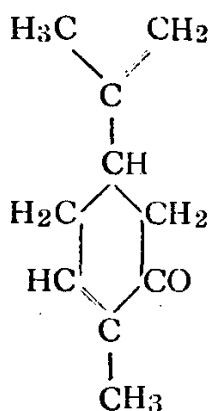
並與萜醌同含於薄荷油之內，為一種無色透明之液體，微帶薄荷之氣味，有旋光之作用，與醌類之試藥，起相當之反應，脲化脲 (Semicarbazid) 對於萜醌及松節油族中他種醌或醛均有相當之效用，因大半結晶美麗之脲化脲類 (Semicarbazone) 普通可以再分解，故可用之以製淨該醌，或分開之，萜醌與2,4-二硝苯肼生成2,4-二硝苯肼脲 (2,4-Dinitrophenylhydrazon)，由酒精內結出熔點 $145^\circ$ 橘紅色之結晶(証法)。

與萜醌接近之乙烯萜醌(Pulegon):

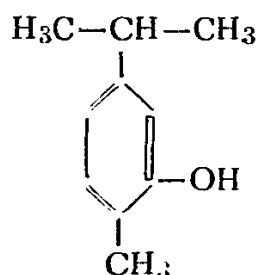


為似薄荷氣味微甜之液體，在750氣壓時，沸點 $224^\circ$ ，為將之製淨時，以二氧化硫將之變為磺酸，用鹼再將之變新，與2,4-二硝苯肼生成2,4-二硝苯肼脲 (2,4-Dinitrophenylhydrazon) 由煤油醚內得洋紅色大片之結晶，沸點 $142^\circ$ (証法)。

較乙烯萜醌尤為不飽和者，為二乙烯萜醌(Carvon):



因其含一偏碳原子故有右旋與左旋及左右旋三式，其氣味特別似茴香 (Kümmel)，右旋之二乙烯萜酮於茴香油 (Kumme!öl) 及蒔蘿油 (Dillöl) 內含之，左旋之物含於捲葉薄荷油內，其鑑定法與乙烯萜酮一致，亦生成洋紅色之結晶，熔點 $189^\circ$ ，二乙烯萜酮與鹼或酸作用時，則受一種有趣之變換作用，而成與之為同分異構之隣甲間異丙酸 (Carvacrol)：



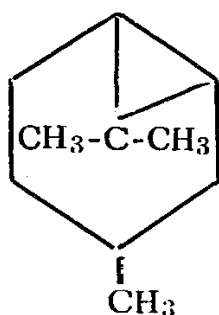
### 3. 多環鏈之松櫛油物體 (polycyclische Terpenkörper).

多環鏈之松櫛油及樟腦，由其異丙烷組與其環鏈之另一碳原子相連而顯著，因此遂成一橋於其間，利用此種在分子內排列之情形，作為多環鏈松櫛油之分類，前已述之。

#### aa) 萜組 (Carangruppe).

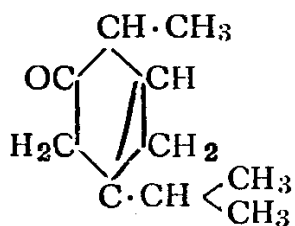
此組最顯著之物體，乃由環丙烷及環己烷 (Tri- und Hexa-methylen) 之鏈所合成：





一種相當此種模範式之酮爲 Caron。

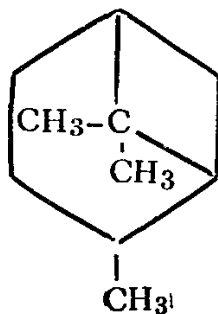
艾菊油(Rainfarnol)內及側柏油(Thujaöl)內之葑酮(Tanacetone)亦可列入萜組，就其分子式：



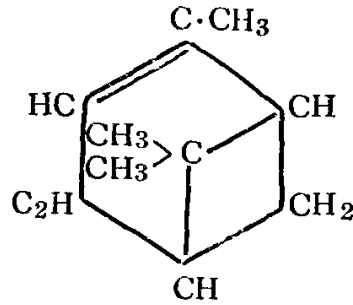
觀之，構成此橋者，固非異丙烷組，此橋却無作用，如單環鏈之松櫛油一般，乃另外二碳原子于生成一種三圍之下，單結合而相連，以致葑酮，亦由二種環鏈所組成也。

### bb) 蒎組 (Pinangruppe).

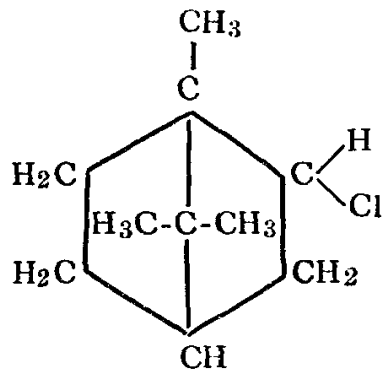
蒎組衍生物之環鏈：



乃由環丁烷及環己烷所生成，此組最要之物體為 $\alpha$ -烯蒎(α-Pinen  $C_{10}H_{16}$ ):



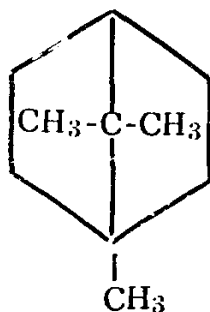
此種化物為各種松樹醚油之主要成分，由松樹流出之松香(即Terpentin)與水蒸汽蒸溜時，所得之蒸溜液，稱為松脂油(Terpentinöl)，遺下之殘物，稱為松脂滓(Kolophonium)，松脂油在美國之產量為最多，由美輸出之，作香松質，脂肪及圖畫顏色之溶劑，並用以製樟腦， $\alpha$ -烯蒎有三式，不飽和，與鹽酸結合而成氯氫化烯蒎(Pinenhydrochlorid)，即人造樟腦(künstlicher Campher)，但在此中，非蒎之環鏈，乃莪之環鏈，當人造樟腦生成時，發生一種變換作用，即其間之橋由間位移至對位地方：



如氯氫化烯蒎之氯原子為氫氧組所取代時，則生成龍腦(Borneol)。

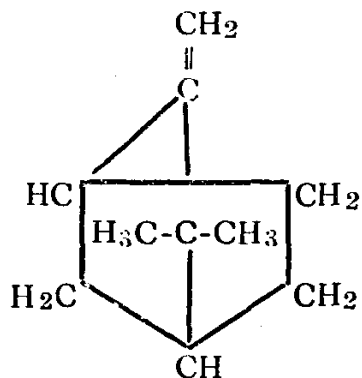
### cc) 莪組 (Camphangruppe).

莪組之重要物質，含有下列之環連：



$\alpha$ ) 茨組之碳氫化物 (Kohlenwasserstoffe der Camphanreihe).

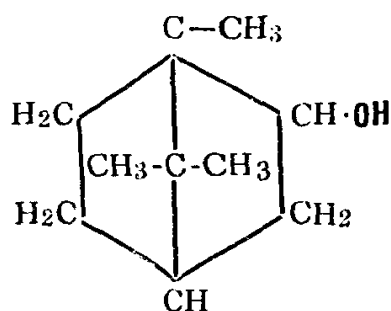
乙烯茨 (Camphen  $C_{10}H_{16}$ ) 之結構大約如下：



性不飽和，熔點 $48^\circ$ ，有三種變化式，均已發現，與鹽酸生成氫化乙烯茨，熔點 $127^\circ$ ，氣味似萜醇，與鹼振盪之，則變為水化乙烯茨 (Camphenhydrat)。

$\beta$ ) 茨組之醇 (Alkohole der Camphanreihe).

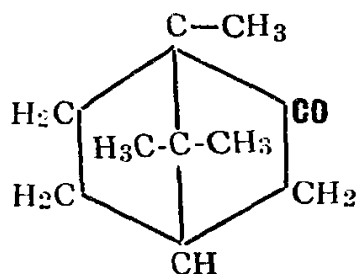
龍腦 (Borneol):



乃相當樟腦之第二醇，因其與樟腦相似，故稱為龍腦 (Borneocampher) 於波羅洲及蘇門答臘所生長之樟樹幹內含之，龍腦為一種有揮散性氣味如樟腦之結晶物質，於204°時溶化，有旋光之同分異構式，因其氧化可以變成樟腦，並可將蒎烯氫乙炔液而變成龍腦，故得一種由低價之松脂油變為樟腦之法也。

### 1) 茨組之酮 (Ketone der Camphanreihe).

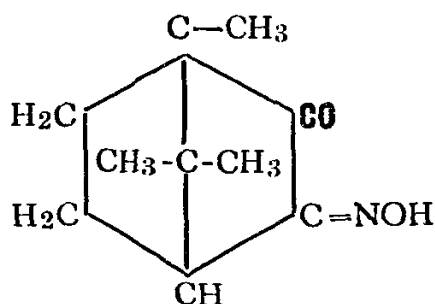
樟腦 (Campher). 將龍腦之第二醇組變為酮組時，則得樟腦之式：



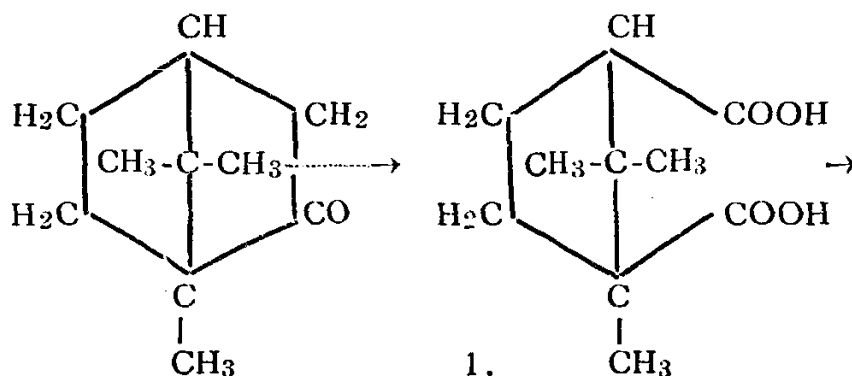
右旋樟腦在樟樹內，由此用水蒸汽蒸溜法可製得甚多，工業上由乙炔液製成，Komppa氏用綜合法造成之，為無色柔軟結晶之質，氣味特殊透骨，熔點175°，

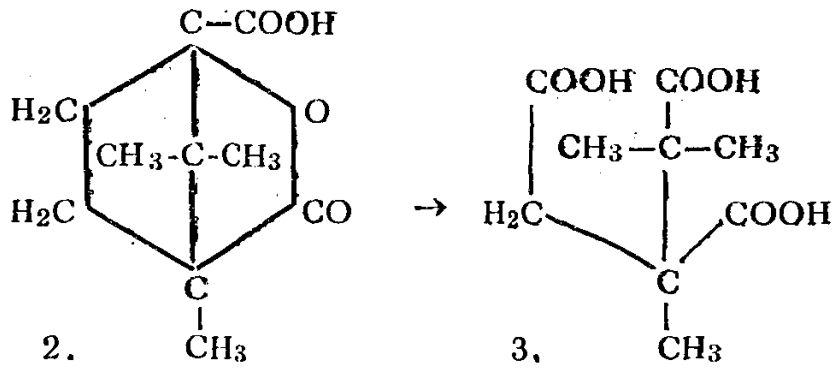
樟腦之證明法，取其25g醚油，加1g氫氨酸化脲，1g乙醯鈉與25C·C90%酒精，經34小時之後，以水蒸氣蒸溜之，將蒸溜之殘物，使稍變濃，則樟腦胺化脲，由酒精內，成熔點248°針狀之結晶分出，猶須以稀硫酸分解之，試驗其有無樟腦之氣味為妥。

樟腦作熏劑，樟腦酒，及醫葯注射之用，與硝基纖維混合，以造假象牙，用之尤夥，其化學變化，約如下所述，與五氧化磷灼熱時，則變為對甲異丙酸(Cymol)，樟腦既為醜，可以變為肟，且可變成他種醜之衍生物，樟腦之許多反應，由其與醜組為隣之(-CH<sub>2</sub>-)組能與他種化合物縮合，例如由樟腦與亞硝酸所生成之異亞硝基樟腦，可為此種化物之一例：

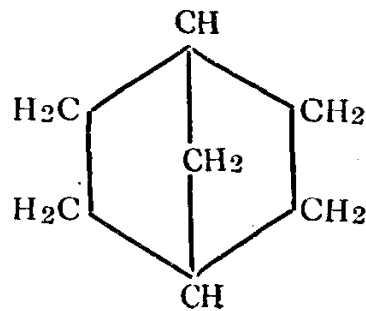


Bredt 氏為測定與之有關係的許多松櫛油物體之結構，故對於樟腦之分子式，曾深究其準確與否，主要藉樟腦之綜合法，及當其氧化時所成縮小物質之結構為如何，當樟腦氧化時，因環鏈之崩潰，先生成 Campheronsäure 如式(1)，然後變成茨酸 (Camphansäure) 如式(2)，於極力氧化時，則成 Camphoronsäure 如式(3)，此酸已經確認為  $\alpha, \alpha, \beta$ -Trimethyl-tricarballysäure (參閱上編 Tricarbalyl-säure)，故可假定在茨酸與 Camphersäure 以及樟腦內，亦具此骨幹也：



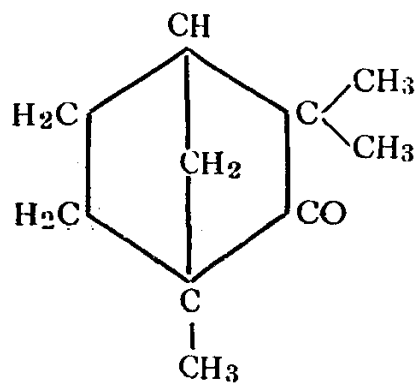


樟腦及與之結構甚相似而組成較為簡單之 Nor-Campher,:



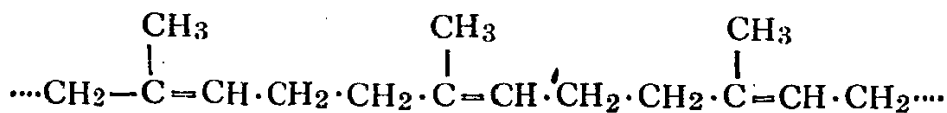
亦可用 Diels與Alder 氏之二鍵綜合法綜合製得。

Eenchon 與樟腦近似，有樟腦氣味如油之液體，沸點 $192^\circ$ ，可藉濃硝酸及過錳化鉀之氧化作用製淨，其結構式如下：

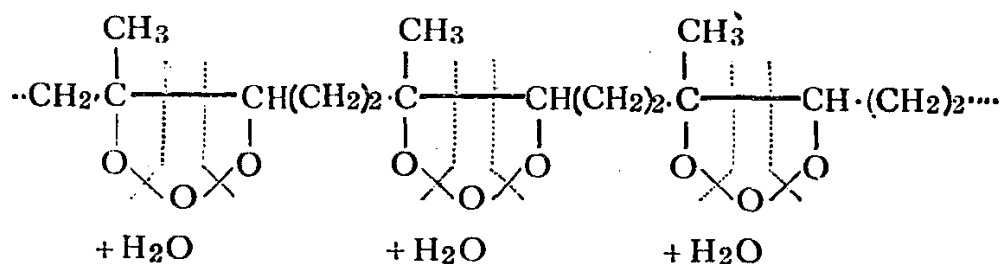


## 4. 橡皮 (Kautschuk).

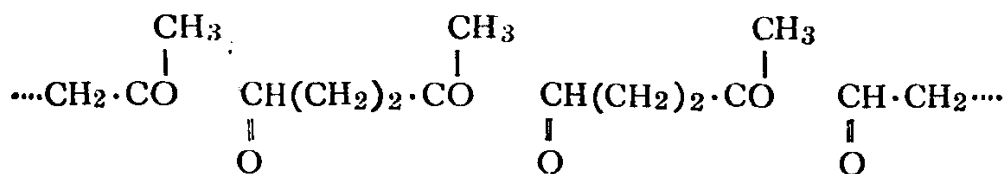
以刀剪割熱帶一定之樹幹時，則得多量先為一種稀薄之乳汁，此種汁漿，旋於空氣中，在生成橡皮之下而凝結，製淨之橡皮，其組成為(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>)，並非單純者，顯然由甲基丁二烯聚合而成之一種複雜的混合物，至由幾何甲基丁二烯所生成，即橡皮分子之大小究若何，尙未能確定之也，最近假定橡皮之分子，乃由無數甲基丁二烯彼此互相連合之長鏈而成：



臭氣(活性氧)可與橡皮添加而生成橡皮臭氧化物(Kautschukozonid)：



此種化物於生成戊醛(Lavulin-aldehyd)之下而分解：



橡皮因其彈性與對於水及瓦斯之不可入性，以及其對於電氣之非導體，乃目前不能代易的寶貴之物質，但因其於低溫時，有即變軟之性質，頗為不便，為防止其此種非所歡迎之性質，若於其約120°時，加硫與之作用，則彼吸收一定之量變成堅硬，其化性與物理性因此種硫化作用(Vulkanisierung)而改變頗甚，對於寒溫之抵抗性，特別增高。

## B) 雜環族化合物 (Heterocyclische Verbindungen).

凡由不同元素所組成之環狀化合物，即稱為雜環族化合物，屬於此種物質甚繁，例如一氮丁伍環 (Succinimide)，兩價酸之無水化物，嘌呤組之一切物體，及內酯 (Lacton) 等，如嚴格論之，這些物質應於下列各節分別探討之，但如先之安排，將難以表示物質之分類，因酸之無水物與其亞胺及內酯等屬於酸類，至嘌呤組則與脲及醯脲 (Ureide) 有密切之關係，須絕對共同論述之也，此外以前所述大多數之雜環族物質，其環鏈均不甚堅固，易分解為開鏈，若實在之雜環族化合物則反是，其中有些環鏈之抵抗性，足與苯或萘對峙，並與此等物質相似，亦構成許多衍生物之母體，雜環族環鏈之堅固，與其易於生成，亦可適用純環族化物之定律，主要亦係五環環鏈與六環環鏈易於生成，且證明其為最堅固，參與造成雜環族之元素，主要為氮素，氧素與硫磺，最後猶須提及，除單核雜環族化合物，例如一氧二乙烯伍環或呋喃 (Furan) 與一氮二乙烯伍環或吡咯 (Pyrrol) 及一氮三乙烯六環或吡啶 (Pyridin) 以外，亦有縮合之環鏈，例如苯駢吡啶 (Chinolin) 與異苯駢吡啶 (Inochinolin) 及苯駢吡咯 (Indol) 是也。

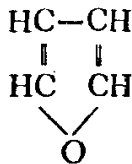
### 1. 伍環雜環族 (Fünfgliedrige Heteroringe).

為分類清楚起見，先論單核之雜環族化物，然後及於縮合之雜環族。

#### 單核之雜環族 (Einkernige Heteroringe).

##### 1. 呋喃組 (Furan-gruppe).

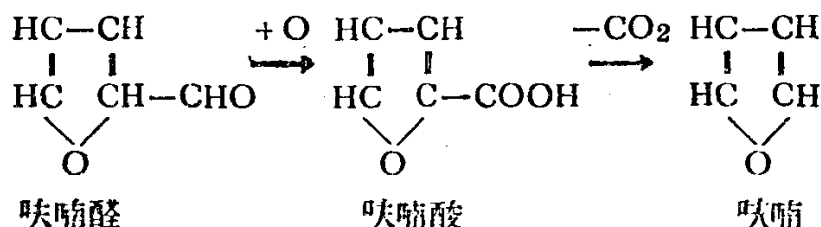
呋喃 (Furan) 之結構：



含於松木膏初次所得之蒸溜液內，其綜合之製法，普通用呋喃醛 (Furanaldehyd, Furfurol) 為原料，將此氧化為呋喃酸 (Furancarbonsäure,

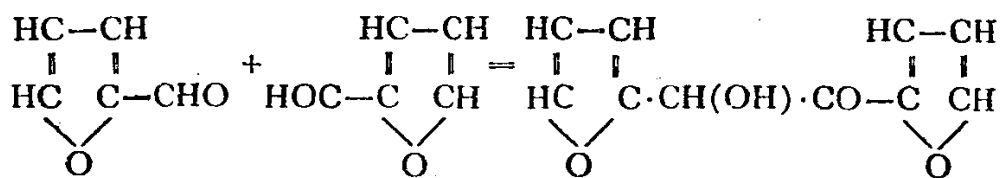


Brenzschleimsäure), 然後於壓力之下加熱時, 則脫出二氧化碳即成:



呋喃為沸點  $32^\circ$  之液體, 能將一用鹽酸浸濕之松木條, 染為碧綠。

呋喃醛於麩糠與稀硫酸蒸溜之時生成甚多, 今作為副產物製得多量, 氣味顯著, 頗似苯甲醛, 熔點  $160^\circ$ , 此種性質, 於各種縮合之反應時, 甚為明顯, 故呋喃醛如苯甲醛一般, 可用為 Perkin 氏之綜合法, 依照縮苯醛 (Benzoinkondensation) 法而變成縮呋喃醛 (Furoin):



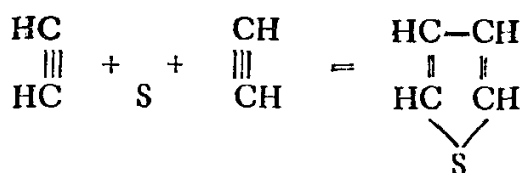
呋喃醛之證明法: 將其 5CC 溶液與 5CC 鹽酸及 0.02g Orcin 煮沸, 加入戊醇, 則此呈藍色 (1:600000), 又法: 與丙二酸縮脛 (Barbituräure) 灼熱五分鐘, 冷卻之, 以苯胺振盪之時, 則此染成深藍至紫色, 加醋酸時, 則成紫至紅色 (1:1000000)。

呋喃酸除可由呋喃醛氧化, 亦可由蒸溜六碳糖酸 (Schleimsäure) 製得之, 為熔點  $133^\circ$  稜柱形之結晶, 與氯化高鐵生成紅黃色之沉澱。

由用呋喃作二鍵結合綜合法所得順利之經過, 而確證呋喃相當上列結構之式, 含有共軛之二鍵結合, 為一種真正之兩個二鍵結合 (Dien) 也。

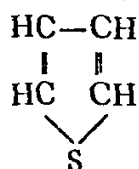
## 2. 一硫二乙烯伍圓或噻吩組 (Thiophengruppe).

從煤膏所得之苯中, 永遠雜有噻吩, 此種物質, 可用少許濃硫酸與苯振盪, 由混合物中提出, 噻吩 (Thiophen) 於引乙炔經  $300^\circ$  硫鐵礦時生成多量:

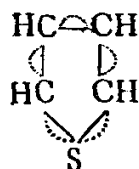


噻吩之衍生物易由重酮生成。

Viktor Meyer 氏當用一種 (Isatin) 在濃硫酸內之溶液與苯振盪所發生之藍色反應時 (Indopheninreaktion) 而發現在苯內之噻吩，其同系物亦存於煤膏內，且與相當苯之同系物在一起，因其沸點差不多與苯等相同也，普通吾人與噻吩以類似呋喃之結構式，：



但因噻吩較呋喃堅固的多，且與此相反，不能證明其為有兩個二鍵結合之性質，故斷定其性質，不能由其結構式以說明之，於使用部份價次之下，乃繪成另一種於其本體價次極力均配之分子式：

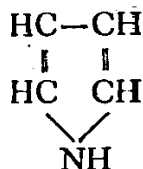


在組成方面噻吩與苯之區別，乃  $-\text{CH}=\text{CH}-$  組為  $-\text{S}-$  所取代耳，最令人莫測者，雖苯與噻吩有特別之區別，但其性質甚相似，例如噻吩於  $84^\circ$  時沸騰，氣味似苯，在煤膏內係苯之第一同伴，此二種化物之相似處推及其衍生物，試就其沸點一比較之：

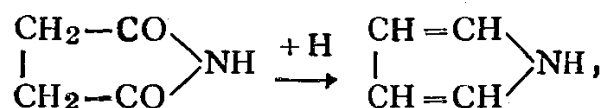
噻吩	$84^\circ$	.....	苯	$80,5^\circ$
甲噻吩	$113^\circ$	.....	甲苯	$110^\circ$
噻吩脲	$190^\circ$	.....	苯脲	$191^\circ$
$\alpha$ -溴噻吩	$150^\circ$	.....	溴苯	$155^\circ$

### 3. 吡咯組 (Pyrrolgruppe).

一氮二乙烯伍圓或吡咯 (Pyrrol) 乃相當呋喃之亞胺：

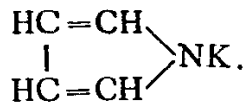


吡咯如呋喃及噻吩一般，存於煤萘及獸骨膏內，由此可以製成，此種有趣化物之綜合生成法，亦不缺乏，例如從前所述之由一氮丁伍圓 (Succinimid) 之還原作用而生成：

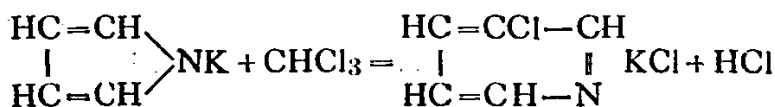


又如 1,4 重酮與氨作用之時，則變成吡咯之衍生物，再者當六醌酸鈣灼熱之時，亦生成吡咯。

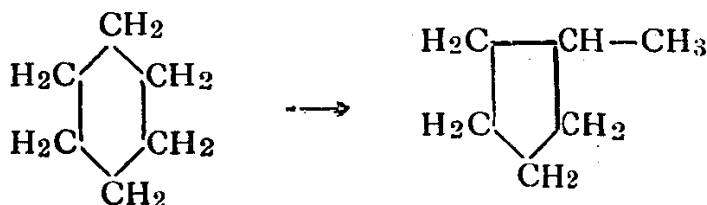
吡咯為一種氣味如謎之液體，在空氣中染成棕色，於 231° 時沸騰，因其能將一用鹽酸浸濕之松木條，染成櫻桃紅色而顯著，此種反應，對於吡咯及其許多衍生物均極特著，即以甚少之物質，亦能成功，吡咯除有甚弱之鹼性外，亦具酸性，此種性質，如環戊二乙烯一般，由於兩個二鍵結合之安排，故亦可變為一種鉀化物：



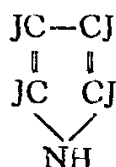
可供各種綜合之用，例如將其與氯化甲烷共灼之時，則由伍圓之吡咯環鏈可以擴成陸圓之吡啶環鏈：



此種反應，恰與一種環鏈之縮小相反，例如由環己烷變成甲環戊烷：



吡咯之四氫原子頗為活動，故與碘在鹼性溶液中，可得四碘化吡咯 (Tetraiod-pyrrol):

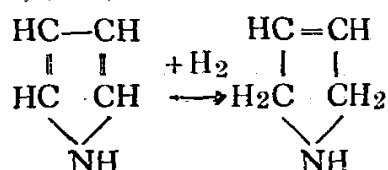


為無氣味之殺菌劑，名曰 (Jodol)；黃色美麗之結晶，熔點150°。

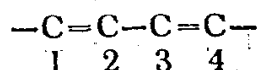
吡咯之證明法：與 Nitroprussidnatrium 及氫氧化鉀作用，成棕紅色。

### 吡咯之還原物質 (Reduktionsprodukte des Pyrrols).

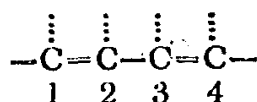
吡咯為一種極不飽和之環鏈，氫素可與之添加，如小心為之，則此還原作用，於吸收二氫原子之下而停止：



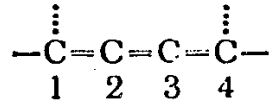
遂得一種醜類，較吡咯特別為強，稱曰二氫吡咯 (Pyrrolin)，於此種還原作用中，發現一種在有機化學方面普遍之現象，兩個一價之原子，依據此種現象，當與共軛之二鍵結合添加時，則於二鍵結合推移至中部二碳原子間之下，而先添加於1,4地方：



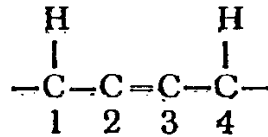
為說明此種現象，Thiele氏給與吾人關乎此種不飽和狀態之觀察，氏以為當生成一種二鍵結合之時，並非價次之全數為所消耗，尚除下一小部份，所謂部份之價次，依據氏之見解，共軛二鍵結合之式，如下所列：



當行添加之時，2與3碳原子之部分價次，可以融合成一種共同鬆弛之結合，遂致僅於1與4碳原子之處，餘下自由之價次：

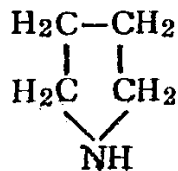


假使現在鹵素二原子，或氫素，因添加作用，而至1與4地方之時，則因其在1與4處堅固之結合，而用去價次如此之多，以致1與2間及3與4間之部份價次消失，但在2與3間鬆弛之結合，因之乃變為一種正規且堅固的二鍵結合：

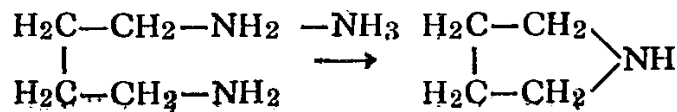


即原素之一對二鍵結合，當1,4添加之時，遂於2與3之間火併，而成一個二鍵結合矣。

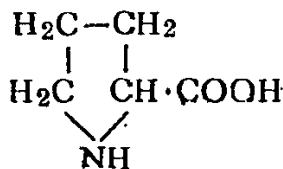
當吡咯經強有力之還原時，則得四氫化吡咯(Pyrrolidin)，為一種飽和之環鏈：



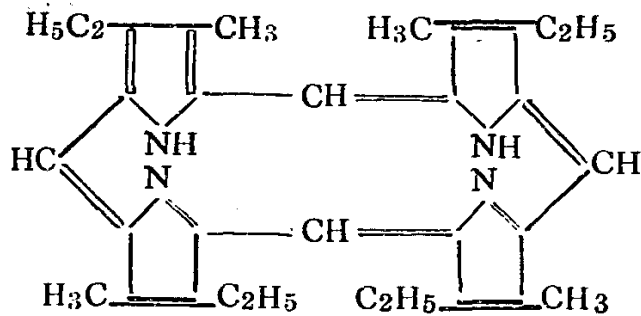
還原一氮丁伍圓，或由丁二胺(Putrescin)裂出氨時，亦生成之：



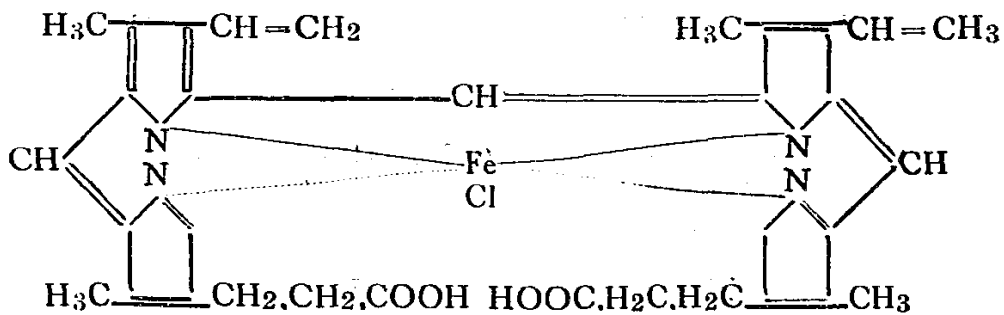
當蛋白分解時，所發現之一種在 $\alpha$ 處羧化之四氫吡咯，稱為羧基四氫吡咯(Prolin)：





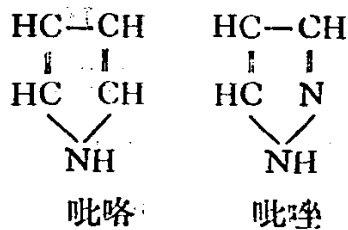


紅的血色 (Hämoglobin) 乃由一種蛋白物體 (Globin) 及顏色成分 (Hämochromogen) 所構成，血色素 (Hämoglobin) 於組織外，不久即變為 Methämoglobin，此物於分解時，則裂為一種蛋白 (Globin) 及 Hämatin，此物之組成爲  $C_{34}H_{32}O_4N_4Fe(OH)$ 。其氯化物稱爲 Hämīn， $C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$ ，由 H. Fischer 氏綜合製成，與天然物產毫無二致，其結構式如下：

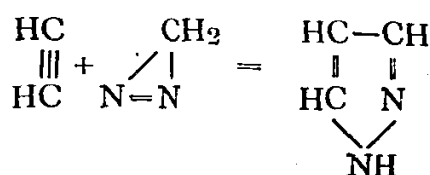


#### 4. 二氮二乙烯伍圓組或稱吡唑組 (Pyrrazolgruppe).

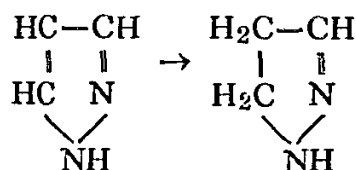
若於吡咯式中，以氮素取代其與亞胺相隣之 (-CH-) 組時，則可衍生吡唑 (Pyrrazol) 之式：



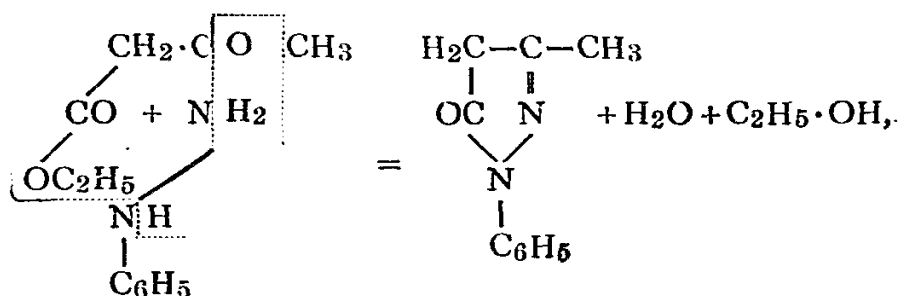
此種化物可由乙炔及重氮甲烷製得：



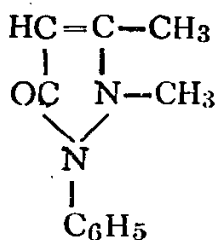
吡唑之衍生物為數甚夥，吡唑添氫時，其反應與吡咯相似，先生成較此多二氫原子之二氫化吡唑(Pyrrazolin)：



其特別有趣之含氧衍生物為吡嘯(Pyrrazolon)，吡嘯之衍生物有幾種於工業上頗為重要，如使乙醯醋酸乙酯與苯肼作用時，先生成一種苯甲吡嘯(Phenyl-methyl-pyrrazolon)，：



此種化物可為碘化甲烷所甲基化，而成苯二甲吡嘯，或稱 Anti-pyrrin，為一種寶貴之退熱劑：

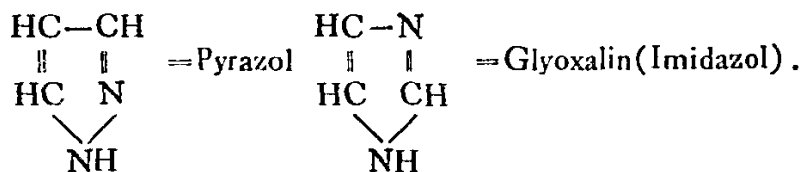


為大片之結晶，熔點 118°，味微苦，於對二甲胺苯醛(p-Dimethylaminobenzaldehyd)內加熱溶解，並加一滴水時，則由深黃色變為美麗之紅色，若於其 5CC1% 溶液內加 1CC 氯化高鐵液(=1mgFe<sup>+++</sup>)時，則得甚深之黃紅色(証法)。

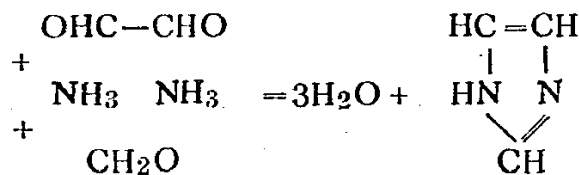


## 5 亞胺唑組 (Glyoxalin-gruppe)

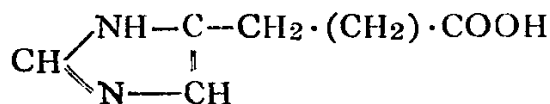
假使氮素對於亞胺非緊為隣，而於疏遠地位之下，輸入於吡咯分子結構式之內時，則得一種與吡唑為同分異構之式，稱為亞胺唑 (Imidazol 或 Glyoxalin):



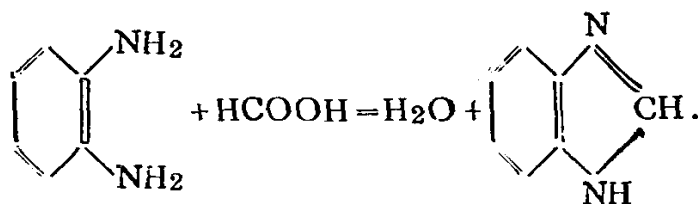
亦為一種強鹼類，由乙二醛與氨及甲醛作用製得：



此種環鍵於重要之天然物產內含之，例如在嘌呤衍生物 (Purinderivate) 內，由許多蛋白質水解之時，亦得一種亞胺唑之衍生物，稱曰  $\beta$ -亞胺唑  $\alpha$ -氨基丙酸 ( $\beta$ -Glyoxalin- $\alpha$ -amino-propionsäure) 通稱左旋 Histidin, :

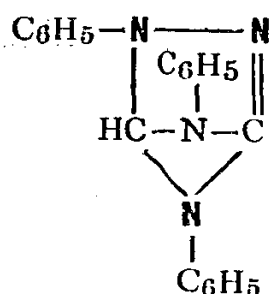


其與苯核化合物為苯駢亞胺唑 (Benz-imidazolen)，由隣苯二胺 (o-P-henylendiamin) 與蟻酸作用而生成：



## 6. 三唑 (Triazole).

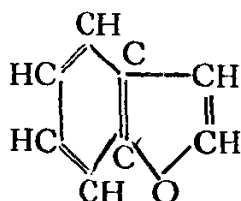
為測定硝酸量所用之 Nitron，乃為一種二苯終苯胺二氫三唑 (Diphenyl-end-anilo-dihydro-triazol):



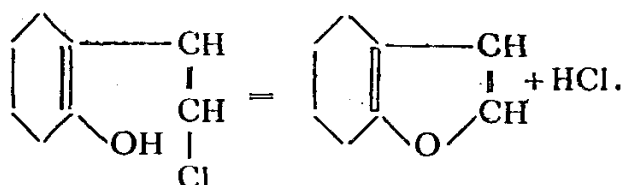
縮合之雜環族碳化物(Kondensierte Heteroringe).

1. 苯駢呋喃組 (Cumarongruppe).

苯駢呋喃乃由苯核與呋喃核縮合之式，



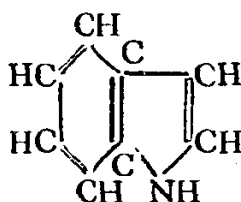
與其數種同系物含於煤膏之內，以鹼類作用隣羥 ω-氯化乙烯苯 (o-Oxy-ω-chlor-styrol) 綜合製得：



為一種易於松脂化之液體。

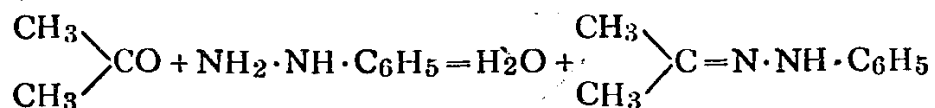
2. 苯駢吡咯組 (Indolgruppe).

於苯駢吡咯中，發現一種苯環鏈及吡咯環鏈之結合：

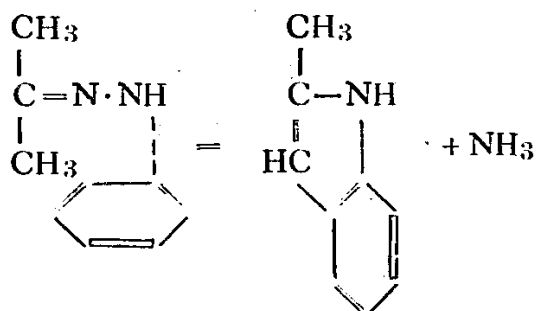


苯駢吡咯不僅為靛藍之母體，且為許多蛋白質之分解物質，故頗有趣，存於煤膏之內，構成於 52° 時熔化光澤片狀之結晶，隨水蒸汽揮散，具糞臭，因為駢吡咯之衍生物，故將一種以鹽酸浸漬之松木條

染成紅色，E. Fischer 氏根據其一般之綜合法，用苯肼而製成其同系物，先以丙酮將此醯類縮成苯肼腓(Phenyl-hydrizon):



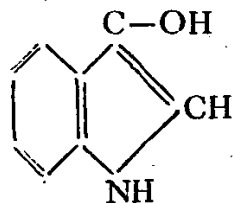
然後以氯化鋅或鹽酸與之灼熱，由此於脫氫之下，促成一新環鏈而達于 $\alpha$ -甲苯駢吡咯( $\alpha$ -Methylindol):



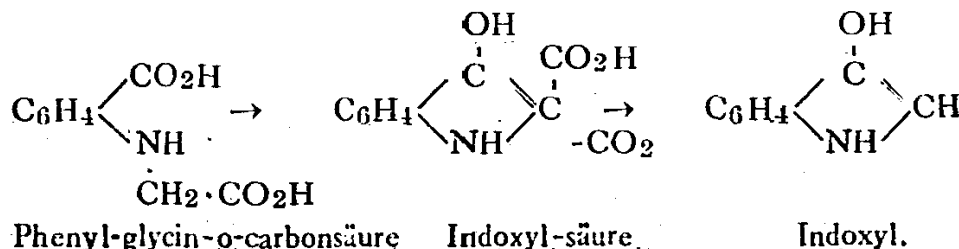
此種綜合法，乃多方面的，因可用他種醯類，醛類，或醯酸以代丙酮，苯駢吡咯之同系物，與其母體相似，均為結晶之物體，具糞味，並有松木條之反應(Fichtenreaktion)。

### 苯駢吡咯之衍生物 (Derivate des Indols).

1. 苯駢吡咯之羥衍生物，為羥苯駢吡咯(Indoxyl):

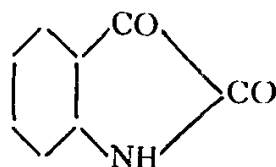


在工業之製造靛藍方面，佔一重要之角色，生成於羥苯駢吡咯酸(Indoxylsäure)脫去二氧化碳之下，而羥苯駢吡咯酸，由隣苯甲酸氨基醋酸(Phenyl-glycin-o-carbonsäure)與醯類灼熱時構成：



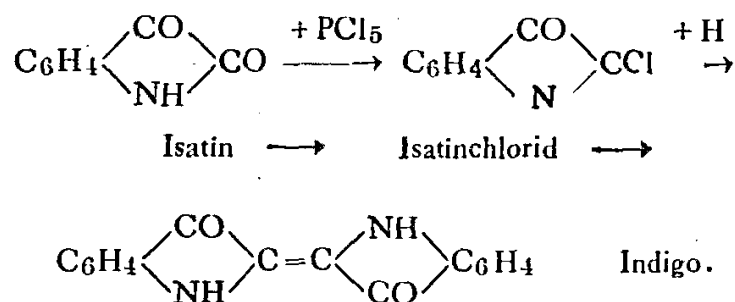
脛苯駢吡咯在鹼性之溶液中，易於空氣中自行氧化，而變為靛藍。

2. 一種氮化苯駢吡咯含氧之衍生物稱為 Isatin:



其由隣氨基苯甲醯蟻酸 (o-Amino-benzoyl-ameisensäure) 之生成，前已述之，與靛藍有密切之關係，並由此藉硝酸之氧化作用而得。

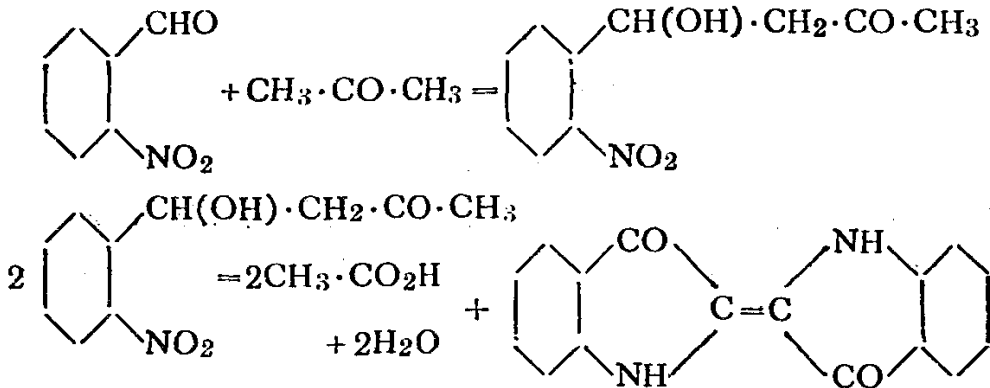
Isatin 與五氯化磷作用時，則變成其氯化物 (Isatinchlorid)，以碘化氫還原之，可以變成靛藍 (Baeyer氏法)：



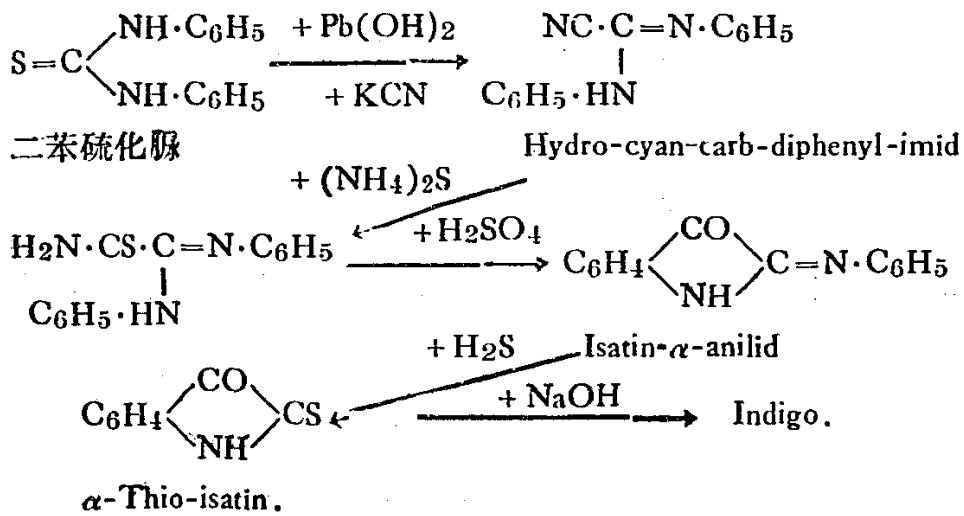
Isatin 為黃紅色稜柱形之結晶，熔點201°，能與亞硫酸鈉化合，用 Indopheninreaktion 以鑑定之。

3. 靛藍 (Indigo): 因其真正美麗之色，在古代已成一種極寶貴之顏料，從前主要由木藍 (Indigofera tinctoria) 及大靛 (Isatis tinctoria) 等植物製成，在這些植物中，含一種靛藍配醣物 (Indican)，此種配醣物，大約由右旋葡萄糖及 Indoxyl 所組成，這些植物與水放置時，其配醣物於一種酵素作用之下，發生一種分解變化，Indoxyl 並於空氣中自動氧化，近代新增幾種綜合靛藍之法，即在商場中一部已頗可觀之顏料，可依照人造方法製得之，工業上之製造，主要以隣甲酸苯胺 (Anthranilsäure) 為原料，將此與氨基醋酸縮合，而成隣甲酸苯氨基醋酸，(Phenyl-glycin-o-carbonsäure 亦稱 Anthranileisigsäure)，然後此種化物與氫氧化鉀熔化，當此熔質於水內溶解之時，則直接變

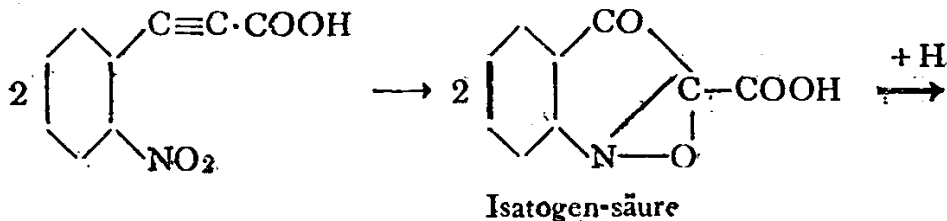
成靛藍，至用 Isatin 綜合為靛藍之法，在工業上不重要，又由磷硝基苯甲醛 (o-Nitro-benzaldehyd) 與丙酮縮合之法，亦同樣不重要，先生成磷硝基苯乳酸酮 (o-Nitro-phenyl-milchsäure-keton)，再與鹼類作用時，則分解為醋酸，與水，及靛藍：

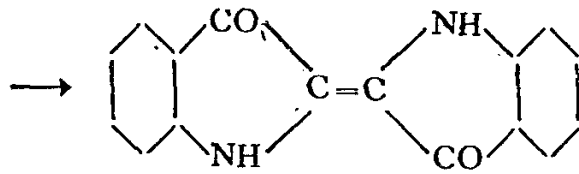


但其工業上之製法，以 Sandmeyer 氏法為有趣，依據下列之變化：



再者 Baeyer 氏將磷硝基苯乙炔酸 (o-Nitro-phenyl-propionsäure) 還原，用鹼性劑，將此於放出二氧化碳之下變為靛藍：

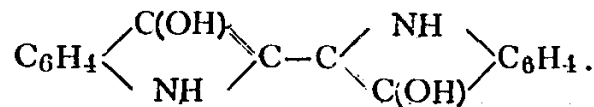




靛藍在純潔之狀態中，結成美麗藍色光澤如銅稜柱形之晶，可以昇華，在大多數溶劑之內甚難溶解，但易為發煙硫酸於構成二磺酸靛藍(Indigodisulfosäure)之下所容受，其羧類之鹽在商場為(Indigocarmin) 熔點382°，在苯胺之溶液為藍色，在地蠟或石油內成洋紅色。

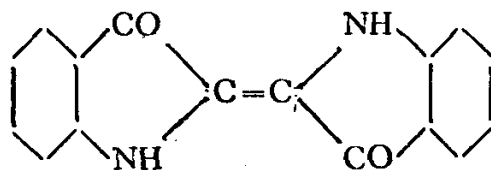
靛藍之證明法，如於冷冰醋溶液內，通入氣體之鹽酸時，則其鹽酸化物為醌變成深藍色之輝光，依法所得之單硫酸靛藍，為藍色之針晶，水能分解之。

以靛藍染色時，先備一種染缸，即將其用還原劑，例如酸性亞硫酸鈉，或鋅粉與羧類，變為黃色之靛白(Indigoweiss)，此種化物之結構式如下：

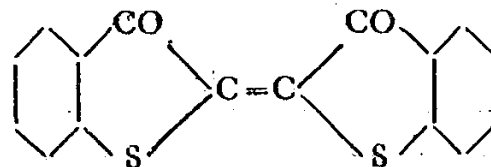


如將待染之物質，浸入染缸內，並於空氣中展佈之時，則於物之內外復發生氧化作用，而變成靛藍。

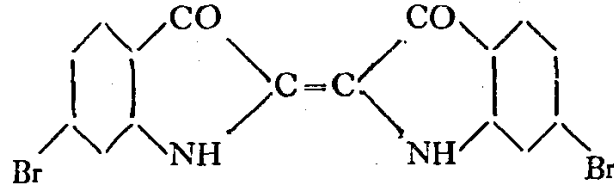
依近今之研究，靛藍之式，反乎以前普通之假定，不是一種順式，乃為一種反式：



與靛藍構造相似之硫化靛藍(Thio-indigo)：

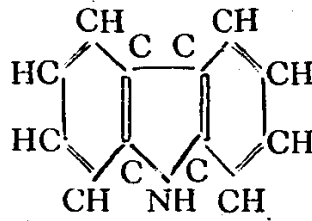


亦為一種寶貴之染料顏料，又古代之紫紅，(即紫貝之顏料)，亦為一種靛藍式之顏料，與6,6'-二溴靛藍 (6,6'-Dibrom-indigo) 完全一致的：

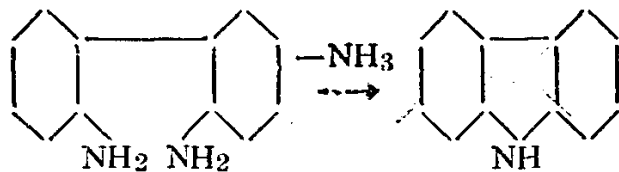


### 3. 兩苯駢吡咯組或吡啶組 (Carbazolgruppe).

苯駢吡咯 (Indol) 再與一苯核結合時，則成一種三環之環鏈，稱曰吡啶 (Carbazol)：



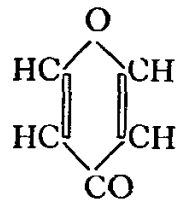
吡啶含於煤焦沸點最高部份之內，與萘共存於其中，沸點 $335^{\circ}$ ，由酒精中得片狀之結晶，熔點 $238^{\circ}$ ，易於昇華，有鉀之化合物，在濃硫酸內之金黃色溶液，為微許硝酸變成藍綠色，在極濃硫酸內成深藍色(證法)，由鄰二氨基聯苯 (o-Diamino-biphenyl)，與酸類灼熱時，可以縮合製得：



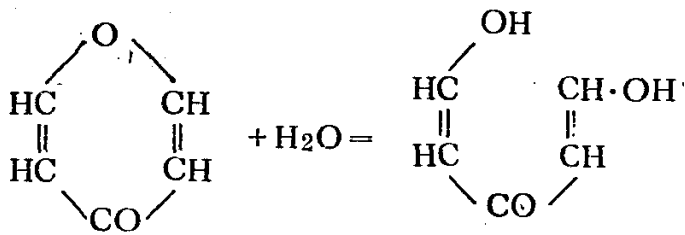
## II 六環之雜環族 (Sechsgliedrige Heteroringe).

### 1. 二氧二乙烯六環組或吡啶組 (Pyrongruppe).

如將對醌之一酮組，以一氧原子取代之時，則成 $\gamma$ -吡啶之式：

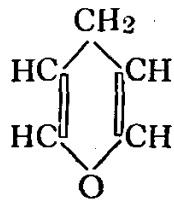


此種環鏈可於吸水之下展開：



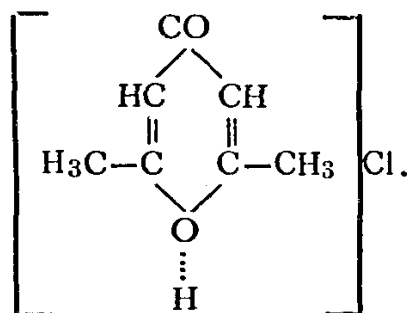
由此生成之兩層不飽和之乙二醇，復因脫水變回呋喃，依據此種情形，呋喃勢為二羥甲烯丙酮 (Bis-oxy-methylen-aceton) (在方才所述乙二醇中兩 =CHOH 組叫作羥甲烯 (Oxy-methylen))。

依據現今之觀察，在許多重要之水化碳素中，有吡喃 (Pyran) 之衍生物：

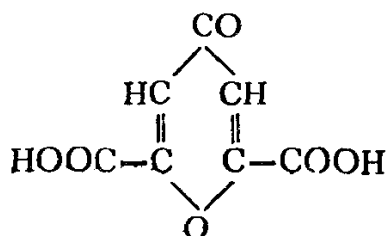


$\gamma$ -呋喃及其各樣衍生物，由特別之反應而顯著，其酮組不能為尋常之試劑所證明，其橋氧 (Brückensauerstoff) 易於為氫對NH行交換，而生成羥基衍生物，再者吾人觀察所有呋喃能與各種鹽酸構成鹽類，此種令人頗可注意之現象，假定由於  $\gamma$ -呋喃之橋氧為四價的，且其反應如鹽類一般，但最近視此種氧化物 (Oxoniumverbindung) 為配位化合物 (Koordinationsverbindungen)，並將由2,6二甲  $\gamma$ -呋喃 (2,6Di-methyl- $\gamma$ -pyron) 所生成之氫氯化物之結構式，書如下列：

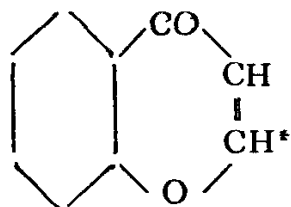




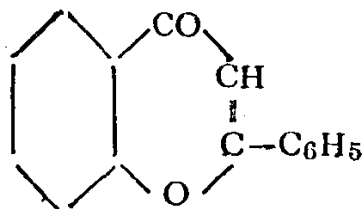
嘧啶之環鏈，普存於自然界許多之物質內，例如在罌子粟 (Schölkraut) 內所含亦可綜合之  $\alpha, \alpha'$  二羧嘧啶 (Pyron  $\alpha, \alpha'$ -dicarbensäure 亦稱 Chelidonsäure) :



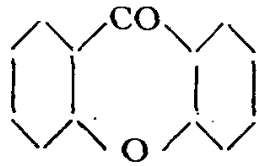
許多黃色之植物顏料，亦衍生自苯駢  $\gamma$ -嘧啶 (Benzo- $\gamma$ -pyron) :



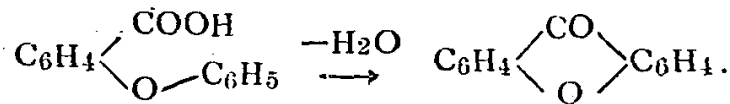
吾人稱此種化合物為 Chromon，如於其分子內有星標之氫原子處，輸入一苯組時，則成苯駢 2-苯- $\gamma$ -嘧啶 (2-Phenylchromon 或稱 Flavon) :



方才所述各種黃色之植物顏料，即本此而成，於苯駢  $\gamma$ -嘧啶上，再添苯之環鏈時，則成兩苯駢  $\gamma$ -嘧啶 (Di-benzo- $\gamma$ -pyron 或稱 Xanthon) :



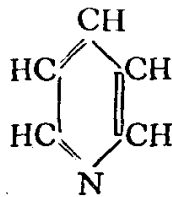
可藉濃硫酸對於苯基柳酸 (Phenyl-salicylsäure) 之作用以製得之：



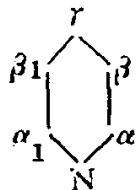
較曠弄爲安定，但就大體言之，與此甚相似也。

## 2. 吡啶組 (Pyridingruppe).

吡啶組之最要的基本物質爲吡啶 (Pyridin)：

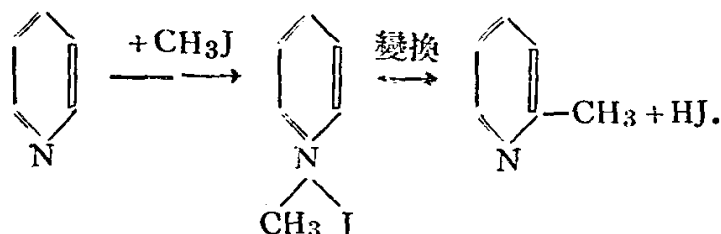


依照 Körner 氏之普通分子式，則與苯式相似，但其含一氮原子以代CH-組，惟此種常論之與苯相似之點，多爲形式的，主要在吡啶環鏈，對於化學試藥之堅固性，及其取代之可能性，與苯之芳香特性，在一定範圍之內頗相似，吡啶於一定情形之下，可視爲取代之苯，即其同分異構之變化，亦相當此種變化之一，在吡啶及其同系物中，所觀察之同分異構情形，與 Körner 氏之吡啶分子式爲一致，如將吡啶核內之位置，依照下列情形而表示之：





收，吡啶為第三鹼與碘化甲烷結合為碘化第四甲吡啶 (quaternäres-Methyl-pyridinium-jodid)，此種化合物於加高溫灼熱之時，則變換而成同系吡啶之碘氫化物：

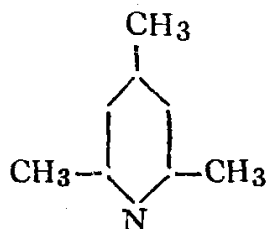


即此處亦顯示於氮上取代之化合物，有將取代部份擠入核內之趨向。

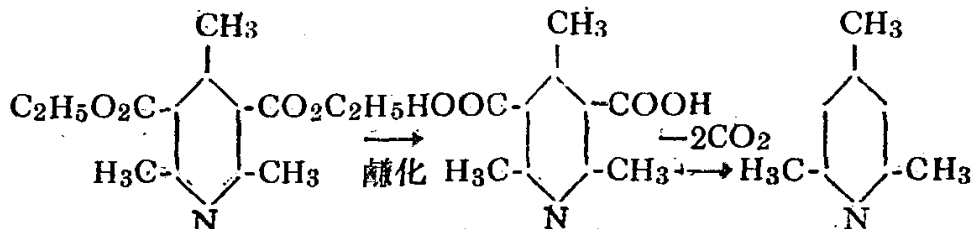
1. 吡啶為一種無色透明有麻醉作用氣味令人厭惡之液體，沸點 115°。能與水混合，與氯化低銻酸生成一種難溶之氯化低銻吡啶 (Chloro-platinat) 於吡啶溶液內，加稍許水與微量溴化氰之溶液，然後加入數滴苯胺，於結晶之下成紅色，雖在 1:350000 之時，尚現黃色(證法)。

2. 甲吡啶(亦稱 Methyl-pyridin, Picoline) 分  $\alpha$ ,  $\beta$ , 與  $\gamma$  三種，與吡啶均相似，並於氧化之時，變成吡啶酸。

3. 整位三甲吡啶 (Tri-methyl-pyridin, 亦稱 Collidin):

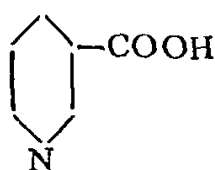


可由上面所述用乙醯醋酸乙酯所生成之二酸酯，藉離化及脫出二氧化碳之作用製得之：



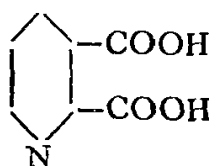
吡啶鹼類之衍生物 (Derivate der Pyridinbasen).





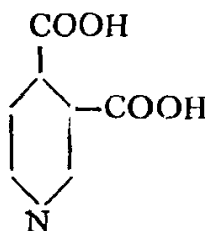
先由呢可叮 (Nicotin) 經氧化作用而成。

2.  $\alpha, \beta$ -吡啶酸 (Chinolinsäure) :



此酸生成於  $\alpha, \beta$ -二烷基吡啶氧化之時，亦可由喹啉或稱苯駢吡啶 (Chinolin) 製得之。

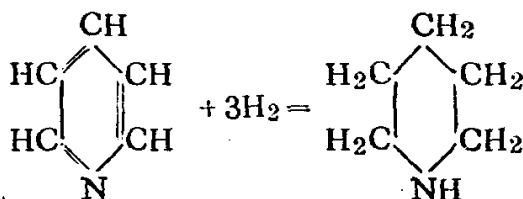
3.  $\beta, \gamma$ 二酸吡啶 (Cinchomeronsäure) :



此酸當許多植物鹼氧化時而發現。

### 氫化吡啶之衍生物 (Hydro-pyridinderivate).

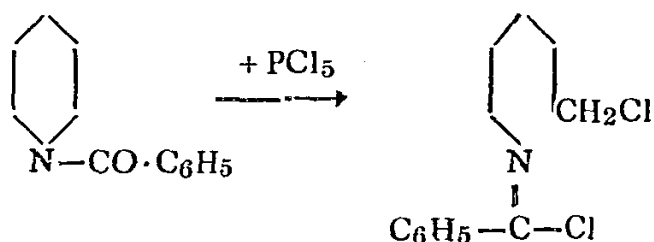
用鈉及煮沸之乙醇以還原吡啶時，則此物加六氫原子而變成環戊烷亞胺 (Piperidin) :



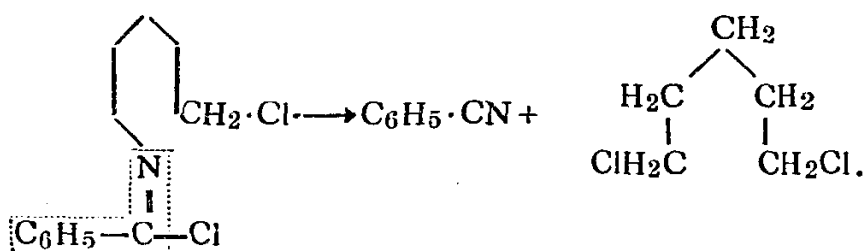
為一種無色透明之液體，有似胡椒強烈鹹性之氣味，故亦稱曰胡椒油，其鹹性較吡啶強得多，可用於許多綜合法方面，因其為許多天

然物產(例如金雞納等)之成分，故頗有趣。

苯甲酰環戊烷亞胺(Benzoyl-piperidin)與五氯化磷分裂之經過，頗為奇特，於環戊烷亞胺環鏈展開之下，而生成一種二氯化物：

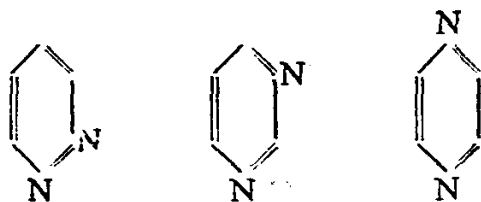


此種氯化物，於蒸溜之時，則分裂為苯腈及1,5-二氯戊烷(1,5-Di-chlorpentan)：



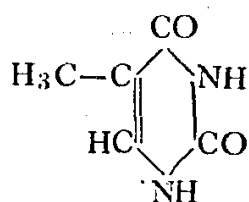
### 3. 氮化吡啶(Azine).

在一氮化吡啶(Diazine)中有下列三種：

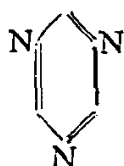


$\alpha$ -氮化吡啶     $\beta$ -氮化吡啶     $\gamma$ -氮化吡啶  
 (Pyridazin)    (Pyrimidin)    (Pyrazin)

$\beta$ -氮化吡啶之環鏈，在生物上有趣之物質中，例如尿酸，及他種嘌呤衍生物內含之，又一種由 Nucleinsäuren 分解之物質 Thymin，亦為 $\beta$ -氮化吡啶之衍生物：



在二氮化吡啶(Triazine)中，較重要之物係整位組成之(Cyanurine)：



#### 4. 喹啉或苯駢吡啶組 (Chinolingruppe).

喹啉好像吡啶，構成許多植物鹼之母體，對於吡啶之關係，如駢苯對於苯一班：



苯



吡啶

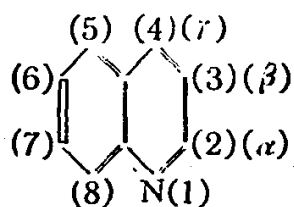


駢苯



喹啉

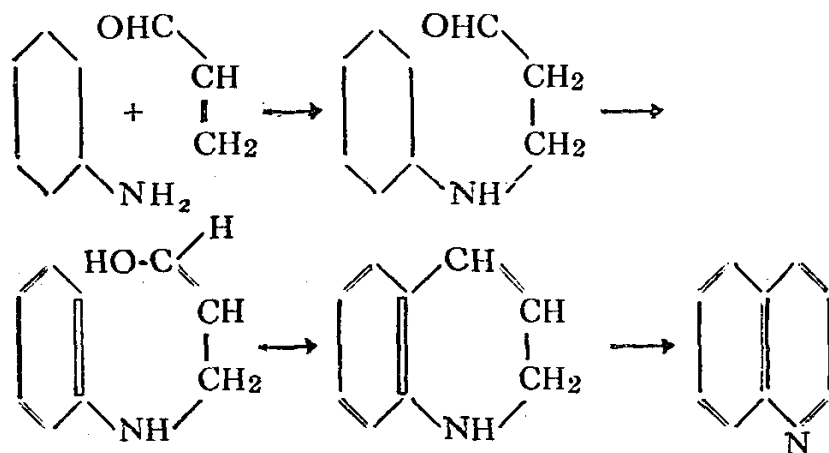
喹啉乃由吡啶核與苯核之一種結合，為一種縮合之環鏈，在喹啉內，有許多同分異構之可能性，由七氫素所佔之位置，其價次彼此均不相同，故喹啉之一元取代物，有七個位置之同分異構式(Stellungsisomer)，為得一種顯明排列之號數，則將吡啶及苯核分而標示之，在文獻上常用之標示，由下列之型式，可以見之：



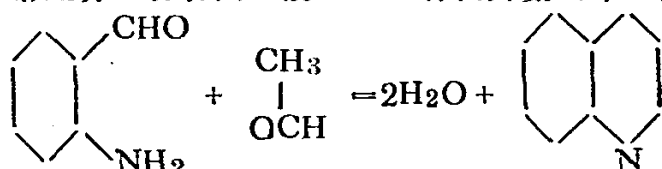
喹啉組之多數鹼類，與吡啶及其同系物，共存於獸骨油及煤膏之



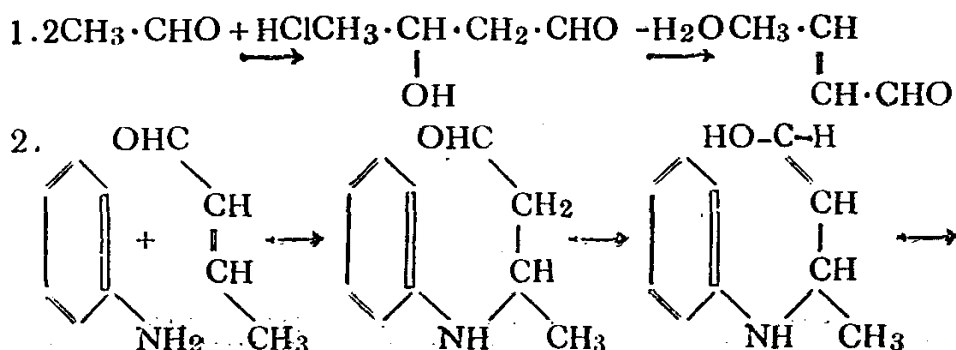
內，由 Skraup 氏所發明，以製喹啉與其衍生物之反應，為甚有價值之綜合，氏將苯胺，甘油，硫酸及硝基苯混合灼之，硝基苯充作氧化劑，亦可用砷酸代之，其綜合法之經過，大約如下：甘油與濃硫酸先於生成烯丙醛之下而反應，烯丙醛與苯胺結成β-苯氨基丙醛 (β-Phenylamino-propion-aldehyd)，然後此醛依二鍵結合之醇式 (Enol-Form) 反應，而於脫水之下，變成二氫化喹啉 (Dihydro-chinolin) 之環鏈式，然後此種化物由所述氧化之作用，結果變為喹啉：

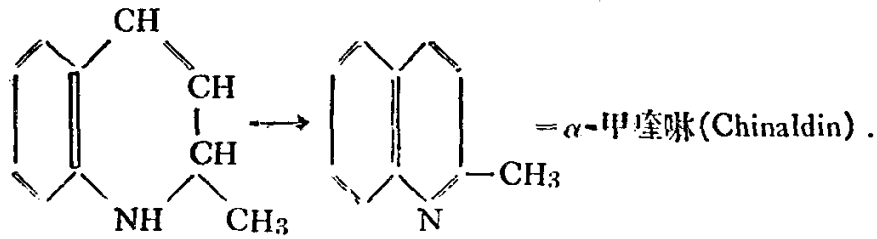


喹啉之另一綜合法，前已述之係由隣氨基苯甲醛與乙醛之作用：



Döbner-Miller 氏之喹啉綜合法，係用芳香胺類，與二分子乙醛，於加鹽酸時作用，其經過如下列二層所表示：

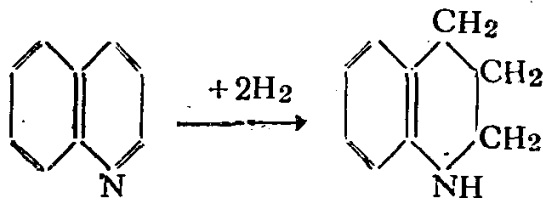




喹啉鹼類之性質 (Eigenschaften der Chinolinbasen).

喹啉類為無色透明之液體，有惹人厭惡鑽鼻之氣味，屬於第二鹼類，能生成鹽類及重鹽，添加碘化甲烷時，則生成碘化甲鎗鎂 (Methyl-chinolinium-jodid)，以過錳酸鉀氧化之時，與駢苯之變成苯二酸 (Phthalsäure) 相似，祇苯核為所氧化，而生成  $\alpha, \beta$ -吡啶酸 (Chinolinsäure)，喹啉同系物氧化時之情形，視所用之氧化劑如何，或變為喹啉酸 (Chinolin-carbon-säure)，或苯核亦為破壞而生成  $\alpha, \beta$ -吡啶酸 (Chinolinsäure)。

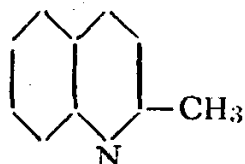
1. 喹啉 (Chinolin) 為一種無色透明之液體，有令人厭惡致頭痛之氣味，沸點  $239^\circ$ ，能生成一種難溶橘紅色氯化低鎗鎂 (Chloroplatinat) 及一種特徵之重鉻酸鉀喹啉 (Chinolin-Bichromat)，藉錫與鹽酸之還原作用，可將喹啉還原為四氫化喹啉 (Tetra-hydro-chinolin)；



於是其性質有特殊之改變，好像苯駢苯胺經還原時一樣，四氫化喹啉之性質與一種脂肪族及芳香族之第二胺相似，一種靠氮素甲烷化之四氫化之喹啉，稱曰氮甲四氫化喹啉 (Kairolin)，為一種強有力之退熱劑。

喹啉之證明法：與碘化鉀高汞生成黃白色之沉澱，於此加入鹽酸時，則成琥珀黃色嫩艷之針晶，此種反應，甚為靈敏 (1:3500)。

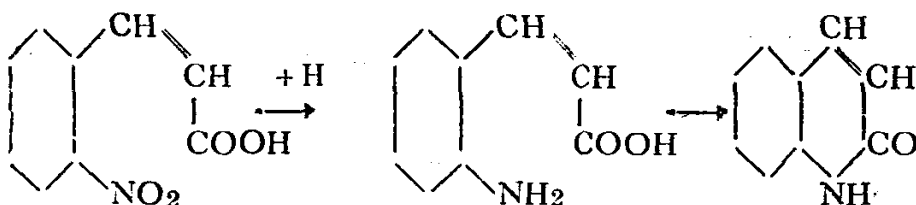
2. 所有七個同分異構一元甲基喹啉，均已發現，最要之物為 $\alpha$ -甲喹啉 (Chinaldin)：



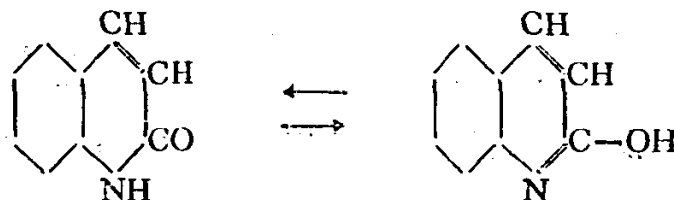
與喹啉共存於煤膏之內，其甲烷基組如 $\alpha$ -甲吡啶一樣，反應亦強，為微似喹啉氣味之液體，沸點在716mm氣壓時，為238—239°，由酸性溶液內，可以醚提取之，其鎂酸化物，由水中結成吋長紅黃色之針晶(証法)。

### 喹啉之衍生物 (Derivate des Chinolins).

所用在苯核內取代之喹啉之製法，乃用適宜之苯胺衍生物，依照 Skraup 氏，或 Döbner-Miller 之綜合法，喹啉之經衍生物，以氧素在吡啶核內之物為最有趣，例如 $\alpha$ -經喹啉 ( $\alpha$ -Oxy-Chinolin 亦稱為 Carbostryl)，生成於磷硝基肉桂酸 (o-Nitro-zimtsäure) 還原之時：

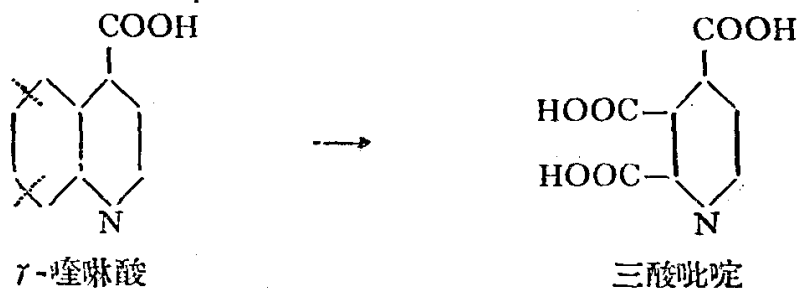


依據此種生成法， $\alpha$ -經喹啉似為一種二氫化喹啉酮  $-CO-$  之衍生物，惟其關係如在經吡啶時一樣，其二式互為換位之同分異構：



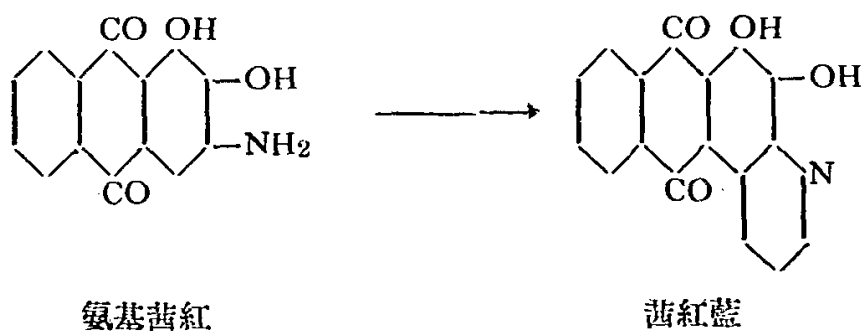
喹啉之酸，此處祇述其 $\gamma$ -喹啉酸 (Cinchoninsäure)，此酸於 Cinchonin 氧化之時而生成，如經強有力之氧化作用時，則變為  $\alpha, \beta, \gamma$ -

三酸吡啶( $\alpha, \beta, \gamma$ -Pyridin-tricarbonsäure):



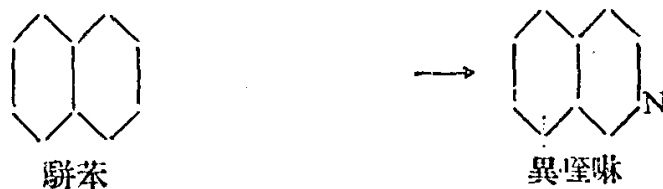
### 複合之喹啉類(Kompliziertere Chinoline).

不僅苯胺，可依 Skraup 氏之綜合法，而變為簡單之喹啉，即駢苯，芴，蔥，蔥醌及菲等之胺類，亦可由之變為縮合之喹啉類，例如複合之茜紅藍(Alizarinblau)為一種重要之染缸之顏料，為茜紅之一種喹啉，依照 Skraup 氏法，用氨基茜紅(Amino-alizarin)製得：



### 5. 異喹啉組(Iso-chinolingruppe).

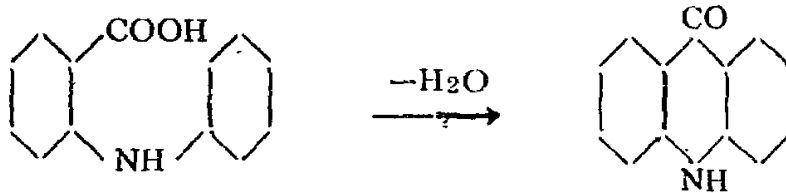
異喹啉(Isochinolin)可由駢苯如是衍生而成，即於其分子內，以一原子氮素代替在 $\beta$ -位置之CH組而已：



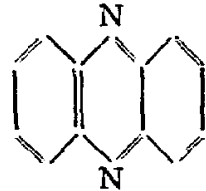
此外其環鏈之結構，氫原子之另配，及可能的同分異構之數，均似在喹啉時一樣，亦為多數植物鹼之母體，並因是而顯著。



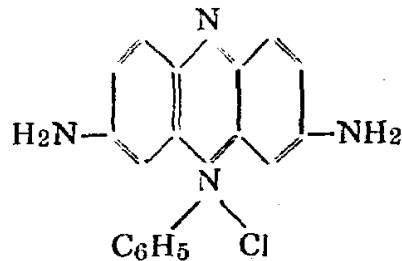
吡啶為許多顏料之基本物質，這些顏料乃由苯基化 (phenylieren) 或腓化 (amidieren) 之吡啶而衍生，吡啶之一種含氧的衍生物稱曰 Acridon，由苯化磷氨苯甲酸 (Phenyl-anthranil-säure) 與硫酸灼熱製成：



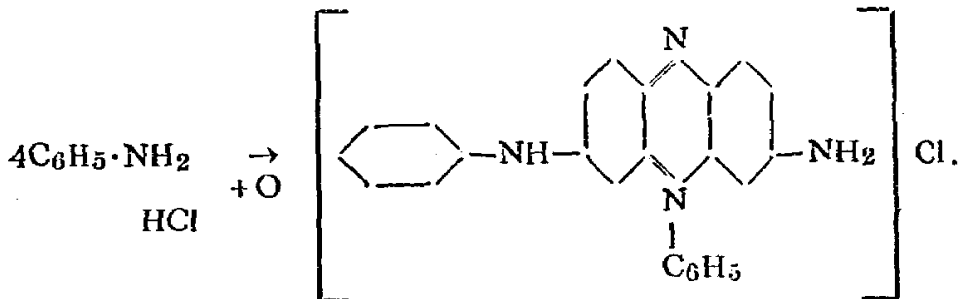
吡啶之一氮化物，氮化吡啶 (Phenazin)：



重要之 (Safranin) 顏料，即本乎此，Phenol-safranin 相當下式：



在Perkin氏由不純之苯胺藉氧化作用第一次綜合而成之 „Mauvein” 顏料中，有一種 N-phenyl-pheno-safranin：



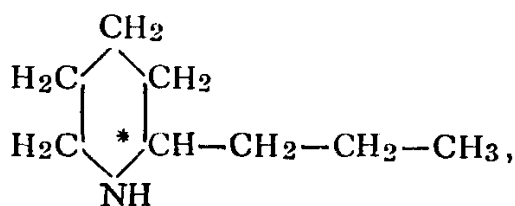
## C. 重要之天然物產 (Wichtige Naturprodukte).

## I. 植物鹼類 (Alkaloide).

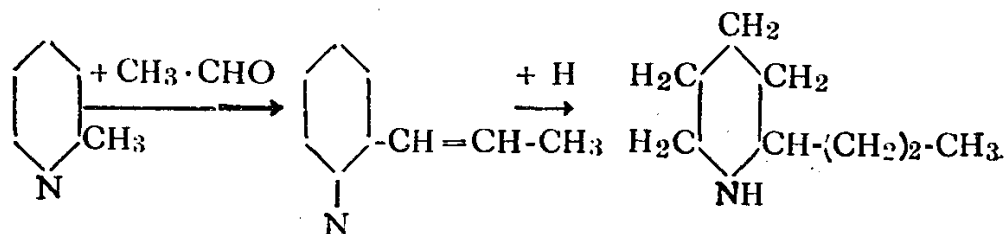
在多種植物之體內，存有依雜環族式而構成含氮之化合物，此種化合物為吡啶，喹啉，異奎啉或亞胺唑 (Glyoxalin) 複合之衍生物，吾人統稱之曰植物鹼類 (Alkaloide)，此種名稱，雖於其不同之結構方面不盡符合，但就其鹼性與共同的生理之性質及藥物之性質而言，其顯著也宜然，植物鹼在植物中，多與蘋果酸，枸橼酸，或幾那酸 (Chinasäure) 相結合。

## 1. 植物鹼之吡啶組 (Pyridingruppe der Alkaloide).

1. 毒人參精 (Coniin) 存於毒人參 (Conium maculatum) 內，為此種植物最毒性質之代表，因其係一種右- $\alpha$ -正規之丙六氫化吡啶 (d- $\alpha$ -n-Propyl-piperidin)：

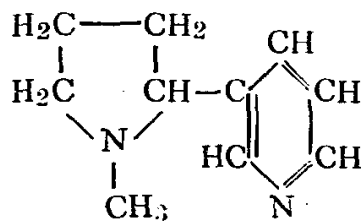


故含一偏碳原子，自然存在之毒人參精，有旋光之作用，植物鹼之第一綜合法，為毒人參精之綜合，Ladenburg 氏用下列之法而造成之：用煤膏內或用由吡啶綜合而成之  $\alpha$ -甲吡啶 ( $\alpha$ -Picolin) 與三聚乙醛燒灼時，則  $\alpha$ -甲吡啶，變成  $\alpha$ -丙烯吡啶 ( $\alpha$ -Propenyl-pyridin)，此物可由強有力之還原，變為人造毒人參：

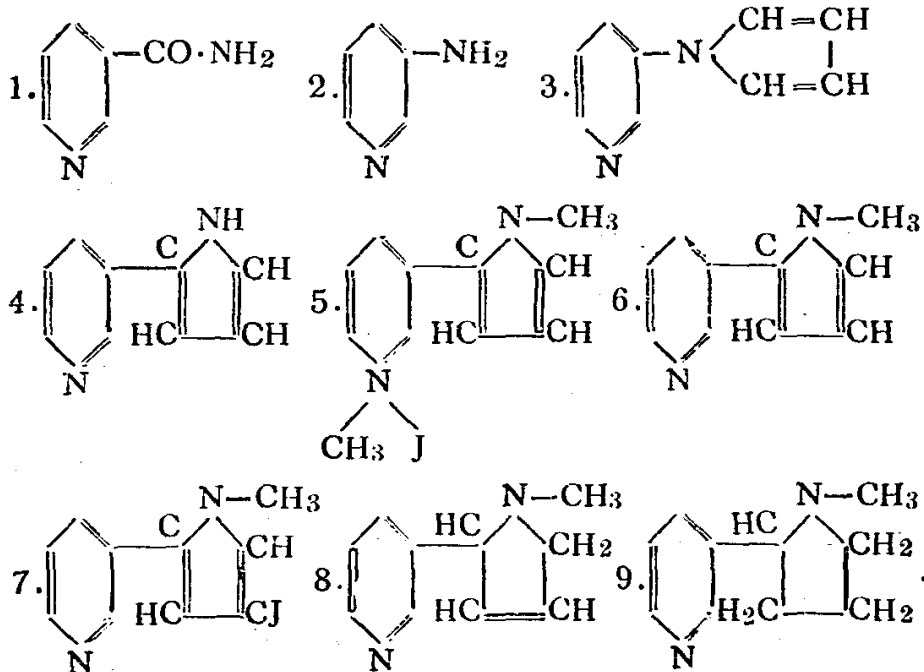


此種綜合之毒人參，無旋光作用，但可依據通用之方法，被右旋酒石酸分解為有旋光性之成分，毒人參為一種無色透明之液體，於167°時煮沸，有麻醉作用之氣味，並顯極毒之性質。

2. 煙草精(Nicotin)在煙草(Nicotiana tabacum)葉內所含之量，恆不一定，為一種無色透明氣味不愉快之液體，沸點247°，毒性作用甚強，煙草精係一種左- $\alpha$ -吡啶基- $\beta$ -N-甲四氫吡咯(1- $\alpha$ -Pyridyl- $\beta$ -N-methyl-pyrrolidin):



煙草精之綜合，依照 Pictet氏法，乃以 $\beta$ -吡啶醯胺( $\beta$ -Nicotinsäureamid) 為原料，並採下列之手續：



由此生成無旋光之煙草精，可用酒石酸分解為有旋光性之成份，依



此法所得之左旋煙草精，與在煙草內所含之物是一致的。

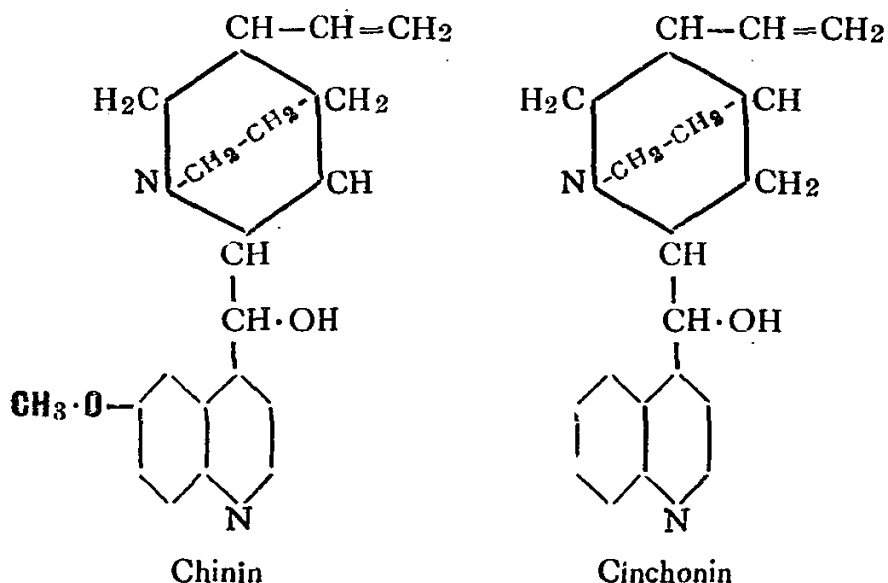
煙草精之證明法：Schindelmeyser 氏於檢液內，加一滴不含蟻酸30%之甲醛溶液，放置若干小時後，再加一滴硝酸時，則成粉紅至深紅色。

## 2. 由喹啉衍化之植物鹼類。

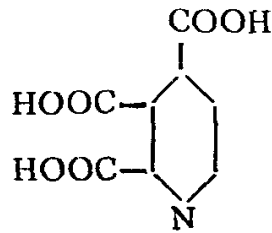
1. 由各種金雞納樹所產生之金雞納樹皮 (Chinarinde) 含有若干互為密切之植物鹼：

Chinin, Cinchonin, Conchinin, Cinchonidin,

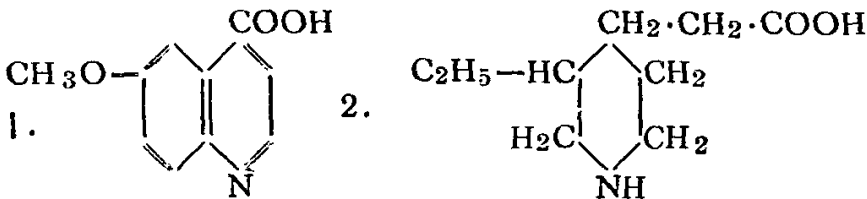
其中最要者為金雞納 (Chinin) 及甲脛金雞納 (Cinchonin)，金雞納為光澤針狀之結晶，於117°時熔化，特別以其硫酸化物充極優之退熱劑，主要用之治療瘧疾 (Malaria)，甲脛金雞納亦有却熱之作用，但不及金雞納為強，此二種植物鹼之綜合法，至今固尚未能完全實行，但其複合分子之結構，已經探本之研討而一一確定之矣，且關其綜合預備之工作，已進步至可於最近之將來而告成，此二鹼類，於簡單關係之下相接近，由其並列之二式可以見之。



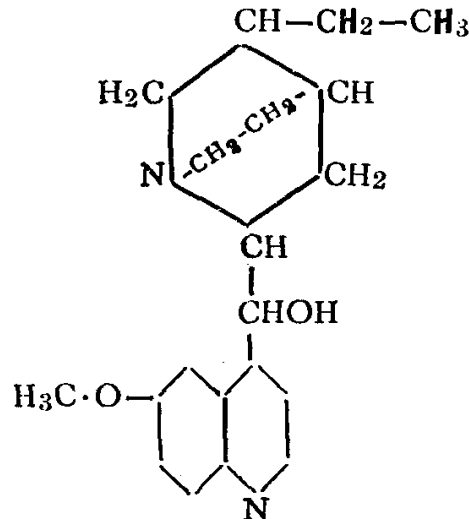
由上可以見出二種植物鹼之式，乃由喹啉環鏈及六氫化吡啶環鏈結合而成，六氫化吡啶環鏈為含一種由兩(-CH<sub>2</sub>-)組所成之橋及一種不飽和之側鏈，此二種植物鹼均為第三重胺，其區別祇在金雞納內含一甲氧基 (Methoxy-gruppe-O·CH<sub>3</sub>)，Cinchonin 不含此組之不同耳，其結構式亦與觀察一致，蓋當此二種植物鹼氧化之時，結果均得 $\alpha, \beta, \gamma$ -三酸吡啶：



金雞納本身之綜合法，雖尚未成功，但 Rabe 氏已能由金雞納酸 (Chinin-säure) 式(1) 與 Homo-cincholoipon 式(2)：



綜合製得，較其多二氫原子之二氫化金雞納 (Hydrochinin)：



脫甲烷基之金雞納，可視為 6-Oxy-cinchonin, 乃最要之 Cuprein.

此物之乙氫化(Äthyl-hydro-cuprein)爲Optochin,係治療肺炎球菌(Pneumokokken)一種有效劑。

2.另外兩種常在一起之植物鹼,大約亦爲複合奎啉之衍生物,存於馬錢子(Strychnos nux vomica)內,稱爲馬錢子精(Strychnin),及二甲脛馬錢子精(Brucin),前物爲美麗之結晶,於284°時溶化,味甚苦,有極毒致癱瘓之作用,能使分極光平面向左旋,與濃硝酸作用,變成黃紅色,旋成黃色,以水稀釋並加氯化低錫時,則黃色不變(證法)。後物亦結優美之品,於178°時溶化,亦爲一種甚毒之物質,加濃硝酸時,變成血紅色,漸成黃色,以水稀釋並加氯化低錫時,則成紫色(證法)。此二種有趣植物鹼之研究,固已頗有進步,但現今尙不能爲之排列一種確定之結構式,馬錢子精與二甲脛馬錢子精之區別,大約爲二甲脛(Dimethoxy-gruppe)組耳,在此種假定之下,可將此二種植物鹼之式,書如下列:

二甲脛馬前子精(Brucin): $C_{21}H_{20}(OCH_3)_2O_2N_2$

馬錢子精(Strychnin): $C_{21}H_{22}O_2N_2$

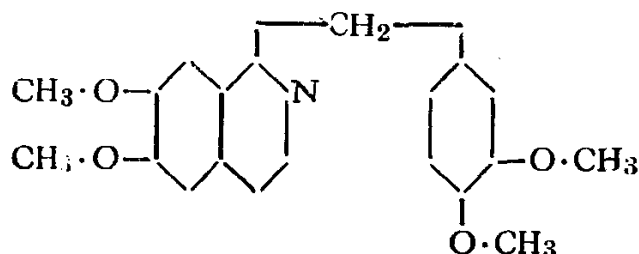
在化學實驗方面,因其易於結晶,故用此二化合物,以分裂不旋光之酸類。

### 3.嗎啡組及異喹啉組(Morphin-und Isochinolin-gruppe).

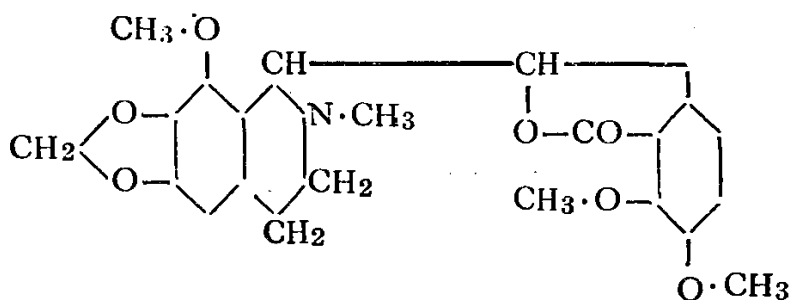
在罌粟子(Papaver somniferum)內,存有若干植物鹼類,其中最要之物體如下:

Papaverin, Narcotin, Morphin, Codein, Thebain,

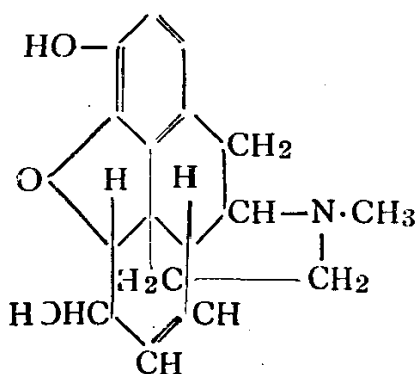
上列第一與第二兩種鹼類之結構,由深求之分解反應及其綜合法而確定之,罌子粟精(Papaverin)之結構式,較爲簡單,係一種四甲脛苯基異喹啉(Tetra-methoxy-benzyl-isochinolin):



Narcotin 之構造式較為複雜：



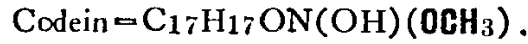
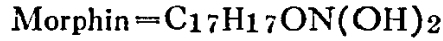
最重要並由 Sertürner 氏於1806年研究最澈底從植物界內作為首次分出之植物鹼，乃為嗎啡 (Morphin)，嗎啡結美麗之晶體，有一種苦味，因其有止痛及安眠之作用，特別作鹽酸鹽用之，為一種不能代易之藥品，此種物質之綜合法，頗有價值，但尚未成功，且關其結構式之問題亦尚未完全解決，嗎啡視為一種氫氧化部份加氫非之衍生物，固無疑義，但尚有疑難之者，即其“氮素橋”(Stickstoffbrücke) 在此複合分子內如何相聯是也，根據 Gulland 與 Robinson 二氏之研究，嗎啡最近之式如下，：



嗎啡之證明法：用 Huse mann 氏之反應以證明之，為最準確，無色透明或微帶紅色之溶液，在濃硫酸內，加一小粒硝酸鉀時無變化，但若將硫酸溶液於水浴上溫半小時，或直接於小火焰上燒片刻，至有白霧發生為止，則成葡萄紅色，冷後加一小粒硝酸鉀時，則變藍至紅紫色，未幾成血紅色，漸退色。

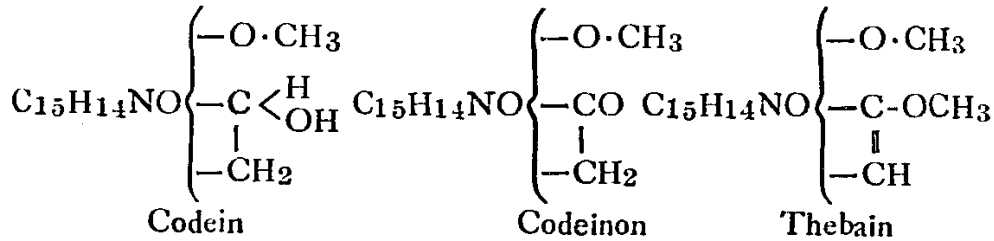
Codein與嗎啡共存於鴉片之內，為嗎啡之單甲醚 (Monamethyl-äther)，嗎啡之酚組 (Phenolgruppe) 行甲基化時，甚易生成，故可

將二種植物鹼之式，書列如下：



Codein 於  $150^\circ$  時熔化，與嗎啡有相似之作用。

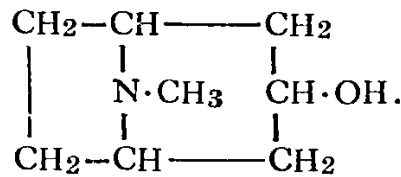
Thebain 為 Codeinon 二鍵結合醇式之甲醯：



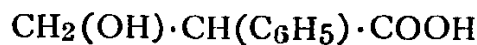
#### 4. 顛茄鹼組 (Tropingruppe).

屬於此組之植物鹼為顛茄精 (Atropin) 及高根 (Cocain), Ladenburg, Merling, Einhorn 及 Willstätter 諸氏歸納之為一種共同之基本物質。

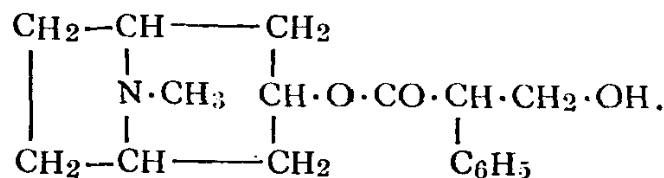
以一種七元之環鏈表示 Tropin：



顛茄精 (Atropin) 存於顛茄 (Atropabelladonna) 及菲沃斯 (Hyoscyamus niger) 之內，且在許多他種植物之內，為 Tropin 與  $\alpha$ -苯水丙烯酸 ( $\alpha$ -Phenyl-hydracrylzäure, 亦稱 Tropasäure):



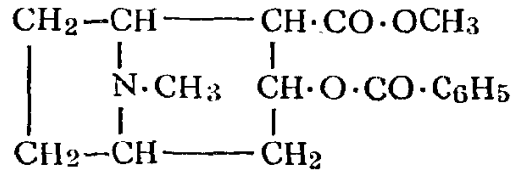
所合成之酯，其結構式如下：



藉鹼化之作用，由此生成 Tropin 及 Tropasäure, 顛茄精於  $115^\circ$  時熔化，性甚毒，在醫學上有使瞳孔放大及制汗之功用，於檢體內加發

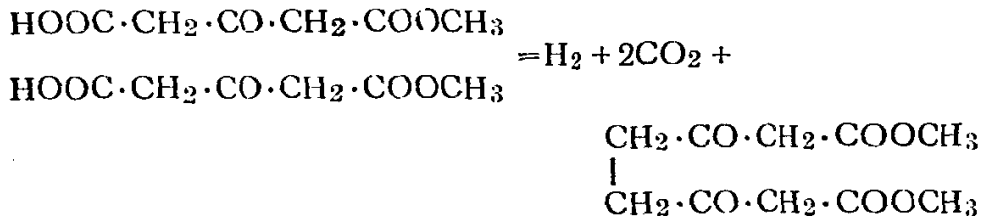
煙硝酸使之揮散，加微量酒精氫氧化鉀，則成紅紫色(證明)。

左旋高根 (1-Cocain) 亦係 Tropin 之一種衍生物：

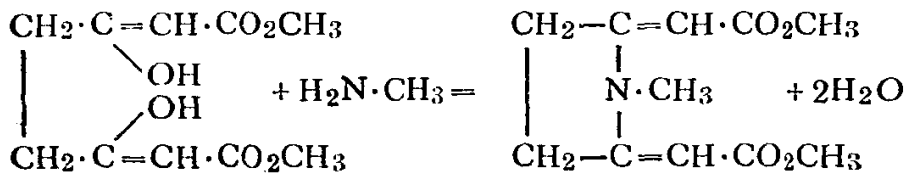


因離化作用，於脫出甲醇及苯甲酸之下，變成 1-Ecgonin (即 Tropin 酸)。

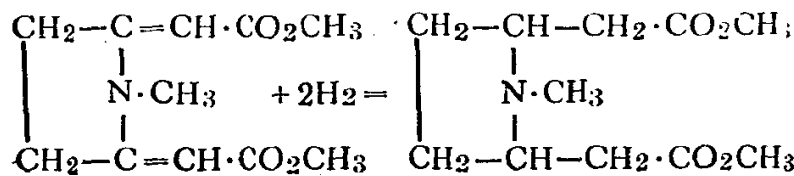
高根為一種在 98° 熔化之結晶質，其鹽酸鹽在麻醉藥中佔一重要之角色，由古加 (Erythroxyllon coca) 樹葉內製得，亦可由綜合法得之，最近 R. Willstätter 氏已經發現丙酮二酸酯 (Aceton-dicarbonssäure-ester) 為此種綜合法一種優美之原料，如將其適宜之酯酸 (Estersäure) 之鈉鹽電解之時，則餘體於脫氫及二氧化碳之下合而為一：



設使此生成之化物與甲胺作用時，則此物於脫二分子水之下，而進入其中：

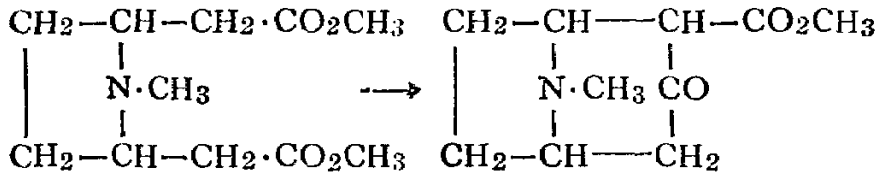


此種反應物質，因加氫之作用，而達於氮甲氫化吡咯二乙酸酯 (N-Methyl-pyrrolidin-di-essigester)：

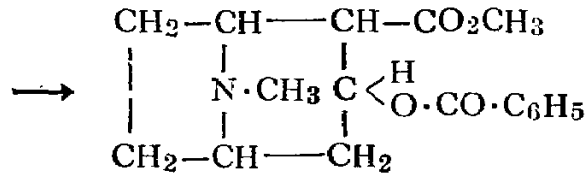
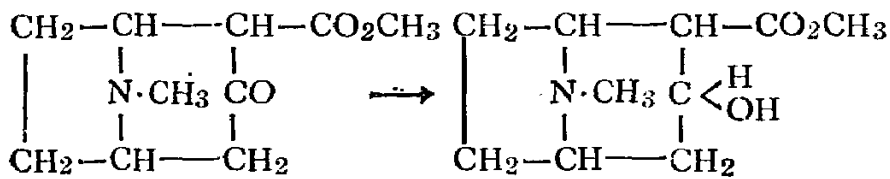


此物於熱時，因鈉乙醇之作用，而脫酒精，並變成顛茄鹼酮酸

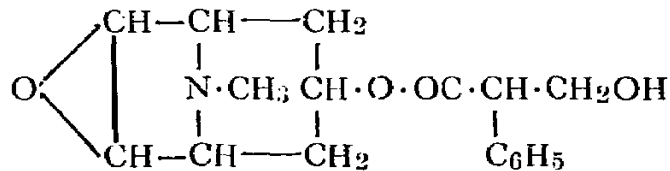
(Tropinon-carbonsäure-ester) :



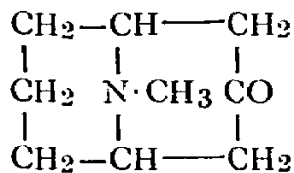
然後此物經還原作用及苯甲酰化 (Benzoylierung) 可以變成高根 :



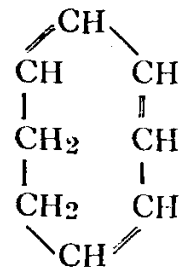
Scopolamin 對於 Tropin 及 Atropin 之關係亦密切，由其結構式可以見出：



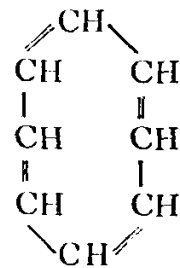
在安石榴(Punica Granatum)內，含數種植物鹼，其中以研究Pseudopelletierin爲最深刻，爲Tropinon之同系環鏈，即相當Tropin之酮：



在Tropin內爲一種七圓之環鏈，Pseudopelletierin 內含一八圓之環鏈，由此可製得兩種有趣之碳烴，爲苯環鏈之同系物，稱曰環申三乙稀八圓(Cyclo-okta-tri-en)及環申四乙稀八圓(Cyclo-okta-tetra-en)：



三乙烯八環



四乙烯八環

此二種碳烴不堅定，趨向變換之作用，依據環中四乙烯八環之結構式，宜等於苯，但其化學變化與苯迥乎不同，由是吾人可以瞭然，為說明苯的特性之方法，於環中四乙烯八環方面不適用。

### 蛋白質(Eiweissstoffe),

脂肪，碳水化合物，及蛋白質，乃吾人主要之滋養料，尤以蛋白質為最要，因其為動物之組織不可缺之物質，至於脂肪及碳水化合物，在營養上，可以缺乏一時，尚不至妨害軀體之某局部。

論及蛋白質之組成，其與脂肪及碳水化合物之區別，由其含有氮素與硫耳，蛋白質內所含碳，氫，氧，氮與硫五種元素，數量之比例，相差頗巨：

$$C = 50 \text{ 至 } 55\%$$

$$H = 6,5 \text{ 至 } 7,3\%$$

$$N = 15 \text{ 至 } 17,6\%$$

$$O = 19 \text{ 至 } 24\%$$

$$S = 0,3 \text{ 至 } 2,4\%$$

此外與配糖物接近之(Nucleine)中，尚含有磷，故為其排定一種分子式為不可能，即依據各種方法與原理所測定之分子量，亦無一定之數目，惟依數種記錄其分子約為15000，根據他種觀察與探討，其分子又特別較小，有許多不同之蛋白質，茲先分為兩組：

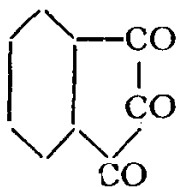
1. 簡單之蛋白質(Proteine),
2. 複合之蛋白質(Proteide).

Proteide 乃組成之蛋白質，如配糖物一樣，除葡萄糖以外，尚含他種物質，故一切複合之蛋白質，係由蛋白與任何他種物質而成(例如由蛋白與血色素)，在此廣大範圍之內，為各簡單蛋白質，作



一種詳細之劃分，根據其熔度，鹽析度 (Aussalzbarkeit)，凝結度，及其他各種性質，是可能的。

蛋白質之性質，大約可按下列情況而顯示之：多半為非晶體，亦有可以製成結晶之物質，此種物質一部溶於純潔之水內，一部於其內不溶，有似膠類之性質，即不能穿透動物的或植物之薄膜，於膠體溶液內，加少許鹽或微量之酸煮沸時，則凝為一起，此種變化，稱為蛋白質之受毒 (Denaturierung)，其性質因此改變頗甚，而原來蛋白質物體，在性質上幾無區別，又蛋白質物體，藉若干顏色之反應而顯著，如使蛋白與一種含亞硝酸之硝酸汞溶液 (Millon 氏之試液) 作用時，則生成一種紅色，顯示其內含有 Tyrosin，在鹼性溶液內為少許硫酸銅，染成蒜紅，或紅紫色 (式縮脛之反應)，例如 Tri-keto-hydrinden (Nin-hydrin)：

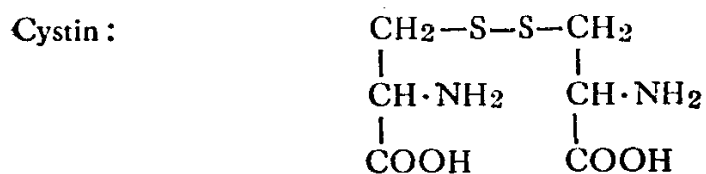
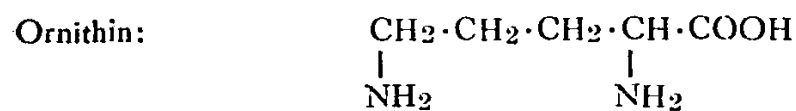
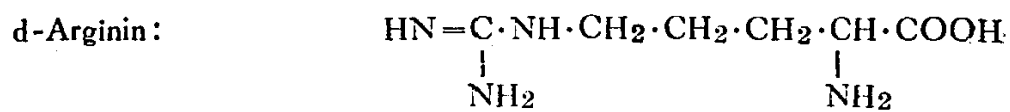
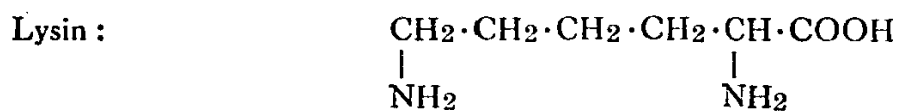
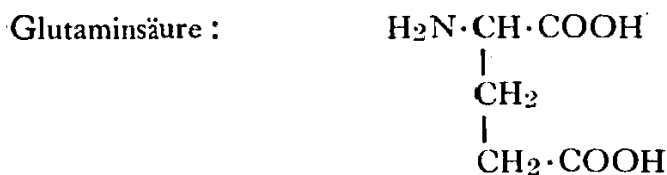
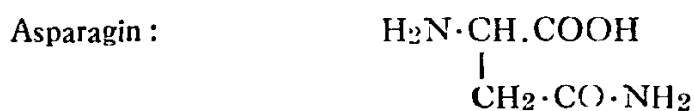
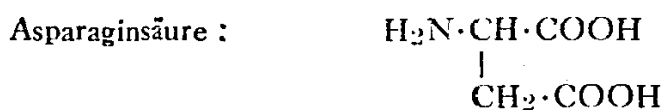
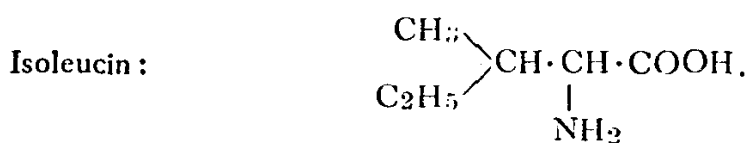
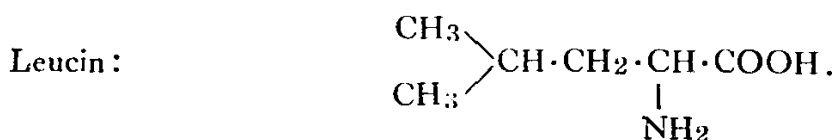
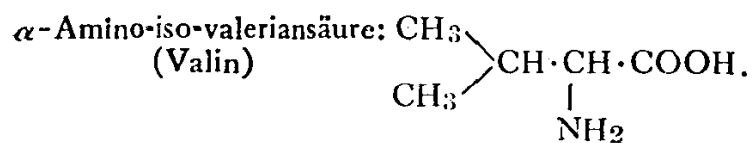


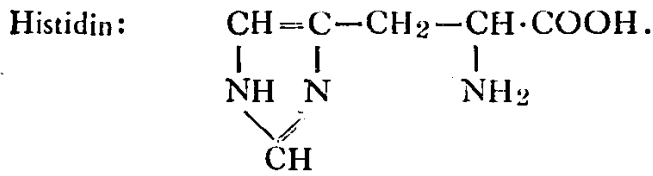
與氨基酸，多氮氨基酸 (Polypeptide)，及蛋白 (Peptone)，雖於極稀釋之中，亦得一種深藍色，雖有這些反應與性質，但吾人對其所以然，尚在五里霧中，但當蛋白水解時，可得一種較為明瞭之觀點，蛋白水解者，即其分子於加水之下，分解為簡單之部份，此種變化之經過，於蛋白與發煙鹽酸，或與25%硫酸溫熱時，最為敏速，複雜之分子，為此種作用所破壞，可得許多氨基酸，為分裂部份，酯化之後，藉分溜法分開之，再將酯離化之，可得純潔之氨基酸，由一切蛋白質中，大半得同樣之氨基酸，惟其數量之比不同耳，造成蛋白質之各種氨基酸，大約如下：

#### a) 脂肪族之化合物

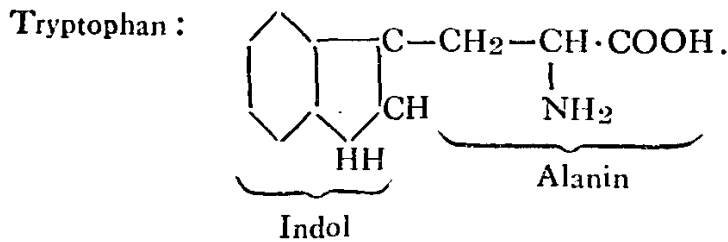
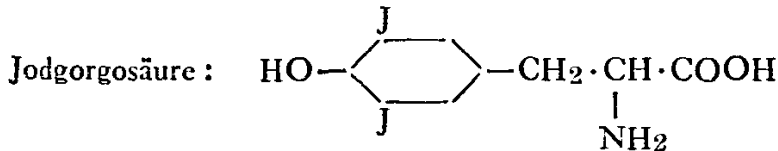
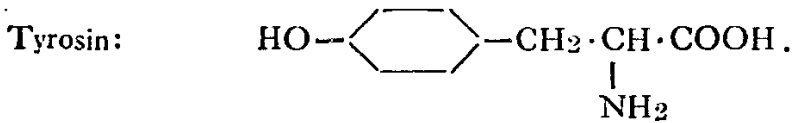
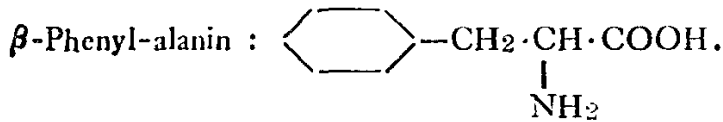
Glykokoll:  $\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{COOH}.$

Alanin:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}.$   
 $\quad \quad \quad |$   
 $\quad \quad \quad \text{NH}_2$



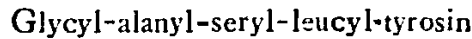


## b) 芳香族之化合物。

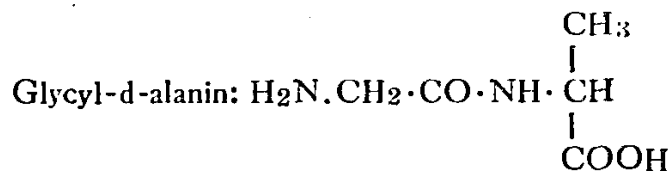


就上列各式可以見出，分裂各部份之性質迥乎不同，有單氨基酸與二氨基酸，羧氨基酸，芳香族之衍生物及含硫之衍生物，又有氨基二酸及雜環族酸，但蛋白質不僅同酸煮沸時，分解為最簡單之成分，亦藉酵素（例如胃液素 Pepsin, Trypsin 及 Erepsin）之作用，結果得氨基酸，假使吾人於動物組織以外，用酵素處置蛋白質時，則觀察其水解，係一層一層的發生，先生成 (Albumosen)，再分解時，則成 (Peptone)，此物與 Albumosen 現今無嚴格之區別，但大約由此因分子連續之分解作用而成，當繼續消化之時，尚生成較為單簡之物質，這些物質由多數氨基酸而成之一種複合體，稱為多縮氨酸 (Polypeptide)，結果此種酸亦分裂為簡單之成分，故藉無機酸與酵素之作用，而得簡單氨基酸之混合體，前已說明，若干分子氨基酸，易于互

爲鏈合而成，„多縮氨酸”，因吾人認定此種多縮氨酸，存於蛋白質之內，故依程序以完成其縮合法，因此而得一種由十九分子氨基酸所成之十九縮氨酸(Nona-deka-peptid)，此種縮氨酸組成種類之繁，由五氨基酸所構成之：

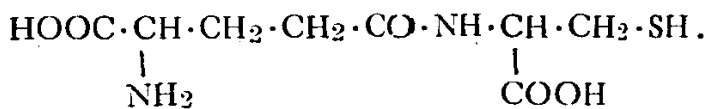


可以見之，由此可以決定，當小心分解簡單蛋白質之時，亦可得先用縮合法製成，並已確定之縮氨酸，例如：



又如Glycyl-l-leucin,  
 Glycyl-tyrosin,  
 Glycyl-d-valin,  
 Glycyl-l-prolin,  
 Glycyl-l-phenylalanin,  
 l-Leucin-d-glutaminsäure 等等。

一種頗有趣之二縮氨酸爲 Glutathion，大約由 Glutaminsäure 及 Cystein所造成：



存於多數細胞之內，顯然爲氧素之觸媒。

因由蛋白所成之氨基酸，差不多均有旋光作用，故因分解所得之多縮氨酸，自然爲有旋光作用之成分，故若欲綜合之時，亦須用有旋光性之氨基酸。

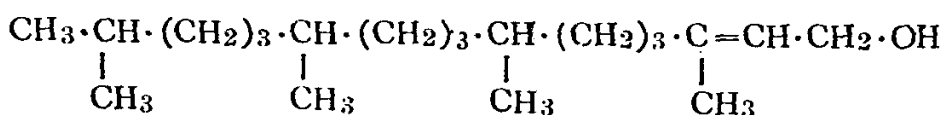
藉多縮氨酸有系統之研究，與簡單蛋白當小心分解時，所觀察之過程，以解答蛋白問題之希望，至今尚未達到，故在簡單蛋白之內，除有多縮氨酸之鏈外，尚有氨基酸之他種鏈共同佔一重要之角色

，究爲 Abderhalden 氏之 Di-keto-piperazine 與 M. Bergmann 氏之 Oxazoline 之式歟，抑或關乎他種之環鏈歟，至今尙未能確定之，爲其創立一種說明，乃化學，生理，及生物諸專家等要之工作，因與簡單蛋白顯然有關之酵素 (Fermente), Toxine 及 Antitoxine 尙無相當之認識，故關於蛋白質奇異結構之明瞭，乃研究酵素等，必經之先決條件也。

### III. 葉綠素 (Chlorophyll).

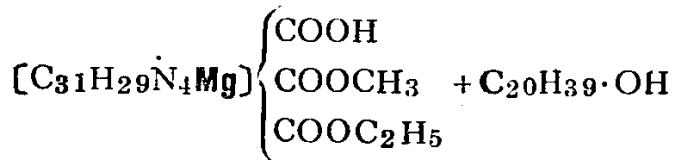
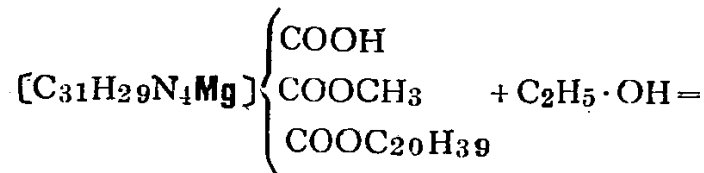
最近有趣的，並於其機構中，尙未完全明瞭的二氧化碳之同化作用，於植物內，在晴天白日中，與葉綠素同心協力而演變，在構成葉綠素植物之細胞 (Chloroplasten) 內，含有四種顏色：曰葉綠素 a，曰葉綠素 b，植物之橘黃至粉色 (Karotin) 及葉黃 (Xanthophyll)，此處祇論葉綠素 a 及 b，於顯微鏡下窺之，爲結晶質，經燒灼之後，餘下之灰約有 4,5%，由氧化鎂而成，鎂爲構成葉綠素分子一種重要不可缺乏顏色之成分。

葉綠素乃一種含三酸組之衍生物，在此三組中，顯然有一組與氮素相連，構成氨內酯 (Ioktamarig) 之式，第二組爲甲醇所飽和成酯，至第三組則爲二十醇 (Phytol  $C_{20}H_{29}\cdot OH$ ) 所飽和，此種已經深刻研究之醇爲第一不飽和之醇，含一側鏈：

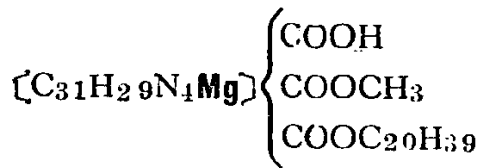
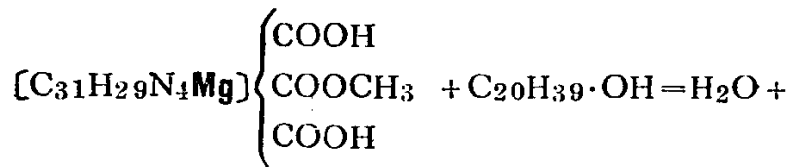


其結構式顯然由四分子 Isopren 而成，從前假定葉綠素有許多種類，今已不然，各種植物之葉綠素，永遠相同的，並可藉氫化作用永遠得 Phytol。

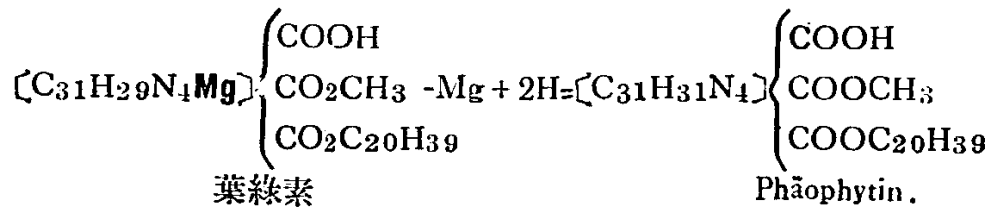
在植物之內，除葉綠素外，有一種名 Esterase 酵素，稱爲葉綠酵素 (Chlorophyllase)，於構成 Phytol 之下能分解葉綠素，假使此種分解作用，於酒精內行之，則發生酒精分解 (Alkohoyse) 之作用，即酒精進入，於 Phytol 分出之下而成 Äthylchlorophyllid:



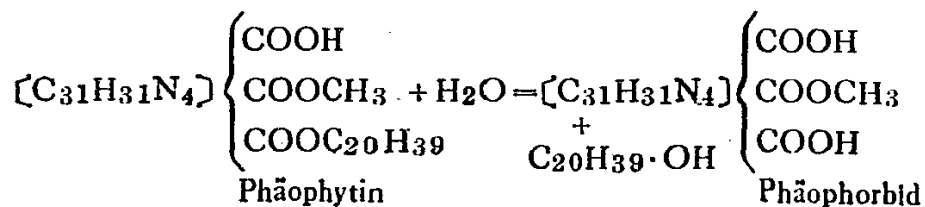
藉葉綠醇素之作用，亦可由Chlorophyllid 綜合完成葉綠素：



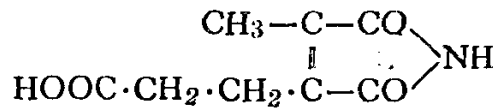
用碳酸小心與之作用，則由葉綠素中可以將鎂分出而得 Phäophytin:



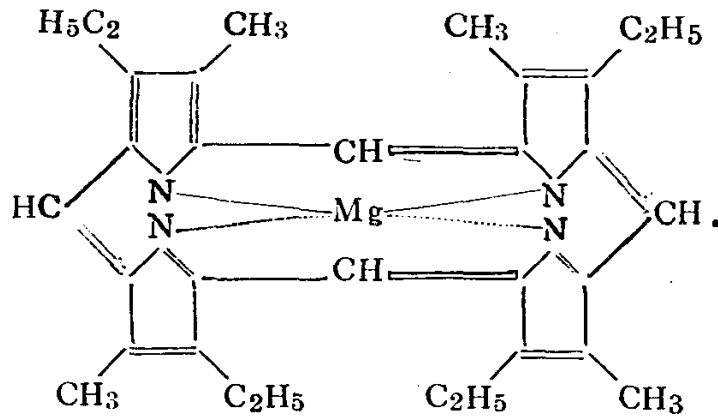
亦可將此種物質於脫水之下鹵化，由是得一種新的葉綠素之衍生物，稱為„Phäophorbid“:



用離類與 a 及 b 二種葉綠素作用時，則生成 Phylline 及 Porphyrine，前物尚含鎂，後物無鎂，將此氧化時，則得與植物及血液顏色，相似之重要物質，例如由 Phylloporphyrin 同由 Hämatin 生成一樣之化合物，稱為 Hämatinsäure：



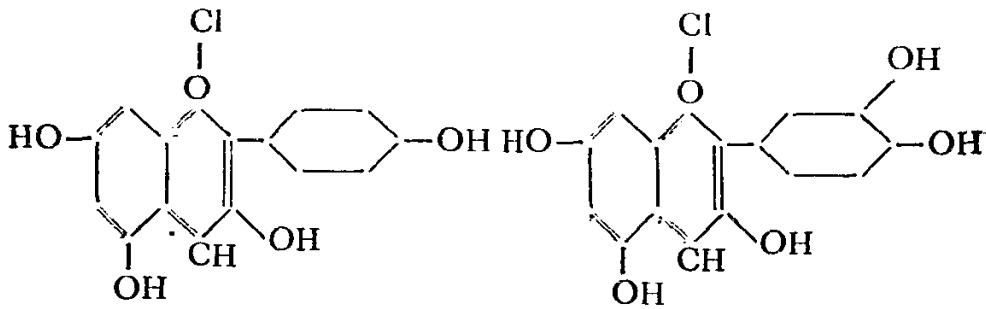
亦能製造不含羧組之化合物，例如 Äthyophyllin:  $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{Mg}$  及不含鎂之 Äthioporphyrin:  $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{N}_4$ ，此物之結構式大約如下：



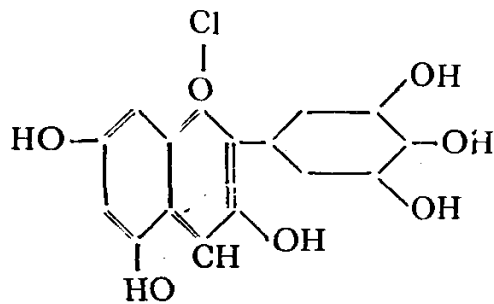
葉綠素及由血色素製出之 Hämatin，其造成甚相似，如與 Hämin 式比較之，至為明顯。

## VI. 菓及花之色素 (Anthocyane).

活躍帶色之物質，稱為 Anthocyane，鮮花菓品，例如薔薇花葡萄等之色，即由是，其為配糖物無疑，與稀酸作用時，有糖分出，並變成無糖之顏色成分，稱為 Anthocyanidine，故菓花之色素為 Cyanin，不含糖之顏色為 Cyanidin，此二種化合物，均為離性甚強之物質，與鹽酸構成安定之氯化物，這些鹽為特徵之銑鹽 (Oxoniumsalze)，且在 Anthocyane 中，有一大族，關乎自然存在之 (Pyrilium) 鹽類，Willstätter 氏已能確定，由菓花及天竺葵 (Pelargonie) 等內所得之無糖顏色 (Cyanidine)，可以下列之結構式表明之：

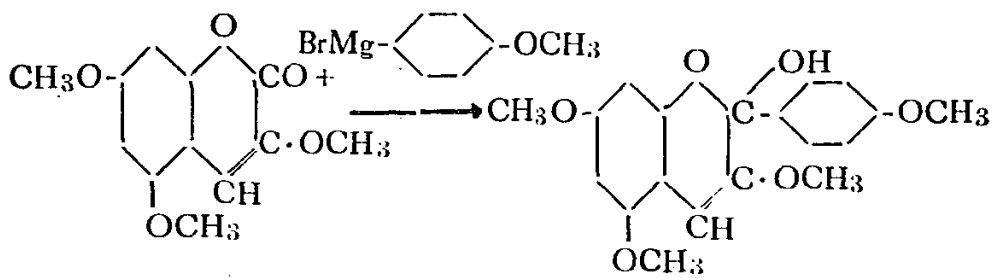


氯化天竺葵素 (Pelargonidin-chlorid), 氯化穀花素 (Cyanidin-chlorid),



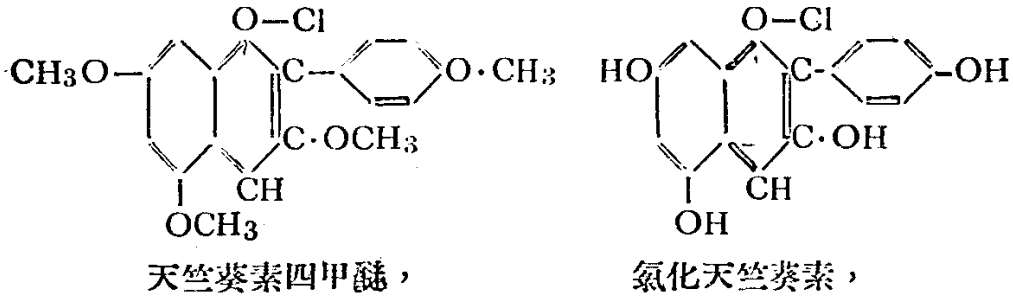
Delphinidin-chlorid.

Willstätter與 Robinson 氏亦能以綜合法製得花之顏色，由p-Anisyl-magnesium-bromid 及 3-,5-,7-Trimethoxy-cumarin 相作用時，則生成天竺葵素四甲醚 (Pelargonidin-tetra-methyl-äther) 之 Carbinolbase :



此物與鹽酸作用時，則成天竺葵素四甲醚 (Pelargonidin-tetra-methyl-äther)，然後以發煙之鹽酸極力離化之時，則變為氯化天竺葵素 (Pelargonidin-chlorid):





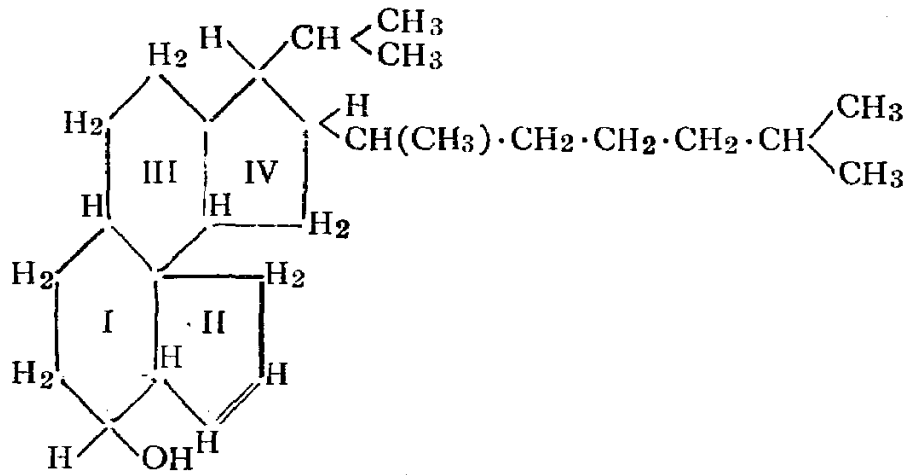
這些花色，對於他種自然顏色，亦有饒趣之關係。

### V. 胆石精 (Sterine).

Sterine 為複雜構成之化合物，具醇性質，在動物及植物之器官內甚為普遍，每細胞內均含之，故在生活過程之發展中，有一定之影響，在人類與動物器官內，所發生之 Sterine 稱為 Zoosterine，與高等植物及下等植物之 (Phytosterine) 有別，研究最久而最有進步之物為 Cholesterin。

#### 1. 動物胆石精 (Zoosterine).

a) Cholesterin  $C_{27}H_{46}O$  於一百年前已有之，在胆石內為所發現，胆石常由差不多純潔之 Cholesterin 所成，除去此種病理之存在，於人類及動物器官之各部份內，含有微量，大量之存在，係在腦，脊髓及副腎之內，由胆石，或由腦內製得，最為便利，為一種於  $147.5^{\circ}$  時熔化，有旋光作用，美麗結晶之化合物，其內氯之原子，在一種與環鏈相連第二醇組之內，並確定其內有一個二鍵結合，於注意此種事實與其組成為  $C_{27}H_{46}O$  之下，而斷定其含有四個環鏈，Windaus, Wieland 與 Diels 三氏，由深刻之研討已證明之，並關其環鏈之排列，二鍵結合與羥組及側鏈之位置，以及他種性質等，已有明瞭之認識，由下列尚未十分決定之結構式表明之：



b) Koprosterin  $C_{27}H_{48}O$  於人糞內存有少許，顯然因 Cholesterin 之一種還原而生成，此種還原作用，在腸內由所起之腐化作用而發生，但 Koprosterin 並非由 Cholesterin 於加二氫時，所生成正規之還原物質，但與此物為立體之同分異構。

## 2. 植物胆石精 (Phytosterine).

Sitosterin  $C_{27}H_{46}O$  最初由穀芽內析出，在高等植物內甚為普遍，例如可由苧麻油內製得多量，在化學變化方面與 Chloestan 之反應固大相似，惟兩種 Sterine 碳素之排列不同也。

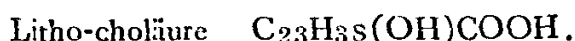
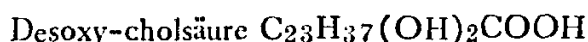
Ergosterin  $C_{27}H_{42}O$  最初於麥角 (Mutterkorn) 內證明之，亦存於酵母之內，由此可以便利製成，Ergosterin 含三個二鍵結合，並為一種第二醇類，含與環鏈相連之醇組，但由此加六氫所生成飽和之 Ergostanol 既與 Dihydrocholesterin 不同，亦與 Koprosterin 有別，其異點亦適用於飽和之碳氫方面：Cholestan, Koprostan, Sitostan 及 Ergostan, 其組成均為  $C_{27}H_{48}$ , 乃 Cholesterin, Koprosterin, Sitosterin 及 Ergosterin 所本之飽和碳氫，雖然，但須假定 Cholesterin 與 Ergosterin 在化性方面，甚為接近，其不同之點，大約在立體之區別，Ergosterin 經紫外光線照射之時，則生成一種物質為生活素 (Vitamin<sub>D</sub>)，用此物少量，即足將人與動物之佝僂病 (Rachitis) 於短期間內療愈。

## VI. 胆酸 (Die Gallensäuren).

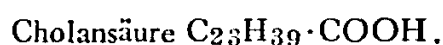
與 Cholesterin 原始相連之化合物為有趣之胆酸，此酸存於人及許多動物之胆內，因其使脂肪易于分解及消化作用，故甚重要，關其結構式之說明，首推 Wieland 氏，在胆內吾人發現多量：



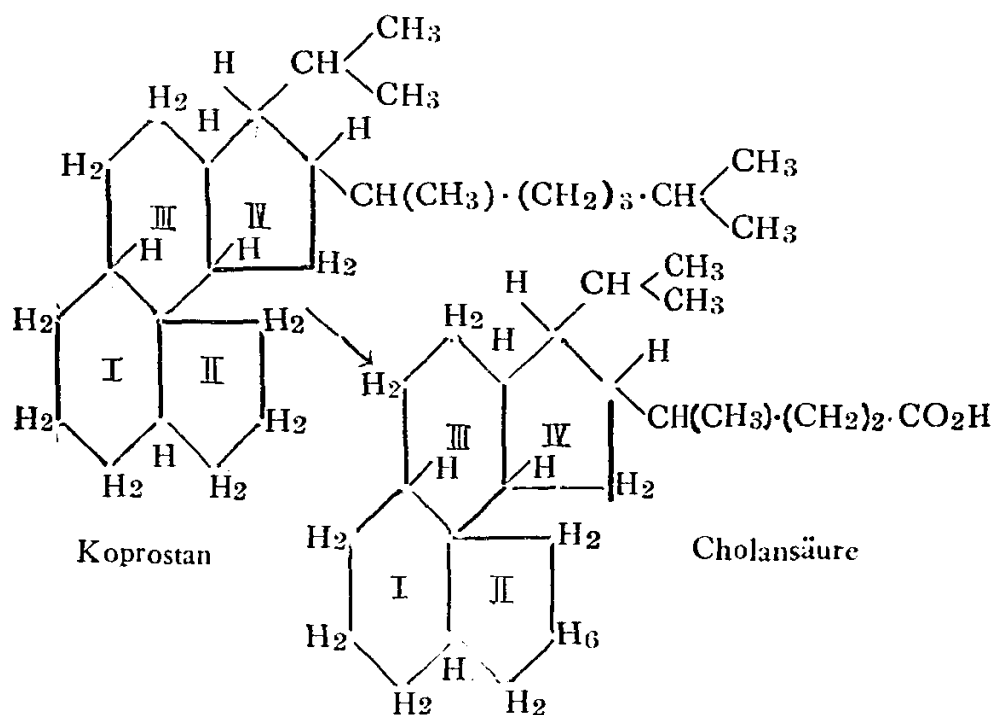
此外尚有少量為：



如將這些酸內之羥基代以氫時，則成：



Windaus 氏曾於強烈氧化 Koprostan 時亦得之，此種反應關係頗要，假定 Koprostan 與 Cholestan 為立體之同分異構，且上面所舉之 Cholesterin 之結構式準確時，則其重要之變成，可以表示如下：



故胆酸為四個環之碳鏈，亦原于 Cholesterin 之結構。

## VII. 生活素 (Vitamine).

有机化学