

希羅博士，客禮博士

有機化學

余蘭園編譯

希羅博士 客禮博士

有機化學

Hill-Kelley Organic Chemistry

編譯者

余蘭園 美國哥倫比亞大學化學博士，美國嘉達惠公司
化學研究師，歷任國內國立及私立大學化學系主任及專任教授。

京 246

序 言

有機化學在二十世紀中已成爲人人須知之學識，亦爲化學工業之基礎。吾人在日常衣，食，住之中，所需之材料多爲有機化合物也。東西洋各強國工廠林立，致力製造，所輸出之食品，絨物，染料，炸藥，藥品，及化粧品亦無一而非有機化合物也。吾國今日倘欲轉貧弱爲富強，非先發展化學工業不爲功。欲圖化學工業之發展，不可不先提倡及推廣有機化學教育。

吾國化學教育雖已興辦甚久，但有機化學教本尙付闕如。曾在國內專任化學教授已二十年，管趁課餘之暇，搜集泰西各名人之有機化學出版品，加以校讀及比較，並擇善者而譯焉。所謂他山之玉可以攻錯也。

希羅與客禮 (Hill—Kelley) 兩博士新近所著之有機化學，內容豐富，取材之新穎及於一九三二年之研究結果，誠爲他書之所無。書中尤特別注重討論農，工，醫之有機化學，甚適合吾國今日各大學校教本之用。

譯本初版承北平大學工學院劉鳳鏗先生及河北省立農學院杜學初先生代爲校讀，再版承秦榕華先生及王永先生代爲校讀，謹此致謝。

目 錄

第 一 章	有機化學史略	1 頁
第 二 章	有機化學概論	7
第 三 章	飽和碳氫化合物	12
第 四 章	未飽和碳氫化合物	27
第 五 章	炔組碳氫化合物	30
第 六 章	飽和及未飽和碳氫化合物的鹵代物	43
第 七 章	醇	54
第 八 章	醚	85
第 九 章	醛及酮	90
第 十 章	一羧基脂肪酸，酯化物，酸酐	108
第 十 一 章	甾	121
第 十 二 章	含氮化合物	136
第 十 三 章	含硫化合物	152
第 十 四 章	烷組二酸	158
第 十 五 章	未飽和一羧酸及二羧酸	169
第 十 六 章	鹵代酸	177
第 十 七 章	羧氨酸	181
第 十 八 章	酰胺	202
第 十 九 章	氨基酸及蛋白質	210
第 二 十 章	碳水化合物	228
第 二 十 一 章	環烷碳氫化合物及其衍生物	260
第 二 十 二 章	芳香族碳氫化合物	266
第 二 十 三 章	芳香族鹵代物	279

第二十四章	芬香族磺酸	288
第二十五章	芬香族鹵代物	291
第二十六章	胺，芘代苯以及重氮化物	298
第二十七章	苯脲	314
第二十八章	芬香醇及芬香醚	329
第二十九章	芬香酮及芬香酯	334
第三十章	芬香酸	349
第三十一章	芬香族替代酸	359
第三十二章	多環碳氫化物	368
第三十三章	縮環碳氫化物	372
第三十四章	染料及染色原理	383
第三十五章	萜及樟腦	402
第三十六章	雜環族化合物	407
第三十七章	生物碱	414
第三十八章	動植物產物	420

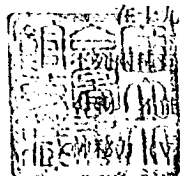
第一章

有機化學史略

藍慕嶺的化學教程 (Lemery's Cours de Chymie, 1685) 爲十七及十八世紀中最通行的教科。藍氏把所有已知的物質分爲動物，植物及礦物三類並指出兩種主要的區別點。(1) 動植物質在空氣中灼熱，可以燃燒；(2) 動植物質在密封器裏灼熱，可以變焦，同時放出能揮發的分解物。但把礦物灼熱，都不能發生同樣的變化。於是他把動植物質統稱爲有機物 (Organic substances)，因爲他們都是生物的產物。

賴瓦謝 (Lavoisier) 在 1777 年首先證明多種有機物都含有碳，氧兩種元素或碳，氧，氮三種元素。他就以爲含氧的化合物都是碳氧根或其他元素根的衍生物。植測烈思 (Berzelius) 對於有機化合物的見解與賴氏相同。植氏在 1817 年出版的化學通論中說：

『無機物的氧根是簡單根，有機物的氧根爲複雜根。在植物產物中，這種根只含有碳，氧兩種元素，在動物產物中却含有碳，氧及氮三種元素。』



在十九世紀以前，學者都深信有機化合物與無機化合物具有大的差異：(1) 有機化合物的化學作用不似無機化合物都與化學定律相符，(2) 有機化合物都是由於一種 (vital force) 所創造的，不能用實驗方法綜合而成。植

測烈思在 1814 年從分析糖及有機酸得出的結果始覺有機化合物的化學成份亦能與重要的化學定律相符。德國化學家阜盧特 (Wohler) 在 1828 年試用氰酸鉛和氫氧化銨製氰酸銨，並在無意之中得出白色尿素結晶 (Urea)。尿素為哺乳類動物的排洩物，是盡人皆知的。

阜氏的新發現遂成為空前盛舉。從此日起，化學家就能用簡單無機化合物製出多種公認的有機化合物。但因氰酸鉛是用動物原料製得的，阜氏發現尚未是立刻打破當日根深蒂固的神秘力迷夢。數年後，柯爾 (Kolbe) 又用無機原料製得醋酸。於是阜柯兩氏結果就是以證實有機物的生成不賴於任何神秘力。

有機物的成因與神秘力觀念脫離關係後，學者就進一步研究有機化合物的組成。以化根學說為造端。李碧詩 (Liebig) 和阜盧 (Wohler) 在 1832 年發表關於苯甲醛，苯甲酸，苯甲醯以及氫代苯的研究。他們曾用與製無機物的相類反應，將這些有機物任意互相轉變，使他們相信這些有機物分子中都含有這種共同的根 C_6H_5O ，叫做苯甲醯根 (Benzoyl radical)。同時表明有機物發生化學反應時，他們的分子不全部分解，但能保持特殊化根之完整。苯甲醯根以及其他有機根的發現遂使有機化學由零亂無序的觀察演進而為有系統的實驗科學。

在 1831—1837 年之間，以替代作用 (Substitution) 為極重要的發現，證明有機化根非僅為牢不可破的原子團。法國杜瑪 (Dumas) 從油，松樹油等的研究首先提出替代作用學說 (Theory of substitution)，不久連羅 (Laurent) 加以修正。依此學說氮原子可以替代氫原子。替代物的性質與母體物的大致相同。當日植測烈思力倡二元學說 (Dualistic theory) 極力反對，以為電負

的氮原子決不能替代電正的氫原子。

由 1838 起到 1853 年，有機化學陷入大爭辯時代，但亦有少許進展，使他日益系統化。杜瑪指出有機物的性質不但與原子本性有關係，且與原子的排列法有更重大的關係。羅連和蓋哈(Gehardt)，兩個當代有名化學家，極力讚賞杜氏學說並加以補充，終使柏淵烈思二元學說根本動搖。羅連在他的化學實驗法(Chemical Method)序言中說：

「今日玄虛之臆說多缺乏事實根據，使多數化學家對於化學現象不能主持任何確定的解釋。不但兩個化學家對於同一的現象可以作兩種不同的解釋，並且同一個的化學家將自己承受的解釋信宿得從而拋棄之。又提倡別種新學說，明日又拋棄之。更另為放言高論。這豈非是一種大混亂嗎？」

羅連和蓋哈共同努力辨清原子，分子，及當量之真義使化學式可以代表各化合物的真正成份。蓋哈在 1844 年發刊有機化學真詮(Precis de Chimie Organique)。他把性質相似有機化合物歸入同類中，並以所含碳原子數目之多少為次序。蓋哈的分類系統與今日所謂同系組(Homologous series)之意義相近。

當日各元素的原子量錯誤甚多。所以大多數的化學式都不對。蓋哈在 1853 年刊印的有機化學論文中介紹一種精寫化學式的新系統。可惜他過於迎合當代社會心理及求增加銷路計，未把這種新系統放在顯要地位，使他埋沒甚久不能早日被人採用。直到 1858 年，坎尼察路(Cannizzaro)用蒸氣密度鑑定有機物的分子量時，纔承認蓋氏的研究有重大貢獻。

蓋哈在 1853 年發表類型學說(Theory of type)。他用成份極簡單的無機物如水，氧氣，氮化氫以及氨等為分類有機化合

物的根據：

$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}} \right\}$ 氫類	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{Cl} \end{array}} \right\}$ 氯化氫類	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}} \right\} \text{O}$ 水類	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}} \right\} \text{N}$ 氨類
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H} \end{array}} \right\}$ 乙烷氣	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{Cl} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{Cl} \end{array}} \right\}$ 氯代乙烷	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H} \end{array}} \right\} \text{O}$ 乙醇	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}} \right\} \text{N}$ 乙胺
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}} \right\}$ 二乙烷	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \\ \text{Cl} \end{array}} \right\}$ 氯代乙醚	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}} \right\} \text{O}$ 乙醚	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H} \end{array}} \right\} \text{N}$ 二乙胺

這種分類法可以表示各組有機化合物在化學成份上有重要的類似點。

同時弗蘭克蘭 (Frankland) 指出氮，磷，砷，銻，都能生成三價或五價的化合物。換言之，化學反應發生時，元素的原子價有固定的變易。這個觀察成爲後來原子價學說 (Theory of valence) 之先導。凱克禮 (Kekule) 在 1857—1858 年對於原子價之解釋更有新進展。他把各元素分爲一價，二價，三價等并認定碳爲四價元素。不久英國化學家庫柏爾 (Couper) 發表同樣的新穎見解，在他的論文中爲凱氏開發證例之處甚多。例如他說碳原子與碳原子結合時，他的原子價非常劃一。凱氏在 1858 年用筆記符號描寫原子價的結合法如下：

『有一夏夜清爽宜人。我在倫敦乘公共馬車回寓。平日倫敦市車馬與人聲嘈喧嘩，今夜獨寂靜無聞。剎那間，我已醺醺入睡。夢見多個原子在眼前亂跳。平日我難以爲原子可以跳動不息，但不能想出他們畢竟如何跳法。今則兩個互相擁抱合而爲一。

忽有一個大的擺住兩個小的，更有幾個大的擺住三個或四個小的。全體環跳如旋不息使我頭暈目眩。最後大的和小的都互相結合成鏈。大的居前，小的列後……」

凱氏就由此想出開鏈結構 (Open chain structure)。

尚有多種有機化合物的結構如苯 (Benzene) C_6H_6 等，不能單用開鏈方法解釋，凱氏在 1865 年始假定每六個碳原子可以結連為一環，叫做苯環 (Benzene ring)。這種假定亦由一種異夢演化而成。

「我有一天坐在書房裏翻辨化學教本，心神不定寫得很慢，就移向火爐旁取暖。俄頃已入夢鄉。又有無數原子在目前跳動不息。體積小的躲在後面。我注視良久。大的形狀不一，排成一隊，排列得很緊貼。如旋如繞，極似小蛇之泳水。忽有一蛇自咬其尾，旋繞不已，跳成一環。俄頃間恍如電光一閃，我就被驚醒。我就在此夜完成苯環學說 (Theory of Benzene)。」

我們今日所採用的有機化合物結構式多半根據凱氏及李氏研究。凱氏當日用圈表示有機化合物的圖解式 (圖 1)。各圈形狀大小不一。這種代表法佔紙太多繕印不便。



圖 1

自 1866 年起已改用短的直線代表各原子的結連法及其原子價。

范荷夫 (Van't Hoff) 在 1874 年嫌平面結構式不足以代表多種同份異構物的結構，改用立體結構式即等四面體 (Regular

tetrahedron) 式。碳原子居中，四角代表與碳原子化合的其他原子(圖 2)

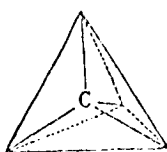


圖 2

拉貝 (Le Bel) 似乎在同一時間亦提出同樣的學說。

習 題

1. 「有機化學」四字在有機化學史中有何種背景？
2. 十九世紀之前的化學家相信無機物與有機物有何種重要的區別？
3. 何謂有機根？
4. 杜馬的替代作用學說有何種實驗根據？柏測烈思深為何對於這種學說極力反對？
5. 馮日察路的研究對於進展十九世紀的化學有何種重要的貢獻？
6. 凱克特對於有機化合物的碳原子的結連法有何種新見解？

第 一 章

有機化學概論

有機化合物雖如上章所說，不必依賴有機生命或神秘力創造而成，我們今日仍保留有機化學名稱。有機化學在今日只是討論含碳化合物的化學。含碳化合物的種類甚多，數目極大，且與不含碳化合物有多種基本的差異，所以須設立專門化學討論。成份極簡單的含碳化合物如碳酸鹽，一氧化碳，二氧化碳等仍認為無機化合物，在普通化學中討論，本書不必具詳。

有機化合物與無機化合物的比較

在無機化學中，任何元素的化學作用都能與化學定律相符。有機化合物却能顯出數種似是而非的例外。下表只說明有機與無機化合物的八種主要的區別點：

無 機 化 合 物	有 機 化 合 物
大多數的無機化合物不能燃燒，在高溫度不起分解作用。	大多數的有機化合物能燃燒，在非空氣的器皿裏強熱，必起分解作用。
只有極少數的無機化合物因受光而發生變化。	多數的有機化合物受光，就起變化。
只有少數的無機化合物有相類似的性質。	多組有機化合物都有相類的成份及性質，叫做同系組。
無機化合物在水溶液中近乎都能電離。	極少數的有機化合物在水溶液中能發生電離作用。
無機反應都是電離子反應，須在水溶液中發生。	有機反應是分子與分子的反應，多在非水溶液中發生。

大多數的無機反應都能立刻發生及立刻完畢（只有少數的例外）。

無機化合物的分子結構較簡單。一個分子中只含有數個原子。

無機化合物今日已知者約為 27,000 種。

有機反應發生得很慢，并須藉觸媒之力完畢。多數的有副反應，使主要產物的產量變低。

有機化合物只含有數種元素（碳，氫，氧，硫，氮，氯等）。分子結構很複雜，各分子中所含原子的數目可由數個到數千個之多。

有機化合物今日已知者約在 350,000 種以上。

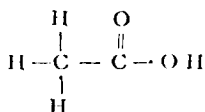
化學式種類 實驗式 (Empirical formula) 代表最簡單的化學式。其中各原子之比數都是從分析結果算出的。例如燃燒分析表明某種化合物含有碳 40.00%，氫 6.66%，氧 53.34%。將這些百分比用各元素的原子量去除，得出的最簡單商數就代表該化合物分子中各原子的比數：

C	$40.00 \div 12 = 3.33$	$3.33 \div 3.33 = 1$
H	$6.66 \div 1 = 6.66$	$6.66 \div 3.33 = 2$
O	$53.34 \div 16 = 3.33$	$3.33 \div 3.33 = 1$

碳，氫，氧的最簡單比數為 1 : 2 : 1。所以他的實驗式是 CH_2O 。有機化合物的分子式 (Molecular formula) 可與他的實驗式相同，或為實驗式的幾倍。倘若上說的化合物的分子量是 30，他的分子式必為 CH_2O ；如果分子量是 60，他的分子式是 $(\text{CH}_2\text{O})_2$ 或 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 。

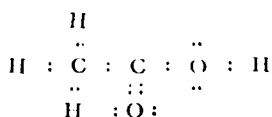
有機化合物的分子式不能顯出化合物的化學特性。因此有採用結構式 (Structural formula) 或圖解式 (Graphic formula) 之必要。化學家研究有機反應發現各種有機化合物都含有特殊原子團。例如普通有機酸都含有羧基 COOH 。單糖無論分子而論，他含有一個甲基 CH_3 和一個羧基。其中碳為四價，

氫爲一價，氧爲二價。如用橫直線代表各原子的原子價，醋酸的圖解式必爲，

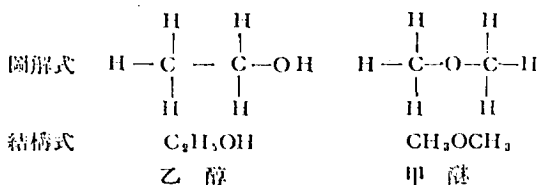


初學者須常用圖解式代表有機化合物的成份，使較易顯出其中各原子的結連法。將來有機化學學識增多時，這種圖解式可以縮寫，使變爲結構式 CH_3COOH

新近觀念以爲物質的化合作用是由於共挽電子的結果。每一條橫線或直線代表兩個電子。於是醋酸的電子結構式變爲：



同份異構物(Structural isomer) 多種有機化合物都有相同的百分成份及相同的分子量。這類化合物統稱爲同份異構物。有機化合物種類之繁，數目之多，此爲一因。單用分子式不能辨出何者爲何者的同份異構物。例如乙醇和二甲醚都有相同的分子式 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 。他們的圖解式或結構式都不相同：



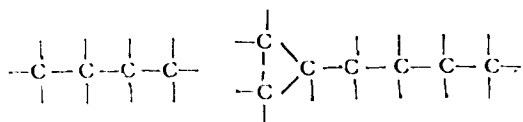
這兩種化合物都含有兩個碳原子，六個氫原子和一個氧原子，所異者只在於排列法。前章已經說過，物質的化學作用與原子

的排列法有直接的關係，所以同份異構物的性質就各不相同。

聚合物 (Polymer) 兩個或兩個以上的簡單的分子可以互相結合，生成另一種化合物。例如讓乙炔氣 C_2H_2 從燒紅的鐵管中通過，就變成 C_6H_6 。這兩種化合物雖有相同的百分成份，苯的分子量卻比乙炔的大三倍。換言之，苯是乙炔的聚合物。

有機化合物的分類 有機化合物分為脂肪族 (Aliphatic compounds)，芳香族 (Aromatic compounds) 及雜環族 (Hetero-cyclic compounds)，脂肪族包括多種可從動植物油裂得的化合物，所以得名。今日化學家公認甲地的任何轉成物都屬於脂肪族。

大多數的脂肪族化合物都有開鏈結構 (Open chain structure) 或為直鏈式結構 (Straight chain) 或為支鏈式結構 (Branched chain)



這兩種排列法尚不能顯出分子的立體結構。

苯的直接或間接轉成物都屬於芳香族，有的有香味，有的沒有。他們都含有一個或更多的碳環單位，因此稱為碳環化合物 (Homocyclic compounds)。

有機化合物的重要 我們日常生活以及一舉一動都不能完全與有機物脫離關係。下表所列的表示有機化合物與保持今日文明生活有不可須臾離開的關係：

脂肪族	芬香族	雜環族
燃料 (氣體及固體)	燃料	燃料
溶劑	溶劑	溶劑
安眠藥	安眠藥	安眠藥
消毒劑	消毒劑	消毒劑
藥品	藥品	藥品
調味品	調味品	調味品
香料	香料	香料
膠及硝棉品	膠及硝棉品	膠及人造膠
漆, 油漆, 假漆	漆, 油漆, 假漆	油漆
迷麻劑	迷麻劑	迷麻劑
炸藥	炸藥	炸藥
防腐劑及薰毒劑	防腐劑	染料
建築料	墨水	
紙及織物	顯影劑	
像板, 肥皂, 滑潤劑		
食物(糖, 油, 蛋白質)		

習 題

1. 某種化合物含有碳 92.31%, 氫 7.69%。一公升這蒸氣在 100° C. 和 755mm 壓力時, 重 2.53 克。算出他的實驗式以及他的分子式?

2. 某種化合物的分子量是 116。他含有碳 62.07% 和氫 10.35%。算出他的分子式?

3. 假定碳是四價, 氮是二價, 氫是一價, 試從這四分子式 $C_4H_{10}O$, 寫出六個同份異構物。

4. 就從你的住房中, 舉出十種有機物及其用途,

第三章

飽和碳氫化物

(SATURATED HYDROCARBONS)

烷組碳氫化物 (Alkanes)

碳是有機化合物的主要元素，氫為其中最常見的元素。單含有碳和氫的化合物，統稱為碳氫化物 (Hydrocarbons)。實驗室中將別組含碳較富的化合物用氫氣氫化後，就製得烷組碳氫化物。倘能找出相當的用途，我們可以用化學方法製出盈千盈萬的烷組碳氫化物。

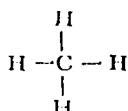
甲烷 (Methane) CH_4 在甲烷分子中，碳是四價，氫是一價。他是最簡單的烷組碳氫化物，因為他只含有一個碳原子和四個氫原子。

產佈 植物枯死之後，落在水中被細菌分解，放出甲烷氣。在沼澤或窪濕之區，常湧出無數甲烷氣泡，所以俗名沼氣 (Marsh gas)。植物性食物在大腸裏分解，亦放出此氣。將烟煤乾餾，得出煤氣。甲烷是煤氣的主要成份。自然燃氣中也含有多量的甲烷氣。煤礦穴縫中常包藏多量的甲烷氣。他的成因今日尚未明白。倘讓他與空氣混合，遇火即起慘烈的爆發作用，常釀成鎗案巨災，使礦裏工人燒死及窒息者以千百計。所以礦工稱他為災氣 (Fire damp)。

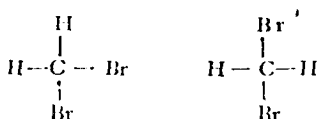
物理性質 甲烷在平常溫度是無色，無嗅的氣體。他極難溶解於水。加上壓力并用凍冷劑冷卻，他就起液化作用。液化作用是氣體的通性。別種氣體有機化合物也都能液化，因此將來不

必逐一敘述。

甲烷的分子結構 甲烷的四個氫原子都有相同的化學性質。將任何一個氫原子用氯原子替去，產物都是氯代甲烷，因為這四個氫原子與碳原子都有同等的關係。前文已經說過氯是一價，碳是四價，所以一碳烷的結構式可以寫出如下：



這種結構式是平面式。依着平面式，我們似可寫出兩種二溴代甲烷：



但在實際上，只有一種二溴代甲烷，因此我們不可單用平面式表示有機化合物的結構。

立體式又稱為等四面體式 (Regular tetrahedron) 以碳原子為中軸，四個氫原子佔據四角(圖 3)：

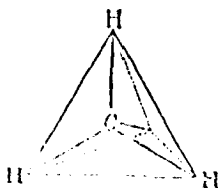


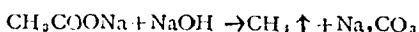
圖 3

這種立體結構式表示碳原子與任何一個氫原子或任何兩個氫原子與任何彼個氫原子都有相等的距離。換言之，甲烷是絕對相稱的化合物。用立體結構式解釋有機化合物的結構最能與事實相

符。但爲方便計，普通多用平面圖解式或平面結構式表明有機化合物的結構。

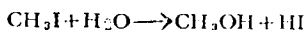
製法 自然界雖產有多量的甲烷氣。實驗室中都採用化學方法製他爲較便利。他的製法甚多，下文只討論較普通的三種：

(1) **脫水醋酸法** 將脫水醋酸鈉和蘇打石灰（生石灰和氫氧化鈣的混合物）放在硬試管裏煑熱，生成碳酸鈉和甲烷氣：

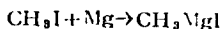


生石灰能防阻混合物不至塊結，就能使甲烷氣可以較快的放出。

(2) **碘代甲烷法** 將碘代甲烷分子中的碘用氫原子替去，就得出甲烷。替代方法甚多，普通多用鋅粒或鋅末爲試劑。將鋅粒的表面略鍍以銅。鍍的銅可以增大鋅的活潑性。這種試劑叫做格蘭斯頓合劑（Gladstone couple）。還原反應之能發生，大概與由於水解作用所成的小量碘化氫有直接關係。主要產物爲甲烷和碘化鋅：



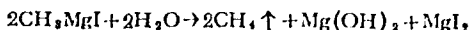
(3) **額林雅法** 我們可以用鎂替代鋅爲還原劑。鎂是一種普通的金屬。他的活潑性比鋅的大。他在乙醚溶液中，能和碘代烷加合，所成的加合物叫做額林雅試劑或額林雅化合物（Grignard reagent or Grignard compound）：



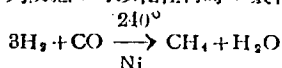
碘代甲鎂

這種中產物不必分出，就在乙醚溶液中用水處理，可以放出甲烷氣。本書中需用額林雅試劑之處甚多。他和水混合，極易發生水

解作用：



工業上採用下列反應，可以在任何時，製得大宗甲烷氣：

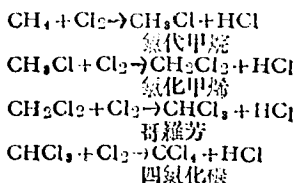


我們可用二氧化碳氣替代一氧化碳氣，但須將溫度保持在 300° ，同時通進過量的氫氣。這種反應除有工業應用外，還能表演如何可用元素或簡單的無機原料綜合有機化合物。

如讓纖維素受憎氧細菌 (Anaerobic bacteria) 發酵，亦能生成甲烷氣。這種反應發現甚久，四十年前曾已利用他製得氣體燃料。新近包思埃 (Buswell) 的研究表明玉蜀黍桿可用穢土堆的細菌發酵為甲烷氣等。倘將直徑十六英里之地種百分之三十的玉蜀黍。秋收之後，單將他們的桿葉等發酵，得出的氣體發光料及燃料足供全市 80,000 人全年之需。他種纖維質廢物也可照樣利用。由此觀之，今日所謂農林廢物，他日可以變為極有用的原料。

化學性質 甲烷在高溫度能被空氣中氧氣氧化為二氧化碳氣和水。甲烷能燃燒，但不易和大多數的化學試劑起反應。例如鹼性或中性高錳酸鉀溶液都不能氧化他。熱的濃硫酸或濃硝酸對他也毫無影響。

唯獨鹵素 (Halogens) 和甲烷混合，能發生替代反應。倘讓氫氣在太陽光中和甲烷混合，就起下列四步反應：



這四步反應不易節制，結果得出四種產物的混合物。將甲烷氣通到溴液中，亦發生類似的反應。溴液較易量取，所以實驗室中多用溴替代氯氣。

直接碘代反應 (Direct iodination) 不易舉行，且無實用。碘不但是最不活潑的鹵素，同時還有其他困難原因。在上列反應中，每步代進一個氯原子，必放出一個氯化氫分子。碘和甲烷的反應與此相似。產物是碘化氫。碘化氫最不稳定，容易分解為碘和氫。放出的碘立刻就和所成的碘代物起作用，變回原來的碘氧化物，使替代反應逆行。逆行速率反比正行的大，所以不能得出碘代物。

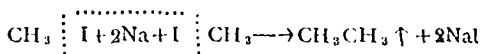
甲烷只能和鹵素發生替代反應，不能和他們發生加合反應 (Addition)。所以他是飽和碳氧化物。

用途 甲烷是一種重要的燃料和發光料。他在不足量的空氣中燃燒，生成無定形燈炭。硬化橡皮以及製造黑色橡皮都需用這種燈炭。自然燃氣中含有甲烷，經不完全的氯化作用後，生成多種有用的有機物，留到後文討論。甲烷和氯氣的直接反應在工業上尚未有重大的用途。

游離甲烷根 CH_3 上文剛已說過碘代甲烷是製甲烷的原料。這類化合物含有一個烷根 (Alkyl radical) 和一個鹵根，統稱為鹵代烷 (Alkyl halide)。他和金屬鎂起反應，鎂立刻和鹵代根化合，使鹵和鹵失去連結力。初學者定要勁問剩下的甲烷根變為何物？前文已經說過碳在有機化合物中都是四價。但在甲烷根 CH_3 中，碳只有三價。換言之，他是一種化根，甚難單獨存在。彭尼 (Paneth) 將四甲鉛在不活潑的氣體中加熱，竟能分出游離甲烷根。游離甲烷根極活潑，不能存在很久；剎那間，又和鉛化

合，變回四甲鉛 (Lead tetra-ethyl)。

至於碘代甲烷和金屬鈉起反應，放出的甲烷根立刻自行化合，變為乙烷氣：

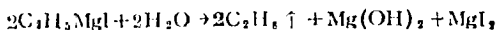


乙烷 (Ethane) C_2H_6 自然燃氣中含有少量的乙烷氣。他的物理性質極似甲烷。他在平常溫度是無色氣體，沸點比甲烷的高，普通言之，在同系組化合物中，他們的沸點都要跟着碳原子的數目增大而升高。

製法 我們可以採用與製甲烷相似的反應製乙烷。將丙酸鈉和蘇打石灰的混合物加熱，得出乙烷：

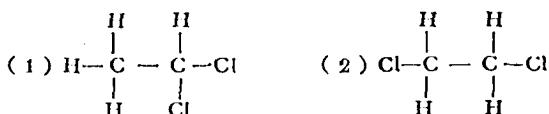


乙烷似甲烷，亦可用顛林雅試劑製得：



化學性質 乙烷的化學性質極似甲烷。把他燃燒，生成水和二氧化碳氣。他不能和濃硫酸，濃硝酸或高錳酸鉀溶液發生反應。他和鹽混合不起取代作用，但能和溴液或氯氣發生溴代或氯代反應。他的六個氫原子都能逐漸被氯替去。所成的產物甚難分離。除掉六氯代乙烷可用直接氯代作用製得外，其餘氯代物都是利用他種反應間接製得的。

乙烷轉成物的同份異構物 (Isomers) 乙烷的結構式表示二位替代物可以有兩種：(1) 兩個氯原子可以與同一的碳原子結合 CH_2CHCl_2 (2) 兩個氯原子可以與兩個碳原子分別結合 $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ 。這兩種氯代物的分子式都是 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 。他們是同份異構物。

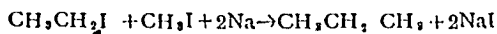


乙烷和別種鹵素化合，亦生成兩種與此相類的二位替代物不必俱述。

乙烷是自然燃氣及石油的成份。純粹的乙烷在工業上沒有重要的用途。

丙烷 (Propane) C_3H_8 從甲烷及乙烷的結構式觀之，把他們的氫原子用甲烷代替去，都能得出分子量較大的碳氫化合物。甲烷的四個氫原子都有相同的化學性質，結果只能得出一種替代物。實驗室中也只製得一種乙烷。乙烷的六個氫原子也都相等，他的甲烷替代物也只有一種，即 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。實驗室中也只製得一種丙烷。

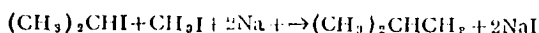
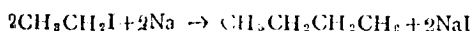
丙烷在自然界和甲烷或乙烷產在一起。他的物理和化學性質亦極相似並且可用同樣的反應製他。丙烷能生成兩種單位鹵代物。例如碘代丙烷有兩種，一種是常性碘代丙烷 (Normal propyl iodide) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ ，他種是異性碘代丙烷 (Iso propyl iodide) $\text{CH}_3\text{CHICH}_3$ 。實驗室中採用韋爾茲綜合反應 (Wurtz reaction) 用碘代甲烷和碘代乙烷製丙烷：



在這個反應中，碘代乙烷或碘代甲烷亦各能自相化合，生成乙烷 CH_3CH_3 及丁烷 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。因此不能得出純粹的丙烷。普通言之，在大多數有機反應中同時都有副反應發生，結果產物中常夾雜有數種副產物。倘將反應情形節制得當，我們能使不需要的副產物的產量減到最低程度。

倘在上說的製法中，需用兩種以上的鹵代烷為反應物，總以採用別種製法為較佳。否則同時必生成多種副產物。所以阜爾茲反應最適合於採用一種鹵代烷的反應。

丁烷 (Butano) C_4H_{10} 。丙烷 $CH_3CH_2CH_3$ 的碳原子不完全相等。兩端為甲烷根 CH_3 的碳原子，中間是甲烯根 CH_2 的碳原子，所以他的甲烷特成物應有兩種。實驗室已製得兩種丁烷。一種是常性丁烷 $CH_3CH_2CH_2CH_3$ ，他一種為異性丁烷 (CH_3)₂CHCH₃。石油中含有常性及異性丁烷。他們的物理及化學性質與丙烷相似，亦可用前女所說的製法製他們，但以採用阜爾茲反應製他為較適宜：



丙烷和丁烷的混合物商名甚多，已成為美國家庭燃料，亦可作為輕便飛機如齊柏林 (Zeppelin) 之類的燃料。液化的異性丁烷是電凍冷機的一種凍冷劑。

烷組碳氧化物的名稱 在丁烷之前，烷組碳氧化物的命名甚為簡單，因為甲烷，乙烷及丙烷各只有一種。丁烷有兩種，有用名區別之必要。(1) 四個碳原子依次連結，生成直鏈結構者，稱為常性丁烷 (Normal butane)；(2)，具有支狀結構者，稱為異性丁烷 (Isobutane)，是常性丁烷的同份異構物

各種碳氧化物都可以當為甲烷的特成物，因此另有一種命名系統，即以甲烷為中心。例如乙烷可以稱為甲烷甲烷。丙烷可以稱為二甲烷甲烷 (以中間碳原子為母體)，亦可以稱為乙烷甲烷 (以末端碳原子為母體)。為求劃一計，化學家公認以含有最少碳原子的碳原子 (即含有最多數替代根的碳原子) 為母體。依此

系統，丙烷當稱為二甲烷甲烷。倘若替代的根不是一種，則以甲烷居首，乙烷次之，丙烷又次之，其餘類推。

碳氫化物的分子量越大，替代根越多，同份異構物就越多。何種根應在前，何種根應居後，甚難牢記。最近日內瓦命名系統 (Geneva system) 可以補救此病。這種系統近年來日益通行，萬國化學家代表在 1892 年在瑞士日內瓦聚會，首先提出這種系統，所以稱為日內瓦系統。

(1) 將飽和碳氫化物統稱為烷 (Alkane)，(2) 以常性碳氫化物為主體，(3) 在異性碳氫化物中，揀出最長的一鏈與以該碳氫化物的學名，(4) 在這鏈中，各碳原子的位置用數目字 1, 2, 3, 4, 註明，(5) 其與這些碳原子結合的替代根依着甲，乙，丙，丁次序 (西文中依着字母次序) 稱為某根。例如常性丁烷 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ，簡稱為丁烷，異性丁烷 $\begin{array}{c} 1 \quad 2 \quad 3 \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ，

2，甲燒丙烷。

對於烷組碳氫化物，無論將此端或他端的碳原子定名為 1，都是一樣。普通都以近於分支端或最近於替代根的端定為 1。

戊烷 (Pentane) C_5H_{12} 戊烷的同份異構物有三種，都能從常性及異性丁烷的結構式推演而出。茲將他們的成份及名稱列表於下：

結構式	通常名稱	甲烷系統	日內瓦系統
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	常性戊烷	二乙燒甲烷	戊烷
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	異性戊烷	二甲燒乙燒 甲烷	2, 甲燒丁烷
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	新戊烷	四甲燒甲烷	2, 2, 二甲燒 丙烷

倘若兩種或兩種以上化合物的化學式都有分支結構，我們只將含有一個分支烷根并與第二個碳原子相連的化合物，稱為異性烷氫化物。如果同一的碳原子帶有兩個相同的替代根，就依着且內瓦系統冠以阿刺值數字表示替代根的位置，同時添藉中文數字表示替代根的數目，例如 2,2,二甲烷丙烷 $H_3C-C(CH_3)_2CH_3$ （即四甲烷甲烷）。

戊烷為烷組中分子量最小的液體烷氫化物。他們都存在於汽油中（Gasoline），作為燃料之用。他們都不溶解於水，但能溶解於多數有機化合物，因此都是有機溶劑。戊烷的冰點甚低，用以製溫度計可以測定低溫度。

分子量較大的烷組烷氫化物 我們應用前文所說的原理推演，可以寫出五個己烷以及九個庚烷的結構式。這些烷氫化物在實驗室中都已製得。辛烷有十八種，十三烷有八百零二種。總而言之，烷氫化物的碳原子越增多，他們的同份異構物數目亦越大。

我們今日已知的分子量最大的常性烷氫化物是為六十四烷 $C_{64}H_{130}$ 。六十四烷又叫做二火漆烷，是把兩個碘代火漆烷分子（laceryl iodide） $C_{32}H_{66}I$ 用金屬鈉還原製成的。火漆中含有火漆醇。火漆醇用三氯化磷處理，就製得碘代火漆烷。客盧（Karrer）新近用綜合反應製得九十四烷 $C_{94}H_{190}$ ，但尚未證明他是常性或為異性九十四烷。

烷組烷氫化物（Alkanes）的總論 本組中任何烷氫化物的名稱之後都有烷字（ane）。分子量較大的烷氫化物都可以當為甲烷的衍生物，因此統稱為甲烷組（Methane series）。他們都不能和別種試劑發生加合反應，所以又稱為飽和烷氫化物。飽和烷氫

化物雖能與氮，以等發生替代反應，但不與強烈的氧化劑發生反應。本組中多種固體碳氫化物都是不燬的成份，因此又稱為石蠟組碳氫化物 (Paraffin series)。

烷組碳氫化物的化學成份都可用這個化學公式 C_nH_{2n+2} 代表，其中 n 表示碳原子的數目。

繕寫化學式時，將任何碳氫化物的氫原子用甲烷根替去，就得出碳原子較多的碳氫化物。換言之，任何兩個相鄰的碳氫化物之差都是 CH_2 。在有機化學中，多組碳氫化物的成份都與烷組的相似，顯出有規則的變異，同時物理及化學性質亦跟着遞變。化學家把這種組稱為同系組 (Homologous series)。

在平常溫度(20°), 烷組碳氫化物有氣體，液體及固體三態。就常性碳氫化物 (Normal alkane) 而論，由甲烷到了烷為氣體，由戊烷到十六烷為液體，自十六烷以上為固體。他們的融點及沸點跟着分子量的增大而升高。他們的水溶度都逐漸變小。如就他們的同份異構物而論，常性碳氫化物的沸點最高，異性次之，分支最甚的最低。X 光研究表示常性碳氫化物的三原子都有頡曲的排列法 (Zigzag arrangement)。頡曲的排列法似鋸齒，較難揮發，所以有較高的沸點。分支的碳氫化物分子似圓球，受熱自然較易揮發。

分支最甚的碳氫化物有最高的融點亦不與本組為抵牾，因為球狀固體分子須吸收較多量的熱，從固態或液態。固體結構富有屈曲性。所以在適當情形可以轉變為環狀結構。

烷組碳氫化物在人體中能發生特殊生理作用。氣體碳氫化物或液體碳氫化物的蒸氣吸入太多，能使人頭暈。分子量較小的液體碳氫化物都有龍虱油，屬於滋麻劑。

石油 (Petroleum) 前文已經說過石油中含有多種烷烴碳氫化合物。全球各國特別如俄，美，墨西哥，中國都產有豐富的石油礦，但成份不盡一致。有的含有較多量的含硫化合物，別的含有較多量的含氮化合物。美國石油富於烷烴碳氫化合物，俄國石油富於環烷烴碳氫化合物。石油的成份如此複雜，他的成因就不易推測，今日有三種學說：

(1) 植物性學說 煤是太古時代植物的分解物。美國朋西芬尼亞州 (Pennsylvania) 以及他處產煤之區，都有大宗石油堆積。朋西芬尼亞州石油堆積甚大，為美國首先開掘之井。科學家相信石油似煤，也是太古代植物埋在地層之下，經過久而慢的分解作用變成的。

(2) 動物性學說 任何動物體部含有硫及多量的含氮化合物。多種石油也含有硫以及多量的含氮化合物，其含量與某種古代動物的成份很相似。因此又有科學家相信石油是太古時代海裏動物屍體經過強烈的自然作用變化而成的。

(3) 無機性學說 多種碳化金屬如碳化鎢等和水起反應，放出甲烷氣。別種碳化金屬在同一情形下，能生成別種氣體化合物。這些碳氫化合物在太古時代大受受熱和壓力的共同作用，再受 α 粒子打擊，生成巨大的石油堆積。

石油礦附近多產有自然燃氣。自然燃氣除含有多種氣體碳氫化合物外，更含有濃度較高的氧氣化合物。將自然燃氣冷卻，濃度較高的碳氫化合物就液化。所成的混合物通常稱為極顯汽油 (Casing lead gasoline) 是動力機的燃料。

和石油是暗棕色液體，有厭惡的氣味，含有溶解的硫化氫。工業上把他分餾，得出種種極有用的產物。產物的量數及品質若

何全視所用的粗石油品質如何而定。倘將這些產物重加分餾及提淨，可以得出多種較純淨的碳氫化物的混合物。化學家用重復分餾法，曾從這種混合物中分出純粹的常性戊烷及常性己烷。

沸點最低（ 40° — 70° ）的部份叫做揮發油（Petroleum ether），是一種普通溶劑。汽油在 70° — 90° 之間沸騰。粗洋油（Naphtha）在 90° — 150° 沸騰。在 150° — 300° 之間收集的蒸餾液為燈用油（Kerosene）。沸點在 300° 以上的為稠黏混合物，可以分出液體，半固體，及固體三部份（ 20°C ）。液體部份是良好的滑潤劑。將他用濃硫酸處理，發生加合及磺代反應。所成的衍生物是柴油選油法的乳化劑。從半固體部份可以分出凡士林及白臘油（Petrolatum），都是有用的藥品。固體部份為石蠟。石蠟是製造蠟燭的原料。營業中用他製成蠟殼，家庭用他塗封玻璃瓶及罐頭，電料行中用為電的防劑及絕緣物。

蠟燭（Ceresin）甚似石蠟。他的沸點比石蠟高。裝貯氫化氯酸的蠟燭就是用石蠟製的。氯化氯能侵蝕玻璃及其他含矽器皿，但不能侵蝕蠟燭。科學家相信石油在地中經過久遠的蒸發及轉變作用變為蠟燭。

把石油蒸餾，最後剩下的黑色渣滓，叫做瀝青（Pitch），可以鋪路及屋頂之用。

汽油（Gasoline）石油的產品甚多，但以汽油為最重要。美國約有四百十二個粗石油蒸餾廠。每日蒸餾 3,000,000 桶粗石油，汽油佔蒸餾品中百分之四十。美國在 1929 年把自然燃氣冷卻，得出約 10,000,000 加侖汽油。今日商業汽油除由這處來源外，尚有三分之一是由於炸裂石油製得的。分子量大的碳氫化物在高溫度及高壓力下能分解為分子量小的碳氫化物如戊烷，己烷

等，同時亦生成芬香族鹼化合物。戊烷及己烷都是汽油的主要成份。裂解方法甚多，但裝置各不相同，其中以用氯化鋁觸媒法 (Aluminum chloride process) 為最有成效。炸裂廠中銷耗大宗氯化鋁，使他的製造成為一種新工業，同時可以供應別種製造法之用。汽油的生產今日已過剩，使工業家翻然覺悟自然原料將來有竭盡之可虞。因此已研究出多種新計劃為將來萬一之補救。例如把頁頁岩 (Shale) 乾餾，得出石油似的混合物。這種混合物用物理及化學方法處理，可以分出汽油。環球的頁頁岩堆積極豐富，可以成為提取汽油的一種重要原料。此外尚有別種原料，亦可以產出汽油。

新近完成的氫化法 (Hydrogenation Process) 亦為汽油的一種極重要的製造法。將沸點甚高的石油蒸餾物和氫氣的混合物在 400° — 500° 以及 300 — 800 氣壓下，加以特種觸媒 (有時可以不加) 處理，可以製出大宗汽油。

如用煤照樣處理，亦能得出汽油。這個方法俗稱為「煤的液化作用」(Liquefaction of Coal)。

鐵和鎳的氯化物或特種金屬如鉑和鈾的混合物都是此法中可用的觸媒，並且只需用極劣等的煤。成本既輕，發展自快。歐洲各國已採用本法製造汽油者甚多，尤以德國為最盛。德國用褐煤 (Lignite) 為原料，每年產出 100,000 米噸汽油。美國從 1929 起已在新澤西 (New Jersey) 各州建築大規模的同樣製造廠。

將氧化鈷，氧化鋁，三氧化錳的混合物加熱到 275° ，在平常壓力下，通進氫氣，一氧化碳氣以及水蒸汽的混合物，能得出無色液體碳氫化合物的混合物。他不含硫，可為動力機燃料之用。這種燃料稱為綜合汽油 (Synthetic gasoline)。

近年來各國化學家對於汽油的防爆劑特別多加以研究。四乙鉛 (Tetra ethyl lead) 能防阻多種汽油，使不起爆擊作用。新近研究表明常性烴化合物甚易爆擊，分支的烴化合物則較難。測定防爆性大小，以辛烷價 (Octane number) 為單位，以常性庚烷和2,2,4,三甲基戊烷（通常誤稱為異性辛烷）的混合物為標準燃料。測定時，於固定量的常性庚烷中，加百分之幾（以容積計）的這種辛烷，使能發生與汽油樣品相等的爆擊作用為止。所用去的百分數即是該汽油的辛烷價。

習 題

1. 寫出五種己烷的結構式。試用日內瓦系統命名這五種己烷。
2. 說明常性辛烷的製法。常性壬烷能否亦用同樣方法製得？再舉兩個可用以製常性壬烷的反應式？
3. 我們在何種化學製法中，亦曾用鋅銅合劑 (Zinc copper couple) 比單用純淨的鋅較為活潑？
4. 把草木灰或木木炭產物或廢物乾溜或發酵，可以製得氣體燃料。倘若採用此法製造燃料，以供城市之用，有何種巨大的困難點？
5. 為何舉行皂甙反應時，須用乙醚溶解取代甲烷。
6. 寫出異性辛烷的結構式。

第四章

未飽和碳氫化合物

(UNSATURATED HYDROCARBONS)

烯組碳氫化合物 (Alkenes)

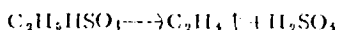
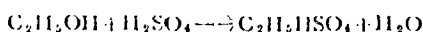
前章所討論的各種化合物都是飽和碳氫化合物。他們與強烈的化學試劑不起作用，只能和氯，溴發生取代反應。在他們的結構式中，碳原子與碳原子都以單鍵相連。本節中討論的碳氫化合物都含有百分量較小的氧。他們的普通式是 $C_n H_{2n}$ 。他們比飽和碳氫化合物活潑得多。最特殊的反應為加合作用 (Addition)，因此統稱為未飽和碳氫化合物 (Unsaturated hydrocarbons)。加合作用必發生於兩個相鄰的碳原子，所以我們用雙鍵代表這種未飽和性。各種未飽和碳氫化合物與別種試劑混合時，極易發生加合作用 (Addition)。加合作用發生時，雙鍵結構消失，變為單鍵結構。

依着日內瓦系統，這組碳氫化合物統稱為烯組碳氫化合物。雙鍵結構至少須包括兩個碳原子，所以本組中最簡單的碳氫化合物是乙烯 (Ethylene 或 ethene) $C_2 H_4$ 。



產佈及物理性質 自然空氣中含有小量的乙烯。將含硫及氧的物料如煤，木材等乾餾，都能生成小量的乙烯。他是無色氣體，有甜的氣味，不易溶解於水。

製法 無論在實驗室中或在工業上都以酒精為製乙烯的重要原料。實驗室中將酒精和濃硫酸加熱，先生成硫酸乙烷氣；



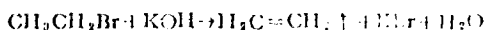
硫酸乙醇氣被蒸到 180° 時，硫酸與根和氧原子化合，變回硫酸，放出乙烯氣。所成的硫酸按理可以再與過量的酒精化合，重起第一步反應。但因為水越積越多使反應變慢，結果固定量的硫酸不能把無限量的酒精變為乙烯。

在上列反應中，乙烯的生成實賴於硫酸能攝取乙醇分子中的成水元素，同時所成的硫酸乙醇氣在高溫度能起分解作用。普通化學學生都知道濃硫酸不但是強烈的去水劑，並且是氧化劑。因此在上述反應中，同時可以發生別種的反應。例如硫酸可以同時和乙醇發生氧化還原作用，生成二氧化硫及二氧化碳氣，使乙烯氣變不純粹。倘用不揮發的以及無氧化性的酸為去水劑，則反應的過程比用濃硫酸較為順利。濃硫酸就有這種優點。他雖比濃硫酸昂貴，但能製出較純粹的乙烯氣。

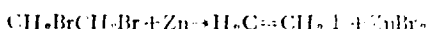
新近有機化學研究多傾向於討論新法。無水酒精用適當的觸媒如黏土，氧化錳或氯化管等加熱處理，可以製得大宗乙烯氣。這種觸媒須裝在鐵管裏加熱到 $400 - 600^\circ$ 時，通進酒精蒸氣，纔能得出水及乙烯氣。去水的純酒精亦有同樣的觸媒效用。他和酒精蒸氣在 400° 以下，就發生上述反應。觸媒不必換新，可以用而復用。結果只需用少量的觸媒可以得出大宗的產品。所以今日化學工業上採用觸媒為製造有機化合物之方法日益增多。

去水作用並非生成極低沸點的氫一鎂法。而代鎂和酒精或氯化鈉溶液的混合物加熱，就失去一個氧原子及一個氫原子。我們不能使用氫氧化鋰水溶液，因為他和鹵代物的混合，不能發生這種反應。溴代乙烷 CH_3CH_2Br 是製乙烯的最適用的鹵代物。將相

鄰的雙原子的氯原子和溴原子用酒精氫氧化鉀溶液除去，就變爲乙炔：

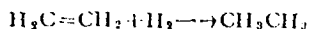


二鹵化烯 (Alkene dihalides) 用銻還原，亦生成烯類的氫化物。例如二溴化乙炔 (Ethylene dibromide) 用銻末和酒精加熱，得出乙炔：



化學性質 乙炔的化學反應可以代表烯類各種化合物的化學性質。乙炔氣燃燒時，生成水和二氧化碳。無論酸性，中性或鹼性高錳酸鉀溶液都能氧化乙炔。中性溶液與鹼性溶液的作用大體相同，因為乙炔在中性高錳酸鉀溶液起反應時，生成的氫氧化鉀就能使混合，變鹼性。在這兩種反應中，還原產物都是棕色二氧化錳沉澱。倘若先加入少量的稀硫酸，則不起二氧化錳沉澱。所成的硫酸鉀溶解在水中近乎無色。所以反應進行時，混合液由紫紅或桃紅逐漸變藍色。鹼性或酸性高錳酸鉀溶液和未飽和氫化物的反應統稱貝爾反應 (Baeyer reaction)。如果同時不夾雜有別種還原物，貝爾反應可以證明雙鍵結構的存在。

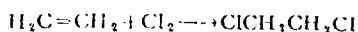
前文已經說過加合作用是烯類氫化物及其他未飽和化合物的特性。如讓兩個氫原子加到乙炔的兩個相鄰的雙原子中，雙鍵結構立刻消失，變爲單鍵結構，產物是乙烷。實驗室將乙炔和氧氣的混合物從燒熱的 (130°—150°) 煤末中通過，得出乙炔氣。



工業上採用這個反應製造乙炔氣，爲供應凍冷機之用。這種還原法，叫做塞柏梯爾山德達反應 (Sabatier Senderen's Reaction)

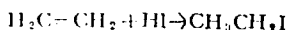
。他在工業上的大應用，暫擱到第八章中 (油) 詳細討論。

乙烯能和鹵素直接加合。例如他和氯氣加合，生成的油狀液體，叫作二氯化乙烯。

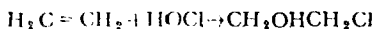


化學實驗室中以採用溴液比氯氣較為方便。二氯化乙烯是很普通的化合物。它是原子量最大的鹵素，比溴較不活潑。他和乙烯所成的加合物不穩定，容易自行分解為游離碘。因此多碘化烯(Alkene polyiodides)不易得成，亦無重要的用途。

乙烯更能和鹵化硝酸加合。普通言之，任何加合劑須能自行解離為兩部份，纔能和乙烯容易化合。從無機反應觀之，氯化硝酸即鹽酸為穩定的鹵化硝酸，所以甚難與乙烯加合。溴化硝酸次之。碘化硝酸最不穩定，最易與乙烯化合。

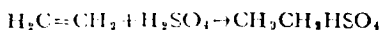


次氯酸亦能和乙烯加合，主要產物是乙烷氯醇(Ethylene chlorohydrin)



氯醇代表一組含鹵的氯氧代醇。在歐戰之初年，乙烷氯醇是製芥子氣(Mustard gas)的重要原料。

乙烯和濃硫酸化合，生成硫酸乙烷氯：

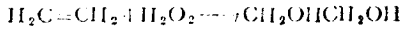


氣體分析中利用這個反應，吸收煤氣中的烯組碳氫化合物，

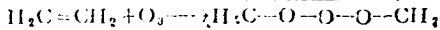
高錳酸鉀溶液不但能氧化乙烯，亦能使乙烯和水及氧發生加合作用

將乙烷氣通進冷的稀高錳酸鉀溶液中，他先發生複雜的加合作用。倘若加熱，就被高錳酸鉀氧化為二氧化碳氣及水等。大概乙烯在冷的高錳酸鉀溶液中，和過氧化氫似的中產物加合，變為

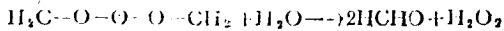
乙二醇 (Ethylene glycol) :



乙烯和臭氧加合，生成臭氧化乙烯 (Ethylene ozonide)



臭氧化物的極易發生水解作用。水解作用發生時，碳原子與氧原子分裂，變為醛：

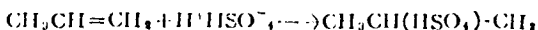
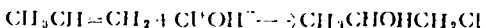
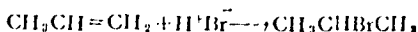


這種結果表明雙鍵或多環結構都比單鍵結構不穩定。普通用兩條線代表未飽和化合物，在意義上實欠妥貼。初學者決不可依就普通常識，誤認二比一為強。

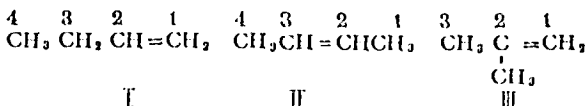
用途 乙烯有用為塗麻劑者，但似乙烯容易着火，用時須特別小心。自 1926 年起，因為業已用他催熟橙，桔，檸檬等。工業上用他製多種重要的商品如二氯化乙烯，乙二醇 (Glycol) 及乙胺醇 (Ethanol amine) 等。

丙烯 (Propylene, Propane) C_3H_6 乙烯的四個碳原子都有相同的化學性質。他的甲烷衍生物只有一種，叫做丙烯 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 。

丙烯製法與乙烯的相同。他的物理及化學性質亦與乙烯的相似。不過丙烯為不對稱的氯化物。初學者定屢疑問不對稱的加合劑 (unsymmetric addition agents) 如臭化氫酸，次氯酸以及優良等對於不對稱的氯化物應如何加合呢？這個加合程序自要視各反應情形而定。普通言之，這類加合劑的正根必進入含較多的碳原子，負根進入含較少的碳原子。這種理論稱為馬科夫尼夫原理 (Markownikoff's rule)。初學者須牢記在心，為清楚而簡明此種反應式之用：



丁烯 (Butylene, Butene) C_4H_8 丙烯有三位不相同的氧原子，即甲炔根的，甲烯根的與甲炔根的氧原子。將其中任何一位的氧原子用甲炔根替去，都能得出丁烯。由此觀之，丁烯只能有三種。實驗室中亦只製得三種。



化學式 I 及化學式 II 代表常性氧氣化物，其中任何一個碳原子至多只與兩個碳原子結連。這兩種丁烯可從雙鍵位置之先後區別之。在化學式 I 中，雙鍵在於碳原子 1 與碳原子 2 之間（從近於雙鍵一端起，第一種為丁烯-1 (Butene-1)）。在化學式 II 中，雙鍵在碳原子 2 與碳原子 3 之間，稱為丁烯-2。化學式 III 叫做 2, 甲炔丙烯。在此丙烯名稱之末不必附寫 1 或 2，因為 2 甲炔丙烯的雙鍵必在於碳原子 1 與碳原子 2 之間。

這三種丁烯亦可當為乙炔的替代物。依着這種觀念，化學式 I 又可叫做乙炔乙炔，化學式 II 及 III 都可叫做二甲炔乙炔。但為區別計，須遵照下文原理命名：倘若兩個替代根都連於同一的碳原子，必生成不對稱結構，叫做不對稱化合物 (Asymmetric compounds)。如果兩個替代根（無論相同與不相同）分連於兩個相對的碳原子，就生成對稱結構，叫做對稱化合物 (Symmetric compounds)。化學式 III 是不對稱二甲炔乙炔，化學式 II 是

對稱二甲烷乙烯。

丁烯可用與製丙烯方法製得，他的物理和化學性質亦與乙炔或丙烯的相似。

烯組碳氫化合物容易發生聚合作用 (Polymerization)。兩個或更多個同一物質的分子自行化合時，所成的產物叫做該物質的聚合物 (Polymer)。將丙炔氣從燒熱的 (700°) 膠體二氧化矽中通過，小部份的乙炔變為甲烷，大部份的變為芬香族碳氫化合物以及烯組其他碳氫化合物。如讓乙炔從高壓電流中通過 (溫度保持在 10° 上下)，他就聚合為丁烯以及其他分子量較大的未飽和碳氫化合物。

將不對稱二甲烷乙炔用同樣方法處理，兩個分子自行化合，變為 2, 4, 4, 三甲烷戊烯 $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 。

別組未飽和有機化合物亦能發生聚合作用。有的可以自行發生，有的須借助熱或光，還有的須借助特殊化學試劑。

將烯組碳氫化合物用氯化鉛處理，就起聚合作用，生成人造滑潤油。

戊烯 (Pentene) C_5H_{10} 。在四組中，含有五個碳原子的碳氫化合物，統稱為戊烯。製常性及異性戊烯可用常性及異性戊烷為原料。

將各種戊烷從活性碳 (450° — 500°) 中分別通過，就生成相當的戊烯。他們都是液體，極易裝貯及轉運，將來可以成為有用的商品。將戊烯聚合，可以變為橡皮似的產物，

烯的生理作用 多數外科醫生相信吸入與烯組氣體碳氫化合物相處日久，能發生癌瘤 (Cancer)。煤氣廠工人常遭此不幸。前人以為烯組碳氫化合物能使人發生癌瘤。嚴密研究表明吸入烷組

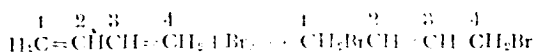
碳氫化合物無此現象，惟吸入場組碳氫化合物有此病。

雙烯組碳氫化合物 (Alkadienes)

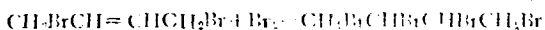
由上文觀之，普通式 C_nH_{2n} 代表含有一個雙鍵的場，普通式 C_nH_{2n-2} 就能代表含有兩個雙鍵的場，叫做雙烯。已知的雙烯數目不大，本節只討論四個最普通的雙烯。

最简单的雙烯須含有三個碳原子，叫做丙二烯 (Allene) $CH_2=C=CH_2$ 。丙二烯沒有重要的用途。二 $C=C=C$ 或 $C=C=C=C$ 為本組碳氫化合物的特有原子團。

丁二烯 (Butadiene) 含有四個碳原子，常註丁烯只有兩種。一種叫做丁二烯 -1,2 $CH_3CH=CH-CH_3$ ，他種叫做丁二烯 -1,3 $CH_2=CH-CH=CH_2$ 。任何化合物中具有丁 -1,3 的排列法者，統稱為隔雙系 (Conjugated system)。在隔雙系中，兩個雙鍵合成一單位，不易單質發生化學反應。例如丁二烯 -1,3，用溴處理，碳原子 1 和碳原子 4 各收上一個溴原子，雙鍵結構移到碳原子 2 與碳原子 3 之間。



倘若繼續用溴處理，他再收上兩個溴原子，得得 1, 2, 3, 4, 四溴代丁烷：



這種加合程序是隔雙系的特性。

異薈 (Isoprene) C_5H_8 異薈由丙二烯，甲基丁二烯 -1,3 $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ ，是丁二烯的一種富有研究興趣的衍生成物

。異薈是液體，在 -38° 凝固。異薈由異薈烯，得異薈。橡皮

大概是異萹的聚合物。橡皮化學提到第三十八章中討論。多種複雜的植物產物的分子中如冰片，玫瑰精，葉綠素，橡皮等都含有異萹單位。所以異萹研究對於進展植物化學及植物生理學都有重大的貢獻。

習 題

1. 倘將 13 公升乙炔 (測定時，溫度 20° ，壓力 750mm.) 用高錳酸鉀溶液氧化為二氧化碳氣和水，需用若干公分高錳酸鉀結晶？

2. 將乙炔用冷的稀高錳酸鉀溶液氧化變為乙烷二醇 (Glycol)，試寫出這個平衡的反應式？

3. 次氯酸的氯原子是正一價的，氯醇的氯原子是負一價的。丙炔用次氯酸處理，生成乙烷氯醇 (Ethylene Chlorohydrin)。試用平衡反應式表明其中氯原子收上若干電子以及碳原子失去若干電子。

4. 須將何種有機化合物聚合，纔能製得 3,5 二乙炔 5, 甲炔庚炔 -3。反應式？

5. 依着馬科日柯夫原則，將不對稱 2- 常性丙炔乙炔 (As-2- n-propylethyne) 用溴化鉍處理，可以得出何種產物？

6. 將某種木村乾餾，得出 2,3 二甲炔丁雙炔 -1,3。倘讓他和等分子量的溴化合，可以得出何種產物？

第 五 章

炔組碳氫化物

(ALKINES OR ALKYNES)

炔組碳氫化物的普通式是 C_nH_{2n-2} 。他們是雙烯組的同份異構物，但在化學性質上相差甚大。

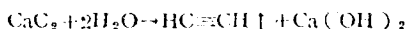
最簡單的炔叫做乙炔。他的化學性質可以代表炔組別種碳氫化物。前文已經說過依普H內瓦系統，所有烷組碳氫化物的名稱都終以烷字（—ane），烯組的都終以烯字（—ene）。同樣言之，所有炔組碳氫化物的名稱都終以炔字（—ine 或 yne）。

炔組碳氫化物都含有三鍵結構，他們的未飽和性更比烯組碳氫化物的大。例如乙炔只含有兩個C原子，他的未飽和性質竟與丁雙烯的相等。

乙炔 (Acetylene or Ethyne) C_2H_2

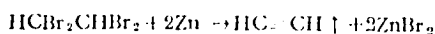
性質 木生燈的煤氣焰向燈管裏返燃時，生成小量的乙炔氣。他是無色氣體，不溶解於水，但能溶解於丙酮 (Acetone)。普通製得的乙炔都有感應的氣味。據說純粹的無此氣味。

製法 碳化鈣和水化合，生成乙炔和氫氧化鈣：

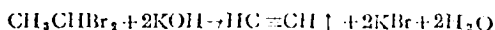
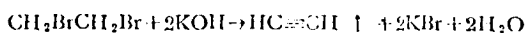


將烷組碳氫化物的二鹵代物的鹵原子用化學方法移去，或將他們的一位替代物去掉一個鹵化氫分子或一個硫酸分子，都能生成雙鍵結構，得烯組碳氫化物。同樣言之，將他們的四鹵代物

的四個鹵原子用化學方法移去，必得出炔組氫化合物。例如把四溴化乙炔 $\text{CHBr}_2\text{CHBr}_2$ 溶解在酒精中，加入鋅末加熱。四溴化乙炔就失去四個溴原子，變為乙炔：

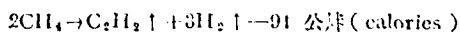


將二溴化乙烯或將二溴代亞乙烷 (Ethylidene bromide) 用過量酒精或氫氧化鉀液加熱處理，這兩種溴化物各失去兩個溴化氫分子，都變為乙炔：



倘若反應物挑選得當，分子量較大的炔組氫化合物亦可用上文所說的方法製得。

乙炔在工業上有重要的用途。煤氣中含有多量的甲烷氣，售價甚廉。化學家曾嘗試多次，欲把甲烷變為乙炔。這種嘗試今已成功。將甲烷氣在低壓力 (50 mm) 通過燒紅的 (1000°) 石英管 (矽煤) 裏，大約三分之二的甲烷可以失去氫原子，變為乙炔氣。

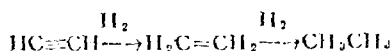


這種製法倘能推廣為工業製造法，他比今日通行的乙炔的製造法，可省製造費約百分之六十。這個例子可以表明為何今日有機化學研究多傾向於探討新視域。

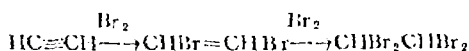
化學性質 乙炔燃燒時，放出水 and 二氧化碳氣。他被高錳酸鉀溶液氧化，生成草酸，二氧化碳氣以及其他分解物。

前文已經說過單鍵結構比雙鍵穩定。初學者不可誤認三鍵結構更比雙鍵強。實驗事實證明末飽和碳原子為全分子中最弱之點，有最大的化學活潑性，容易和別種試劑發生加合作用。任何能

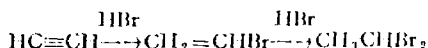
與乙炔起作用的試劑都能和乙炔化合。例如將乙炔和氧氣的混合物從冷的鐵末中通過，就起反應，放出熱能，先生成乙烯，最後變為乙烷：



乙炔和溴加合，先生成二溴化乙炔，然後變為四溴化乙炔：

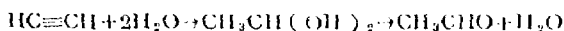


鹵化氫氣如溴化氫，氯化氫等也能和乙炔加合，先生成溴代乙炔等。然後依着馬科且柯夫原則，再加入一個溴化氫分子，變為溴代亞乙烷（Ethylidene bromide）：



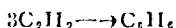
總而言之，乙炔的加合作用都須先經過乙烯結構的生成。初學者如能記準這種事實，將來對於炔組的其他鹵化物的加合反應，都能信手寫出。

用硫酸錳為觸媒，乙炔能和水加合。依着馬科且柯夫原則，產物當為 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ 。但因同一的碳原子，甚難與兩個氫氧根穩定性結合，這種產物立刻失去水一個分子，而變為乙醛 CH_3CHO ：



前文已經說過炔組鹵化物能起聚合作用(Polymerization)。炔組鹵化物尤以含有副變系的都有強大的聚合勢。炔組的未飽和性與雙炔組的相等，而三鍵結構更比雙鍵的緊縮。以理測之，他們當有更強的聚合勢。因此將乙炔從燒紅的石英管中通過，就變為三聚物（Trimer），即三個乙炔分子自行結合，生成

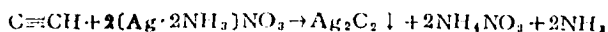
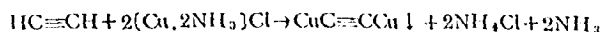
一個苯分子。：



這個反應富有討論的興趣。苯為芬香族化合物的母體物。工業上用煤膠為取苯原料。他是六碳環狀氧化物。今日有機化學中已有多種反應能把脂肪族化合物變為芬香族或環族化合物。上列反應為最普通之一。進一步言之，倘若他日全球煤耗盡之後，煤膠來源斷絕時，就可以用碳化鈣製苯。

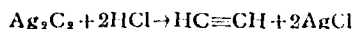
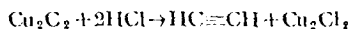
乙炔以及炔組的多種氧化物都能和特種金屬或他們的鹽發生下列特殊反應。大概與三鍵碳原子結合的氮原子具有薄弱的酸性。例如鎂金屬與乙炔氣在高溫度接觸許久，生成 $CH \equiv CNa$ 或 $NaC \equiv CNa$ 至視反應物比量以及反應情形如何而定。這類衍生物在水中不穩定。

乙炔在鹼性溶液中和銀鹽及亞銅鹽化合，發生碳化銀或碳化亞銅沉澱。以用含氮硝酸銀溶液或含氮氫化亞銅溶液為最適宜。



碳化亞銅是赤紅色沉澱，濕時甚為安全。乾後，加以打擊或加熱，就起爆炸作用。碳化銀 Ag_2C_2 是白色沉澱，他的爆炸性比碳化亞銅的大。

這些碳化金屬用稀鹽酸處理，立刻分解為乙炔和相當的金屬鹽。



甲烷乙炔 $CH_3C \equiv CH$ 或乙炔乙炔 $C_2H_5C \equiv CH$ 亦能和含氮銀鹽或亞銅鹽溶液起反應，生成這些金屬的衍生物。二甲炔乙

炔 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ 。在含氮金屬鹽溶液中不能起同樣的反應，因為他不含有這種含氮的原子團 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 。

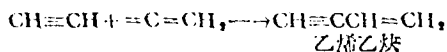
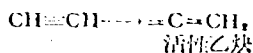
用途 在本組中，惟獨乙炔在工業上有重要的用途。他和適量氧氣的混合物燃燒時，發生極熱的火焰，叫做氧炔火炬 (Oxy-acetylene torch)。工業上用這種火焰切割或鍛合鋼軌等。他在不足量的空氣或氧氣中燃燒，發生多量的黑煙。他在適當的燈頭中燃燒，並與多量空氣或氧氣接觸，發生極燦亮的火焰。大概由分解作用所成的碳粒子受強熱變亮，所以放出強光。

昔人燃點乙炔氣多遭不幸之事，因為這種化合物不穩定，不能耐受高壓力。後來用壓力把他溶解在丙酮中，就無此事發生。一容積丙酮在高壓力下可以溶解 2000 容積乙炔氣。將此溶液裝在金屬罐裏用石棉心點着，就是氧炔火炬。

乙炔亦可當爲迷麻劑使用。用時，讓乙炔在低壓力從丙酮溶液中散出。至於帶出的丙酮蒸氣可用活性炭吸收掉。研究結果證明用乙炔爲迷麻劑，不如用乙炔較爲滿意。

乙炔也是動力機的一種燃料。乙炔用化學方法處理，變爲乙醛和醋酸。這個反應已有工業上的應用（第十章）。人造膠工廠中需用小量的乙炔氣。

炔橡皮 (Duprene) 將乙炔氣通到含氮氯化亞銅溶液中，大部份發生聚合作用（大概同時生成活性乙炔分子），變爲乙炔乙炔 (Vinyl acetylene) 以及其他產物；



乙炔乙炔是無色氣體，有刺鼻甜味。他的沸點是 6° 。

乙炔乙炔在 30° 與濃鹽酸，氯化鋁和氯化亞銅的混合物振動四小時，就變為 2, 氯代丁雙烯 1,3 (Chloroprene) $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 。

2, 氯代丁雙烯 1,3 是無色液體，在 59.4° 沸騰。他能溶解於多種有機溶劑中。他的氣味似溴代乙烷。他甚活潑，能自行聚合 (Polymerizes)。通進氧氣，能使聚合作用加快；加入還原劑，聚合作用就變慢。初成的聚合物叫做 α 多 2, 氯代丁雙烯-1,3 (α -Polychloroprene)，可用地結方法 (加入酒精) 或真空蒸餾法 (成份不變) 分出。這種產物很軟，有彈性，能完全溶解於苯液。他的狀態及性質甚似生橡皮，可以碾成薄片。把他加熱，就變為高聚合物 (Higher polymer) 叫做 μ 多 2, 氯代丁雙烯-1,3 (Duprene)。這種轉變作用在 130° 時，可於五分鐘內完畢。 μ 多 2, 氯代丁雙烯 1,3 極似硬化橡皮。將他浸在苯液中，只腫漲不能溶解。他雖缺乏彈性，但比自然橡皮不但有較大的抗氣性，並且較易保留。他不受別種化學試劑侵蝕，亦不溶解於液體鹼類與氧化物中。他對於各種氣體的穿透性比自然橡皮的小，但有較大的親水性。總而言之，在今日諸種綜合橡皮中，以 μ 多 2, 氯代丁雙烯 1,3 為最似自然橡皮。他既有上列各種優點，將來在橡皮工業中定能佔一種重要的地位。

習 題

1. 溴液的密度是 3.19。將 8 公升乙炔氣 (測定時，溫度 25° ，壓力 771 mm) 用足量的溴處理，須用若干 c.c. 溴？
2. 如何能將乙醇變為乙炔，再將乙炔變為氯代亞乙烷 (Ethylidene chloride) ？

3. 將 22.4 公升甲烷氣（在標準情形）轉變為乙炔氣（溫度 1000° ，壓力 50mm），能生成若干公升乙炔氣和氫氣的混合物（測定溫度 0° ，壓力 760 mm）？

4. 倘要把乙烷乙炔，不對稱乙烷，乙烯和丁烷的混合物分開，須用何種方法？反應式？

5. 實驗室中都用含氮的銀鹽或亞銅鹽，但不用鎳鹽或鐵鹽試驗乙炔氣的性質。理由何在？

6. 前文已經說過三個乙炔分子聚合，生成苯。如讓三個甲烷乙炔分子照樣聚合，可以生成何種產物？反應式？

第 六 章

飽和及未飽和碳氫化物的鹵代物

(SATURATED AND UNSATURATED HALIDES)

鹵代烷 (Alkyl halides)

烷根爲飽和根，種類甚多，都是一價有機根。普通用 R 代表烷根，X 代表鹵根。所以鹵代烷的普通式爲 RX。重要的鹵代烷爲氯代烷，溴代烷，及碘代烷。

物理性質 在同烷根的鹵代烷中，碘代烷的密度最大，溴代烷次之，氯代烷最小。就沸點而論，氯代烷最低，溴代烷次之，碘代烷最高。氯代甲烷及溴代甲烷在平常溫度都是氣體，碘代甲烷是液體（沸點甚低）。在同鹵素的替代物中，他們的沸點跟着烷根的分量增大而升高。各種鹵代乙烷都是液體，但氯代乙烷極易揮發，須稍加壓力纔能保持液態。普通言之，自十四烷以下的鹵代烷都是液體。含碳最少的固體鹵代烷爲常性碘代十五烷 $n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}\text{I}$ （融點 $23.5^\circ\text{—}24.5^\circ$ ）。

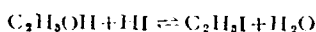
各種鹵代烷都是無色或白色化合物，不溶解於水。所有氯代烷都比水輕，溴代烷或碘代烷都比水重。他們都無壓惡的氣味。

製法 前文已經說過烷組碳氫化物最易和氫，溴發生替代反應。我們似乎可以採用這種反應製鹵代烷，可惜反應情形不易節制，不能得出純粹的鹵代烷。只有少數的鹵代烷如戊烷的鹵代

物等可用這種反應製得。實驗室中將甲烷或乙烷氣和氯氣在一起混合，加入適量的氮氣。為預防爆發之用。再加入少量的氯化銅和氯化亞銅為觸媒。這種混合物起反應時，可以得出 75—90 % 氯代甲烷或氯代乙烷。

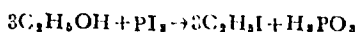
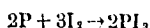
烯烴和炔烴用鹵化氫氣如溴化氫或碘化氫處理，亦能製得鹵代烴。氯化氫氣雖比溴化氫等較不活潑，但將乾的氯化氫氣在高壓力及 50° 時和乙炔氣混合，加入無水氯化鋅或氯化鋁為觸媒，可以得出多量的氯代乙烷。

將醇的氫氣根用鹵根替代，就生成鹵代烴。這種反應是鹵代烴的最普通製法。舉行這種製法的手續不一，以用鹵化氫酸和醇的混合物最為方便。例如濃碘化氫酸和醇在一起加熱，生成碘代烴。但是碘化氫酸容易分解，分出的游離碘常使碘代烴變紫紅色。所以這種產物須用硫代硫酸鈉溶液洗滌。各種鹵代烴亦可用同樣的反應製得：



須加入過量的鹵化氫酸為防阻鹵代烴的水解作用。製氯代烴時，須將氯化氫氣通到醇中，加入無水氯化鋅為去水劑。倘將醇和濃鹽酸在一起加熱，加入無水氯化鋅或氯化鈣為去水劑，亦能製得氯代烴。

最普通的實驗室製法是將醇用三鹵化磷處理。稱固定量的紅磷和碘或溴以及極小量的脫水氯化鋅放在燒瓶裏。他們立刻發生反應，生成的三鹵化磷不必分出，直接加入應盡量的醇。於是三鹵化磷和醇起反應，變為鹵代烴和亞磷酸：



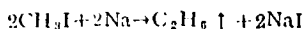
在實際上，這種反應并不如是之簡單。普通言之，任何反應物與反應物起作用時，產物的產量大小全視實驗情形如何而定。須將實驗情形節制得當，纔能得出最高的產量。至於如何節制法不能一言說定，斯為有機實驗中之三昧。

化學性質 鹵代烷似其他有機化合物，容易受光及空氣分解。純粹的鹵代烷為無色。溴代烷或碘代烷容易受光分解，呈紅黃色或暗紫色。將他們貯在暗棕色玻璃瓶裏，可以防阻這種分解作用。

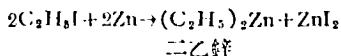
鹵代烷和金屬的反應是很重要的。例如碘代甲烷和格蘭斯頓合劑 (Gladstone Couple) 起作用，生成碘化鋅及甲烷；



鹵代烷和金屬鎂的反應，叫做阜爾茲反應 (Wurtz reaction)。阜爾茲反應須在乙醇溶液中舉行，產物是烷烴及碘化鈉；



鋅和鹵代烷化合，生成鹵化鋅以及能揮發的鋅代烷。



鋅代烷活潑，在空氣中能自行燃燒，容易引起不幸之事。巴里爾 (Barbier) 和他的學生顯林雅 (Grignard) 有鑒於此，致力比較各種金屬和鹵代烷的反應。結果以用鎂為最滿意。顯林雅繼續研究鹵代烷的種種化學性質，就發現顯林雅試劑 (Grignard reagent)。顯林雅反應時，將碎或條放在無水乙醇中，慢慢的加入鹵代烷 RX。所成的鹵代鎂鹽 RMgX 在乙醇溶液中可以成立下列平衡；

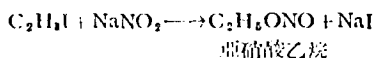
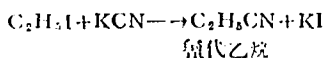
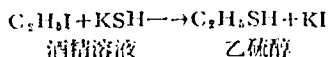


吉羅曼 (Gilman) 曾用高真空昇華法從碘代甲烷中，分出鎂代甲烷。這種結果可以證明上列平衡之存在。顏林雅試劑比鎂代烷較為安全。他在綜合有機化學 (Synthetic organic chemistry) 中有廣大的用途。他極易受水分解，發生下列反應：

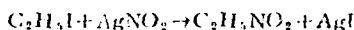


產物是烷和鹼氯化物，鹵化鎂和氫氧化鎂。本書中將來討論別種化合物的製法時，常要引用顏林雅試劑。

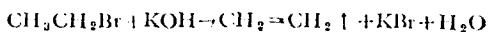
鹵代烷與下列各種試劑在一起加熱，發生複分解反應：



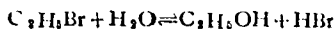
如用亞硝酸銀替代亞硝酸鈉為反應物，產物是硝代乙烷。(Nitroethane) 硝代乙烷與亞硝酸乙烷為同份異構物：



氫氧化鉀的水溶液和酒精氫氧化鉀溶液 (Alcoholic potash)，雖都為強鹼溶液，但他們對於鹵代烷的作用大有不同。酒精氫氧化鉀溶液和鹵代烷在一起加熱，鹵代烷失去鹵化氫分子，變為未飽和碳氫化合物。



反之，氫氧化鉀的水溶液和鹵代烷在一起加熱，只起尋常水解作用：



水解作用是一種復分解反應。加入的鹼能中和生成的酸，使水解作用可以依着質量作用的原理 (Principle of Mass action) 加快進行。除此外，氫氧化鈉的氫氧根亦為生成乙醇的必需成份。鹵代烷的水解反應與他的製法正相反。細加比較就能明瞭他們也是來復反應。

鹵代烷與無機鹵化物不同，不能電離。將碘代甲烷和水振動，加入硝酸銀溶液，能起少量碘化銀沉澱。這種結果非因碘代烷自己電離，乃是由於碘代烷經過水解作用而起的。將分子量較大的碘代烷在硝酸銀溶液中振動，都不起碘化銀沉澱。總而言之，有機鹵代物與無機鹵化物，在化學性質上有顯著的差異點。

碘代烷的活潑性比溴代烷大，溴代烷的比氯代烷的大。在同鹵素的替代物中，烷根的分量越大，鹵代烷的活潑性越小。碘代甲烷為最活潑的鹵代烷。

用途 鹵代烷的主要用途在於綜合成份複雜的有機化合物。氯代甲烷和溴代甲烷都是凍冷劑，但在歐美家庭中今已棄置不用，因為他們有毒，又無顯著氣味，倘若漏出，使人不知防避。氯代乙烷是一種局部迷麻劑。開割時，將他噴射在瘡口四周。他立刻蒸發，凍冷肌膚，使被割者暫不覺痛。前文已經說過四乙鉛為汽油的防燃劑。他是用氯代乙烷製成的。氯代乙烷和鉛合金化合，生成液體四乙鉛。四乙鉛有強毒。患者能發生急性鉛毒症候，狂呼好動，搥之以死。醫學家相信文死之由非開鉛毒，乃因四乙鉛自身在脂肪組織中，溶解後，侵入神經系，遂呈這種慘狀。多種鹵代烷都是有機溶劑。他們都不溶解於水，但有強大的溶解力。氯代丁烷是酒精的變性劑。

未飽和鹵代物 (Unsaturated Halides)

烯類及炔類碳鹵化物都能生成兩種鹵代物：(1) 鹵素與未飽和碳原子結合，(2) 鹵素與飽和碳原子結合。在 (1) 中，以溴代乙烯 (Vinyl Bromide) $\text{CH}_2=\text{CHBr}$ 為最普通例子。二溴代乙烯和酒精氫氧化鉀溶液加熱，就製得溴代乙烯。溴代乙烯與溴代乙烷，是無色液體，無重要的用途。他的溴原子不活潑，不能和別種試劑發生複分解反應。普通言之，凡與未飽和碳原子結合的鹵原子，都不活潑。初學者須牢記這個重要的概論。但他有少數的例外。未飽和鹵代烯能顯出烯的種種特性。

溴代丙烯 (Allyl bromide) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ 為 (2) 的最普通例子。他是無色液體。丙烯醇 (Allyl alcohol) 和溴化氫化合，生成溴代丙烯。他的物理性質與鹵代烷大致相似。他的化學性質與鹵代烷極相似，更顯出未飽和化合物的作用。換言之，他的雙鍵結構不能使飽和碳原子的鹵素很變不活潑。初學者倘能將這個概論以及上說的牢記在心，將來遇着這類較複雜的或新的化合物時，就能預定其化學作用為何若。

三氯代乙烯 (Trichloro ethylene) $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$

三氯代乙烯是沉重的無色液體，在 86.7° 沸騰。他不易着火，并有美好的氣味。

讓四氯代乙烷從燒熱的 ($400-500^\circ$) 浮石中通過，得出三氯代乙烯。他很穩定，雖把他加熱到 100° ，也不起分解作用。他和水汽或金屬接觸，都不起化學作用。

三氯代乙烯是一種有機溶劑，用途甚廣。洗擦衣服，金屬器皿和革貨品等都需用他。他亦是一種消毒劑，殺蟲劑以及油脂的提取劑。三氯代乙烯蒸氣吸進太多，固能發生中毒症候，但與新

鮮空氣交換後，就能很快的從體中排泄，使中毒症候立刻消失。

三氯化物的多鹵代物 (Polyhalogen Derivatives)

下表包括甲烷的所有多氯代物，多溴代物以及多碘代物。多鹵代物原不易製，又無實用，茲從略。

CH_2Cl_2	CH_2Br_2	CH_2I_2
二氯代甲烷	二溴代甲烷	二碘代甲烷
CHCl_3	CHBr_3	CHI_3
哥羅芳	三溴代甲烷	黃碘
CCl_4	CBr_4	CI_4
四氯化碳	四溴化碳	四碘化碳

這些替代物在工業上的應用及關係各不相同，下文只討論數種較重要的。

二碘代甲烷 (Methylene iodide) CH_2I_2 二碘代甲烷是無色液體。將黃碘還原，得出碘代甲烷。昔人多用紅磷和碘化汞為還原劑，今已改用亞砷酸鈉，不但實驗手續較為簡單，並且產量可以增大。

二碘代甲烷的密度甚大(3.33, 在 15°)。別種液體有機化合物的密度都比他小。他能與任何分量的苯(密度 0.8)混合。因此我們可以製出在 3.33 與 0.8 之間的任何一種密度的混合液。在藥物分析中，鑒定各種巔石的密度及分開他們時，需用這種混合液。

哥羅芳 (Chloroform) CHCl_3 哥羅芳亦稱三氯代甲烷是常用的迷麻劑。他是無色液體，比水重，有強大的折光性。他的蒸氣有美好的甜味。普通製法有三種：(1) 將甲烷直接用氯氣替代，(2) 將乙醇或丙酮用次氯酸氫化，(3) 將丙酮和氯化鈉的溶液

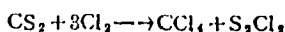
電解。

哥羅芳的碳原子含有三個氯原子，有迷麻神經的特性。別種與此成份相似的有機化合物亦有同樣的生理作用。外科醫生特別注意以用極純粹的哥羅芳為安全。其已分解的，患者吸入，有醉不復醒之虞，因為哥羅芳貯藏太久，容易分解為有毒的分解物。哥羅芳的結構式表明一個碳原子含有一個電正（ $+$ ）原子和三個電負氯原子。這個電正（ $+$ ）原子在光中極易和氧氣化合，先生成氯氣三氯化碳 CCl_3OH 。在這個分子中，同一的碳原子既含有氯原子又含有氧原子就不穩定，立刻失去一個氯化三分子，變為能斃命的光氣（Phosgene） $COCl_2$ 。因此為迷麻劑用的哥羅芳決不可含有光氣。倘將哥羅芳貯存於黑暗處或棕色瓶裏，同時裝滿，趕盡瓶裏空氣泡，可以不起這種分解作用。如果加入少量乙醇更為安全，因為乙醇能和光氣化合，變為別種無毒的產物。倘若吸進太多哥羅芳自身在人體中亦能發生特種毒症，大概他與肝中脂肪質能起作用，使血中的鈉和鈣逐漸減少。倘在事前，先加入 10—20% 巴拿，就能減輕他的毒性。

哥羅芳的最奇異的衍生物為氯苦（Chloropicrin） CCl_3NO_2 ，他是一種極毒的黃色液體。苦味酸用漂白粉處理，生成氯苦。前次歐戰中曾用他為軍用毒氣，昇平時可以替代二硫化碳殺除害蟲及真菌（Fungi）。

黃碘（Iodoform） CHI_3 黃碘生成黃色結晶，有特殊的強烈氣味。黃碘是乙醇用碘和稀氯氧化鈉溶液加熱製得的。他容易分解為游離碘，所以是一種極有效的殺菌劑。據說黃碘與動物組織接觸時，其中蛋白質的硫能使這種分解作用變快。今日他的用途已被別種無味的含碘衍生物或不含碘的化合物逐漸排替。

四氯化碳(Carbon tetrachloride)CCl₄ 從理論及實驗事實觀之，甲烷和氯氣直接化合時，最後產物是四氯化碳。工業上不用這個反應製造四氯化碳，但將氯氣通到二硫化碳液中，製出大宗四氯化碳。



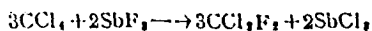
四氯化碳是沉重的無色液體，有強大的折光性。他的密度比水大。他的積原子似哥羅芳，含有數個氯原子，所以他亦具有迷麻性但無此應用。吸入多量的四氯化碳氣，能使肝裏脂肪質衰敗。醫生有時用他殺除大小腸裏的鈎蟲。

四氯化碳是一種重要的有機溶劑。他不着火。亦不易揮發(沸點 76.8°)，裝運甚為方便。他的蒸氣壓力雖不很大，但在提取物中能自行蒸發。他能溶解溴及碘。定性分析中利用這種特性鑑別溴及碘。他亦能溶解油及脂，工業上就用他為油的提取劑。多種擦洗劑中都含有四氯化碳液。

四氯化碳分子不含有氧，不能燃燒，可為滅火劑之用。他與火焰接觸，他的沉重蒸氣罩在火焰四周，可以隔斷空氣。同時由氧化作用所吸收的多量熱能使可燃物的溫度降低到着火點之下，火就自滅。

二氯二氟化碳 (Dichlorodifluoro methane) CCl₂F₂

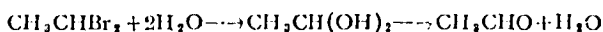
此因化學家蘇瓦思 (Swarts) 首先製得這種化合物。密極利 (Midgley) 曾用四氯化碳製他：



他頗為現代化學家所重視，因為他有凍冷劑的可用性。他無毒，不着火，亦不侵蝕物品。將來能成為良善的家用凍冷劑。

溴代亞乙烷(Ethylidene bromide) CH_2CHBr_2

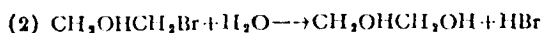
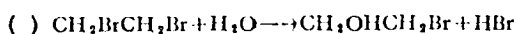
溴代亞乙烷是無色液體，在 110° 沸騰。將乙炔氣通到濃溴化氫酸中，製得溴代亞乙烷。其中溴原子的化學性質，與別種溴代烷的相似。在這個化合物中，同一的碳原子含有兩個溴原子，水解之後，所成的二氫氧衍生物必不穩定，立刻自行失去水分子，變為乙醛 CH_3CHO ：



普通言之，倘若同一碳原子含有兩個鹵代根，完全水解之後最後產物必含有羰基根 $>\text{C}=\text{O}$

二溴化乙烯(Ethylene dibromide) $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$

將乙烯氣通到溴液中，就製得二溴化乙烯。他是沉重的無色液體，有美好氣味，不溶解於水。他的兩個溴原子似任何一溴代烷的溴原子，和化學試劑混合，都能發生反應。例如他和碳酸鈣溶液加熱，發生兩步反應如下：



所成的溴化羧酸，立刻和碳酸鈣化合，變為溴化鈣和碳酸。

二氯化乙烯(Ethylene dichloride) $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$

二氯化乙烯的售價比二溴化乙烯賤，但有相似的性質。他已成爲重要的商品。他是極穩定的氯代烷。他無侵蝕性，雖和水煮沸甚久，亦不起輕微的水解作用。他在 83.5° 沸騰，可爲提取劑之用。提取植物油或蠟，都可用他。他和四氯化碳的混合液是菓密的殺菌劑及洗染店的擦洗劑。他不易氧化。倘若和三分之一的（以容積計）四氯化碳混合，就不能燃點。工業上更用他爲漆的溶劑，只要用者稍加小心，便無中毒危險。

習 題

1. 舉行顧林雅反應 (Grignard reaction) 須用乙醚為溶劑，理由安在？
2. 第三級丁醇和鹽酸起反應，生成氯代丁烷 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{CCl}$ 。將這種產物用：(1) 金屬鎂，(2) 酒精鉀氧化鉀，(3) 鉀氧化鉀水溶液，分別處理，各得用何種產物？
3. 如何可用常性丙醇製得溴代異性丙烷？
4. 如讓溴代丙烯和次氯酸起反應。可以得用何種產物？
5. 製二碘代甲烷時，如用亞砷酸鈉為還原劑，砷的原子價受變動否？反應式？
6. 氯代甲烷可否當為凍冷劑使用？
7. 把哥羅芳和四氯化碳分別水解後，各生成何種產物？

第 七 章

醇 (Alcohol)

碳氧化物的含氧衍生物種類甚多，醇為重要之一。醇含有氧氣根，可以依着氧氣根的數目多少，分為一醇二醇，三醇等。

飽和一醇 (Saturated Monohydroxy Alcohols)

這組醇的普通式是 $C_nH_{2n+1}OH$ ，為烷組碳氧化物 C_nH_{2n+2} 的氧衍生物。甲烷的衍生物叫做甲醇，乙烷的叫做乙醇，丙烷的叫做丙醇。

醇的同份異構物比相當碳氧化物的多，因為把所有各位置不相同的氧原子用氧氣根替去，都能得出一種新醇。甲烷的四個氧原子都相同，只生成一種醇，即甲醇 CH_3OH 。乙烷的六個氧原子都相等，亦只生成一種醇，叫做乙醇 C_2H_5OH 。在丙烷分子 $CH_3CH_2CH_3$ 中，兩個甲烷根的氧原子都相同，但與甲烯根的不同。換言之，此端甲烷根的氧原子各與彼端乙烷根的氧結合，所以兩個甲烷根的氧原子都完全相同。至於甲烯根的氧原子却與兩端甲烷根的氧原子不相同。將甲烯根的氧原子用氧氣根替去，產物是常性丙醇 $CH_3CH_2CH_2OH$ 。把甲烯根的氧原子用氧氣根替去，產物是異性丙醇 $CH_3CHOHCH_3$ 。這兩種丙醇在實驗室中都已製得。

常性丁烷有兩位不同的氧原子即 $CH_3CH_2CH_2CH_3$ ，異性丁烷亦有兩位不同的氧原子即 $(CH_3)_2CHCH_3$ 。統共有四位不相同的氧原子 (即 a, b, c, d.)。如果各用氧氣根替去，可以生成

四種丁醇如下。

- (a) 常性丁醇 (Normal butyl alcohol) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
 (b) 第二級丁醇 (Secondary butyl alcohol) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$
 (c) 第三級丁醇 (Tertiary butyl alcohol) $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$
 (d) 異性丁醇 (Iso butyl alcohol) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$

這四種丁醇的性質各不相同，在實驗室中亦都已製得。

依着同樣的推測及寫法，我們可以寫出戊醇，己醇的各種同份異構物。總而言之，碳原子越多，醇的同份異構物亦越多。

醇的名稱 醇的命名法有三種。初學者須分別牢記，否則將來在化學文獻中甚易發生誤解。下文就討論這三種命名法：

1. 日內瓦系統 在三種命名法中，以日內瓦系統最為有條而不紊。本書中多採用這種命名法。(1) 以最長直鏈為主體，並保留其原來烷根的名稱，(2) 末端附以醇字 (ol)，(3) 用阿刺伯數字分別表示替代根及羥基的位置。例如 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 叫做丙醇 (Propanol-1)， $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 叫做 2-甲燒丙醇 (2-methyl propanol-1)

2. 通常命名法 這種命名法甚為簡易。將直鏈醇稱為常性醇，分支醇稱為異性醇。分支多者再附以第一級醇，第二級醇，第三級醇等字。這種命名法對於分子量大的分支醇甚難區別。

3. 甲醇命名法 把各種醇都當為甲醇 (Carbinol) 的衍生物。換言之，他們好像都是由於把甲燒根的氫原子用別種烷根替去而成的。例如乙醇依着這種系統，應叫做甲燒甲醇，第二級丁醇應叫做甲燒乙燒甲醇 (即假定甲醇的兩個氫原子同時被甲燒根和乙燒根分別替去)。

醇	1. 日內瓦系統	2. 通常命名法	3. 甲燒醇系統
CH_3OH	甲醇(methanol)	甲 醇	甲 醇 (Carbinol)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	乙醇(Ethanol)	乙 醇	甲燒甲醇
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	丙醇-1(Propanol-1)	常性丙醇	乙燒甲醇
$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	丙醇-2(Propanol-2)	異性丙醇	二 甲 燒 甲 醇
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	丁醇-1(Butanol-1)	常性丁醇	丙燒甲醇
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3)$	丁醇-2(Butanol-2)	第二級 丁 醇	甲燒乙燒 甲 醇
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2, 甲燒丙醇-2 (2, methyl propanol-2)	第三級 丁 醇	三 甲 燒 甲 醇
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	2, 甲燒丙醇-1 (2 methyl propanol-1)	異性丁醇	異性丙燒 甲 醇

醇的種類 上列結構式可以表示醇有三種：(1) 與氫氣根結合的碳原子含有兩個氫原子和一個燒根。這種醇的普通式是 RCH_2OH ，叫做第一級醇 (Primary alcohol)。第一級醇的持有原子團為 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 。

(2) 與氫氣根結合的碳原子含有一個氫原子和兩個燒根。這種醇的普通式是 R_2CHOH ，叫做第二級醇 (Secondary alcohol)。第二級醇的持有原子團為 $=\text{CHOH}$ 。

(3) 與氫氣根結合的碳原子含有三個燒根，但無氫原子。這種醇的普通式是 R_3COH ，叫做第三級醇 (Tertiary alcohol)。第三級醇的持有原子團為 $\equiv\text{COH}$ 。

甲醇 (Methyl alcohol 或 Methanol) CH_3OH

產佈 甲醇為本組最簡單的醇，只含有一個碳原子和一個氫氣根。冬青油中含有柳楊酸甲酯，用氫氧化鈉溶液處理，就得

出游離甲醇。落葉中含有羧基酸甲酯，也含有微量的甲醇。

物理性質 甲醇是無色液體，在 66° 沸騰。他有微弱的美好氣味。他能與任何分量的水混合，是有機化合物的一種良好溶劑。

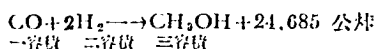
製法 甲醇俗稱木酒精或木精。從前都是把木材乾餾製得的。適用的木材有兩種：(1)硬木如橡樹，樺樹，楓樹等，(2)松木如黃松，紅松等。把硬木放在層裏乾餾能產出較多量的醋酸和木酒精。松木乾餾却產出較多量的松脂和松精油。此外尚放出可燃氣體，雜醋酸(Pyroligneous acid)和樹脂；餾裏剩下木炭。

雜醋酸中含有醋酸 4—7%，甲醇 4—5% 以及小量的丙酮(Acetone)。加入石灰中和，醋酸變為醋酸鈣。將這混合物蒸餾，就通出粗木精，同時把渣液加濃到漿狀為止。這種渣滓呈灰黃色粒狀，含有 80% 醋酸鈣，可以製造醋酸及丙酮之用。再將粗木精放在蒸餾瓶裏用分餾柱分餾，得出「82%木酒精」。這種木酒精中含有醋酸甲酯 6—8%，丙酮 12—14%，甲醇 65% 以及 1% 別種化合物如乙醛，丙酮醛和丁酮等。將這混合物，再加以分餾，最後得出純粹甲醇。

數年前這種乾餾木材工業尚可獨操左券，今則將玉米澱粉或別種糧食發酵，都能得出大宗丙酮。將乙炔氣用化學方法處理，可以得出醋酸。即甲醇自身亦可用一氧化碳氣和氮氣的混合物或用二氧化碳氣和氮氣的混合物製成。美國在 1930 年用綜合方法製出 10,000,000 加倫甲醇，同年中木材乾餾工廠中僅能產出 5,500,000 加倫。這種差異表示有機研究的新結果可以推倒舊製造法。

遠在 1913 年，德國已發給一種專利券以一氧化碳氣和氮氣

的混合物為製造含氧有機化合物的原料。適逢歐戰爆發，這種實驗工作遂中輟。歐戰告終後，德國復開始研究。結果表示在適當情形下，一氧化碳氣能和氫氣化合，變為甲醇：



上列反應式表明三容積氣體反應物化合後，生成一容積產物。依拉賽梯里原理（Le Chatelier's principle）壓力越大，甲醇的產量亦越大。綜合法之能成功全賴於取得最良情形。最良情形即最適宜溫度，高壓力以及最有效的觸媒。美國化學家福羅力舒（Frolich）及其同事對此曾細加研究。

最適宜的溫度為 $300^\circ\text{—}350^\circ$ 。一氧化碳氣和氫氣的混合物在 300° 及平常壓力不生成甲醇，在 300° 和 68 氣壓時可以生成近乎 100% 甲醇。為力求增大甲醇的產量及預防甲烷的生成計（ $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ），工業上尚極力設法提高壓力。今日通用的壓力為 204 氣壓。

在這種製造法中，任何單獨一種金屬的氧化物都不是為強有力的觸媒。以採用兩種或更多種金屬的氧化物并且至少須有一種在這反應中不受氫氣還原者為佳。研究結果表明銅，鋅，鎳三種金屬的氧化物（分子比率為 49 : 43 : 8）比任何其他混合物都有較強大的功效。

在最良情形下製出的產物含有 99—100% 甲醇和少量的水。

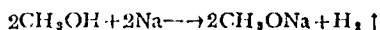
美國在 1927 年開始用一氧化碳和氫氣的混合物製造甲醇。這個新工業發達甚快。下列關於甲醇的進口值及出口值係從美國海關報告書中摘來。美國在 1929 年，醇（全為甲醇）的進口值為美金 239,000 元，在 1930 年，他的進口值降到美金 30,000 元，在 1929 年，甲醇的出口值為美金 498,000 元，在 1930 年，

他的出口值升到美金 952,000 元。

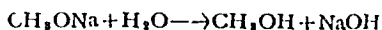
甲醇的結構式 前文已經說過醇為碳氫化物的氫氧衍生物。所以甲醇能顯出種種與水 (HOH) 相同的反應。他和金屬鈉化合，生成氫氣和甲醇鈉 (Sodium methoxide)。他和三氯化磷起反應，失去氫氧根變為氯代甲烷。這個反應證明甲醇分子中含有一個氫氧根。甲醇的氧原子既與氫原子結合，又與碳原子結合，他的結構式必為 CH_3OH 。同樣反應亦能證明別種醇都含有氫氧根。

化學性質 甲醇的化學性質可以分為：(1) 氫氧根的氫原子 (Replaceable hydrogen)，(2) 氫氧根 OH，(3) 第一級醇根— CH_2OH ，(4) 甲醇分子 (CH_3OH) 四項討論；

1. 氫氧根的氫原子 甲醇含有四個氫原子，只有一個氫原子能和金屬鈉起置換反應。表示這個氫原子獨具有成酸性：



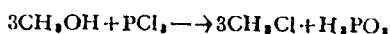
主要產物叫做甲醇鈉 (Sodium methoxide)。他的成份類似無機弱酸和無機鹼化合而成的鹽。所以他亦易起水解作用：



甲醇鈉很活潑，可為綜合別種有機化合物之用。他和別種醇的同樣衍生物在有機化學中統稱為烷醇化物 (Alkoxide)。

2. 氫氧根 甲醇的氫氧根很活潑，和下列各種試劑混合，都能起反應：

(1) 三氯化磷 甲醇和三氯化磷化合時，他的氫氧根立被三氯化磷的氯原子替去，



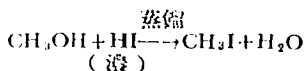
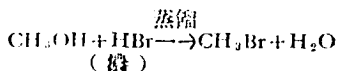
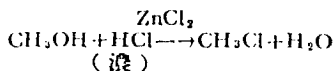
這個反應可用以鑑別任何有機化合物的氫氧根。甲醇和三溴

化磷或三氯化磷混合，亦發生同樣的反應。

(2) 五氯化磷 甲醇和五氯化磷化合。就失去錳氧根，生成氯代甲烷：

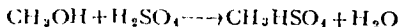


(3) 無機酸 甲醇和鹵化氫酸在一起加熱，生成鹵代甲烷和水。這種反應貌似中和反應，而實非然。他既非電離子與電離子化合，而又進行得極慢。在等濃度中。反應速率大小跟着所用的鹵化氫酸而不同。他和鹽酸化合的速率都比和溴化氫或碘化氫的小。通常加入氯化鋅為去水劑。

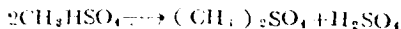


欲使多量的醇變為鹵代烷，須加入過量的鹵化氫酸。

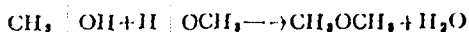
甲醇和濃硫酸很留神的加熱，生成硫酸甲烷錳 (Methyl hydrogen sulfate)，亦叫做甲烷硫酸 (Methyl sulfuric acid)：



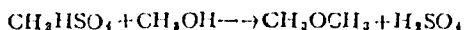
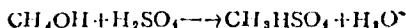
將硫酸甲烷錳在低壓力下蒸餾，得出的極毒產物，叫做硫酸甲烷 (Dimethyl sulfate)：



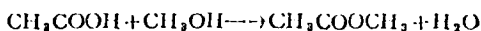
(4) 甲醚 (Methyl ether) 的生成 把兩個甲醇分子用化學方法去掉一個水分子，得出的產物叫做甲醚。在甲醚分子中，兩個甲烷根都與同一的氧原子相連：



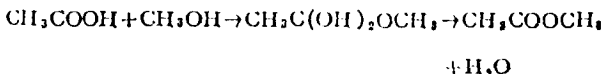
去水方法甚多。普通將固定量的甲燒醇和濃硫酸混合，先變為硫酸甲燒氫，然後再加入等分量的甲醇蒸餾，就得出甲醚。



(5) 甲酯 (Methyl ester) 的生成 甲醇和有機酸化合，產物是有機酸甲酯 (Methyl ester)。這個反應本身不能完畢，因為所成的酯極易水解為原來的反應物。倘若加熱并加入適宜的觸媒如濃硫酸，就能近乎完畢：

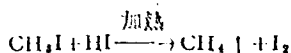
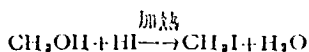


據說他似別種有機反應，先生成加合物，然後失去水：

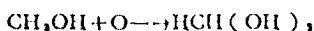


在這種化合物中，同一碳原子含有兩個氫氧根，所以極不穩定，結果失去一個水分子，變為醋酸甲酯。

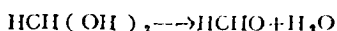
(6) 還原作用 醇不能直接被還原為碘氫化物，須將他的氫氧根先用鹵素原子替去，然後加入還原劑還原，纔能得出碘氫化物。普通用碘化氫酸為還原劑。他在高壓力下或高壓管裏能和甲醇發生這種反應：



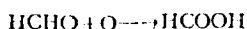
3. 第一級醇根—CH₂OH 這個原子團具有極易氧化的結構—CH₂OH。氧原子極易闖入碳原子與氫原子之間，生成多個氫氧根：



但因同一碳原子不能和兩個氫氧根為穩定的結合，他就失去一個水分子，變為甲醛 (Formaldehyde)。

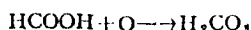


甲醛的碳原子尚具有還原性，再與氧化合，變為蟻酸：

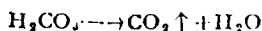


總而言之，甲醛和強烈的氧化劑如硝酸等起反應，先生成甲醛，然後變為蟻酸。

蟻酸再用強烈的氧化劑氧化，變為碳酸



碳酸不穩定，立刻失去水，放出二氧化碳氣：



4. 甲醇分子 甲醇和特種鹽化合，生成類似水合物 (Hydrate) 的分子化合物 (Molecular compounds) 如 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ 。多種化學書中把這樣結合的醇，叫做結晶甲醇 (Methyl alcohol of Crystallization)。

生理作用 純粹甲醇有毒，飲入少量能使人眼瞎。據說這種毒禍是由於他在血中被氧化為蟻酸和蟻酸而起的。這種見解雖似為合理，如今尚缺乏實驗根據。甲醇在體中排泄甚慢，有積少成多之患。毒候集中於特種器官，尤以兩目為最易受害。倘服 1—2 盎司 (1 盎司 = 28.35 公分)，就有立刻失明之險，在 36 小時內不施急救，可以斃命。他的致死劑為 2—4 盎司。呼吸器官先停止作用，然後斃命。倘若常在含有甲醇的空氣中操作日久，終有致瞎之虞。前人以為純粹甲醇無毒，最近研究表示無論純粹甲醇或粗甲醇都有同等毒性。

用途 甲醇是漆片的溶劑，酒精的變性劑，及製甲醛的原料。工業上製假琥珀，消耗大宗甲醇。汽車散熱器裏有時加入甲醇，可以防凍。美國在 1930-1931 年全國汽車共耗去 4,000,000 加倫甲醇。據說他在這種用途上，稍加小心於人無害。

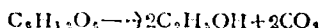
乙醇 (Ethyl alcohol 或 Ethanol) C_2H_5OH

產佈及性質 自然界產有小量的醋酸乙酯。乙醇是無色液體，有美好氣味。他在 78.32° 沸騰，能與任何分量的水混合。他燃燒時，發生淡藍色無烟火焰，生成二氧化碳氣和水。

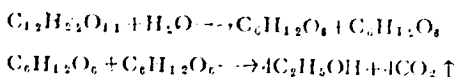
製法 工業上利用發酵作用，製造乙醇。法國巴斯德 (Pasteur) 首先發現發酵作用 (Fermentation) 以為糖被酵母分解為酒精及二氧化碳氣。後來研究表明酵母分泌發酵素，有酵素機有發酵作用。發酵作用在今日工業上應用甚廣，乙醇的生成為其中重要者之一。

生成乙醇的作用簡稱酒精作用 (Alcoholic fermentation)，以酵母 (Yeast) 的分泌液，叫做葡萄糖酵素 (Zymase)，為觸媒。葡萄糖，糖渣以及玉蜀黍，高粱，馬鈴薯，白薯，稻米，江米，小米，等都是可用的原料。下文分別討論。

1. 葡萄糖 (Glucose) 葡萄糖在 $23^\circ-25^\circ$ 之間和葡萄糖酵素 (Zymase) 起作用，放出二氧化碳氣，生成乙醇稀溶液；

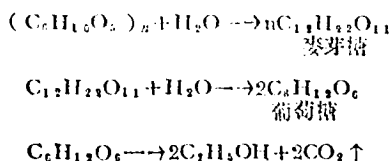


2. 糖渣 (Molasses) 糖渣中含有成份較複雜的糖如蔗糖等。所以用糖渣為原料時，須先設法分解為簡單的糖如葡萄糖和菓糖等。酵母中另分泌一種酵素，叫做轉化酵素 (Invertase)。轉化酵素能把蔗糖水解為葡萄糖和菓糖；葡萄糖酵素再把葡萄糖及菓糖分解為乙醇和二氧化碳氣。



美國及日本多用糖渣，製造酒精。大約有 90% 酒精都是從糖渣製得的。為求增大酒精的產量及改良他的品質計，須用純酵母發酵。將酵母放在糖渣或葡萄糖培養液中培養，加以人工選擇及特種，最後可以得出純酵母。發酵液的最良濃度為一容積糖液和四容積水。pH 值須在 5.0 上下。然後加入適量的酵母。酵母的應需量約合總容積百分之四到六。發酵作用進行約三晝夜之後，混合液中就含有 14—18%（以容積計）乙醇，以及其他物質如雜醇油（Fusel oil），有機酸等。雜醇油有毒，含有分子量較大的醇如丙醇，丁醇和戊醇等。戊醇在雜醇油中約佔百分之六十五到七十五。這種發酵液取出之後，用分餾柱分餾數次，最後通出的蒸餾液含有乙醇 95.37%（以重量計）和水 4.63%。這種混合液在 78.13° 沸騰。他的沸點比純粹乙醇的（78.32°）低。商業酒精含有 95% 乙醇（在 15° 時，以容積計）。

3 澱粉（Starch） 玉蜀黍，高粱，馬鈴薯等都含有多量澱粉。澱粉不能直接變為乙醇，須先用麥粉酵素（Diastase）水解。將大麥用水浸軟後，閉在暖室裏發芽。澱粉和所成的麥粉酵素起作用，變為麥芽糖。酵母分泌麥芽糖酵素（Maltase）和葡萄糖酵素（Zymase）。加入酵母，麥芽糖就變為葡萄糖，再由葡萄糖變為酒精：



新近工業上更用綜合方法製造酒精。綜合酒精的製造法先發軔於歐洲。美國在 1930 年開始經營，以乙炔氣，乙烯氣或自然燃氣的碳氫化物為原料。將乙炔氣和水蒸汽從氧化鋅觸媒中（沉澱在膠體二氧化矽之上）通過後，再從鐵組金屬如煤末等中通過，生成乙醇及他種醇。將乙烯氣和水蒸汽的混合物在 25—200 氣壓下從灼熱的（ 400° — 500° ）氧化鋯中通過，亦生成乙醇。這兩種製造法都可以表演觸媒在綜合化學中有極重要的用途。綜合酒精比用糧食製的賤，但比用糖渣的貴。

無水酒精（Absolute alcohol） 商業酒精以容積計約含有 6% 水，可用多種方法變為無水酒精。無水酒精雖曰無水，尚含有 1% 以下的水。於商業酒精中，加特種化學藥品如氧化鈣或氧化鋇等使與水化合，再加以蒸餾，就得出無水酒精。氧化鋇的去水力約比氧化鈣的大五倍。至於剩下的極微量的水須用金屬鈣去掉。氯化鈣不適用，因為他能和乙醇化合，生成四乙醇分子化合物 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。

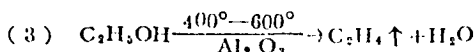
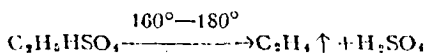
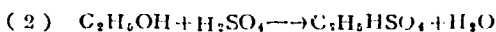
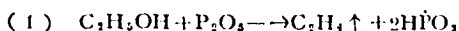
今日工業上改用分餾法製造無水酒精。於商業酒精中，故意加入少量的苯。將苯和乙醇以及水的混合物分餾，通出的沸點恆定的蒸餾液（沸點 64.9° ），含有苯 74.1%，乙醇 18.5% 和水 7.4%。水去盡後，剩餘的苯和乙醇在 68.3° 通出。最後甕裏剩下乙醇及分子量較大的醇，加以分餾，就得出無水酒精。這種無水酒精含有 99.8% 乙醇和極微量的苯。

商業酒精的水可用白色去水硫酸銅或高錳酸鉀結晶鑑別。去水硫酸銅遇水變為藍色五氫物；高錳酸鉀溶解於水中使酒精溶液呈紫紅色。碘化鈣亦有同樣的效用。他與水化合，所放出乙炔氣的容積大小，可以測定酒精中含有百分之幾的水。

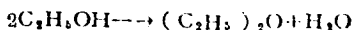
變性酒精 (Denatured alcohol) 將有毒的或氣味厭惡的化合物如甲醇，苯，甲酮或吡啶 (Pyridine) 等加到商業酒精中，就生成變性酒精。商業酒精稅輕。須加入變性劑，使奸商不得盜賣為飲料之用。美國財政部在 1931 年指定石油的特種分餾物叫做醇防 (Alcotato) 為變性劑。這種分餾物有臭蛋，臭蒜以及汽油與哥羅芳的混合氣味。飲之令人生病，但無傷生危險。但有人抗議醇防氣味太惡，不如仍用黃色木酒精之為愈。

化學性質 乙醇和金屬鎂，三氯化磷，五氯化磷，無機酸以及有機的化學作用都與甲醇的相似，無庸贅述。乙醇被氧化，先生成乙醛，然後變為醋酸。冷的醋酸對於氧化劑比醋酸穩定，不能再受氧化。乙醇的氧化作用比甲醇的較為複雜。據說在這種反應中， α 碳原子 (即第二個碳原子) 的氧原子亦同時起作用。

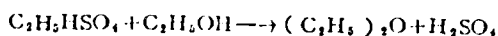
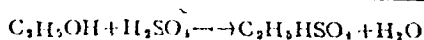
乙醇的第一個碳原子既含有氫氧根而 α 碳原子又含有氫，在適當情形下可以發生去水作用。例如他和五氯化磷，濃硫酸或別種觸媒如氧化鋁等加熱，就失去水分子，變為乙烯：



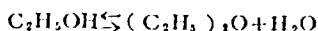
倘將兩個乙醇分子用強烈的去水劑移去一個水分子，就生成乙醚。



實驗室中用濃硫酸為去水劑。把溫度節制在 $130^\circ-140^\circ$ 之間；可以發生兩步反應如下：

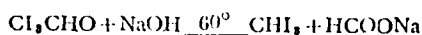
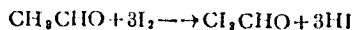
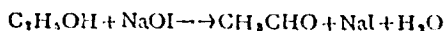


最近范亞芬 (Von Alphen) 獨不贊同這種解釋。他的研究結果表明乙醇和酸可以成立下列平衡：



如有氫離子 H^+ 或水合氫離子 H_3O^+ ($H^+ \cdot H_2O$) 在時，從左向右的反應在 100° 時，就開始發生。

乙醇的鑑別法 乙醇的鑑別法甚多，以黃碘試驗為最普通。將小量乙醇用碘化鉀的碘溶液以及極稀的氫氧化鈉溶液或用次氯酸鈉溶液加熱到 60° ，都能得出黃碘。黃碘造成黃色結晶，有特殊外觀及氣味，甚易識別。



這個試驗可以區別甲醇和乙醇，但不能絕對斷定乙醇的存在。別種有機化合物如丙酮等和黃等化合，亦生成黃碘。

生理作用 乙醇的稀溶液飲入小量，令人興奮，繼以困倦。內服過多，可以發昏或斃命。

用途 乙醇的產量甚大，售價又高，是今日工業上一種重要的有機製造品。提取有機物或配製藥酒，香水，味素以及漆，假漆等都須用他為溶劑。他亦是製造黃碘，哥羅芳，乙醚，三氯乙醛 (Chloral) 以及多種藥品，染料，香料，醋，膠棉物等的必須原料。實驗室中更用他為點燈或保藏標本。他能塊結蛋白質，殺除微生物，使標本不至腐爛。無水酒精和揮發油的混合物 (俗稱酒精代汽油) 是動力機的適用燃料。

醋酸鈣和 95% 酒精起作用，所成的膠體物俗稱固體酒精 (Solid alcohol)。這種混合物很快的固結為磚，較易裝運，用作燃料甚為便利。

乙醇的多種衍生物在工業上亦有重要的用途。乙醇鎂 (C_2H_5O)₂Al 是固體化合物，在 135° 融化的。把乙炔氣變為醋酸，須用他為觸媒。他是一種和緩的還原劑，也是一種乙炔化劑 (Ethylation agent)。把別種含有氧氣根，或氮氣根，或硫氣根的有機化合物用乙醇鎂處理，都可以替進乙炔根。

亞伯汀 (Avertin) CBr_3CH_2OH 是三溴代乙醇。外科手術中有時用他為大腸口迷麻劑。

分子量較大的醇 (Higher alcohols)

物理性質 在本同系組中 (參看下表) 醇的物理和化學性質跟着他們的分子量增大而遞變。由甲醇到十二醇，在平常溫度為液體，自十三醇以上為固體。甲醇，乙醇以及丙醇都能和任何分量的水混合。自丁醇以上，他們的水溶度逐漸減小，直到十六醇在水中近乎不能溶解。這種差異表示有機化合物的物理性質與所含的烷根大小或別種原子團的結構有密接的關係。有機化合物最易溶解於結構與已相類的溶劑。鹵化物都能溶解於任何別種液體鹵化物。甲醇能與任何分量的水混合，因為在甲醇分子中，氧氣根佔着重大部份，與水的氧氣根相同，就註定他們應有相類的物理性質。自丁醇起，烷根越變大，氧氣根的影響越薄弱。結果分子量很大的醇的水溶度近乎與鹵化物的相等。例如十六醇不溶解於水，十六烷亦不溶解於水。

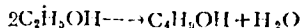
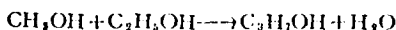
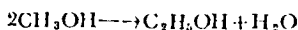
醇的化學性質亦跟着他們的分子量增大而遞變。例如分子量最小的醇如甲醇，乙醇等都能和金屬鈉發生強烈的反應；分子量大的醇

如十六醇等，與金屬鎳接觸，近乎不起反應。

通常名稱	II 內瓦系統	化學式	沸點	溶度(在100c.c. 20°的水中)
甲 醇	甲醇	CH ₃ OH	64.5°	
乙 醇	乙醇	C ₂ H ₅ OH	78.3°	
常性丙醇	丙醇—1	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	97.2	
異性丙醇	丙醇—2	CH ₃ CHOHC H ₃	82.3	
常性丁醇	丁醇	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	117.7	7.9克(20°)
異性丁醇	2-甲燒丙醇—1	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	107.3	9.98(18°)
第二級醇	丁醇—2	CH ₃ CH ₂ CH OHCH ₃	99.5	12.5(20°)
第三級醇	2-甲燒丙醇—2	(CH ₃) ₂ COH	82.8	
常性戊醇	戊醇—1	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	137.9	3.3(22°)
旋光戊醇	2-甲燒丁醇—1	CH ₃ CH ₂ CH (CH ₃)CH-OH	128	溶度小
異性戊醇	3-甲燒丁醇—1	(CH ₃) ₂ CHC H ₂ CH ₂ OH	131.5	2.67(22)
第三級 丁燒甲醇	2,2-二甲燒丙醇—1	(CH ₃) ₂ CCH ₂ OH	113--114	溶度小
二乙燒 甲 醇	戊醇—3	CH ₃ CH ₂ CH OHCH ₂ CH ₃	115.6	溶度小
甲燒常性 丙燒甲醇	戊醇—2	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH OHCH ₂	119.5(75 3mm)	4.2
甲燒異性 丙燒甲醇	3-甲燒丁醇—2	(CH ₃) ₂ CHC HOHCH ₃	112.5	溶度小
二甲燒乙 燒甲醇	3-甲燒丁醇—2	(CH ₃) ₂ COH CH ₂ CH ₃	101.8	溶度小
∴	∴	∴	∴	
常性辛醇	辛醇—1	C ₈ H ₁₇ OH	195.5	能溶解
常性壬醇	壬醇—1	C ₉ H ₁₉ OH	215	能溶解
常性癸醇	癸醇—1	C ₁₀ H ₂₁ OH	231	
∴	∴	∴	∴	∴

十六醇	十六醇-1	$C_{16}H_{33}OH$	344	不溶解
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
三十一醇	三十一醇-1	$C_{31}H_{63}OH$	88°(融點)	不溶解
三十二醇	三十二醇-1	$C_{32}H_{65}OH$	88°(融點)	不溶解

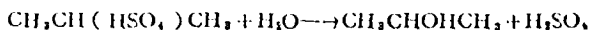
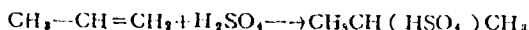
綜合反應 (Synthesis) 歷年化學家由嚴密的研究發現了醇的多種新綜合法，其中以綱煤法為最重要。將一氧化碳氣和氫氣的混合物從特種金屬的氧化物中通過(參看甲醇節)，製得多種分子量較大的醇，不過反應速率比綜合甲醇的慢。據說反應發生時，先生成簡單的醇。簡單醇互相化合，變為分子量大的醇。



得出的產物中不免夾雜有甲醇，醛，胺 (Amine) 以及少量的液體矽化物等。

今日工業上多用水煤氣 (一氧化碳氣和氫氣的混合物) 製造分子量較大的醇如丙醇，丁醇及戊醇等。德國工廠中將分子量較大的有機酸用氫氣及綱煤還原，製得大宗己醇。庚醇等。

炸筒瓶裏放出的未飽和矽化物亦為製醇的重要原料。將這種矽化物 (丙烯等) 用濃硫酸處理，並把生成的硫酸丙烷錫水解後，加以分餾，就得出丙醇等。



丙醇-2

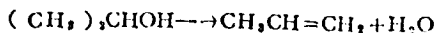
這種製造法的缺點有二： (1) 剩下的稀硫酸必須加濃，

(2) 同時生成的聚合物難以分開。將烯烴組烴氫化物借助觸媒之力使他直接和水加合，似能成爲製醇的較簡捷方法。但因產量不大，工業上尙不能照此實行製造。

第一級，第二級和第三級醇

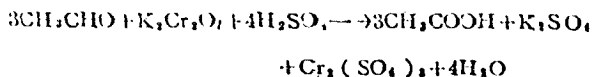
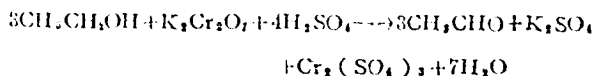
1. 化學活潑性的差異 在這三類醇中，烴基根的烴原子在化學活潑性上彼此相差甚大。他的烴原子和烴原子的結合力和他們烴原子所結連的烴根大小及多少都有直接關係。第三級醇 R_3COH 在平常溫度就極易和濃鹽酸化合，生成不溶解的烴代物。第二級醇 R_2CHOH 須借助氯化錳的去水力，纔能和濃鹽酸在短時間內（約五分鐘）起反應。第一級醇 RCH_2OH 在同樣情形下始終不與濃鹽酸化合。昔人曾用這種差異性，區別第一級，第二級和第三級醇。此外第一級或第二級醇均能與金屬鎂起強烈的反應但第三級醇和金屬鎂只起很慢的反應。

2. 對於熱的作用 將第一級醇加熱到 360° 尙很穩定。第二級醇在這溫度就分解爲水和烯烴組烴氫化物：

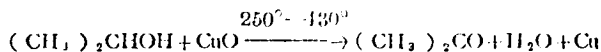


但他在 218° 時尙能穩定。第三級醇在 218° 就分解爲水和烯烴組烴氫化物。

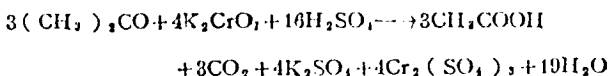
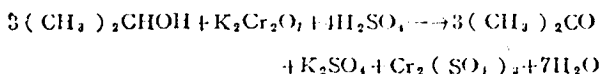
3. 對於氧化劑作用 第一級醇被銘酸氧化，先生成醛，然後變爲有機酸。所成的醛或酸的烴原子數目都與原來醇的相等。



第二級醇和叔和綫的氧化劑也反應，生成碳原子相等的酮：



但被強烈的氧化劑如鉻酸等氧化，就分解為碳原子較少的酸和二氧氧化碳等。

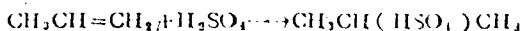


第三級醇被氧化時，所成的產物都比原來的醇含有較少的碳原子。

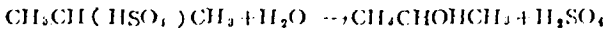
高醇的用途 近十餘年來動力機的用途甚發達。除車工業上需用大宗異性丁醇，戊醇等為汽油等的防爆劑外，他們都是綜合各種醇的原料。醇是重要的工業溶劑。辛醇至十二醇都帶有薔薇花香來，香料廠中用他們為調香劑。十六醇至二十醇可以替代甘油，臘等配製各種化妝品，消毒劑以及去垢劑。下文只討論數種較普通的高醇如丙醇，丁醇，戊醇等。

常性丙醇(Propanol-1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 雜醇油(Fusel oil)中含有較多量的常性丙醇。將雜醇油分離，就得出常性丙醇。他是製造多種醇的原料。

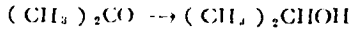
異性丙醇(Propanol-2) $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ 前文已經說過丙烯為炸雷石油的副產物，丙烯用濃硫酸處理，先生成丙烷硫酸鹽：



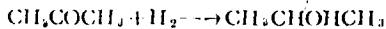
再加以水解，變為異性丙醇：



丙酮用鈉銀管和水還原，亦得用異性丙醇：



讓丙酮蒸氣和氫氣的混合物從煤末中（溫度 120° ）通過，主要產物是異性丙醇：



工業上用異性丙醇為溶劑，亦用他製造異性丙酮。異性丙醇可以替代酒精配製化妝品，漱口藥以及其他外用藥水等。他的毒性比乙醇大 2.44 倍。

常性丁醇（Butanol-1） $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ 近年來人造橡皮工業及特種高猛炸藥如柯達（Cordite）及飛機炸彈等的用途日益發達，遂使常性丁醇的製造成爲一種新工業。製造人造橡皮需要丁雙烯。配製柯達等需要丙酮。製造人造橡皮須用常性丁醇為原料，丙酮是釀造常性丁醇的副產物。美國在 1919 年間始大規模的製造常性丁醇，以玉蜀黍，稻米，黑麥，小麥為原料，并借助白茲曼細菌（Weizmann bacteria）為酵母。將這類糧食碾成粉麵，用水攪成糊固，在鍋裏用水蒸汽加熱兩小時，把酒類及別種微生物殺死。當溫度降低到 19°F 時，加入白茲曼細菌發酵。

發酵作用完畢後，加以蒸餾。蒸餾液中含有常性丁醇，丙酮以及乙醇等。這三種產物的比量約為 6:8:1，同時放出的氫氣和二氧化碳氣可為綜合甲烷之用。如把放出的二氧化碳氣固結，尚可為凍冷劑之用。

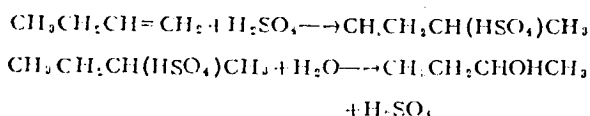
常性丁醇是良好的溶劑。他是製造醋酸丁酯以及癸酸二丁酯（Dibutyl phthalate）的原料。這兩種酯是膠棉琺瑯（Pyroxylin

enamels) 以及特種漆的重要溶劑。

異性丁醇 (2, methyl propanol-1) 雜醇油中含有這種醇，無有重要的用途。

第二級丁醇 (Butanol-2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

丁烯 (炸煉石油的副產物) 用濃硫酸處理，加以水解，得出第二級丁醇。



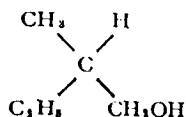
他的曾酸酯 (Xanthate) 在榨油選釐法中有重要的用途，因為他能使礦石成份由 31% 在短時間內的加濃為 93%。

第三級丁醇 (2-methyl propanol-2) $\text{CH}_3(\text{CH}_3)\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$

異性丁烯 (炸煉石油的副產物) 用前法製異性丙醇的方法處理，得出第三級丁醇。

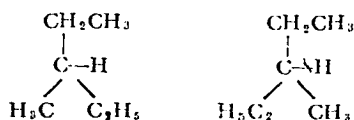
戊醇 (Amyl alcohol) 戊醇有八種同份異構物。工業上用各種戊烷的混合物為原料，製出六種較重要的戊醇。這些戊烷的混合物先用氯氣處理，再用氫氧化鈉溶液水解，並加入特種觸媒，就製得六種戊醇的混合物。須用分餾柱分餾，纔能分開他們。其中以異性戊醇為最重要。工業上用他製醋酸異性戊醇。醋酸異性戊醇是漆，膠棉漆以及暖汽管漆的溶劑 2, 甲戊丁醇-2 有催化性。

旋光戊醇有兩種，為前此未曾說過的同份異構物，具有下列結構式：



他們的化學性質完全相同。物理性質亦大部份相同。但在旋光鏡 (Polariscope) 裏分別檢查，一種顯出右旋性 (Dextro-rotatory)，叫做右旋戊醇 (d-amyl alcohol)，他一種左旋性 (Levo-rotatory) 叫做左旋戊醇 (l-amyl alcohol)。倘取等當量 (旋光當量) 的這兩種醇的混合物放在旋光鏡裏檢查，就不顯出旋光性，叫做不旋混合物 (Racemic mixture)。

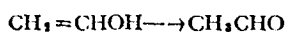
這種差異性大概是因為他們的立體結構不同。上文結構式表示碳原子與四個不相同的化根結合。這種碳原子叫做不對稱碳原子 (Asymmetric carbon atom)。含有不對稱碳原子的化合物都有旋光性。下列立體圖解式似左右掌，可以表演他們在結構上確有不同之點。



倘若任意指定一種為右旋，他一種必為左旋。似這樣的同份異構物須用立體圖解式說明，就叫做立體異構物 (Stereoisomers) 或旋光異構物 (Optical isomers)。今日已知的立體異構物已成更僕難數，上文不過是一個簡單的例子。

未飽和一醇 (Unsaturated Monohydroxy alcohols)

乙烯醇 (Vinyl alcohol) $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ 乙烯醇為乙烯的氫氧衍生物。這種醇不能單獨存在，在生成之際，立刻變為乙醛；



換言之，倘若氫氧根與兩個隣位未飽和碳原子結合，所成的

一醇必不穩定。今日實驗室中尚不能製得游離乙烯醇。

乙烯醇的衍生物甚多，都已製得。乙烯膠 (Vinylresin) 為特種漆的成份，他的耐光力與鉛棉漆相等，並且不因風雨侵蝕而變色。

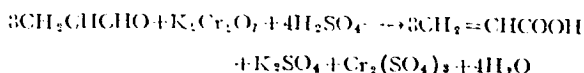
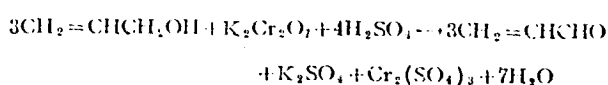
丙烯醇 (Allyl alcohol) $\overset{3}{\text{C}}\text{H}_2=\overset{2}{\text{C}}\text{H}-\overset{1}{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ 丙烯的氫氧衍生物可以有三種，惟獨丙烯醇今已製得。倘把碳原子 2 或碳原子 3 的氫原子用氫氧根替去，所成的醇就有真丙烯醇的結構，必不穩定。

雜醋酸 (Pyroigneous acid) 中含有小量的丙烯醇。酸中含有他的硫化物。丙烯醇是無色液體，有辛辣的厭惡氣味。任何含有這種原子團 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$ 的化合物都有催淚性。碘代丙烯的刺激性比丙烯醇的更大。

丙烯醇的化學反應可以代表丙烯的未飽和性，又可以代表第一級醇的特性。他含有第一級醇的特有原子團，就能和金屬鈉化合，放出氫氣；



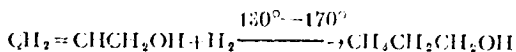
他被鉻酸氧化，生成丙烯醛及丙烯酸。



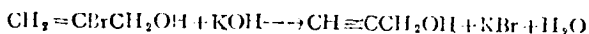
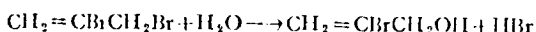
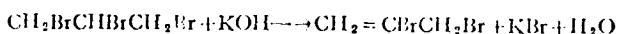
雙鍵結構能使氫氧根變為活潑，所以丙烯醇和濃硫酸在一起加熱，就生成氯代烯。丙醇為飽和醇，在同樣情形下用濃硫酸處理，不能變為氯代丙烷。

丙烯醇含有雙鍵結構，就能和氯氣(用煤末為觸媒)，氯氣或

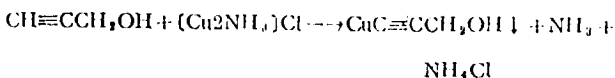
況等加合：



丙炔醇(Propargyl alcohol) $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ 丙炔醇是無色液體，有特殊氣味。他在 115° 沸騰，是將 1,2,3- 溴代丙炔，用酒精氫氧化鉀溶液加熱及水解製得的。



丙炔醇的反應可以代表炔及第一級醇的化學性質。他和酸化合，生成酯。他和含氮氯化亞銅化合，生成亞銅化丙炔醇。

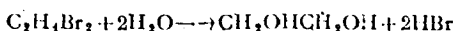


二醇 (Dihydroxy alcohols)

最簡單的二醇按理是 $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ 。但在這種化合物中，同一碳原子含有兩個氫氧根，極不穩定。在生成之際，必立刻失去水分子，變為甲醛 HCHO 。因此二醇至少須含有兩個碳原子。

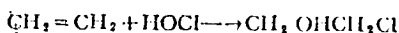
乙二醇(Ethylene glycol) $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ 乙二醇是無色稠粘液體，在 197.5° 沸騰。他有甜味，通常稱為甜醇(Glycol)。他能溶解於水。這種特性與所含的兩個氫氧根有直接關係。含有兩個或更多個氫氧根的醇多數都有甜味，并能溶解於水。

製法 將二溴化乙烯和水在高溫度及密封管裏加熱，或將他和碳酸鈉溶液在尋常燒瓶裏加熱，都能製得乙二醇：

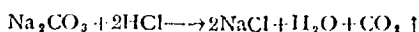
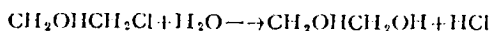


工業上將乙炔氣(將乙醇去水或將石油揮餾製得)通進次氯

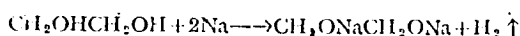
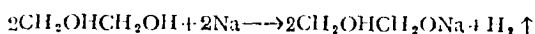
酸溶液中，先生成乙氯醇：



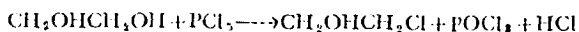
乙氯醇能溶解於水，並能和水蒸汽揮發，可用水蒸汽蒸餾法分開。再用碳酸鈉溶液處理，就得出乙二醇：



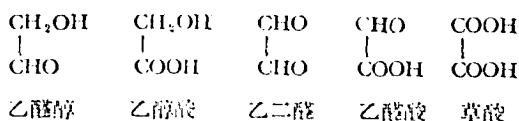
化學性質 多種反應都能證明乙二醇含有兩個氫氧根。乙二醇和金屬鎊化合，在平常溫度生成一鎊衍生物；但在 170° ，生成二鎊衍生物：



他和五氯化磷或氯化氫氣化合，生成乙醇及二氯化乙烯：

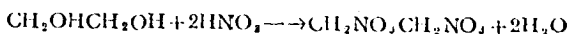


乙二醇被氧化時，能生成多種產物。他的兩個第一級醇根— CH_2OH 根被氧化後，可以同時或不同時變為醛根— CHO 或羧根— COOH 根。可能產物如下：

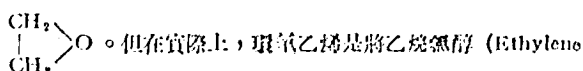


乙二醇用冷的稀硝酸處理，產物是乙醇酸(Glycolic acid)通常叫做葡萄酸。如用熱的稀硝酸處理，產物是草酸。

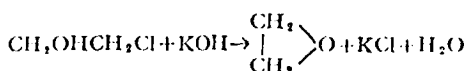
濃硝酸和濃硫酸的混合液和乙二醇起反應，生成二硝酸乙烷：



將乙二醇去水，產物是環氧乙烷 (ethylene oxide)



Chlorohydrin) 用濃氫氧化鉀溶液加熱製成的：



環氧乙烷在平常溫度是氣體。液體環氧乙烷在 10.5° 沸騰。他是一種良好的薰毒劑及殺蟲劑。他能殺除穀倉，乾菜窖，菸葉以及食品貯藏室的微生物或害蟲。環氧乙烷也能殺除毒性爬山虎 (亦稱毒性常春藤, Poisonous ivy)。將他的水溶液澆在這種爬山虎的根洞裏，數日後他就枯萎。液體環氧乙烷和液體二氧化碳的混合物是有效的新薰毒劑。他比別種薰毒劑，盡量較小而奏效較快。這種混合物不但穩定，並且不著火。環氧乙烷的毒性不烈，於人無害。倘若吸進太多，只發生藍皮症 (Cyanosis)，可用二氧化氮解除。

用途 乙二醇是汽車散熱器的防凍劑。他在這種用途上，有兩種優點，不侵蝕橡皮，亦不溶解汽車漆。他是耐冷炸彈 (low freezing dynamite) 的成份。美國在 1927 年用去 9,000,000 磅乙二醇為配製耐冷炸彈之用。

乙二醇的多種衍生物都是重要商品。美國在 1929 年開始製造乙二醇乙醚 $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 商名「賽路索」(Collosolve)。這種醚蒸發慢，但有強大的溶解力，為刷漆或塗漆的極好溶劑。他無厭惡的氣味，是醋酸纖維或硝酸纖維的良好溶劑。乙二醇乙醚的產量逐年增大表示人造絲工業日益發達。含有 8% 假象牙 (Celluloid) 和 90% 乙二醇乙醚的溶液，可為蛋的防腐劑之用。

乙二醇酯在商業上亦有重要用途。油酸乙二醇是橡皮的軟潤

劑及水油系 (Water in oil emulsion) 的乳化劑。癸酸乙二酯是液體人造膠，可以黏化膠棉漆等。十八酸乙二酯是一種人造蠟，可用以滑潤彈簧及配製雪花膏等。

二醇為數甚多，分子量較大的為丙二醇 $\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ 丁二醇等。口香糖及黏糖 (Long chewing candy) 中都含有這類二醇的衍生物。

三醇 (Trihydroxy alcohols)

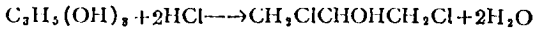
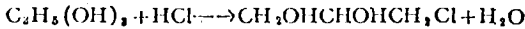
甘油 (Glycerol) $\text{C}_3\text{H}_7(\text{OH})_3$ 甘油是最簡單的三醇，應稱為甘醇，

物理性質 甘油是稠黏液體。固體甘油在 17.9° 融化。他含有三個氫氧根，所以有甜味，并能溶解於水。他有強大的吸水性。

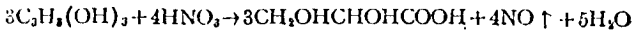
製法 動物油及植物油都是製造甘油的重要原料。他們都是脂肪酸的甘油混合酯 (Mixed glycerides)。各種動植物油中都含有多量的棕櫚酸 (即十六酸)，硬脂酸 (十八酸) 以及油酸 (十八烯酸) 的甘油混合酯。製造肥皂，蠟燭需用大宗動植物油。甘油是這些製造法中的一種副產物 (第十一章)。主要產物移去後，將剩下的溶液蒸發，同時加入鐵鹽把多種夾雜物沉澱掉。再將這溶液在低壓力用過熱的水蒸汽蒸餾，通出的蒸餾液是純甘油。讓這蒸餾液在真空釜裏蒸發，把剩餘的水去掉，直等甘油的比重達到 1.262 為止。

前次歐戰中用上法製得的甘油不是供應當時製造高猛炸藥之用，另用發酵法製造甘油。將糖液用酵母 (Yeast) 的特種分泌液在極稀的氯化鈣和碳酸鈉溶液中發酵，能把 20—28% 的糖變為甘油。

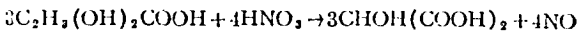
化學反應 甘油含有兩個第一級醇根和一個第二級醇根。他的化學性質與此有聯帶的關係。三氯化磷和他化合，可以替去一個，兩個或三個氫氧根。甘油和無機酸能起反應。將氯化氫氣通進含有少量醋酸的甘油中並加熱到 100° — 110° 時，生成兩種甘油氯醇。產物的成份如何，要視加熱時間長短而定。



甘油用等容積發烟硝酸及水分步氧化，發生下列反應：



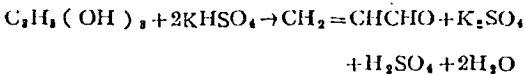
甘油酸 (Glyceric acid)



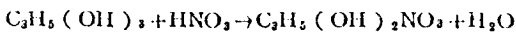
丙醇二酸 (Tartronic acid)



甘油和高錳酸鉀末混合後，點着，放出藍色火焰。甘油和硫酸鉀鉀加熱，就失去水變為丙烯醛：



丙烯醛有極刺激氣味及強烈的催淚性，因此他是氯代甲烷凍冷劑的警告劑。普通加入適量丙烯醛使洩出的少量氯代甲烷可以立刻聞出，設法堵塞，不至再洩出使人中毒。甘油和稀硝酸化合，生成一硝酸甘油酯：



將甘油慢慢的加到濃硝酸和濃硫酸的冷 (15° 以下) 混合液中，生成三硝酸甘油酯。濃硫酸為去水劑，與所成的水結合，使硝酸不至變稀。反應完畢後，將這混合液倒在水中，分出的三硝

酸甘油 須用水及碳酸鈣溶液洗滌數次。三硝酸甘油酯在商業上誤稱為「硝代甘油 (Nitro glycerine)」。他實是硝酸酯，不是硝代物。

三硝酸甘油酯是沉重的黃色油狀液體。把他加熱到 180° 或施以猛擊，就起慘烈的爆炸作用。但讓小量的三硝酸甘油酯在灰口風中燃燒，不至爆炸。諾貝爾 (Nobel) 在 1866 年發現他和矽藻土混合後，可以安然轉運。這種混合物通常稱為炸彈。近年來已改用別種物料如碎木，鋸末，澱粉等吸着三硝酸甘油，格外加入多量硝酸鈣或硝酸銨為氧化劑。尋常炸彈中約含有鋸末 15%，硝酸甘油 33%，硝酸鈣或硝酸銨 52%。

生理作用 三硝酸甘油有強毒，能降低血壓。雖從皮膚中吸進，亦能令人發生劇烈的頭痛。他的生理作用類似木鼈精，內服極小量可以療治心疼痛。

用途 甘油不揮發，能吸收水汽，可用以配製印泥，印墨以及修治菸葉。各種化妝品，洗臉肥皂以及甜酒，藥汁，蜜棧品中都加入甘油。三硝酸甘油酯的用途上文已經討論過不必重述。甘油能溶解於水，有甚低的凝固點，因此他是乳車散熱器的一種防凍劑。多種甘油酯都是重要的商品。油酸甘油酯是一種乳化劑及橡皮的軟潤劑。癩酸甘油酯是一種人造膠，可用以配製漆。硬脂酸甘油酯是一種人造蠟。

其他多醇 (Other Polyhydroxyl alcohols)

含有四個，五個，六個或七個氫氧根的醇都已製得。丁四醇 (Erythritol) $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_2\text{CH}_2\text{OH}$ 是較普通的四醇。較重要的五醇為阿刺伯醇 (Arabitol)，金盞醇 (Adonitol) 木醇 (Xylitol) 等。他們都有相同的平面結構式 $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$

。金盞花 (*Adonis vernalis*) 中含有金的甙甙衍生物。阿刺伯糖用鈳銻省還原，得出阿刺伯醇。木糖用鈳銻省還原變為木醇。

六醇中以甘露醇 (Mannitol)，七度醇 (Sorbitol) 及達碩醇 (Dulcitol) 為最普通。甘露醇產在甘露樹中。多種菓中都具有七度醇。達碩醇在植物界產佈甚廣；據說可以替代糖專為糖尿病人之用。他有甜味，較易代謝，不至增大血中糖量。他的商名為西恩朗 (Sionon)。

習 題

1. 倘讓 750 公升一氧化碳氣 (測定時，溫度 300° 壓力 68 氣壓) 和氫氣化合為甲醇，(1) 須用若干公分氫氣，(2) 放出的熱可把若干公分 20° 水熱到 100° ？

2. 甲醇的綜合法 (習題 1) 與氮的哈柏爾綜合法 (Haber process) 比較，有何種相同點 (參看諾立斯無機化學)？

3. 將 1 個公分分子 (1 mole) 任何不電離物質溶解在 1 公斤水溶液中。這溶液的冰點都是 -1.86° 。倘若某輛汽車的散熱器可容 14 公斤水，(1) 須加入若干公斤甲醇，或 (2) 加入若干公斤乙醇，纔能使該溶液冷到 -20° 尚不固結？

4. 試就習題 3 中所說的用途上，比較用甲醇與乙醇的優劣點。

5. 寫出各種己醇 (Hexanols) 的結構式并用日內瓦系統命名這些醇。

6. 寫出丙炔醇 $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ 和別種試劑化合的五個反應式。

7. 倘要將 10 公斤水的冰點降低到 -15° ，須加入若干公斤

乙二醇 (Glycol) ?

8. 寫出甘油的所有可能的氧化產物。
9. 甘油分子中含有不對稱的碳原子否？如有，試用圖解表示他。
10. 將 75 公分乙醇氧化為醋酸，並將所成的醋酸製成一升水溶液。這種溶液的 n 價 (Normality) 多大？

第 八 章

醚 (ETHER)

醚包括多種具有這種結構式 ROR' 或 ROR'' 的化合物，其中以乙醚為最普通。他是一種常用的溶劑及迷麻劑。前文已經說過醇是碳氫化物的氫氧化物。同樣言之，醚是碳氫化物的氧化物。

醚有單純醚 (Simple ether) 及混合醚 (Mixed ether) 之別。單純醚含有兩個相同的烷根如甲醚 CH_3OCH_3 之類。混合醚含有兩個不相同的烷根如甲乙烷醚 $CH_3OC_2H_5$ 之類。他們的普通式各為 ROR 及 ROR' 。

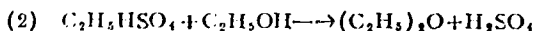
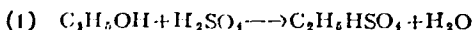
甲醚 (Dimethyl ether) $(CH_3)_2O$ 甲醚在平常溫度是氣體，尚無重要的用途。在藥劑中，唯獨他稍能溶解於水。

乙醚 (Ethyl ether) $C_2H_5OC_2H_5$

物理性質 乙醚為最重要的醚，是無色液體，比水輕，不甚溶解於水。他極易揮發，在 34.5° 沸騰。他的蒸氣重，擴散又慢，所以極易着火。乙醚蒸氣和空氣的混合物，點着能起爆發作用。商業乙醚含有乙醇，極小量的乙炔以及其他夾雜物。商業乙醚用氯化鈣及金屬鈉分別處理及蒸餾後，就得出純粹乙醚 (Absolute ether)。

製法 將乙醇和濃硫酸加熱，製得乙醚。這種反應分兩步發生。乙醇和濃硫酸化合，先生成硫酸乙烷氣；再加入較多量的乙醇，同時把混合物的溫度保持在 130° — 140° 之間，不讓硫酸

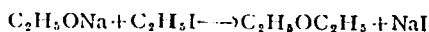
乙醇氣分解為乙烯氣和硫酸，就放出乙醚氣：



乙醚的沸點甚低 (34.5°)，所以極易從蒸餾瓶裏通出。在反應式 (2) 中，生成的硫酸在商業上尚能將新加的乙醇再變為乙醚，使醚化作用週而復始。但在實驗室中因水越積多，反應速率逐漸變慢，最後不得不停止加熱。

前章在討論乙醇的化學性質中，已經說過尚有其他方法亦能使乙醇變為乙醚。倘若採用別種酸如硝酸等替代硫酸為觸媒，他就不先生成中產物，直接失去水，變為乙醚。

威廉遜反應 (Williamson reaction) 亦為製醚的重要反應。威氏曾用這種反應斷定醚分子的結構。任何一種鹵代乙烷 (普通用碘代烷) 和乙醇鈉在一起加熱，都放出乙醚：



威廉遜反應可以用以製任何種醚，無論為單純醚或混合醚。

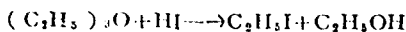
化學性質 醚很穩定，須在高溫度及壓力下纔能和別種試劑起反應。大抵這種連結法 $-C-O-C-$ 很堅實，不易分解。

將乙醚和稀硫酸在 180°—200° 及壓力下加熱，得出乙醇：

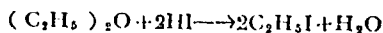


這種混合物在平常壓力加熱，有時亦能起反應，生成乙醇。

碘化氫酸 (48%) 和乙醚加熱，生成碘代乙烷和乙醇：

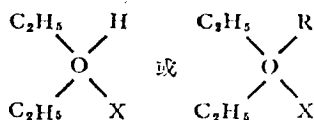


倘若加入過量的碘化氫酸，就發生下列反應？



這種結構 $-C-O-C-$ 雖甚穩定，尚能和鹵化氫酸或鹵代烷

發生加合作用。所成的產物叫做鎧化物 (Oxonium compound)：



在這兩個化合物中，氧都為四價。他們都是顧林雅反應的中產物 (Intermediate compounds)。

鎧的烷根尚保留烷組碳氮化物的固有特性。他能和鹵素發生替代反應，如乙醚和氯氣化合，最後產物是三氯代乙醚 ($\text{C}_2\text{Cl}_5\text{O}$)。

生理作用 用乙醚為迷麻劑而致死者甚少。但因乙醚有刺激性，患者的呼吸器官及腎部於割治後有時能起不良的豫後變化。乙醚氣的致死劑大小要視他和空氣的濃度比率大小而定。倘若空氣中含有 7% (以容積計) 乙醚蒸氣，呼吸許久能發生割治式半麻木狀態。含有 9% 者麻木狀態嚴重，含有 11% 者能使呼吸神經中樞完全麻木。內服乙醚之入，口部及喉部發生溫痛感覺。他的中毒醇象與酒精的相類，不過發生及消褪都較快。成年之人內服一盞斯乙醚，可以斃命。

普通言之，含有乙烷根的有機化合物都有迷麻功效。大概碳和氧的這種排列法對於神經最易起作用。因此多數催眠藥及止痛劑中都含有乙烷根。

用途 外科割治手術中，常用乙醚為通身迷麻劑。他無論在工業上或實驗室中都是油以及其他有機化合物的重要溶劑及提取劑。特種綜合反應如顧林雅反應等都需用乙醚為溶劑。乙醚不易溶解於水，因此他能從水溶液中提取特種無機物如碘，溴，三氯化鐵等。

商業上多用馬口鐵罐裝貯乙醚。裝貯太久，小部份醚分解為乙醛，過氧化氫等。倘將這種鐵罐的裏壁鍍以銅或塗上假琥珀漆，可以防阻醚的分解作用。

β, β' 二氯代乙醚 (β, β' -Dichloro diethyl ether)
 $(\text{CH}_2\text{ClCH}_2)_2\text{O}$ β, β' 二氯代乙醚是液體，在 178° 沸騰。他很穩定，可為高溫度提取劑(即在高溫度提取)之用。他發有乙醚和二氯化乙稀的溶解力，可以溶解動植物油，石油，蠟，樹脂及葉膠等。他和 10—20% 乙醚的混合物是硝酸纖維或醋酸纖維的良好溶劑，亦是膠棉漆的稀釋劑 (Diluent)。

異性丙醚 (Isopropyl ether) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O}$

異性丙醚是液體，在 67.5° 沸騰，近年來已成為一種商品。他的性質極似乙醚，但有較大的溶解力。他能溶解較多量的動植物油，礦物油，蠟及樹脂等。倘要從水溶液中提取醋酸，他是最良的提取劑。從前醋酸纖維製造廠中失去醋酸甚多，今日已都用他提回。

乙烯醚 (Divinyl ether) $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{O}$ 乙烯醚是液體，在 23.3° 沸騰，是將 β, β' 二氯代乙醚用固體氫化鉀加熱製得的。新近醫院中用他為迷麻劑。他的麻木功效比乙醚大而且快。他不但不甚刺激肺及腎並且不大擾動通身的生理平衡。因此患者能較快的恢復常態，少受嘔吐及神經痛苦。同時心臟作用亦較為順常。

習 題

1. 寫出一種製乙烷異性丙醚的反應式？
2. 把 30 公分甲醚和過量的碘化氫酸加熱，並將所成的碘

代甲烷完全變為碘化銀沉澱，(1) 需用若干公分硝酸銀？(2) 可以生成若干公分碘化銀？

3. 如有一種物質能同時溶解於甲乙兩種不相混合的溶劑（如水和乙烷醚的混合物）中，他的溶解率可以恆定不變。假定這物質在乙種溶劑中的溶度比在甲種溶劑中大十一倍。把 7.3 公分這物質溶解在 275 c.c. 甲種溶劑中。然後用 150 c.c. 乙種溶劑提取一次，可以提取出若干公分這物質？如用 75 c.c. 乙種溶劑提取兩次，最後甲種溶液層中尚可剩下若干公分這物質？

第九章

醛 和 酮

(ALDEHYDES and KETONES)

醛為第一級醇的氧化產物，酮為第二級醇的氧化產物。兩者都含有一個羰基根 $C=O$

醛 (Aldehyde)

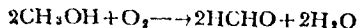
醛之命名系統與醇相似，冠以甲，乙，丙等字，終以醛字，例如甲醛 $HCHO$ ，乙醛 CH_3CHO 等。

甲醛 (Methanal) $HCHO$ 前文已經說過甲醇為最簡單的第一級醇，只含有一個碳原子。最簡單的醛叫做甲醛，也只含有一個碳原子，具有這種結構式 $H_2C=O$ 。

將甲醛氧化，生成蟻酸。所以甲醛通常稱為蟻醛 (Formaldehyde)。任何別種醛，除羰基根 $C=O$ 外，都另含有一個或更多的碳原子而甲醛獨異於是。因此他有多種反應不能代表全部醛的化學性質。例如他和顯林雅試劑所起的反應 (91頁) 就能證明這個事實。所以他有詳細討論之必要。

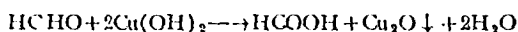
物理性質 甲醛在平常溫度是無色氣體，甚易用壓力液化。有刺寒氣味，易溶於水。商業福馬林 (Formalin) 是 40% 甲醛的水溶液。

製法 工業上將甲醇蒸氣和空氣的混合物從燒熱的 (200° — 300°) 銅絲網中通過，製得大宗甲醛。空氣的氮氣不必設法除去。氮氣在這種製造法中能防阻反應物發生爆發作用：

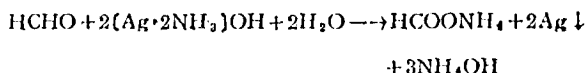


讓一氧化碳氣和水蒸氣的混合物在壓力下從燒熱的氧化鋅，氧化錫或氧化鈦中通過，生成蟻醛和小量的蟻酸。

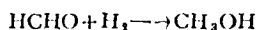
化學性質 醛被氧化，變為等碳原子的酸。這個反應的舉行李續不一：(1) 將費林試液（硫酸銅溶液和鹼性酒石酸鉀鈉溶液）加到甲醛中，稍為加熱。甲醛就變為蟻酸，同時起磚紅色氧化亞銅沉澱。



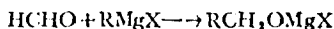
(1) 杜連試劑（Tollen reagent，含銀硝酸銀溶液）和甲醛起反應，生成蟻酸銨及游離銀：



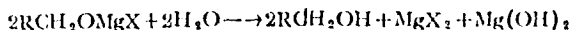
碳氧根為未飽和根，能發生加合作用。甲醛氣和氫氣的混合物從 90° 銻末中通過後，同時發生加合及還原作用，生成甲醇，甲烷和水等。



甲醛在乙醚溶液中和額林雅試劑加合，生成甲醛鹵代鎂烷：

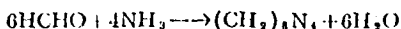


這種加合物用水處理，立刻就分解為第一級醇：



生成第一級醇的反應是甲醛獨有的。別種醛和額林雅試劑化合，最後產物都是第二級醇。

甲醛和氨化合，發生縮合作用，失去水，變為六甲烯四胺（Hexamethylene tetramine）：

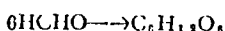


六甲烯四胺俗稱猶路士洛賓（Urotropine），是白色結晶，在醫

院中為尿道消毒劑之用。

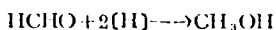
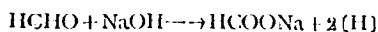
把甲醛溶液在 100° 蒸發，發生聚合作用。所成的白色三聚物 (Trimer) $(\text{CH}_2\text{O})_3$ ，叫做三氧化甲醛 (Trioxymethylo)。這種三聚物較易保藏。把他強熱，又變回甲醛。歐美各國皆用小量三氧化甲醛為甜菜頭的防腐劑，因為甜菜窖的提取手續需時甚久，常有中斷之必要。

甲醛用稀鹼溶液處理，變為六碳糖：



這個反應極難來復。

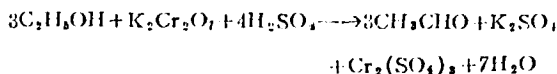
甲醛用濃鹼溶液處理，兩個分子同時發生氧化及還原作用，產物是甲醇和蟻酸。這種反應叫做坎尼察路反應 (Cannizzaro reaction)。蟻酸在濃鹼溶液中成蟻酸鈉存在。福萊 (Fry) 的研究表示在這種反應中雖無氧氣放出，但讓反應物與銅絲網接觸許久，就能放出氧氣。他以為這種反應的進程序如下：



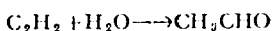
用途 甲醛能塊結蛋白質，可用以保藏動物標本以及殺除細菌，真菌及害蟲。包屍之人用他消除臭味及防腐。製造銀鏡，染料及綜合革料都需用甲醛。甲醛的最大用途在於製造假琥珀。假琥珀的製造法為美國柏克蘭 (Bakeland) 教授所發明，今日已成為一種大工業。

乙醛 (Acetaldehyde) CH_3CHO 乙醛含有兩個碳原子。他的化學作用可以切實的代表全組醛的性質，他是無色液體，在 21° 沸騰。他能溶解於水。他的氣味與新壓碎的樹葉或生蘋果的相似。

製法 實驗室中將乙醇用鉻酸(即重鉻酸鉀和濃硫酸的混合物)氧化,加以蒸餾,就得出乙醛:

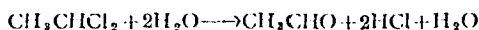


乙炔氣用 $67^\circ\text{--}80^\circ$ 的稀硫酸及少量硫酸銻處理,亦生成乙醛。這種反應在最近將來可以變為大規模的工業製造法。

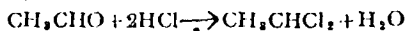


讓甲烷氣從電弧中通過之後,立刻通進硫酸鉀鉀溶液中(須含有少量氧化銻和硫酸銅,並將溫度保持在 70°),生成少量的乙醛。據說中產物含有乙炔氣。這個反應表示我們可用自然燃氣為製造乙醛的原料。

將二氯代亞乙烷(Ethylidene chloride)水解,亦製得乙醛。這種製法較不重要。



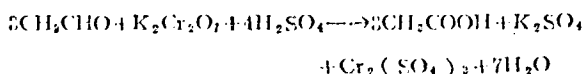
如果加入少量的稀鹼溶液如硫酸鈉溶液等,能使從左向右的反應變快。



化學性質 乙醛或其他醛都能使舒奈服試劑(Schiff's reagent)由無色變紫紅。有機分析中,用此鑑別醛。

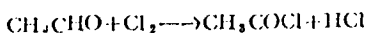
乙醛的精構式表明乙醛分子中有三個能起特殊反應的化學單位,即醛基氧原子,碳氧根及甲基根,下文分別討論。乙醛的反應可以代表本同系組中別種醛的化學性質。

1. 醛基的氧 把乙醛氧化,生成醋酸。醋酸與乙醛都含有等數目的碳原子。在這個反應中,醛基的氧原子被氧氣根替去。實驗室中用鉻酸為氧化劑:



乙醛對於費林試液及杜連試劑的反應都與甲醛相似。

乙醛和氯氣直接化合，生成氯化乙醛和氯化氫：

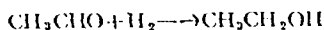


—COCl 為氯化醛的特有根，擱在下章詳細討論。

2. 氫氧根 氫氧根的主要反應為加合作用，可以分為下四項討論：(1) 加合作用 (Addition)，(2) 縮合作用 (Condensation)，(3) 置換作用 (Replacement)，(4) 聚合作用 (Polymerization)。

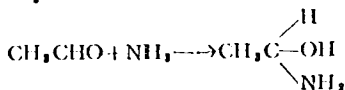
將氫氧根的氧用別種化根替去不能完全算為置換反應，據說他先起加合作用，然後失去某種分子變為置換反應。

(1) 加合作用 乙醛和氫，氮，氯化氫，亞硫酸氫鈉以及頗林雅試劑的反應都屬於加合作用。乙醛用氫氣及銀末 (140°) 處理或用電流還原 (以水銀為陰極)，變為乙醇：



初學者須牢記任何醛的還原產物都是第一級醇。

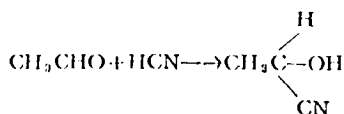
氮和甲醛起縮合反應，但和乙醛發生加合反應。這種加合作用現在無水乙醚中舉行，因為所成的白色乙醛氮化物極易溶解於水。



上列反應式表明氮的一個氧原子與碳氧根的氧原子結合，剩餘的 NH_2 根與碳氧根的碳原子結合。換言之，在此反應中，是氮原子與碳原子而非氧原子與碳原子發生新結合。這種產物不穩定，用稀酸處理，就起分解作用，放出游離乙醛。有機分析中利

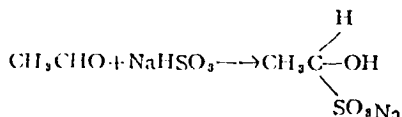
用這種特性分開乙醛和別種有機化合物。氰化乙醛不能保藏長久，因為他能逐漸變為棕色惡臭的膠狀物質。

氰化氫酸 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ 和乙醛的加合作用與氨的相似。他的氮原子與羰基根的氧原子結合。氰化根與碳原子結合。產物叫做氰醇 (Cyanohydrin)：



在氰醇中，氰化根的碳原子與羰基根的碳原子相連，所以產物很穩定，不易分解。氰醇是製多種氧氫酸的原料。

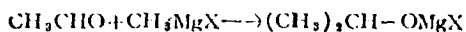
乙醛能和亞硫酸氫鈉加合，產物的結構式尚未大定。普通公認以為亞硫酸氫鈉的氧原子與羰基的氧原子相連，硫原子大概亦與羰基原子相連。但是否果真如此，尚為疑問。反應式暫寫如下：

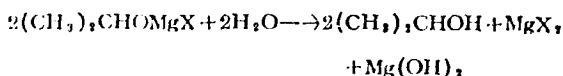


有機分析中利用這個反應分離醛與別種有機化合物如碳氫化合物，醇及醚等。

這種加合物為白色固體，很穩定，可以保存甚久而不變。但因新結合的為硫原子與碳原子而非氧原子與碳原子，這種加合物無論用稀酸或稀鹼溶液處理，都起分解作用，變回乙醛和亞硫酸等。稀酸鈉溶液雖為弱酸，亦能分解他。

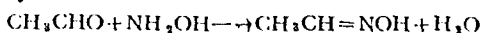
顧林雅試劑在無水乙醚中和乙醛發生加合反應，所成的產物用水分解，變為第二級醇和鹵化鎂等：



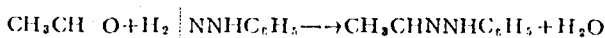


別種醇除甲醛外，和顯林雅試劑化合及水解後，也都生成第二級醇。

(2) 縮合作用 乙醛和別種有機化合物發生縮合作用時，醛的氧原子與化合物的氫原子結合，失去水變為別種新物質。例如乙醛和脒 (Hydroxyl amine) 起反應，變為乙醛脒 (Acetaldoxime) 和水。任何別種醛和脒縮合，產物都是醛脒 (Aldoxime)：

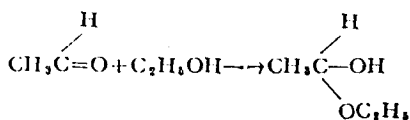


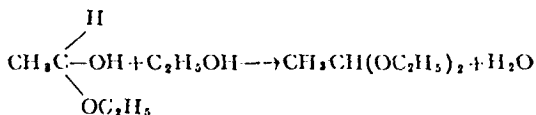
苯肼 (Phenyl hydrazine) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ 和醛所起的反應與脒和醛的甚相似。苯肼是將脒 (Hydrazino) H_2NNH_2 的氫原子用苯根 C_6H_5 替去變成的。他與乙醛化合，生成乙醛苯肼 (Acetaldehyde phenylhydrazone) 和水：



有機分析中採用這種反應鑑別特種醛。乙醛苯肼用稀鹽酸水解，就變回原來的醛和苯肼。

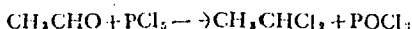
如有小量的酸如稀鹽酸存在時，乙醛和乙醇化合，生成二乙烷縮乙醛 (Diethyl acetal)。這種反應分為兩步發生：(1) 乙醛的殘氧根先和一個乙醇分子加合，生成乙烷半縮乙醛 (Ethyl hemiacetal)，(2) 乙烷半縮乙醛又與另一個乙醇分子化合，失去水，變為二乙烷縮乙醛 (Diethyl acetal)：



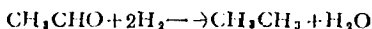


乙炔氣借助特種銅鹽（銅化物的衍生物）之力，和乙醇化合，亦生成二乙烷縮乙醛。除此外，尚有他種反應都能表示乙炔似為乙醛的去水物。縮乙醛實是二噁（Diether）。他可以被稀酸分解，但不被濃溶液分解。在氧化反應中，如要保護醛基，都須於事前將他變為縮醛。反應完畢後，加以水解，又變回原來的醛。

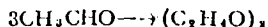
(3) 置換作用 五氯化磷和乙醛化合，乙醛的氧原子被五氯化磷的氯原子替去，生成氯代乙烷：



倘用鋅鎂屑為陰極，乙醛用電還原，他的氧原子就被兩個氫原子替去，變為乙烷：



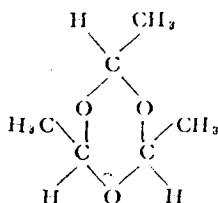
(4) 聚合作用 乙醛的聚合作用，有時可以包括加合作用與縮合作用。他的聚合作用與甲醛的相似，可以分為來復與不來復兩種。最普通的來復聚合物為三聚乙醛（Paraldehyde）。於少量乙醛，加數滴濃硫酸，就起猛烈反應，變為三聚乙醛：



三聚乙醛是無色液體，在 124° 沸騰。他是一種安眠劑。倘若加入稀硫酸煮沸，又變回乙醛。這是一種保護乙醛的方便法。

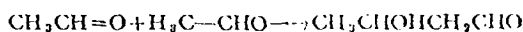
乙醛用二氧化碲或微量硝酸處理，生成多聚乙醛（Metaldehyde）。這個聚合作用亦易來復，無論三聚乙醛或多聚乙醛都不是醛基的種種特殊反應，因此化學家相信他們是由於此個醛分子的醛基的氧原子與彼個醛分子的醛基的碳原子互相結合而

成的。例如三聚乙醛的結構式大體如下：



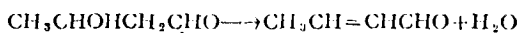
多聚乙醛的結構式常比此更複雜。

乙醛在稀的強鹼溶液中發生聚合作用時，生成不來復的聚合物。例如乙醛用稀氫氧化鈉或氫氧化銨溶液處理，他的 α 碳原子和另一個分子的羧基的碳原子結合，生成 α - β 連碳的結構。



這類產物統稱為醛醇 (Aldol)。丁醇醇為無色液體，能殺除真菌。這類反應宜稱為醛醇聚合作用 (Aldol Polymerization)，不宜稱為醛醇縮合作用，因為在這反應中未曾失去水分子。

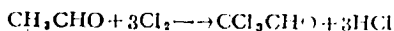
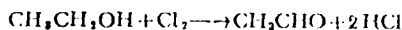
將醛醇加熱，他的 α 與 β 碳原子，失去成水元素，變為未飽和醛；



乙醛在濃的強鹼溶液中加熱，變為黃色油狀聚合物。倘若加熱甚久，他的顏色由黃逐漸變橙紅，最後轉棕為止。他有特殊的甜而厭惡的氣味。這種產物通常叫做醛脂 (Aldehyde resin)，大概是由於乙醛同時起聚合及縮合作用變成的。

3. 甲基根 (Methyl group) 甲基根的特殊反應為替代作用。所以乙醛亦能和氫，溴等發生替代作用。他和火鹼酸鹽起反應，先生成鹵代物，剎那間，就自行分解，變為三鹵代甲烷 CHX_3 。

三氯乙醛 (Chloral) CCl_3CHO 三氯乙醛是無色液體，比水重，不溶解於水。他有特殊但不厭惡的氣味。氯氣通到乙醇中，同時發生替代及氧化作用，變為三氯乙醛：



三氯乙醛的化學反應與乙醛的大致相向，但不能使舒芬服試劑變桃紅。

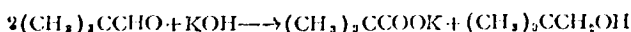
三氯乙醛和水化合，能生成穩定的白色一水三氯乙醛結晶 $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ 。只在極少數有機化合物中，同一的碳原子能與兩個氧氣根結連，生成穩定的化合物。一水三氯乙醛為人造有機催眠藥之發端。他有安定性 (Sedative)，亦有催眠性。

他在稀鹼溶液中，能分解為哥羅芳，因此前人以為他的麻醉性與此有關，以為他在小腸前部被碳酸鈉分解為哥羅芳。新近研究表示他在體中不變為哥羅芳但被還原為三氯代乙醇。前文已經說過乙醇和哥羅芳都有麻醉性。三氯代乙醇既具有乙醇的結構，又含有三個類似哥羅芳的氯原子，所以就具有強烈的催眠性。

庚醛 (Enanth aldehyde) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHO}$ 將蓖麻油乾餾，得出庚醛。

α, α 二甲基丙醛 (Pivalaldehyde) $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$ α, α 二甲基丙醛的製法甚難，為不普通的醛。但他能和強鹼發生戴日察路反應 (Cannizzaro reaction)，所以有討論之必要。這個醛的 α 碳原子不含有氫原子，不似乙醛等，不能發生摺合及聚合作用。他雖能起加合反應，亦發生得很慢。他和強鹼溶液在一起加熱，不起脂化作用 (Resinification)，兩個分子同時發生氧化及還原作用，生成 α, α 二甲基丙酸和 2,2-二甲基丙醇。這類反應統稱

爲戴日察路反應：



酮 (Ketones)

酮的普通式爲 RCOR 或 RCOR' 。共有兩種：(1) 兩個烷基 (不論其分子量大小) 相同者，稱爲單純酮 (Simple ketone)。

(2) 兩個烷基不相同者稱爲混合酮 (Mixed ketone)。

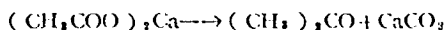
最簡單的單純酮至少須含有兩個甲基根，例如丙酮。丙字表示他含有三個碳原子。

丙酮 (Propanone 或 Acetone) $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 丙酮爲本組中第一位酮。他的化學反應可以代表同組中別種酮的化學性質。

產佈 代謝不良之人，血中含有丙酮。由尿排泄者，稱爲酮尿病。血酸病人及糖尿病人的尿中也含有丙酮。嚴重糖尿病人的呼氣中都有丙酮的氣味。

物理性質 丙酮是無色液體，在 56° 沸騰。他有微弱的甜味，能與任何分量的水混合。

製法 將無水醋酸鈣強熱，能得出丙酮：



同時生成的碳酸鈣分解爲氧化鈣和二氧化碳氣。氧化鈣能使丙酮發生縮合作用。

將木材乾餾，乾餾液中含有丙酮及醋酸等。醋酸用石灰中和後，丙酮用分餾法分出。

澱粉或糖液用適當的細菌發酵，得出丙酮，同時生成丁醇。

近年來借助多種新觸媒之力，使醋酸，乙醇以及乙炔等都能成爲製造丙酮的原料。將醋酸蒸氣從灼熱的 ($400^\circ - 500^\circ$) 氧化亞錳末中通過，就生成丙酮。在這製法中，倘若不用鐵管盛氧化

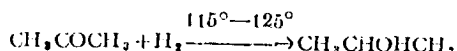
亞錳（鐵能使這種反應發生副反應）改用高於錳或鏷的銅皿為儀器，丙酮的產量可以增大。這種反應的原理大概與強熱醋酸鈣的相似。管裏剩下鹼性極弱的渣滓，可以用而復用。

乙醇蒸氣和水蒸氣的混合物在 300—600° 之間加熱，并用氧化亞錳或氧化銅為觸媒，亦生成丙酮。如用鐵和錳的混合氧化物為觸媒（溫度 475°），我們能把乙炔氣和水蒸氣的混合物變為丙酮，並且產量甚佳。

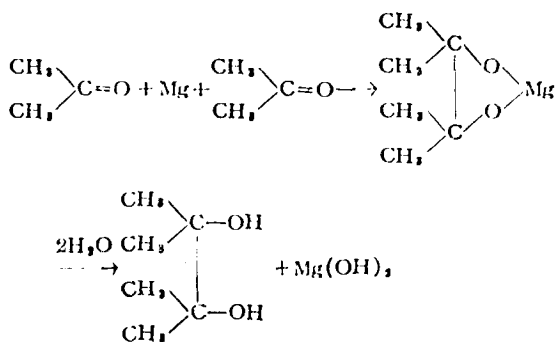
化學性質 丙酮的化學反應雖與醇的大致相似，但有顯著的差異點。他的碳氧根不含有氫原子，不易被氧化。所以他不能和費林試液或杜連試劑發生氧化還原反應。如用較強烈的氧化劑如鉻酸等，澱根就與碳氧根分裂，最後氧化產物是有氧酸。初學者須牢記住酮不似醇，被氧化後，產物不能含有等數目的碳原子。

1. 碳氧根 丙酮或醇的碳氧根反應都很相似，都能發生加合，縮合，代換，及聚合作用。

丙酮和氫氣的反應為酮的最簡單的加合作用，須用銀末為觸媒（Sabatier Senderens reaction）：

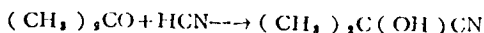


將丙酮用鎂銹粉還原，可以發生下列很奇異的反應。先把丙酮溶解在非水溶液中（如苯液等），加入鎂銹粉，就起強烈作用，但不放出氫氣。反應完畢時，加入水。於是先生成的錯性化合物立刻分解，生成白色六氫丙醇酮結晶（Pinacol）。分子量鑑定結果表明兩個丙酮分子互相化合變為一個丙醇酮分子。

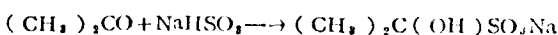


氮與鎂的加合反應甚為重要。但他與醇化合，不生成與鎂相類似的簡單加合物。他和醇的反應屬於甚複雜的縮合作用，暫不討論。

氰化氫酸和丙酮化合，亦生成氫醇；

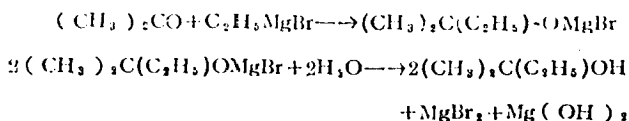


前文已經說過亞硫酸氫鈉能和乙醛發生加合反應。他和丙酮的反應更為重要：



亞硫酸氫鈉對於他種酮（即他的碳氧根不與甲基根結合者）的加合作用甚慢，不必贅述。丙酮和亞硫酸氫鈉的加合物無論在成份上或作用上都與乙醛的相似。

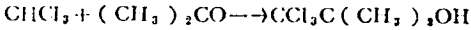
顯赫雅試劑能與丙酮的碳氧根加合，所成的加合物被水分解後，變為第三級醇；



初學者須注意倘若用丙酮綜合第三級醇，生成的醇必含有丙

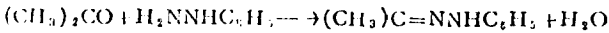
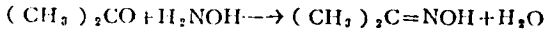
醇的兩個烷根。

丙酮和哥羅芳在稀氫氧化鉀溶液中容易發生加合作用，生成 2, 三氯代甲燒丙醇 -2 (Chloretone)；



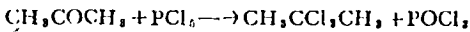
2, 三氯代甲燒丙醇 -2 是白色結晶。他是一種定神藥，為治療暈船病之用。內服過量，對於血液循環有害，因為他能麻醉心房肌肉。

丙酮和胺及苯肼都能發生縮合作用。他們的反應原理與乙醛的相似：



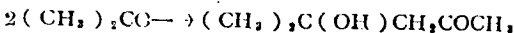
從酮生成的脞，稱為酮脞 (Keto oxime)。所成的脞稱為脞脞 (Keto hydrazone)。他們的成份與肼脞或脞脞稍有不同。酮脞與脞脞都是結晶，可為鑑別酮之用。

丙酮用五氯化磷處理，他的氧原子被兩個氯原子替去：



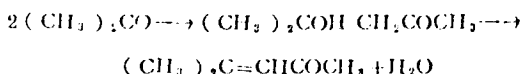
這種產物甚易失去氯化氫分子，所成的 2-氯代丙烯 -1 無有重要的用途。

酮不似醛，不易發生聚合作用。已成的聚合物不來復，不能用化學試劑再變回原來的酮。例如將丙酮用強酸處理，就發生不來復的聚合作用。在用醋酸鈣製丙酮的反應中，所成的丙酮有小部份，因和氧化鈣起作用，變為油狀重丙酮醇 (Diacetone alcohol)。重丙酮醇是無色液體，沸點甚高，在工業上為溶解漆之用。丙酮用氫氧化鈉在 O^2 時處理，亦能得出多量的重丙酮醇。

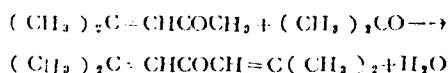


在這個反應中，已成碳鏈環的精構，所以產物很穩定，不易用稀鹼液或稀酸溶液變回丙酮。

丙酮的別種衍生物多由於同時起聚合和縮合作用變成的。例如丙酮用乾氯化氫氣飽和許久之後，兩個丙酮分子自行化合，失去一個水分子，變為 4, 甲燒戊烯 -3 酮 -2

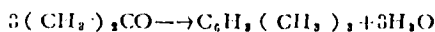


這種產物尚能和另個丙酮分子結合，變為樟酮 (Phorone)：



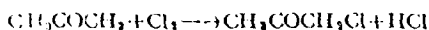
樟酮是黃色結晶，在 28° 融化的。他的氣味甚似樟腦，所以得名。

丙酮和濃硫酸的混合物加熱，三個丙酮分子自行化合，不生成樟酮，但變為芬香族碳氫化合物，叫做三甲苯 (Mesitylene)。三甲苯是無色液體，在 164° 沸騰。



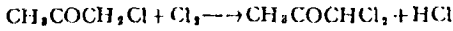
丙酮在平常壓力加熱 (400°—500°)，并借助膠體二氧化矽之力，亦變為三甲苯。大概他先生成甲燒乙炔，由甲燒乙炔再變為三甲苯。三甲苯含有苯環，是苯 (Benzene) 的衍生物。苯為芬香族化合物的母體物。上列反應很重要，因為他能把直鏈化合物變為環狀芬香族碳氫化合物。

2. 甲燒根 甲燒根的重要性質為替代作用。將丙酮用氯氣處理，產物是一氯代丙酮 (Monochloroacetone)。

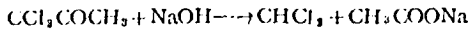
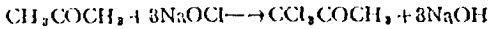


一氯代丙酮是液體，在 121° 沸騰，有猛烈的腐蝕性。用氯氣繼續處理，變為二氯代丙酮。他也是液體，在 120° 沸騰。在

二氯代丙酮分子中，兩個氯原子都與同一的碳原子結合。所放出的氯化氫有觸媒效用，能使從左向右的反應變快。



溴和丙酮的反應與上文相似。倘用次鹵酸鹽替代鹵素為反應物，不但甲基根的三個氫原子都被替去，同時鹵代物分子立刻起分解，變為三鹵代甲烷 CHX_3 和醋酸鈉：

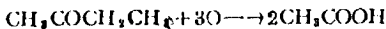


實驗室中就根據這種反應用丙酮和漂白粉製哥羅芳。同樣言之，丙酮用次溴酸鹽或次碘酸鹽溶液處理，各能製出三溴代甲烷（Bromoform）及黃碘（Iodoform）。任何成份與丙酮相類似的酮（ $\text{CH}_3\text{CO}-$ ）和次鹵酸鹽起反應，都能生成哥羅芳及黃碘等。

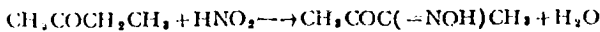
用途 丙酮在工業上有多種重要的用途。他是製造多種藥品如哥羅芳及黃碘的原料。他是有機物的良好溶劑。他亦能溶解特種無機化合物如高錳酸鉀等。製造高錳炸藥如柯達藥（Cordite）以及製造飛機炸彈等都需用丙酮為溶劑。

甲基丙酮（Ethyl methyl ketone） $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$

討論丙酮的化學，倘若不提及甲基丙酮，不能不認為美中不足。他的物理及化學性質都與丙酮的相似。他被氧化時，碳氧根跟着甲基根分裂。例如他和硝酸起反應，生成兩個醋酸分子：

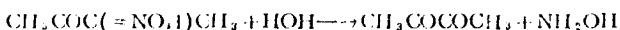


他和亞硝酸起反應時，甲基根失去兩個氫原子，變為二乙酰一腈（Diacetyl monooxime）：



這種產物有腈的結構，有時亦叫做異性亞硝代物，因為他是

用亞硝酸製成的。他被水解時。變為丁二酮：



菸葉和炒咖啡的香味以及蜜或黑啤酒的香味，據說都是他的氣味。他的二肼，俗稱二乙醯二肼（Dimethylglyoxime）。二乙醯二肼在定性分析及定量分析中專為檢定銻之用。與錐子和他的酒精溶液混合，立刻起鬆散的桃紅色沉澱：

3,3-二甲基丁酮-2. (Tertiary butyl methyl ketone) $(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_3$ 3,3-二甲基丁酮-2 亦是一種較普通的混合酮，又稱為平酮（Pinacolone）。他是液體，有薄荷似的香味，可用丙酮製成。丙酮和稀硫酸加熱，就失去一個水分子，同時有一個甲基變換位置，生成平酮。



這種作用叫做聯酮平酮排換作用（Pinacol-pinacolone rearrangement）。他的排換原理今日尚未大白。

習 題

1. 丙醯用重鉻酸鉀和硫酸氧化，變為丙酸，寫出這個等衡反應式。需用若干公分重鉻酸鉀能把 15 公分丙醯變為丙酸？

2. 甲烷丙酮被氧化變為醋酸，試寫出這個等衡的反應式？

3. 何種醯是 3,3-二甲基丁酮-2 的同份異構物，寫出他的結構式。他是由於氧化何種醇製成的？試用日內瓦系統命名這個醇？

4. 如何可用乙醇製得甲烷乙烷醇？

5. 某種五碳碳化合物 A 與兩個溴原子加合後，變為 B。B 又與臭氧化合，生成臭氧化物 C。將這 C 水解，得出 D 醇和 E 酮。寫出這些化合物的結構式及名稱？

6. 如何能把 $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$ 氧化為 $\text{CH}_2\text{OHCHOHCHO}$ ，同時不讓 $-\text{CHO}$ 根變為 $-\text{COOH}$ 根。

7. 寫出二乙醯二胺 (Dimethyl glyoxime) 的結構式。他與銀離子混合時，那個氮原子與銀化合？理由何在？

第 十 章

一 鹽基脂肪酸，酯化物，酸酐

烷組一酸 (Monocarboxylic Acids)

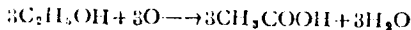
前文已經說過含有羧基 (Carboxyl group) $-COOH$ 的化合物，都是有機酸。烷組一鹽基酸為數甚多，成份及性質都能顯出有規則的變異。這組酸統稱為脂肪酸同系組 (Fatty acid homologous) :

名稱	化學式	融點	沸點
蟻酸	$HCOOH$	8.5°	100.5°
醋酸	CH_3COOH	16.67	118.1
丙酸	C_2H_5COOH	-19.30	141.1
丁酸	C_3H_7COOH	-7.9	163.5
戊酸	C_4H_9COOH	-34.0	187.0
己酸	$C_5H_{11}COOH$	-9.5	202.0
辛酸	$C_7H_{15}COOH$	16.5	237.5
癸酸	$C_9H_{19}COOH$	31.3	268.4
十二酸	$C_{11}H_{23}COOH$	48.0	180(16mm)
十四酸	$C_{13}H_{27}COOH$	58.0	250(100mm)
棕櫚酸	$C_{15}H_{31}COOH$	64.0	215(15mm)
十七酸	$C_{17}H_{33}COOH$	59.9	227(100mm)
硬脂酸	$C_{17}H_{35}COOH$	69.8	291(100mm)
花生酸	$C_{19}H_{39}COOH$	77.0	328
二十七酸	$C_{27}H_{55}COOH$	82.5	分解

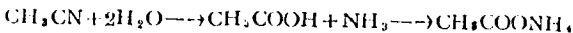
本組中多數酸都是把油或脂肪分解裂得的，所以得名。他們的普通式是 $C_nH_{2n+1}COOH$ 。上表僅列十餘種較重要脂肪酸的化學式，融點及沸點：

在本同系組中，各脂肪酸的物理性質跟着他們的分子量增大有遞變。由蟻酸到癸酸在平常溫度為液體，自十一酸以上是白色蠟狀固體。脂肪酸的分子量越大，他們的溶解度越小。蟻酸，醋酸，丙酸，丁酸都容易溶解於水。從戊酸以上，他們的水溶度逐漸減小。蟻酸，醋酸及丙酸都有刺寒氣味。由丁酸 C_4H_9COOH 至壬酸 $C_9H_{19}COOH$ 有類似臭黃油或臭腳的穢惡氣味，固體脂肪酸則近乎無味。

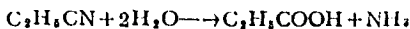
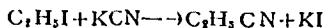
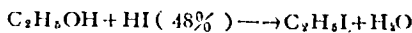
普通製法 下列都是實驗室製法：(1) 將含有等數碳原子的醇用高錳酸鉀溶液或重鉻酸鉀和濃硫酸的混合物加熱氧化：



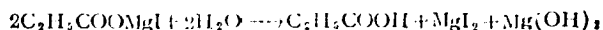
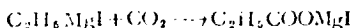
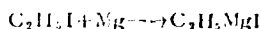
(2) 將氰代烷加熱水解：



無論用稀氣氧化鎳溶液或稀硫酸都能發生這種水解作用。如用氣氧化鎳溶液，產物是氨和燒酸鈉。燒酸鈉用稀硫酸或稀鹽酸處理，就放出游離燒酸。倘用硫酸為水解劑，產物是硫酸銨及有機酸。至於製氰代烷，須用鹵代烷為反應物。鹵代烷能從相當的醇製得。總而言之，由醇變為氰代烷，再由氰代烷變為有機酸，比原來的醇已增多一個碳原子。這種綜合反應叫做氰化綜合反應 (Cyano synthesis)



採用積林雅式亦能製出有機酸。在這種製法中亦能增多一個碳原子。因此所用的鹵代物須比所製的酸少一個碳原子。

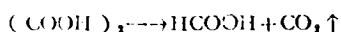


工業上把油用氧化鎂溶液加熱，再用稀硫酸處理，製出多種商業脂肪酸。最近工業上將石油氧化，製出大宗分子量大的脂肪酸。讓沸點甚高的石油蒸餾液和空氣的混合物加熱，加入少量氧化鎂為觸媒，最後亦生成脂肪酸。

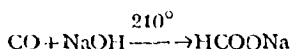
蟻酸即甲酸 (Formic acid) HCOOH 。蟻酸的發現甚早，遠在 1670 年把司馬乾餾，第一次得到蟻酸。除對蟻外，蜂，蠍，薊草針中亦含有蟻酸。

物理性質 蟻酸是無色液體，有吸水性。純粹的蟻酸在 8.5° 融化的，在 100.5° 沸騰，有刺激性氣味。他和水所成的沸點恆定混合物 (Constant boiling point mixture) 含有 77.5% 蟻酸，在 107.1° 沸騰。

製法 甲醇用重鎂酸鉀和濃硫酸的混合物氧化，生成蟻酸。實驗中把草酸和甘油的混合物在 120° 蒸餾，最後產物是蟻酸。這種變化的信息甚複雜，擱到第十四章中討論；



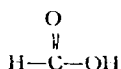
一氧化碳 CO 的成份甚似蟻酸，所以他在 210° 及 8 氣壓時，能和氫氧化鎂溶液化合，變為蟻酸鎂：



上列反應式表示一氧化碳能與氫氧化鎂直接加合，變為蟻酸

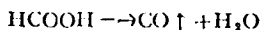
酸，與普通酸酐和酸的反應不同。近年工業上採用這個反應製造蟻酸。所成的蟻酸鈉用稀硫酸處理，就得出蟻酸。

化學性質 蟻酸與別種脂肪酸不同，不含有燒根。他的性質似酸又似醛。

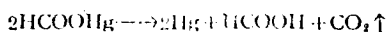
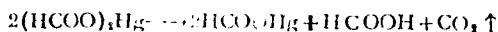


他的主要反應多與別種脂肪酸的不同。例如他能較易被氧化及分解。

蟻酸和濃硫酸加熱，就分解為一氧化碳和水，



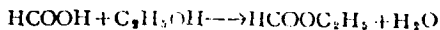
蟻酸及蟻酸鹽都是還原劑。將蟻酸銻溶液加熱，先變為蟻酸亞銻，然後分出銻：



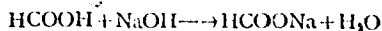
蟻酸能還原費杜試液及含銀硝酸銀溶液 (Tollen's reagent)。

下列反應都與本組別種脂肪酸的相同。

(1) 蟻酸和醇化合，生成酯：



(2) 他和鹼化合，生成鹽：



生理作用 蟻酸有猛烈的侵蝕性，與皮膚接觸，立刻發生劇痛的膿泡。

用途 蟻酸有消毒性，可為生皮及酒的防腐劑；但有強毒性，對於飲料及食品以不用為佳。近年來工業上用他替代醋酸塊

粘生橡皮。

醋酸 (Acetic acid) CH_3COOH 多種植物精油中以及變酸的菓汁中都含有醋酸。他是醋的重要成份。

物理性質 純質醋酸是無色液體，在 118° 沸騰。把他冷却，就固結為無色結晶，在 16.67° 融化。固體醋酸的外觀甚似冰，因此純質醋酸又叫做冰醋酸 (Glacial acetic acid)。醋酸有刺激的酸味，能與任何分量的水，酒精，或乙醚混合。

製法 商業醋酸的製造法有三種，(1)發酵法，(2)乾餾木材法，(3)綜合法。用發酵法製造醋酸需日無多，產量甚大。先將糖渣發酵為 6—10% 酒精稀溶液。讓這溶液從多個高圓桶裏，慢慢的滴下。桶裏裝有櫻木片為棲息酵母 (*Mycoderma aceti*) 及增大氧化表面之用。酒精由上桶底的小孔滴進下桶裏，空氣由下桶底的小孔升至上桶裏。氧化反應進行時，桶裏發熱使空氣較快的上升。桶裏溫度，須設法節制在 35°C 上下。由最高桶口通出的空氣須通到洗瓶塔裏，把帶走的醋酸和酒精蒸氣留下。於是從任何一個桶底滴出的溶液都比在桶口上滴進的含有較多量的醋酸。最終他的最高濃度可以達到 13—14%。全部製造法需時約八天到十二天之久。

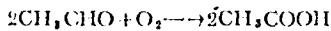
蘋果在空氣中發酵，釀成菓醋 (Cider Vinegar)。菓汁的含糖及含氮化合物是培植酵母及酵母的必需養料。他們繁殖時，把菓汁的糖變為酒精及醋酸。菓醋有美好氣味，因為他除醋酸外更含有小量的酯 (Esters)。菓醋中也含有蘋果酸。

實驗結果表示玉米精 (Corn cob) 能成為製造醋酸的原料。將玉米精用稀硫酸水解為糖漿，然後用酵母及醋母發酵為乙醇及醋酸。一噸玉米精可以產出 300 磅醋酸和 520 磅乳酸。玉米精

原為農用廢物，倘若設法利用，可以增加農民每歲之收入。

用木材製造木炭及醋酸由來甚久。我們於最後得出的醋酸鈣，加入濃硫酸蒸餾。得出的蒸餾液即是商業醋酸帶淡黃色，含有 50% 醋酸。

醋酸在歐戰中為製造丙酮的急需原料。供不應求遂有綜合製造法之新開展。將乙炔氣從稀硫酸中通過，加入少量氧化錒為觸媒，先生成乙醛。乙醛與過量的乙炔分開後，加以分餾，得出 99.9% 乙醛。乙醛用空氣及醋酸亞錒（觸媒）氧化，變為醋酸。



這種產物中含有 98% 醋酸，再放在銅蒸餾餾裏用錒分餾柱分餾，可以得出 99.8% 醋酸。

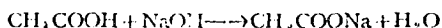
德國在 1907 年首先完成這種綜合製造法。美國在 1917 年開始經營此業。除醋酸亞錒外，尚可用別種化合物為觸媒。例如錒和錒的氧化物（Vanadium pentoxide and cerium dioxides）或微量醋酸錒都能使乙醛和空氣的氧化還原反應變快。乙醛和 1% 氧化錒的混合物在 2 氣壓時，用氧氣氧化，或在較大的壓力下用空氣氧化，得出的產物約含有 95% 醋酸。

近年完成的綜合法叫做哈禮和哈德曼製造法（Halo Haldeman Process），比前此任何方法都較為經濟。將來可以成為木材乾餾廠及乙炔綜合法的勁敵。他的步驟是使酒精分子失去氫原子，變為乙醛，再將乙醛氧化為醋酸。

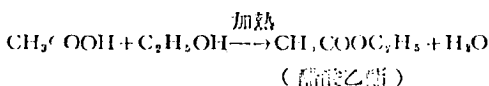
脫水醋酸（Anhydrous acetic acid）把脫水醋酸鈣和濃硫酸的混合物蒸餾，得出無水醋酸。將含有 10% 水的醋酸放在蒸餾餾裏，加入 20%（以容積計）苯，用分餾柱分餾，亦能得出無水醋酸即冰醋酸。

化學性質 醋酸的化學性質可分為下列數項討論。

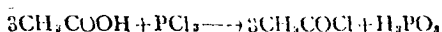
1. 可置換的氫原子 醋酸是弱酸。他和鹼化合，生成醋酸鹽；



他和醇化合，生成酯。成酯的反應有來復性，能起水解，變回原來的醇。倘若加入濃硫酸為劑媒，可以增大酯的產量。

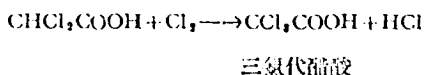
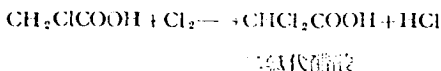
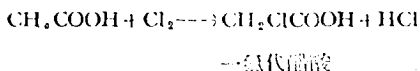


2. 氫氧根 醋酸的氫氧根與醇的相似，能和多種試劑化合。例如醋酸和三氯化磷化合，變為氯化乙酰 (Acetyl Chloride)：



3. 羧根 關於醋酸的羧根反應，前文已經說過多次。例如把無水醋酸加熱，就失去二氧化碳，變為甲烷。這種作用叫做去羧作用 (Decarboxylation)。

4. 甲烷根 甲烷根的特性為取代反應。將氯氣通進沸騰的醋酸中，加入少量碘或為劑媒并在太陽光中舉行這反應。甲烷根的氫原子逐漸被氯原子替去，成為三種氯代醋酸；



代進的電負氯原子能增大羧根的成酸性。一氯代醋酸的酸性比醋

酸強，其他兩種氯代醋酸的酸性比一氯代醋酸的強。

(5) 醋酸分子 醋酸不易被氧化，因此在有機實驗中用醋酸氧化有機化合物時，多用醋酸為溶劑。醋酸或別種脂肪酸都不易被還原為醛或醇。新近將醋酸在 260 氣壓及 320—350° 時加熱，得出碳氧化物和醇。如用鐵末為觸媒，主要產物是 CO 氧化物。倘用錫為觸媒，主要產物是醇。

醋酸鹽 醋酸鈉結晶含有三個結水。無水醋酸鈉是多種綜合反應的聚合劑 (Condensing agent)。過飽和醋酸鈉溶液為特種熱水瓶的發熱劑。用時將瓶塞打開即用玻璃棒刮動裏壁後，再塞緊。於是醋酸鈉開始結晶，所放出的熱使瓶裏水溶液變熱并能保持甚久。三批醋酸鉛 $(C_2H_3O_2)_2Pb \cdot 3H_2O$ ，俗稱鉛糖，有甜味，但有強毒。他是一種有用的化學試劑。醋酸鉀 $Cu(OH)_2(C_2H_3O_2)_2$ 是一種綠顏料。醋酸銅和亞砷酸銅重鹽 $(C_2H_3O_2)_2Cu \cdot Cu_2As_2O_7$ ，俗稱巴黎綠 (Paris green)，能殺除馬鈴薯害蟲，前人用他為綠顏料，因有猛毒，今日已被禁用。鐵，錳以及鎘的醋酸鹽都是重要的染媒 (Mordant)。

生理作用 熱醋酸有侵蝕性。倘讓他滴在皮膚上，能使皮膚紅腫。

用途 染織廠以及製革廠中都需用大宗醋酸。但是近年來這種用途已逐漸被他種化合物排替。製造醋酸乙酯，丁酯，戊酯等都需用醋酸為原料。這三種酯都是漆的溶劑。醋酸亦是製造醋酸纖維的必需原料。今日工業上需用大宗醋酸被推為製造膠片及人造絲之用。簡捷言之，醋酸是多種有機物及無機物的良好溶劑，亦是重要的工業品。

丙酸 (Propionic acid) C_2H_5COOH 雜醋酸中含有少量

的丙酸。他的物理及化學性質與醋酸相似。

丁酸 (Butyric acid) C_4H_7COOH 丁酸有兩種：一種為常性丁酸 (Normal butyric acid) $CH_3CH_2CH_2COOH$ ，他種為異性丁酸 (Iso butyric acid) $(CH_3)_2CHCOOH$ 。黃油及別種油中含有常性丁酸甘油酯。臭黃油，林柏格洋腐乳 (Limburger Cheese) 以及汗中含有游離常性丁酸。他是稠粘液體，有臭腳的氣味。糖，油，以及別種有機物用特種酵素發酵，都能生成常性丁酸。林柏格洋腐乳含有此種酵素，能把乳酸變為常性丁酸。

戊酸 (Valeric acid) C_5H_9COOH 我們可以寫出四種戊酸的圖解式。這四種酸在實驗室中都已製得。橫草及白芷根產有異性戊酸 (Isovaleric acid) $(CH_3)_2CHCH_2COOH$ 及旋光戊酸 (Activo valeric acid) $C_2H_5(CH_2)_2CHCOOH$ 。旋光戊酸的分子中含有一個不對稱的碳原子，所以有旋光性。

己酸 (Caproic acid) $C_6H_{11}COOH$ ，辛酸 (Caprylic acid) $C_7H_{13}COOH$ ，癸酸 (Capric acid) $C_9H_{17}COOH$ 牛油及羊油中都含有這三種酸的甘油酯。把糖發酵為丁酸，同時生成己酸。椰子油中含有多量的辛酸甘油酯。

棕櫚酸 (Palmitic acid) $C_{15}H_{31}COOH$ 及硬脂酸 (Stearic acid) $C_{17}H_{33}COOH$ 棕櫚酸及硬脂酸為分子量較大的重要脂肪酸。任何動植物油中都含有這兩種酸的甘油酯，棕櫚油中含有較多量的棕櫚酸，牛脂中含有較多量的硬脂酸，所以得名。

他們都是無色蠟狀固體，不溶解於水。棕櫚酸在 64° 融化，硬脂酸在 69.3° 融化。

牛脂或棕櫚油用石灰乳在平常壓力下或 8—10 氣壓水解，先

生成不溶解的棕櫚酸鈣及硬脂酸鈣。再用硫酸處理，放出的油狀混合酸就浮在溶液上面。讓這混合物在 30° 結晶數天，棕櫚酸和硬脂酸就結晶。用壓濾機把油狀油酸 (Oleic acid) 壓去，就得出棕櫚酸和硬脂酸的混合物。倘於這種混合物的溶化液中，加入適量不讓加以攪拌，他們就不結晶可以用模型製成蠟燭。別種物料如牛脂，羊脂，鯨脂等亦都是製蠟燭的原料。皮鞋油，銅器油以及雪花膏中都含有硬脂酸。橡皮製造廠中消耗多量硬脂酸，約合全產量四份之一。

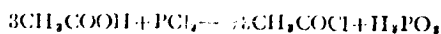
鹵化醴 (Acid Halide)

把有機酸的氫氧根用鹵原子替去，就生成鹵化醴。其中以氯化醴為最普通，亦最活潑。各種鹵化醴及磺化醴亦已製得。他們的化學性質頗似相當的鹵代烷，但比他活潑得多。鹵化醴的名稱及成份與原來的酸有聯帶關係。例如氯化乙醴 (Acetyl chloride) CH_3COCl ，氯化丙醴 (Propionyl chloride) $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$ ，氯化丁醴 (Butyryl chloride) $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl}$ 。RCO— 統稱為醴根 (Acyl group)， CH_3CO 稱為乙醴根 (Acetyl group)。

分子量最小的鹵化醴是液體，分子量甚大的是固體。氯化硬脂醴 (Stearyl Chloride) 在 23° 鹵化。

氯化甲醴 (Formyl chloride) HCOCl 氯化甲醴尚未製得，化學家曾試製多次，結果只得出一氧化碳和氯化氫氣。但有多種實驗可以表示這兩種氣體混合物在平衡時，可以生成極小量的氯化甲醴。

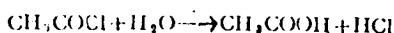
氯化乙醴 (Acetyl chloride) CH_3COCl 氯化乙醴是無色的液體在 52° 沸騰，他有刺戟的氣味。冰醋酸和三氯化磷加熱 (40°)，得出氯化乙醴。



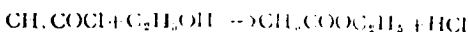
倘讓五氯化磷或二氯一氯化硫 SOCl_2 和醋酸化合，或讓五氯化磷和醋酸鈉起反應，產物都是氯化乙酯。

分子量小的及沸點低（比 107° 低）的氯化酯都可用三氯化磷製得。至於沸點高於 107° 的氯化酯須用五氯化磷為原料，因為在這反應中所成的三氯一氯化磷在 107° 就開始沸騰而通出。

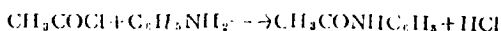
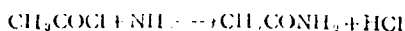
化學性質 氯化乙酯和水起強烈的水解反應，生成醋酸和鹽酸。



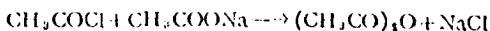
所以氯化乙酯在濕的空氣中發烟得很厲害。他和乙醇化合，起醇解作用 (Alcoholysis)，生成醋酸乙酯；



他和氨的化合作用，叫做氨解作用 (Ammonolysis)。產物是酰胺 (Amide)。他和苯胺等化合，生成乙酯苯胺

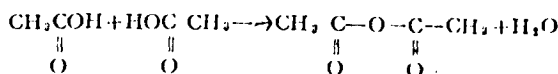


他和醋酸鈉化合，生成醋酸酐；



用途 有機分析中利用氯化乙酯和醇的反應為鑑別醇的氫氧根之用。由所成的一醋酸酯 (Monoacetate)，二醋酸酯 (Diacetate) 以及三醋酸酯 (Tri acetate) 等，我們可以測定原來的醇分子中含有一個，兩個或三個氫氧根。

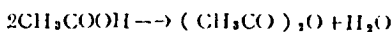
酸酐 (Acid anhydride) 每個一羧基有機酸的酸酐實是氯化酯。他們都含有兩個羧根和一個氧原子。



有機酸酐有單純酸酐如醋酸酐 (CH₃CO)₂O 之類，及混合酸酐如醋酸丙酸酐 CH₃CO·O·OCC₂H₅ 之類。

醋酸酐 (Acetic anhydride) (CH₃CO)₂O 醋酸酐為最重要的有機酸酐。他是無色液體，有極刺寒氣味，在 139.6° 沸騰。十容積冷水只能溶解一容積醋酸酐。

製法 將醋酸蒸氣慢慢的從特種觸媒如磷酸二銻熔化液 (400°—800°) 中通過，得出醋酸酐。放出的醋酸酐蒸氣須快快的冷卻，使他不得與水汽化合，製回醋酸。

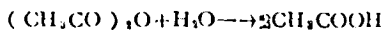


將這產物用凍冷法或在低壓力蒸餾，就能分開過量的醋酸。德國採用上列反應製造商業醋酸酐

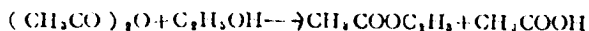
實驗室中不用上述的去水法，但用氯化乙醯和醋酸鈣的反應或將醋酸鈣和氯化砒加熱 (8°)，亦能製得多量醋酸酐

分子量大的有機酸酐是將有機酸鈣用鹵化醯 RCOX 處理製得的。這類酸酐和稀氧氯化鈉溶液混合，都能很快的起反應，但和水須費時甚久纔發生一部份的水解作用，變回原來的酸。

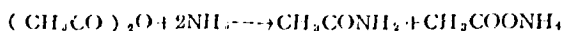
化學性質 醋酸酐的化學性質與鹵化醯的相似。他和冷水化合得很慢，和熱水化合得很快；



他和含有氧氣根的化合物起反應，生成酯和醋酸；



有機分析中採用這種反應為鑑定醇的氧氣根之用。醋酸酐和氮化合，生成乙醯胺和醋酸鈣；



這種反應可以表示在氧化酯分子中碳與氧的結合比醚分子的較易分解。

用途 工業上用醋酸酐製造醋酸纖維以及綜合多種較複雜的有機化合物。醋酸纖維是製造人造絲的重要原料。

習 題

1. 乙醇用酸性高錳酸鉀溶液氧化，最後變為醋酸。寫出這個等衡的反應式。

2. 磷酸用重鉻酸鉀和硫酸的混合物氧化，生成二氧化錳氣和水。寫出這個等衡的反應式。

3. 倘無別種有機原料，如何可以單用乙醇製得下列各種化合物：(1) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$ ，(2) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$ ，(3) $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\text{C}_2\text{H}_5$ ？

4. 如何可把癸酸 $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{COOH}$ 變為：(1) 癸酸乙酯，(2) 氯化癸酯，(3) 癸烷，(4) 常性正戊醇？

5. 氯化乙酯在空氣中能發烟，而氯代乙烷不能，理由何在？

6. 醋酸鈉用一氯化硫處理，最後得出醋酸酐，反應式？將一氯化硫水解，生成何種產物？

第十一章

酯

(ESTER)

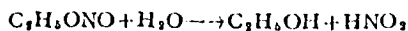
前文已經說過醇和有機酸化合，生成酯。這種反應貌似中和反應而實非然。因此前人誤把酯叫做酸。

一 羥基醇和無機酸的酯

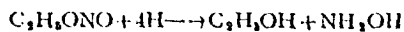
(Esters of Monohydroxy Alcohols and Inorganic Acids)

無機強酸和醇能直接化合，變為酯。無機弱酸的酯須借助銀鹽和鹵代烷的反應間接製得。前文已經說過鹵化氫酸和醇化合，生成的酯稱為鹵代烷。他們的製法，性質和用途前文已經討論過不必重述。下文討論別種無機酸的酯

亞硝酸乙烷 (Ethyl nitrite) C_2H_5ONO 亞硝酸乙烷在低溫度是無色液體 (沸點 17°)。他在平常溫度是氣體，是將乙醇，亞硝酸鈉和濃硫酸的混合物蒸餾製得的。他似別種酯，能水解。



他被錫和稀鹽酸還原，變為乙醇和胺 (Hydroxylamine)。這個反應表示在亞硝酸乙烷分子中，氮原子不與氧原子相連，但與氧原子結合：



所以他的結構式是 $C_2H_5-O-N=O$

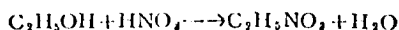
他的酒精稀溶液俗稱甜硝酒 (Sweet Spirit of Niter) 是常用的退熱劑。甜硝酒能使病人發汗，多尿以及預防瘧疾。

硝代乙烷 (Nitro ethane) $C_2H_5NO_2$ · 硝代乙烷是燒祖硝氯化物的硝代物，不是酯。他是亞硝酸乙烷的同份異構物。

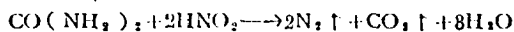
亞硝酸銀用硝代乙烷處理，製得硝代乙烷 $CH_3CH_2NO_2$ 。他和水混合，不發生水解反應。把他還原，產物是乙胺。這些事實都可以表示在硝代乙烷分子中，氮原子不與氧原子相連，但與碳原子直接結合。

異性亞硝酸戊烷 (Iso amyl nitrite) $C_5H_{11}NO_2$ 異性亞硝酸戊烷是無色液體，在 99° 沸騰，是將異性戊醇用亞硝酸鈉和濃硫酸的混合物加熱製得的。他有特殊的生理作用，內服小量，能使兩頰突變紫紅，並使頭部疼痛，儼然有一割即廢之勢。醫院中常用他療治痰喘及氣促之病。他能緩和或停止療藥痛苦。

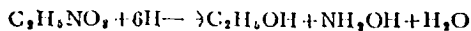
硝酸乙烷 (Ethyl nitrate) $C_2H_5NO_3$ 硝酸乙烷是無色液體，有類似水菓的美好氣味。他在 88.7° 沸騰，是將乙醇用硝酸處理製得的：



這個反應不易舉行，須特別留神節制，否則有慘烈的爆炸危險。在這反應中，小部份硝酸難免被乙醇還原為亞硝酸。所以故意加入小量尿素，為防阻亞硝酸和乙醇化合之用。



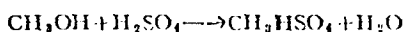
硝酸乙烷被水分解，又提回乙醇和硝酸。如用錳和鹽酸還原，生成乙醇，胺和水，



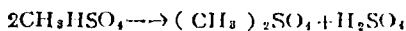
硫酸烷 (Alkyl sulfate) 硫酸和醇化合，生成兩種酯，

即硫酸氫酯 RHSO_4 及正性硫酸酯 R_2SO_4 :

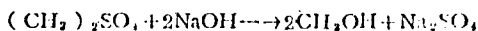
硫酸甲烷 (Dimethyl sulfate) $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ 硫酸甲烷
 氫是油狀液體，在 188.8° 沸騰。甲醇和濃硫酸混熱，先生成硫
 酸甲燒氫：



硫酸甲燒氫在低壓力蒸餾，就變為硫酸甲烷：



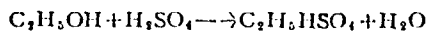
硫酸甲烷有酯的種種特性。他能和強鹼溶液發生皂化反應
 (Saponification) :



綜合化學中用硫酸甲烷為甲烷化劑 (Methylating agent)。
 他和氫氣根或胺根的氮原子化合時，就替進甲烷根。

硫酸甲烷有強毒，但不知硫酸甲烷自身有毒，或為水解作用
 所成的甲醇和硫酸有此毒性。

硫酸乙燒氫 (Ethyl hydrogen sulfate) $\text{C}_2\text{H}_5\text{HSO}_4$ 硫
 酸乙燒氫是油狀液體，加熱或蒸餾都能起分解作用。乙醇和過量
 的濃硫酸在 100° 加熱，變為硫酸乙燒氫。



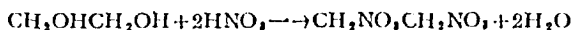
他似別種酯，能水解，變回硫酸和乙醇。

硫酸乙燒 (Ethyl sulfato) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$ 硫酸乙燒亦
 是液體，在 208° 沸騰，是將乙醇用發烟硫酸處理製得的。他有
 毒，但是一種很有用的乙燒化劑 (Ethylating agent)。他和含
 有氫氣根或胺根的化合物起反應，就替進乙燒根。

多羟基醇和無機酸的酯

(Esters of Polyhydroxy Alcohols and Inorganic Acids)

二硝酸乙烷 (Glycol dinitrate) 乙二醇與濃硝酸和濃硫酸的混合液起反應，變為二硝酸乙烷；



配製高猛炸藥有時需用這種化合物。

三硝酸甘油 (Glyceryl trinitrate) 甘油用濃硝酸和濃硫酸的混合液留神處理，最後生成三硝酸甘油；



三硝酸甘油極易爆炸，是炸彈的主要成份。

有機酸的酯(Esters of Organic Acids)

有機酸的酯比無機酸的酯較為重要。各種花及葉，各有各的特殊香味，多半都因為含有有機酸酯。動植物油及蠟的主要成份都是這類酯。

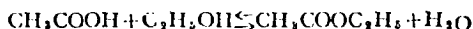
一醇酯

(Esters of Monohydroxy Alcohols)

一醇的酯都具有這種普通式 RCOOR 或 RCOOR' 都含有一個酰根，一個烷根，和一個氧原子，因此可以叫做氧代酰烷 RCO—O—R (Acyl alkyl oxido)。

製法 有機酸酯的製法甚多，下文只討論數種較普通的。

醇和有機酸的直接化合反應，稱為酯化作用(Esterification)。加熱或加入觸媒如濃硫酸等都能使酯化作用變快；

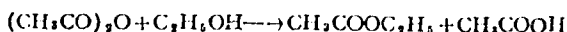
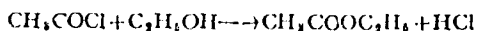


上列是來復反應。醋酸和乙醇混合後，在平衡時約有三分之二的反應物變為醋酸乙酯和水。倘若加入濃硫酸，可使 92-96%

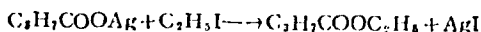
的反應物變為酯和水。

有機酸在無水酒精中溶解後，通進乾的氯化氫氣，就製得酯。除掉氯化氫氣外，氯化錫或氯化鋅亦有同樣的促進效用。

醇和鹵化酸或酸酐化合，都生成酯。這類反應發生時，都要放熱，不必另外加熱；



有機酸銀鹽用鹵代烷處理，產物是酯；



這個反應又叫做威廉孫的酯化反應 (Williamson ester synthesis)。

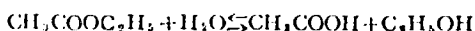
醋酸乙酯 (Ethyl acetate) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 醋酸乙酯是無色液體，有紹酒似的美好氣味。他在 77.1° 沸騰，比水輕，稍能溶解於水。

製法 應用上文說的任何一種反應都能製得醋酸乙酯。實驗室中都採用乙醇和醋酸的酯化反應，並加入少量的濃硫酸為觸媒。這種混合物在回流凝冷器下加熱半小時，就生成醋酸乙酯。工業上用乙醇和醋酸並硫酸的混合物為原料，加以蒸餾，製出大宗醋酸乙酯。

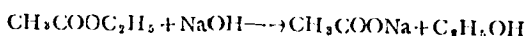
據說該等分子的乙醇和醋酸蒸氣從 200° 膠體二氧化矽中通過能生成 8% 醋酸乙酯。如將乙醚溶解在粗洋油中，加入乙醇化鋁 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ，在平衡時約 85% 的反應物能變為醋酸乙酯。

化學性質 氫離子能使醋酸乙酯的水解反應加快完畢。他的水解速率與氫離子濃度成正比例。水解作用雖與酯化作用相反，亦能成立平衡。醋酸乙酯在平常溫度站息數天後，只有 1% 發

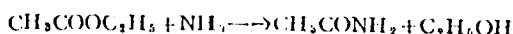
生水解作用。倘加入少量鹽酸，水解反應可於二十四小時內完畢：



與這反應相類的作用叫做皂化作用 (Saponification)。皂化作用不在酸性溶液中，但在鹼性溶液中發生。特種酯如脂肪酸甘油酯用強鹼處理，就變為肥皂。所以這類反應統稱為皂化反應。皂化反應極易完畢，產物不能再起反應，變回原來的反應物。他的速率約比酯的水解作用（在鹽酸溶液中）快 1350 倍：

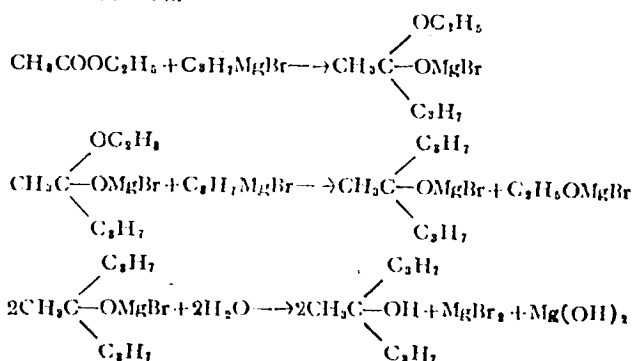


醋酸乙酯和氨氣或濃氨氧化鈉溶液起反應，生成乙酰胺和乙醇：



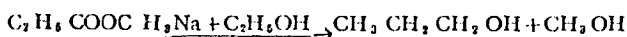
乙醇（沸點 78.32°）及水蒸餾去後，就剩下乙酰胺結晶（Acotamide）。

顏林雅試劑不能和有機酸的殘根化合，因為有機酸能使顏林雅試劑分解為碳氫化合物等。他能和酯的殘根化合，因為酯不含有成酸的氫原子。實驗室中採用這種反應綜合分子量大的第三級醇，如甲燒二丙燒甲醇：



上列反應式表明兩個丙烷根都從同一的顯林雅試劑得來，所以用此法製得的第三級醇必含有兩個相同的烷根。

有機酸的烷酯用金屬鈉和無水酒精還原，生成的醇就與該有機酸含有等數目的碳原子



用途 醋酸乙酯是膠棉漆的良好溶劑。製漆工廠中，視他為珍品。

醋酸乙酯的同系組 本組酯都有討論興趣，因為都有特殊美好氣味及重要的用途。他們在自然界分佈甚廣，但產量不大。所以新近發展的膠漆業中都用綜合酯。茲將較普通酯的成份及用途列表如下：

名稱	化學式	特徵	用途
醋酸異性戊酯	$CH_3COOC_5H_{11}$	液體，有香蕉氣味，因此叫做香蕉精。	粗酯為殺蟲劑，中等為膠棉漆溶劑，最純淨為調味品及香料
醋酸辛酯	$CH_3COOC_8H_{17}$	液體，氣味似橙	調味品
醋酸丁酯	$CH_3COOC_4H_9$	液體，氣味似香蕉	膠棉漆的溶劑。用他配製的漆有強大的耐腐性。
丁酸甲酯	$C_4H_7COOCH_3$	液體，氣味似鳳梨	調味品
丁酸戊酯	$C_4H_7COOC_5H_{11}$	液體 氣味似杏	調味品
戊酸異性戊酯	$C_5H_9COOC_5H_{11}$	液體，氣味似蘋果	調味品
棕桐酸十六酯	$C_{16}H_{33}COOC_{16}H_{33}$	固體，在 49° 鹼化	蠟

甘油酯 (Glycerides)

動植物油無論液體或固體都是飽和脂肪酸以及未飽和脂肪酸的甘油混合酯。別種化合物如石油，樟腦油，薄荷油等，雖俗稱

為油，但在化學中都不算為油，因為都不是脂肪酸甘油酯。

油是一種日常必需品。他在人體中至少有下列四種重要的用途：(1) 供給熱能及工作力，(2) 節制別種食品的消化及代謝作用，(3) 使食品的容積變小，(4) 供應維生素 A 和維生素 D。

普通的動植物油都含有多量的丁酸，十二酸，棕櫚酸，硬脂酸和油酸的甘油酯，以及小量的己酸，辛酸，癸酸和十四酸等的甘油混合酯。這些油酯的準確比量跟着動植物的品種而不同。

未飽和甘油酯如油酸，亞麻酸 (Linolenic acid)，次亞麻酸 (Linolenic acid)，以及蓖麻酸 (Ricinateic acid) 的甘油酯等比相當飽和酸的甘油酯，有較低的融點。油酸甘油酯在平常溫度是液體，硬脂酸甘油酯為固體。所以油的稠度大小與所含的未飽和甘油酯的比量大小有直接的關係。

甘油酯的結構式比一醇酯的複雜。甘油含有三個羥基，和同一的脂肪酸化合，可以生成下列三種甘油酯： $C_3H_5(OOCC_{15}H_{31})_3$ ， $C_3H_5(OH)_2(OOCC_{15}H_{31})$ ，和 $C_3H_5(OH)(OOCC_{15}H_{31})_2$ 。

在動植物油中，甘油酯的化學式雖與此相類似，但都含有兩種或三種不同脂肪酸根。這類甘油酯統稱為甘油混合酯 (Mixed glycerides)。

綜合油 (Intarvin) 油在自然界分佈既豐且廣，在工業上無用人工綜合之必要。但有特種飼養實驗須用綜合油。綜合油的化學成份與自然產的不同，可以含有奇數碳原子的脂肪酸根例如 $C_3H_5(OOCC_{17}H_{33})$ ，加入小量的石蠟攪拌之後，不但能增進口味，並且被熱可以不驟然碳化。

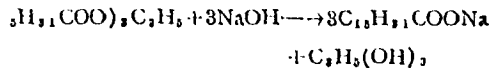
甘油酯的重要反應為水解作用及皂化作用。至於未飽和甘油

及還原及氧化。

較普通的動植物油

來源	甘 油 酯 的 成 份				用 途
	硬脂 酸酯	棕櫚 酸酯	油酸 酯	亞麻 酸酯	
牛乳	30%		60%		5%丁酸酯，小 量辛酸和十四烷 酸酯 食 品
芝麻子	+	+	+		主要成份為亞 麻酸酯 致瀉劑， 飛機的滑 潤劑，漆 的稠粘劑
椰子實 仁	+	+	+		多量十四酸， 少量己酸，辛 酸，癸酸以及 十二酸酯 食品，肥 皂原料
魚肝	+	+	+		十四酸酯 多量維生 素A
棉子	+	+	+		食品，肥 皂及假黃 油原料
橄欖油	+	+	+		食 品
亞麻子	+	+	約5%	+	次亞麻酸等的酯 約60% 為乾性油 ，製漆及 製假漆
椰 欖		28%	約72%	+	食品，滑 潤劑，肥 皂原料
牛肉油	66%		33%		滑潤劑， 肥皂及蠟 燭的原料
桐實仁			+		桐酸酯 假漆及漆 的原料

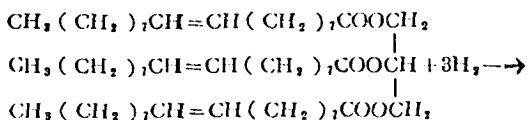
皂化作用 油用氫氧化鈉溶液或其他鹼溶液加熱處理
肥皂和甘油：



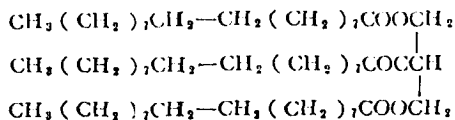
油為各種甘油酯的混合物，所以普通肥皂是多種脂肪酸鹽的混合物。

油的硬化作用 (Hydrogenation of Oils) 液體油與固體油相差之點只在於液體油的甘油酯分子中含有較少的氫原子。油酸甘油酯以及液體油的用途甚狹，因為他們容易被空氣氧化，所成的化合物有極惡的氣味。製造肥皂及烹飪都喜用富於飽和酸甘油酯的固體油。今日工業上已能將大宗液體油用化學方法變為固體油。這種轉變法叫做油的氫化作用。

將液體油和極細的銀末裝在熱壓鍋裏 (Autoclave)，通進氫氣，同時加熱。溫度保持在 175° — 190° 之間，壓力每方英寸約有二十五磅。於是液體油和氫氣發生加合反應，變為固體油。



油酸甘油酯



硬脂酸甘油酯

氫化作用能使動植物油由稠粘液體變為堅硬的固體，所以俗稱這種作用為油的硬化作用。

油的氫化作用 乾性油含有多量未飽和化合物，在空氣中甚易氧化，適於配製油漆之用。例如桐油含有多量桐酸酯，亞麻油含有多量亞麻酸酯以及其他未飽和甘油酯。他們在空氣中能吸收氧氣，失去雙鍵結構，變為堅韌角質物。因此配製漆及假漆都

需用大宗桐油或亞麻油。

肥皂的製造法 多種動植物油都是製造肥皂的原料。製造香皂需要牛脂，椰子油，棕櫚油等。製造次等用骨脂或棉實油等。用分子量大的油製得的肥皂比用分子量較小的不易發生沫化作用 (Lathering)。洗衣肥皂用松膠 (Rosin) 和油的混合物為原料。松膠酸和鹼化合，所成的松膠皂可以增大洗衣皂的溶度及沫化性。

肥皂的製造法有兩種：(1)冷製法 (Cold Process)，(2)熱製法 (Hot Process)。下文只簡單的討論熱方法。將油和強鹼 (普通用氫氧化鈉) 的混合液加熱。皂化作用完畢後，加入食鹽使已溶解的肥皂起沉澱。讓這混合物站息數天使混合物分成上下兩層。下層水溶液中含有甘油，過量鹼和鹽等。瀉去後，剩下的肥皂再用小量水煮沸使變稠黏。再站息一星期後，把上層 (約佔三份之二) 混合物抽到凝皂槽 (Crutcher) 裏，加入香料或其他物料如羧酸鈣，一細砂酸鈣 (水玻璃)，硼砂或消毒品等。攪拌後，讓這溫熱的混物流到切皂機裏冷卻。用圓錐割成大小適當的皂餅 (Soap cake)。皂餅乾後，再用印字機壓成正方或圓或橢圓肥皂，同時壓上商標及皂名等。這種肥皂約含有 20% 水。汰滌肥皂，只含有 10--12% 水。

肥皂的種類 肥皂有水溶皂 (Soluble soap) 與不溶皂 (Insoluble soap) 兩類。水溶皂為各種脂肪酸鈣，鉀或鈉的混合物。不溶皂為重金屬的脂肪酸鹽。

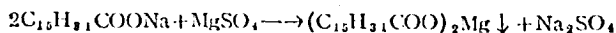
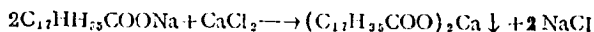
水溶皂可以細分為硬皂 (Hard soap) 和軟皂 (Soft soap) 兩種。硬皂含有飽和酸 (如棕櫚酸，硬脂酸等) 的鈣鹽。軟皂含有油酸等鈉鹽。油酸鈉或硬脂酸鈉的硬性則介在這兩者之間。唯

獨水溶皂能發生去垢作用。不溶皂無沫化性，不能去垢。但是他各有各的特別用途，細看下表便知：

不溶皂的用途

不溶皂	用 途
油酸鉛	藥膏及膠布的成份
油酸銅	療治小瘰及小疥
油酸鋁	油的稠化劑
油酸鎂	加到洗絲鍋裏可以預防生電及失火之患
油酸鎳	用以填塞素燒，混凝土建築品，布，紙等可以止水通過
硬脂酸鋅	香粉及搽子粉的成份
銅皂和銀皂	殺真菌劑，消毒劑，油漆的防霉劑使所漆的金屬經久不至腐蝕
錫 皂	殺菌劑，瘡口消毒劑
鋁 皂	滑潤劑，配製地板蠟及塗光劑
鋅，鐵，鈷，銀，銻皂	製革及填塞帆布的原料

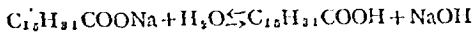
硬水對於肥皂的作用 硬水含有鈣鹽及鎂鹽等肥皂與硬水接觸，立刻發生鈣皂及鎂皂沉澱：



鈣皂及鎂皂既不溶解於水，又比水輕，變為浮渣，浮在水面。這種浮渣不但討厭，並且損害織物。倘若不會完全洗去，讓他在織物中堆積，使織物較易磨裂。硬水更能增用肥皂。在鈣鹽及鎂鹽未完全變為鈣皂及鎂皂之前，所加的肥皂不能和水發生沫化及去垢作用。

肥皂的水解作用 水溶皂都是弱酸和強鹼的鹽，所以他們

與水混合後，無論多少都能發生水解作用，變回脂肪酸和強鹼：



肥皂的去垢作用 (Detergent action) 肥皂在水中能使油或脂變為乳體物 (Emulsion)。這種作用與肥皂的去垢作用有直接的關係。肥皂液自身是膠體液。皮膚的垢或脂粒子和他摩擦，逐漸鬆解，變為膠體物，散入水中。普通的肥皂分子中含有碳氫根 R 和羧鈉根 COONa 兩部份。碳氫根能溶解於油，羧鈉根能溶解於水。新近研究表示肥皂粒子與油垢粒子接觸時，碳氫端向內與垢的粒子及油混合，羧鈉根向外溶解於水。摩擦時，垢粒子被肥皂粒子牽動，離開穢物或皮膚，和水混合而起乳化作用。

特種肥皂 (1) 浮皂 (Floating soap) 浮皂中包袋空氣，比水輕，因此能浮在水上。(2) 色皂 (Color soap)，在製造時，加入群青 (Ultramarine) 或其他顏料使呈美麗顏色，令人注目。(3) 透明皂 (Transparent soap) 將肥皂溶解在酒精中。蒸餾後，剩下的渣滓，黏如菓醬，在模型裏晾乾後，成為透明肥皂。(4) 藥皂 (Medicinal soap) 藥皂有毒，含有極小量的苯酚 (石碳酸) 或二氯化銀。(5) 擦皂 (Scouring soap) 擦皂含有極細的砂。(6) 開思梯皂 (Castile soap) 開思梯皂為最純粹肥皂，是將橄欖油用氫氧化鈉皂化製成的。他的主要成份是油酸鈉 (Sodium oleate)。

蠟 (Wax)

任何分子量大的飽和一醇和脂肪酸的酯，統稱為蠟。

鯨蠟 (Spermaceti) 鯨蠟是白色結晶，從鯨油 (即鯨魚頭腔油) 中提取來。他的主要成份為棕櫚酸十六酯 (Cetyl palmitate) $C_{18}H_{31}COOC_{16}H_{33}$ 。鯨蠟是配製蠟燭糖晶以及香料的

原料。

蜂蠟 (Beeswax) 蜜蜂蠟從蜜蜂窠中取來，大部份為棕櫚酸三十一醇 $C_{12}H_{21}COOC_{21}H_{43}$ (Myricyl palmitate)。

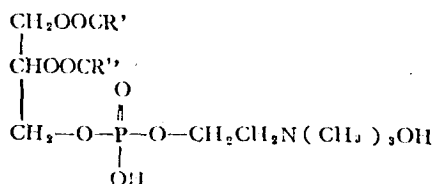
棕蠟 (Carnauba wax) 特種棕樹葉上分泌棕蠟，主要的成份為三十一醇 (Myricyl alcohol) $C_{21}H_{43}OH$ ，二十七酸 (Cerotic acid) $C_{27}H_{53}COOH$ 和二十七酸三十一醇 (Myricyl cerotate) $C_{27}H_{53}COOC_{21}H_{43}$ 。他是製燭及假漆的原料以及蜜蜂蠟的滲雜物。

火漆蠟 (Sticklac) 火漆蠟中含有三十二酸三十二醇 (Lacceryl laccerotate) $C_{32}H_{63}COOC_{32}H_{63}$ ，在 91° 融化。近年化學家曾用他的醇根製得最長鍵的常性碳氫化合物，叫做常性六十四烷。

蛋黃素 (Lecithin)

蛋黃素的外觀似蠟，在動物軀體中分佈甚廣。腦髓，神經線，蛋黃，植物種子，紅血球膜以及其他動物產物中都含有蛋黃素。他有重要的生理作用。

蛋黃素的化學成份不一，普通結構式如下：



$\text{R}'\text{COO}-$ 及 $\text{R}''\text{COO}-$ 代表棕櫚醇根，硬脂酸根或油酸根。 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ 是膽鹼根 (Choline radical)。他與磷酸根的氧原子相連，生成酯的結構。蛋黃素呈鹼性亦呈酸性。

與氮原子結合的氮氣根呈鹼性，與磷原子結合的氮氣根呈酸性。

無論用蛋黃，獸腦或大豆都能製得蛋黃素。用大豆製得的，品質甚佳，售價亦廉。工業上將這類動植物產物用醋酸乙酯等提取。這提取液蒸餾乾後，渣滓再用酒精再提取一次。酒精溶液冷後，就分出蛋黃素結晶。製革廠中用他配製液體脂肪劑。可可糖 (Chocolate) 中含有蛋黃素，所以能經久而不變灰色。蛋黃素是一種極安全的戒煙劑。

習 題

1. 硝代丙烷按理有兩種，試寫出他的結構式及還原產物？
2. 用結構式分別表示下列各步的轉變作用并注明各種主要產物的名稱；(1) 亞硝酸異性戊烷和氫氧化鈣溶液加熱，(2) 所成的醇用三氯化磷處理，(3) 讓這鹵代物和金屬鎂在乙醚中化合，(4) 於這產物，通進過量二氧化氮氣，(5) 得出的產物用稀鹽酸分解？
3. 把何種無機化合物加熱，所起的反應能與加熱硫酸甲燒氣的相似？
4. 將硫酸乙烷氣蒸餾，變為何種產物？
5. (1) 那種反應可以表示酮 (Ketone) 與酯 (Ester) 有相似點？(2) 那種製法以及那種反應可以演繹酯與酮有相似點？
6. 這種第三級醇 $\text{CH}_3(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_2\text{COH}$ 可用何種酯製得？除酯外，尚可用何種化合物製他？
7. 500 公分三油酸甘油酯用氫氣氫化，須用若干公升氫氣 (測定時，溫度是 18° ，壓力 768mm)？
8. 如何可以證明肥皂在熱水中已起水解作用？

第十二章

含氮化合物

(NITROGEN COMPOUNDS)

胺和酰胺

前文所討論的有機化合物都是碳氧化物以及碳氮化物的含鹵或含氧衍生物。但在有機化學中，含氮化合物亦甚為重要。單就胺和酰胺的結構而言，他們是將碳氧化物的氧原子用胺根(NH_2)替去，以及將氮的氧原子用酰根(Acyl group)替去而成的，烷根為電正根，酰根為電負根。凡根能增大氮的成鹼性，酰根能減小他的成鹼性。

胺 (Amines)

氮有三個氫原子，都能用烷根分步替去。所以胺至少有三種：一位替代物叫做第一級胺 (Primary amine)，二位替代物叫做第二級胺 (Secondary amine)，三位替代物叫做第三級胺 (Tertiary amine)。在第二級或第三級胺分子中，烷根可以相同或全不相同。第一級胺的 NH_2 原子團，普通叫做胺根 (Amino group)。

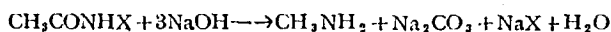
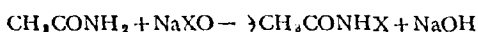
產佈 自然界產有游離胺及化合胺。動植物腐敗或朽爛時，都生成少量胺。因此腐敗魚蝦之腥臭味及臭味多是胺的氣味。

物理性質 甲胺及乙胺在平常溫度都是氣體，由丙胺到常性十二胺是液體，分子量更大的是固體。胺全為無色或白色化合物。自己胺以下都容易溶解於水。這種水溶液顯出氨似的氣味或

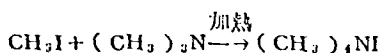
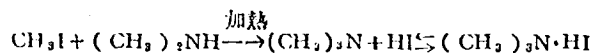
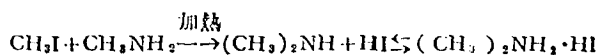
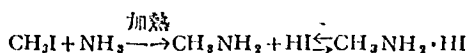
魚蝦的腥味。

製法 甲胺爲本同系組中首位化合物。他的製法及化學性質可以代表全組，因此下文特別詳細討論。

(1) 霍夫曼反應 (Hofmann reaction) 甲胺的製法甚多，以霍夫曼反應爲最普通。乙醯胺 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ 用次鹵酸鹽溶液處理後，就失去羰氧根；變爲甲胺；



(2) 霍夫曼方法 (Hofmann method) 霍夫曼反應專爲製第一級胺之用。霍夫曼方法與霍夫曼反應不同。無論第一級，第二級或第三級胺都可用霍夫曼方法製得。將鹵代烷和濃氫氧化銨溶液裝在塔封管裏加熱，可以替去氮的一個，兩個或三個氫原子，變爲第一級，第二級或第三級銨和鹵化氫。胺爲鹼性化合物，立刻就與鹵化氫酸化合，變爲胺的鹵化氫鹽。這種反應不易節制，產物中含有下列四種胺：



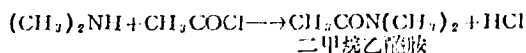
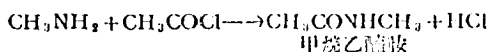
這種化合物 $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ 叫做碘化四甲胺 (Tetra-methyl ammonium iodide)。

從上列混合物中，分出四種胺的方法有數種；

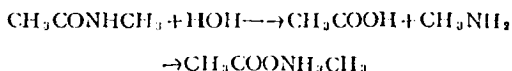
(1) 將這混合物用氫氧化鉀或氫氧化鈉溶液處理後，加以蒸

個。第一級第二級及第三級胺都成蒸餾液通出，唯獨第四級胺則不受影響，停留在蒸餾瓶裏，就與他們分開。(2) 將這些胺變為氯化氮鹽或硫酸氮鹽後，用分步結晶方法亦能分開，但是結果不甚完滿。(3) 用氯化乙醯法或亞硝酸為試劑。這兩種分開法都比(1)及(2)較為滿意。下文分別討論。

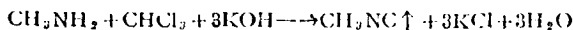
任何胺根中含有氮原子的胺都能和氯化乙醯起反應。我們借助這試劑可以較易分開第一級，第二級和第三級胺。



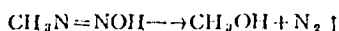
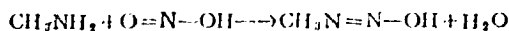
這類產物統稱為燒代醯胺。燒代醯胺，可用分餾法或分步結晶法分開。分開後，即鑑定他們的沸點及融點。把他們分別水解，又變回原來的胺及醯酸。



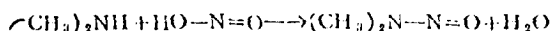
第一級胺或第二級胺都能和氯化乙醯化合，尚可另用別種試劑區別他們。第一級胺都能和哥羅芳以及酒精氫氧化鉀溶液起反應，變為氣味極惡的異性氮代物。第二級胺或第三級胺都不能發生同樣的反應。例如甲胺和他們加熱，就生成異性氮代甲燒：



亞硝酸亦是區別這三級胺的最重要試劑，但因亞硝酸太不穩定，普通多用亞硝酸鈉和稀硫酸的混合物為替代品。任何含有一個或兩個氮原子的胺根都能和亞硝酸起反應。亞硝酸的結構式是 $\text{HO}-\text{N}=\text{O}$ 。他和第一級胺化合，所成的不穩定的雙鍵中產物 $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$ ，立刻分解為氮氣和醇：

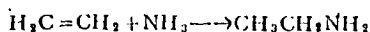


亞硝酸和第二級胺化合時，亞硝酸的氮氧根和胺根的氫原子結合，變為水，同時生成亞硝代胺：



NO 為亞硝代物的特有化根，叫做亞硝代根 (Nitroso or nitro yl group)。亞硝代胺是黃色油狀液體，不溶解於水；用濃硫酸水解，又變回第二級胺。任何能與亞硝酸生成此種產物的胺都是第二級胺。除在特別情形外，第三級胺都不與亞硝酸起反應。這種反應可以區別第三級胺。用亞硝酸分開這三級胺時，第一級胺被分解為醇和氮氣，因而失掉。所以霍夫曼反應甚為重要，唯獨用他可以很容易製得純粹的第一級胺。

用銅煤製乙胺的反應可以表演迄今有機化學研究之新趨向，不可不敘述。乙炔氣和氨的混合物在壓力下加熱，倘若加入少量氧化銅為觸媒，氨就和乙炔加合，變為乙胺：



化學性質 胺似氨，能溶解於水，對於石蕊試紙呈鹼性反應。他的水溶液似氫氧化銨溶液，和鎂鹽，鐵鹽等混合，立刻起氫氧化鎂或氫氧化鐵等沉澱。他和銅鹽混合，生成深藍色錯性銅鹽溶液。

胺和鹵化化合，變為銨鹽似的胺鹽。胺鹽（與有色酸根化合的除外）都是白色結晶，能溶解於水。他實是銨鹽的燒根替代物。但在有機化學中不採用這種系統命名。例如甲胺和鹽酸所成的鹽不寫作 $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Cl}$ ，但為作 $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{HCl}$ 稱為甲胺氫化銨鹽。倘用不揮發酸如鹽化銨溶液加熱處理，就放出游離甲胺。這種

作用與銨鹽的相類似。

胺和金鹽或白金鹽化合，所成的錯鹽如 $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{PtCl}_2$ 等在定量分析中為鑑定胺之用。

用途 胺在有機化學中可以當作縮合劑及銅媒使用。製造特種綜合藥品特別是迷麻劑等。都需要胺為原料。多數迷麻劑分子中都含有第三級胺的結構。

第四級銨鹽 (Quaternary ammonium salt) 碘化四甲銨 $(\text{CH}_3)_4\text{N-I}$ 是第四級銨鹽，他的成份及性質甚似普通的銨鹽，為白色固體，能溶解於水。但用氫氧化鈉溶液處理，不生成揮發的鹼性產物。這種情形與把碘化鉀結晶用氫氧化鈉溶液處理的情形極相似。換言之，四甲銨氫氧化銨是一種類似氫氧化鈉的強鹼。唯有用氧化銀處理，纔能製出這種游離鹼。他和氧化銀起反應時，立刻發生碘化銀沉澱，同時生成四甲銨氫氧化銨 $(\text{CH}_3)_4\text{N-OH}$ 溶液。

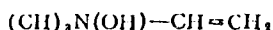
把這混合物濾開，濾液蒸乾，即得白色固體氫四甲銨。他似氫氧化鈉或氫氧化鉀，極易溶解於水，有強大的吸水性。他有強鹼的特性，容易從空氣中吸收二氧化碳氣。他的水液液用兩指措擦，發生滑潤感覺。將他加到重金屬鹽溶液中，立刻發生該金屬的氫氧化物沉澱。

膽胺 (Choline) 多種動植物產物含有複雜第四級銨的衍生物。蛋黃素分子中含有脂肪酸根，甘油根，磷酸根以及膽胺根。將蛋黃素水解，就得出膽胺 $(\text{CH}_3)_4\text{NOHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 。

膽銨無毒首先從豬膽及牛膽中分出，所以得名。他是一種醇，又是一種第四級銨鹽。

紐胺 (Neurino) 除膽胺外，動植物產物及分解物中尚含

有三種成份與膽胺相似的化合物，即紐胺，毒蕈胺和甜菜胺。紐胺對於膽胺的關係與乙烯對於乙醇的相同。



但他的性質不似膽胺，有強毒。肌肉腐爛時，生成紐胺。入血及尿中含有極小量的紐胺。

毒蕈胺 (Muscarino) 膽胺的總稱為毒蕈胺 $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO}$ ，毒蕈中 (Amanita muscaria) 含有此種胺，性極毒，食之能斃命。他可以被熱分解。

甜菜胺 (Betaino) 毒蕈胺的內鹽稱為甜菜胺。甜菜頭除糖中外，含有蛋白質，甜菜胺及別種含氮化合物。糖被提取後，甜菜胺及別種含氮化合物發生變化，生成的分解物就停留在加濃的糖渣中，呈厭惡氣味，使糖渣不堪為食品之用。其中較重要的為三甲胺 (Trimethyl amine)。三甲胺大概是甜菜胺的分解物。

其與毒蕈胺相當的酸應具有這種結構式 $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$ 以可叫做毒蕈胺酸。這種化合物既含有胺根又含有強酸性的第四級胺的氧氣根。結果就自行化合，失去水分子，變為甜菜胺 $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{C}=\text{O}$ 。甜菜胺是一種內鹽。

從水溶液中分出的甜菜胺精品含有一個結水。倘若被熱到 100° ，就失去結水，變為無水甜菜胺。無水甜菜胺在 293° 融化。

二胺 (Diamines) 含有兩個胺根的有機化合物，統稱為二胺。他們都能發生顯著的生理作用，所以有討論之必要。

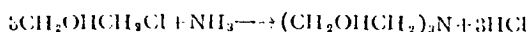
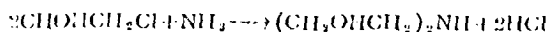
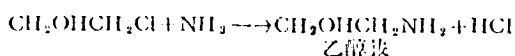
乙二胺 (Ethylenediamine) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 乙二胺是無色液體，在 116.6° 沸騰。他很穩定，在濕的空氣中能發烟，變為二氫乙二胺。

二。化乙烯和氮化合，生成乙二胺。美國某公司已採用這個反應製造多量乙二胺。商業乙二胺水溶液含有 50--95% 乙二胺鹽。

乙二胺以及他的二氫物在醫藥中為醫治痔瘡疾病之用。蛋白質在鈣鹽等溶液中能起凝結作用，但加入乙二胺，蛋白質就不起凝結作用。他亦是水和石油的乳化劑 (Emulsifying agent)。他和脂肪酸起反應，生成氫皂。

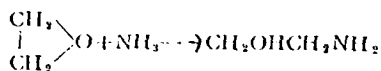
腐胺 (Putrescine) $\text{NH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 和屍胺 (Cadaverine) $\text{H}_2\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ 都是臭肉的分解物，為毒胺 (Ptoamines) 的主要成份。

乙醇胺 (Ethanol amine) 二十年來乙基醇已變為廉價商品。他具有醇和鹼代物的化學性質，有特別討論的興趣。霍夫曼製法表示鹼代胺和氮化合，可以生成三種胺。乙基醇和氮起反應，亦生成三種醇胺



放出的鹽酸，立刻和所成的胺化合，變為醇胺氫化鹽。

環氧乙烯和氮加合，生成乙醇胺：



上列三種醇胺具有第一級，第二級及第三級胺的特性，他們的化學作用又甚似醇，能生成醚及酯。所以應稱為醇胺。乙醇胺是生皮的去毛劑，亦能除去商業燃燒氣中的二氧化碳氣及硫化氫氣。他的衍生物多是有用的溶劑。三乙醇胺和脂肪酸化合，所成

的肥皂如油酸胺皂等，在非水溶劑如苯等中，能發生去垢作用。他的感性的不大，不損壞絲絨物，亦不能分解染料。這種油酸皂和石蠟油及水混合後，所成的乳體物是樹木的一種噴霧劑。

酰胺 Amide

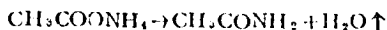
胺的三個氫原子按理能用一個，兩個或三個酯化根分步替去。本節中只討論數種較普通的一酯化胺，簡稱為酰胺；

甲酰胺 (Formamide) HCONH_2 甲酰胺為本同系組中最簡單的化合物。他的結構式表示他只含有一個氮原子。他的性質似醇亦似酯。在平常溫度時，他是本組中唯一的液體酰胺，在 193° 沸騰。

乙酰胺 (Acetamide) CH_3CONH_2 比甲酰胺高一級的簡稱為乙酰胺。乙酰胺生成白色結晶，在 81° 融化，在 222° 沸騰。他能溶解於水。純粹乙酰胺無味，普通製的都有小鼠似的特殊氣味。

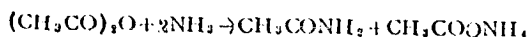
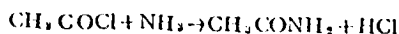
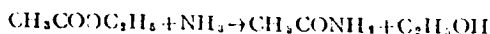
初學者須注意將氮的氫原子用乙酯根替去之後，產物的沸點及融點都比氮的高。在平常溫度除甲酰胺外，其餘酰胺都是固體的。甲酰胺的沸點比氮的液化點高。

製法。 乙酰胺的製法甚多，以強熱鈉鹽為較簡便



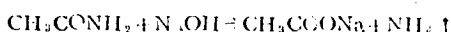
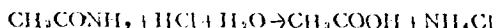
將乾的氮氣通到熱的冰醋酸中，能得用多量的乙酰胺。

水解作用亦為酰胺的普通製法。鐵酯，鹵化酯或有機酸酐和氮化合，產物都是酰胺：



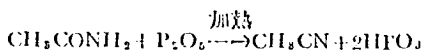
化學性質 酰胺的化學性質比胺有顯著的差異點。酰胺能減弱氮的成鹼性，結果酰胺不易和酸化合而成鹽。

在胺分子中，氮原子與烷根的碳原子直接相連；所以不能發生水解作用。反言之，在酰胺分子中氮原子不與烷根，但與羧基根的碳原子相連，生成不穩定的結合。所以他和水煮沸，就起水解反應。倘若加入少量的稀酸或強鹼溶液，這種水解反應可以較快完畢。酰胺和鹽酸加熱，產物是有機酸和氯化銨。他和氫氧化鈉溶液加熱，產物是氨和有機酸鈉；

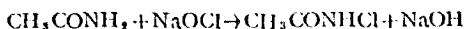


無論銨離子或氫氧根離子都能使上列水解反應較快完畢。但在這兩者之中，以氫氧根離子有較大的水解力。

五氧化磷是強烈的去水劑。他和酰胺的反應甚為重要。他能攝取酰胺根的氮原子和羧基根的氧原子。於是酰胺失去水分子，變為氫代烷：

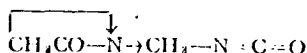
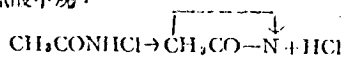


前文已經說過霍夫曼反應為第一級胺的最良製法。本節中就討論這種反應的原理。次鹵酸鹽和胺的衍生物化合，鹵原子替出胺根的氮原子。例如次氯酸鈉和乙胺化合，生成乙胺氯代胺又叫做N-氯代乙胺。N-表示氮原子不與碳原子，但與氯原子結合。

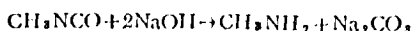


這種產物立刻發生電子變動，失去氯化氫分子，變為極不穩定的一價氮的化合物。這種化合物又立刻發生內部排擠作用，變

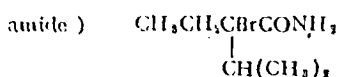
為異性氰酸甲燒：



異性氰酸甲燒和強鹼起反應，變為甲脒和碳酸鈉：



用途 各種酰胺都有高而尖銳的融點並能生成完美的新結晶。所以有機分析中常用酰胺以鑑別有機酸。近年新綜合的數種酰胺衍生物都具有催眠性。最重要的為（1）新眠散（Novonal 或 Diethylallyl acetamide） $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CONH}_2$ 和（2）新睡散（Neodorm 或 α -Bromo α -isopropyl butyr amide）



尿素（Urea 或 Carbamide）

酰胺根為蛋白質分子的重要結構。所以動植物的含氮產物以及這類產物的分解物中都含有酰胺的衍生物。尿素為其中最重要者之一。倘將碳酸分子的兩個氫氧根都用胺根替去，產物是尿素。所以尿素又叫做碳酰胺（Carbamide）。

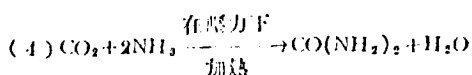
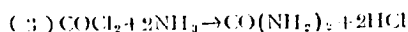
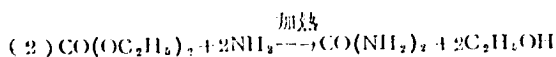
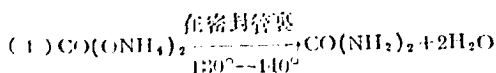
產佈 尿素為最早綜合的有機化合物，是人體中最重要的含氮排泄物。尿中含有多量的尿素和小量的尿酸。成年之人每日約排泄 30 公分尿素。

鹽魚肉中含有 2.5 % 尿素。他在鹽魚肉中大概並非廢物，可以幫助鹽魚和胞保持適當的滲透壓力。

物理性質 尿素是白色結晶，在 132.7 融。他能溶解於水。純粹的尿素無有氣味。

製法 尿素屬於酰胺，因此可用上說的各种製酰胺的方法

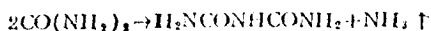
裂仙。



工業上採用反應(4)製造尿素。液體氨和液體二氧化碳在蒸餾器(Autoclave)裏加熱，反應發生後，可以連續不斷的進行。所成的尿素溶化液陸續取出，自行冷卻結晶。晒乾的尿渣亦是提取尿素的一種原料。

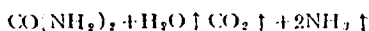
化學性質 尿素雖屬於鹼性，他的化學性質却似酸。他能和酸化合，生成穩定鹽。最普通的為草酸鹽和硝酸鹽，都不易溶解於水。從尿中提取尿素時，常加入硝酸使起尿素硝酸鹽沉澱。尿素的兩個胺根都有成鹽性，但在實際上，每次只有一個胺根能和酸化合而成鹽。草酸為二價基酸所以一個草酸分子，需要兩個尿素分子。

把尿素很留神的加熱，就失去氨分子，變為式縮脲(Biuret)



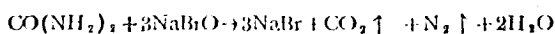
式縮脲在稀氫氧化鈉溶液中和硫酸銅起反應，發生紫紅色變化，普通稱為式縮脲反應(Biuret reaction)。

尿素被水解，最後產物是氨和二氧化碳氣。如果加入小量的強酸溶液，這種水解作用立刻變快。

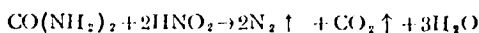


微生物或酵素和尿素起作用，亦能發生這種變化。所以讓動植物排泄物暴露甚久，常放出氨的氣味。

次氯酸鹽和多數鹼起反應，都生成第一級胺，但和尿素起反應，放出氮氣和二氧化碳氣：

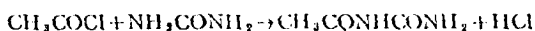


有機分析中採用這個反應鑑定尿素的尿素。但有別種含氮化合物在時，結果就不能完全可靠。放出的二氧化碳氣可用濃氫氧化銨溶液吸收，至於氮氣的容積須用測氮管 (Nitrometer) 測定。亞硝酸和尿素起反應，亦發生類似的反應：



初學者須注意在上列亞硝酸的反應中，放出氮氣的容積比在次氯酸鹽中放出的多一倍。近年來已改用尿素酵素 (Urease) 為分解劑。將發酵的大豆粉用水提取，得出尿素酵素。尿素酵素使尿素分解為氨氣和二氧化碳氣。

尿素似氨，和氯化乙酯化合，所成的酯化衍生物，統稱為脲基 (Ureides)：



乙酯基是綜合多種新藥品的有用原料。

用途 尿素是商業過氧化氫溶液的穩定劑，亦是人造肥料的重要成份。

氮代物和異性氮代物

氰代烷以及異性氮代烷都可當為氰化氫的異組衍生物。氰化氫的結構式可以寫作 $\text{HC}\equiv\text{N}$ 異性氰化氫可以寫作 $\text{HN}\equiv\text{C}$ 。氰化氫的氮原子是三價磷為四價；異性氰化氫的氮是五價。大概普通氰化氫酸中含有這兩種異體的平衡混合物 (Equilibrium mix-

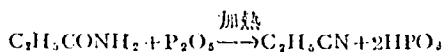
ture)。他們的成因與碳原子的不穩定性有直接關係。這種同份異構物特稱為活動異構物 (Fantomer)。氰化氫酸既能同時成兩種化合物存在，所成的鹽應為何種酸的衍生物甚難斷定，亦甚難用實驗結果證實。幸而有氰化鉀和氰化銀對於鹵代烷的反應，可以區別何者應為氫代物，何者應為異性氫代物。

氫代物 (Cyanide)

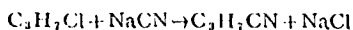
氫代烷的普通式是 RCN 。例如氫代甲烷的結構式為 CH_3CN ，氫代乙烷為 C_2H_5CN 。

物理性質 本組中由 C_1 到 C_{14} 的氫代烷在平常溫度都是液體。分子量較大的為固體。五代十四烷的融點是 23° 。他們無有劇毒，都有杏仁素的氣味。

製法 鹽酸和五氧化磷起反應，失去水分子，變為氫代烷：

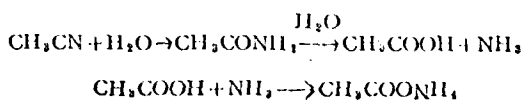


鹵代烷和氰化鉀化合，亦生成氫代烷。倘用氰化鈉為反應物，最高產量可以達到 90 %：



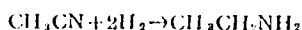
讓乙炔氣和氨或胺的混合物從燒熱的 (400°) 膠體二氧化矽和硫酸鋅的混合物中或從鋅和鈦的氧化物中通過，都能得出氫代烷。

化學性質 氫代烷的重要反應為水解作用及還原作用。他被水解時，先生成腈，由腈再分解為氨和有機酸。最後產物為有機酸銨，結果與水解鹽酸的相同。



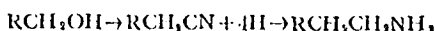
倘若加入少量的酸或鹼，這種水解作用就立刻變快。初學者須注意氫代烷的水解產物不是酸，但是胺類。這個反應表示在氫代烷分子中氮原子不與烷根但與氫代根的碳原子結合。並且生成的酸與原來的氫代烷，含有等數目的氮原子。這種事實證明在水解作用中，碳與氮的直鍵未曾破裂。

氫代烷用錳鐵屑還原或用氫氣和鎳末在 200° 還原，產物都是第一級胺。鉑末 (Palladium) 及白金末亦是可用的銅媒。

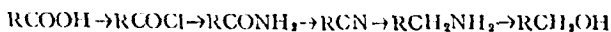


倘若氫代甲烷的氮原子真與甲烷根氮原子結合，還原產物必非第一級胺。總而言之，無論水解作用或還原作用都能證明氫代烷的精構式是 $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ 。

氫代烷的綜合反應 倘要把某種有機化合物變為碳原子多一個的衍生物，可以採用氫代烷的水解反應或還原反應。下列是兩種普通的進行步驟：

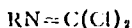


把有機酸變為第一級醇的反應在有機化學中甚難直接發生。都須借助氫代烷的還原作用，纔能達到此種目的；



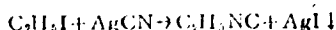
異性氫代烷 (Isocyanido)

氫代烷的同份異構物為異性氫代烷。迺夫 (Nef) 首先提出此式 $\text{R}-\text{N}=\text{C}$ 。新近開朗蘭門 (Langmuir) 建議改為 $\text{R}-\text{N}::\text{C}$ 表示氮原子輸與碳原子一個電子。結果氮與碳之間共佔六個電子 $\text{R}:\text{N} \vdots \text{C}$ 。氮的八電子結構既已完成，他的活潑性就比碳原子的小。所以異性氫代烷和氫氣起反應，只生成二氫異性氫代烷

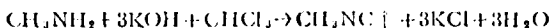


物理性質 異性氫代烷都有極厭惡的臭味，不似氫代烷都有強毒。他的水溶度甚小。

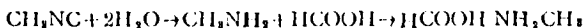
製法 鹵代烷和氰化銀在一起加熱，生成異性氫代烷；



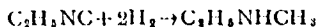
把第一級胺，哥羅芳和酒精氫氧化鈉的混合液加熱，亦生成異性氫代烷。這種反應專為區別第一級法和哥羅芳之用，亦可利用為綜合異性氫代烷；



化學性質 異性氫代烷的重要反應為水解反應及還原作用。他的水解產物是第一級胺和蟻酸。倘若加入稀酸或強鹼溶液為觸媒，產物是第一級胺鹽或蟻酸鹽；



把任何異性氫代烷水解，最後產物中必含有蟻酸或蟻酸鹽。異性氫代烷用錳鋅屑還原，生成第二級胺；



任何異性氫代烷被還原後，所成的第二級胺必含有一個甲基根。

上列兩個反應證明異性氫代烷的精構式是 RNC ，表示異性氫代根的碳原子與氮原子直接結合。在水解反應中，這個碳原子變為蟻酸的碳原子；在還原反應中，變為甲基根的碳原子，並與氮原子直接相連。

異性氫代烷和氣的還原反應可用以綜合第二級胺(Secondary amine RCH_2NHCH_3)。初學者務須牢記前文所說的各種基本綜合反應並設法誦通，以為將來綜合較複雜的有機化合物之用。

習 題

1. 如何可用常性丙醇製得 $(C_2H_5)_2CHCON(C_2H_5)_2$?
2. 25 公分乙胺用亞硝酸分解後，能得出若干 c. c. 氮氣 (測定時，溫度 22° ，壓力 770 mm)?
3. 寫出在下列四種轉變作用中，所應需的試劑及手續：(1) $CH_3CH_2NH_2 \rightarrow CH_3CH_2NHCH_3$ (不許用鹵代烷為反應物)，(2) 常性 $C_2H_5NH_2 \rightarrow$ 異性 $C_2H_5NH_2$ ，(3) 常性 $C_2H_5NH_2$ 變為異性 $C_2H_5NH_2$ ，(4) 常性 $C_2H_5NH_2$ 變為異性 $C_2H_5NH_2$ 。
4. 倘將 17 公分 $Fe_2(SO_4)_3 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ 中的三價鐵完全沉澱為 $Fe(OH)_3$ ，須用若干公分四甲燒氨氧化鈉?
5. 如何可用乙醇綜合新睡劑 (Neodorm)，并寫出各步反應式?
6. 30 公分尿素用次溴酸氫溶液分解後，能得出若干 c. c. 氮氣 (溫度是 18° ，壓力 765 mm)?
7. 倘將常性氫代丙烷用鋅末和醋酸還原，能得出何種產物? 寫出這種平衡的反應式。

第十三章

含硫化合物

(SULFUR COMPOUNDS)

多組有機化合物都含有硫。下文只討論數種較普通的含硫化合物。他們無論在工業上或化學研究中都佔有重要的地位。多種原料如煤膠，石油，頁頁油 (Shale oil) 等都含有含硫的化合物。提淨汽油或煤油等都須設法把他們去掉。據說倘若美國將提淨粗洋油 (Crude naphtha) 的硫醇完全收集一起，每日可用 150—200 噸硫醇。蛋白質含有硫代羧基酸，在人體中有重要的生理作用。印素林 (Insulin) 之能救療糖尿病，多半因為他是硫的化合物。

硫醇 (Mercaptans)

硫醇的結構與醇類相類。甲醇的結構式為 CH_3OH ，甲硫醇的是 CH_3SH 。硫醇的化學性質有與醇類相似者，亦有不相同者。他們不能完全相似，因為氧與硫的化學性質相差甚大。

物理性質 在平常溫度，甲硫醇為硫醇同系組中化合物唯一的氣體化合物，在 $5.8^\circ - 7.6^\circ$ 沸騰。小腸裏放出的氣體以及多食龍鬚草之尿中都含有小量的甲硫醇。除甲硫醇外，其他硫醇都是近乎無色液體，亦有強烈的厭惡氣味；有的似蒜味，有的似韭菜味。黃鼠狼之臭味大概是常住了硫醇的氣味。硫醇的分子量越大，他們的厭惡氣味逐漸減輕。壬硫醇及癸硫醇都有美好氣味，

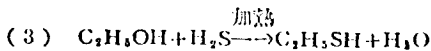
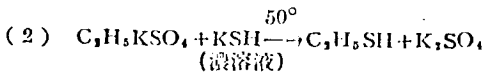
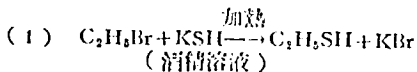
分子量更大的硫醇近乎無味。

乙硫醇 (Ethyl mercaptan 或 Ethanethiol) 甲硫醇在平常溫度是氣體，乙硫醇是液體。乙硫醇的反應可以代表全組硫醇的化學性質。

產佈 特種氣體燃料如煤氣等以及朽腐的有機物中都含有小量乙硫醇。他是酵母 (Yeast) 及別種微生物的一種代謝產物。

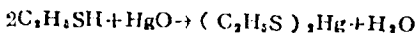
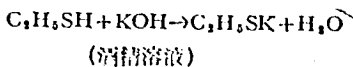
物理性質 乙硫醇是無色液體，在 34.7° — 37° 沸騰，有強烈的辛辣氣味。他不溶解於水，但能溶解於酒精。

製法 乙硫醇的製法甚多，在下列三種製法中，以反應 (1) 為最普通。



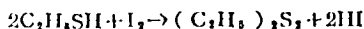
倘若採用反應 (3) 製乙硫醇，須將硫化氫和乙醇蒸氣的混合物從燒熱的二氯化銦 (前譯) 中通過，纔能得出多量乙硫醇。

化學性質 硫醇的成酸性比醇的大。他們的硫氫根 SH 和強鹼或金屬氧化物都能化合，生成硫醇金屬鹽。

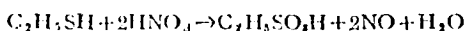


硫醇和氧化銻最易化合，所以英美各國稱他為喜銻醇 (Mercaptan)。

乙硫醇的硫氫根被碘或過氧化氫或空氣氧化，生成二硫代乙烷 (Ethyl disulfide) :



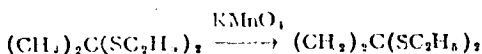
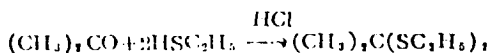
硫在週期表的地位及表示他的原子價可以由負二變到正六。乙硫醇的硫是負二價。所以乙硫醇和稀硝酸加熱，硫就被氧化為正六價。所成的產物叫做乙磺酸 (Ethyl sulfonic acid)。磺原子的原子價不變易，仍與硫原子結合。乙磺酸含有三個氧原子，呈強酸的作用。



生理作用 內服小量的硫醇能起顯著的生理反應。吸進這種蒸氣，立覺頭暈腦痛。液體硫醇滴在皮膚之上，能發生腫泡。

用途 硫醇的衍生物在醫藥上有重要的用途。硫醇散 (Sulfonal) 是一種安眠藥。硫醇是人造染料的一種中產物，為綜合槽染染料 (Vat dyes) 的重要原料。把他加到自然燃氣中，可以暗示輸氣管之有香漏氣。每 1, 000, 000 立方英尺自然燃氣中只含有十磅硫醇，倘有漏出，就能令人聞出他的強烈辛味。

硫醇散 (Sulfonal) $C_7H_{14}S_2O_4$ 硫醇散為乙硫醇的衍生物，是一種重要的含硫有機物。製法如下：



第一步反應與窩隆的製法相同，表示硫醇與氣醇有相類的化學性質。

硫醇散是無色結晶，在 26° 融化的。他含有乙烷根，就有強烈的催眠性。但排泄甚慢，不可常服。如果常服，他在體中且累

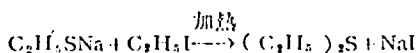
月債，使患者卒然有致命之憂。苟幸不死，亦有成癮之可虞。所以硫酞胺不是安全的催眠藥。

硫醚 (Thio-ether)

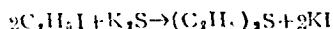
硫醚的普通式是 RSR 或 RSR' ，好像是將醚的氧原子用硫原子替去而成的。倘將硫化氫的兩個氫原子用烷基設法替去，產物是硫醚。所以硫醚又叫做硫化烷 (Alkyl Sulfide)。

物理性質 硫醚普通都是液體，大多數的有極惡氣味。丙烯硫醚 ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$)₂S 是蒜油的主要成份。

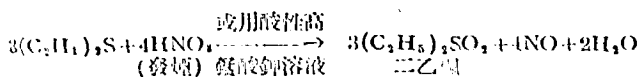
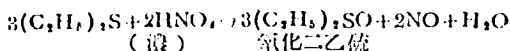
製法 硫醚可以採用下列類似威廉遜製醚的反應製得：



下式製法與硫醇的製法相似：



化學性質 硫醚的硫原子不與氧原子，但與兩個碳原子結合。所以他不像硫醇，無成酸性。最重要的化學反應為氧化還原作用。氧化原理與在硫醇中所說的相同，即是硫原子可由低價變為高價。

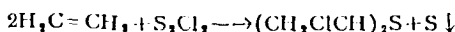


芥子氣 (Mustard gas 或 β, β dichloro ethyl sulfide

前次戰役中曾用大宗芥子氣為發泡劑 (Vesicant)。他雖名為氣，實是無色沉重的油狀液體，在 217° 沸騰。芥子氣具有芥末的微弱氣味，所以得名。除著特別的防毒衣外，其餘衣服都能被這種蒸氣穿透。穿入之後使皮膚發生癢腫，肺部及其他呼吸器

官潰爛。在含有極小量芥子氣的空氣中呼吸甚久，喉部必至發炎或失音。每 13,000 份空氣，如果含有一份芥子氣，就能使人斃命。至於致死原因今日尚未大白。大概他在血中發生水解作用，所成的鹽酸能損壞細胞的膠體組織。

美國用乙炔及氯化硫製造芥子氣：



硫氰酸物及異性硫氰酸物

(Thiocyanates and Isothiocyanates)

硫氰酸 (Thiocyanic acid) HSCN 硫氰酸是無色液體，能揮發，有厭惡的刺寒氣味，容易聚合為白色固體。下文只舉兩種較重要的硫氰酸鹽：硫氰酸鐵 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ ，是血紅色固體，在定性分析中為證實三價鐵離子之用。硫氰酸汞 $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ ，燃燒時，灰渣甚多，形如龍蛇，俗稱為埃及皇之蛇。硫氰酸鉀 KSCN 是一種普通的化學試劑。

硫氰酸乙烷 (Ethyl thiocyanate) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCN}$ 硫氰酸乙烷是無色液體，在 141° — 142° 沸騰，是將氫代乙烷用硫氰酸鉀處理製得的。他被還原時，變為硫醇，表示在硫氰酸乙烷分子中，烷根的碳原子不與氮原子，但與硫原子直接結合。把硫氰酸乙烷加熱，發生內部排換作用，變為異性硫氰酸乙烷。

異性硫氰酸乙烷 (Ethyl isothiocyanate) $\text{C}_2\text{H}_5-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 異性硫氰酸乙烷是無色液體在 132° 沸騰。這類異性化合物統稱為芥子油，因為異性硫氰酸丙基 (Allyl isothiocyanate) 是芥子油(即芥末)的主要成份。他們水解後，都生成胺，表示烷根的碳原子不與硫原子，但與氮原子直接結合。

硫脲(Thiourea) $CS(NH_2)_2$

硫脲是白色針狀結晶，在180 融，稍能溶解於水。將硫脲酸鈹加熱，製得硫脲。這與硝酸鈹被熱，變為尿素之反應相類似。

硫脲可以保護羊毛及皮桶等，不受害蟲損壞。據說將硫脲的含氮衍生物(約42%氮)注射患者靜脈管中，能療治癆病。他不侵蝕腎臟，是為此藥的特別優點。

習 題

1. 硫醇與硫化氫的化學的性質有何種相似點？
2. 倘用乙醇製 $(n-C_2H_5S)_2Hg$ ，寫出這種製法的進行手續及有關係的反應式。
3. 脂肪族硫酸銨與相當羧酸的結構及性質有何區別？
4. 三硫醇散(Trional)的結構式是 $CH_3(C_2H_5)C(SO_2C_2H_5)_2$ 。如何可用乙醇製得？何種反應可以證明RSH的氫原子比ROH的氫原子較活潑？
5. 某種有機化合物是將鹵代烷用硫酸銨處理製得的。他被還原後，生成 $(CH_2)_nCHNH_2$ 。試說明如何可以用乙醇製得這種未知化合物。

第十四章

烷組二酸

(DICARBOXYLIC ACIDS)

光氣 (Phosgene) 碳酸的結構式 $O=C(OH)_2$ ，表示他是碳酸根 $C=O$ 的二羧基酸。碳酸為無機弱酸，他的物理及化學性質，歸在無機化學中討論，本章無庸贅述。他的取代衍生物叫做光氣 (Phosgene 或 carbonyl chloride) $COCl_2$ 。光氣是一種很容易液化的毒氣 (沸點 8°)。讓一氧化氮和氯氣混的混合物從活性炭中通過，生成光氣。光氣的化學性質與氯化氫 (Acid chloride) 的相似。他被水解，變為碳酸和鹽酸。他和乙醇化合，生成碳酸二乙烷。他和氨起反應，變為尿素。

光氣在平時是製造特種染料的原料。前次歐戰中用他為致死毒氣。每次射擊時，銷耗甚多。如果每一公升空氣中含有 0.3 公絲 (mg.) 光氣，就能令人中毒斃命。光氣最能侵蝕肺膜，先使肺積水，失去吸氣機能，繼以血滯及心奔而死。

草酸 (Oxalic acid) $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ 草酸是最簡單的烷二酸，含有兩個羧根。他生成白色結晶。無水草酸在 189° 融化，甚易溶解於水。

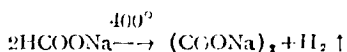
產佈 草酸及草酸鹽在自然界產佈頗廣。前葉草中含有大量草酸銣鉀。大黃，菸以及其他植物中都含有小量的草酸鹽。

製法 蔗糖用濃硝酸氧化，製得草酸。倘若加入小量鐵鹽為觸媒，產量可以增大。這種製法表示草酸很很穩定，不被濃硝

成分解。

工業上將錳末和濃氫氧化鈉溶液在 240° — 250° 之間加熱。於是纖維素被氫氧化鈉分解為草酸鈉。草酸鈉用稀硫酸處理，就變為草酸。這種製法表示草酸根不被強酸分解。

最近工業上採用下列高斯密方法 (Goldschmidt Process) 製造草酸鈉。把鐵酸鈉加熱，失去氧氣變為草酸鈉：



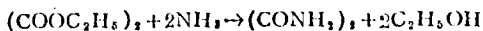
化學性質 從水溶液中分出的草酸結晶含有兩個氫水。二草酸結晶被熱到 100° 上下，失去氫水，但不起分解作用。實驗室中把草酸和甲苯 (Toluene) 的溶液加熱，得出無水草酸。

草酸是二羧基酸，按理可以生成兩種鹽，即正鹽和氫基鹽。這兩種鹽在實驗室中都已製得。他和醇化合時，生成草酸一及草酸二酯。

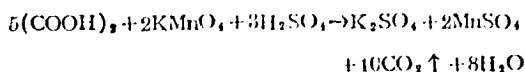
前文已經說過在同系物中，每增加一個 CH_2 ，不但化合物的分子量變大，熔點亦提高。草酸的二乙酯却是少數例外之一。例如草酸二乙酯是液體，在 186° 沸騰；他的二甲酯是固體，在 10° 溶化。

脫水草酸用五氯化磷處理，變為二氯化草酸酐。(Oxalyl chloride)。但須加入過量的五氯化磷，否則二氯化草酸酐產量不大。

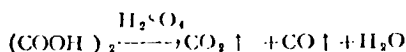
無論草酸二乙酯或二氯化草酸酐都能和濃氫氧化鈉溶液起反應，得草酰胺 (Oxamide)。草酰胺是白色結晶，在 419° 溶化。



草酸雖不和濃硝酸起反應，他能被高錳酸鉀溶液氧化為二氧化碳和水：



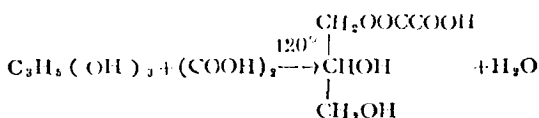
他和濃硫酸的反應為烷組中其他二酸所均無。把這種混合物加熱，立刻發生去水作用，放出等容積的一氧化碳氣和二氧化碳氣。



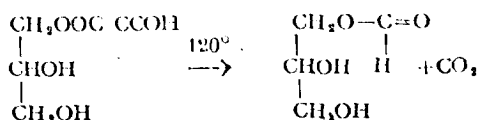
生理作用 草酸不但有侵蝕性，且有強毒。草酸鈣不溶解於水。大概患者內服之後；血液的鈣鹽完全起沉澱，就失去鈣的平衡，使患者中毒或斃命。

用途 草酸的用途甚為廣大。染織廠中需用多量草酸。別種工廠中需要有機強酸時，都要採用草酸。草酸能溶解鐵銹及藍墨水垢跡，為洗染廠的有用藥劑。定量分析中利用草酸鈣的不溶解性為分閏鈣和鎂之用。容積分析中常用草酸或草酸鈣製標準草酸溶液。

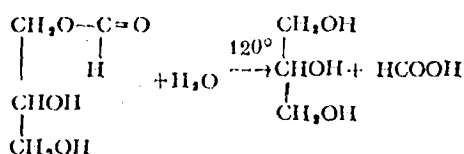
草酸亦是製丙二醇及蟻酸的原料。甘油和草酸在一起加熱，先生成草酸甘油酯；



繼續加熱，失去二氧化碳氣，變為蟻酸甘油酯。

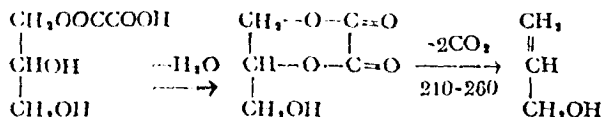


再加入二氫草酸結晶照樣加熱，所失去的氫水就把蟻酸甘油酯分解為蟻酸和甘油；



所成的甘油又能和續加的草酸化合，使上列反應週而復始。

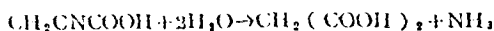
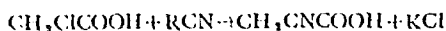
在製丙稀醇的反應中，所成的草酸甘油酯，先失去一個水分子，變為正性草酸甘油酯。正性草酸甘油酯再失去兩個二氧化碳分子，生成丙稀醇。



甜菜酸(Malic acid) $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ 在燒二酸同系組中，上下兩酸的相差都是 CH_2 。普通言之於低一位酸的結構式中加入一個甲稀根，可以生成高一位的酸。但於草酸分子中加入甲稀根產物，可以變為甜菜酸或草酸甲烷酯。所以在草酸同系組中，這個甲稀根須加於低酸的兩個羧基 (COOH) 之間，纔得高一位酸的結構式。例如甜菜酸的結構式是 $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ 。

產佈 自然界不產有游離甜菜酸。甜菜頭中含有甜菜酸鈣。蘋果酸(Malic acid)被氧化，變為甜菜酸。

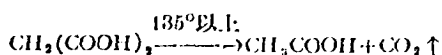
製法 氯代醋酸和氰化鉀化合，加以水解，變為甜菜酸。



甜菜酸乙酯比游離甜菜酸有較大的用途。所以普通不將氯代醋酸水解，但加以醇解(Alcoholysis)；就直接製出甜菜酸乙酯。

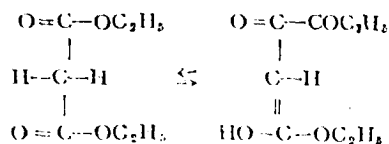
物理性質 甜菜酸生成白色透明結晶，在 135.6° 融化。

化學性質 在甜菜酸分子中，同一的碳原子含有兩個羧根。這類酸被熱，容易失去二氧化碳氣，變為一鹽基酸：



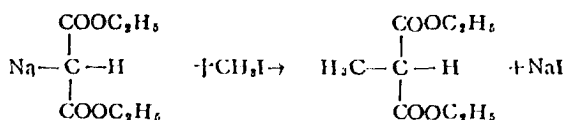
甜菜酸乙酯 (Ethyl Malonate) 甜菜酸乙酯為無色液體，不溶解於水，有水菓似的美好氣味。他在 199° 沸騰，蒸餾時，不起分解作用。

化學性質 在甜菜酸乙酯分子中，兩個碳氧根之間夾有一個甲烯根。這種甲烯根的碳原子有成酸性，可用金屬鈉分步替去。普通言之，鈉不能直接替去碳氧化物的氧原子。所以在這裏，替進的鈉原子定非即與碳原子直接化合。大概甲烯根的氧原子先與碳氧根的氧原子結合，生成的未飽和醇，叫做烯醇 (Enol)。換言之，甜菜酸乙酯的含鈉衍生物有烯醇鈉 (Alkoxide) 的結構。尋常甜菜酸乙酯大概含有酮態與烯醇態兩種平衡混合物。實驗結果表明酮態比烯醇態多得多。這類同份異構物統稱為活動異構物 (Tautomer)

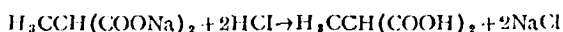
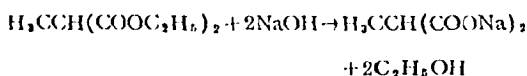


酮態 (Keto form) 烯醇態 (Enol form)

我們為精寫及教學方便計，都把純代甜菜酸乙酯的結構式寫作 $\text{CHNa}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ 。他的化學性質與純烯醇鈉的相似，能與鹵代烷起反應，但產物不是鹽。替進的烷根不與氧原子，但與甲烯根的碳原子直接結合。



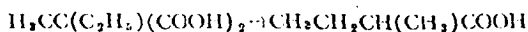
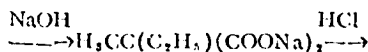
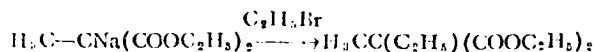
把這種產物皂化，並用稀鹽酸處理後，就得出燒代甜菜酸。



甲燒甜菜酸似甜菜酸，被熱亦要失去一個二氧化碳分子，變為丙酸：



甜菜酸雖不生成二鎂代衍生物，但將一燒代甜菜酸乙酯再用鎂處理，又能替去一個鎂原子；所成的鎂代物用鹵代烷（無論與先進的烷根相同或不相同）處理，生成二燒代甜菜酸乙酯。這種產物用氫氧化鎂溶液皂化及稀鹽酸分解後，得出二燒代甜菜酸。把他強熱，就失去一個二氧化碳分子，變為碳原子較多的（與一燒代甜菜酸比）一鹽基酸：

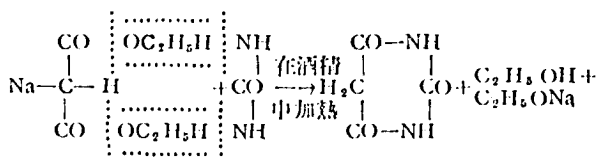


α, 甲燒丁酸

上列各步綜合反應顯然表明在甜菜酸乙酯的替代作用中，任何鹵代烷都是可用的反應物。這種綜合作用稱為甜菜酸鹽的綜合反應 (Malonic ester synthesis)。在這種反應中，最後產物是一燒代醋酸 RCH_2COOH (Mono substituted acetic acid) 或二燒

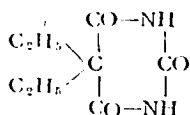
代醋酸 $RR' \text{CHCOOH}$ (Di-substituted acetic acid)。

替代巴翠酸 (Substituted barbituric acid) 不用氮，但用尿素和有機酸化合物，所成的醯胺另稱為酸脲 (Ureides)。甜菜酸的醯胺衍生物都是重要的藥品，其中有的是直接用甜菜酸脲和尿素化合而成的。例如用精代甜菜酸乙醯脲和尿素製成的產物，叫做巴翠酸。(Barbituric acid)。他是白色固體，加熱不燬化，但分解為氮和二氧化碳氣等。



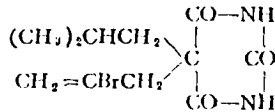
這種產物不該叫做酸，因為他不含有酸根。但與氮原子結合的氮原子，能起馬醇化作用，(Enolization)，顯出成酸性。甲基根的氮原子可用金屬鈉分步替去。初學者須注意這兩個氮原子不能用熱同時替去。

二乙烷巴翠酸為一種普通催眠藥，俗稱巴郎散或巴翠通 (Veronal, Barbital 或 Barbitone)：



巴郎散是白色固體，在 182° 融化的。德國化學家斐雪 (Emil Fischer) 常患失眠病。斐氏 欲治此病，遂努力探討新安眠藥，發明巴郎散。這種安眠藥含有兩個乙烷根。斐雪 初以為此藥甚安全，結果却使他語言失常。內服多量，可以致命，因為所成的巴翠酸有侵害肝臟的危險。西諺有云「安眠藥只合為奴，不堪為主為奴可以伺主，為主即要害人」。

巴郎散的複雜含銨衍生物，叫做新尿散 (Novasural)，有利尿功用。戴雅散 (Dial) 為二丙炔巴舉酸，似巴郎散亦有安眠性。晏密散 (Amytal) 為乙炔異性戊癸巴舉酸。晏密散更有防痛及定神效用。割治扁桃腺時，如果先與以晏密散，患者就不感覺割治疼痛。接生時，亦用此藥。用時都是內服。普通所用的都是他的含鈉衍生物。魯眠散 (Luminal) 為乙炔苯基巴舉酸。他是安眠藥及定神劑。醫院中用他處治羊癇病，在其他同類衍生物中，以夜寧散 (Noctal) 為較重要。夜寧散是最新安眠藥，據說無毒。他是 β -亞代丙炔異性丁炔 β -巴舉酸：

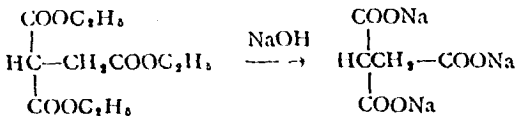
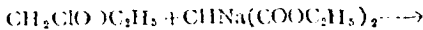


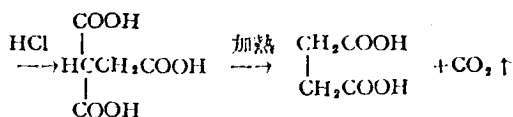
除乙炔根外，鹵原子亦為安眠藥及迷麻劑的特殊成份。前文所說的哥羅芳，亞柏汀以及其他安眠劑，迷麻劑，定神劑等多含有一個或一個以上的鹵原子。

琥珀 (Succinic acid) $\text{C}_4\text{H}_4(\text{COOH})_2$ ，琥珀酸的發現甚早，是將琥珀乾餾裂得的。多種植物如生菜，琥珀之類含有琥珀酸。

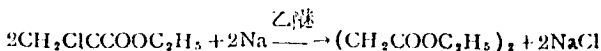
物理性質 琥珀酸是白色，無嗅結晶，在 185° 融化的。他不易溶解於水。

製法 琥珀酸是醋酸的衍生物，替代根是為 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 實驗室中讓氫代醋酸酯與鹼代甜菜酸酯化合，製得琥珀酸：



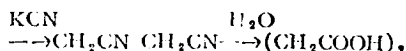
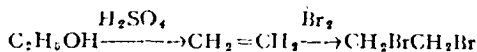


琥珀酸或琥珀酸酐都是對稱化合物，亦可用氯代醋酸乙酯和金屬鎂的反應（韋爾茲反應）製得。



所成的琥珀酸乙酯用氫氧化鎂及稀鹽酸分別處理，就得出琥珀酸。

此外尚有一種製法以乙醇為反應物，依着下列步驟進行：



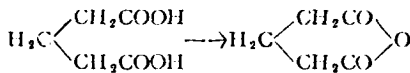
工業上將紫華酸 $\text{C}_4\text{H}_2(\text{COOH})_2$ （即反丁烯二酸，Fumaric acid）用電流還原，製出大宗琥珀酸。讓苯從燒紅的鐵管中通過，就製得多量的紫華酸。

化學性質 琥珀酸為二羧基酸，能生成羧基鹽及正性鹽。他的酯、鹽化物以及酰胺都已製得。他們的性質與他種有機酸酯、鹽化物及酰胺相似。琥珀酸的失水作用與他的兩個羧基的位置有直接關係。前文已經討論過范德夫的等四面體結構式。依着這種表示法，我們可以把這兩個羧基排在位置 1 與 4。1 與 4 為相對位置，容易失去水分子。所以琥珀酸被熱，就變為琥珀酸酐，生成五原環的化合物。



單獨加熱不能得用多量琥珀酸酐，須加入特殊試劑如氯化乙酯等為去水劑。所以實驗室中採用琥珀酸和氯化乙酯為製琥珀酸酐的反應物。

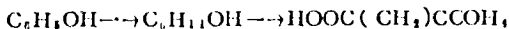
殺他酸(Glutaric acid) $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2$ 比琥珀酸高一級的酸為殺他酸。他的融點是 97.5° 。他的綜合方法與琥珀酸的相似。他的化學性質與本組中其他酸的相類。他似琥珀酸，被熱容易失水，變為酸酐，生成六原環產物。



五原環或六原環化合物的種類甚多，以上不過是兩個簡單的例子。

屍脂酸(Adipic acid) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ 屍脂酸為本組六碳酸。他是白色固體，在 151° 融。新近工業上已用下列反應製出大宗屍脂酸，同時找出他的多種新用途。

苯酚(Phenol)用氫氣及白金末還原，所成的環己醇再用 50% 硝酸和少量鉍酸銨在 50° 時氧化，就得出屍脂酸。



β 甲燒屍脂酸 $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ 是將甲苯酚用硝酸和空氣在 $300^\circ-400^\circ$ 之間氧化製得的。這種化合物的製造法及其新用途亦可以表演觸媒在近代有機化學工業中佔有極重要的地位。

屍脂酸以及甲燒屍脂酸都無毒。他們比酒石酸價廉，可用以配製汽水，發麵粉以及多種藥水之用。他們的水溶度比酒石酸的小，因此在發麵時，他和碳酸鈉起反應，可以較慢的放出二氧化碳氣，使麵團逐漸隆起。草酸的用途亦有一部份被屍脂酸排替

。今日工業上製造膠棉品，人造絲，香料以及漆等多改用屍脂酸酯為溶劑。

習 題

1. 把何種含氮化合物水解，可以生成草酸？
2. 30 公分草酸用酸性高錳酸鉀溶液氧化，能放出若干公升二氧化羧氣（測定時，溫度 20° 壓力 765 mm）？
3. 如何可用甜菜酸酯的綜合反應，製得下列各化合物：
 (1) 異性— C_2H_5 — $(C_2H_5)_2CHCOOK$ ，(2) $(C_2H_5)_2CHCH_2$ ，(3) $HOOCCH_2CH_2COOH$ ，(4) $CH_3(C_2H_5)CHCON(CH_3)_2$ ？
4. 試寫出用二溴化乙烯製屍脂酸的反應式。
5. 將 44.5 公分穀他酸中和，須用若干 c.c. 1.5 n 氫氧化鈉溶液？
6. 甲燒屍脂酸和碳酸鈣化合，生成正性甲燒屍脂酸鈣。須用若干公分甲燒屍脂酸，纔够中和 400 公分碳酸鈣？

第十五章

未飽和一羧酸和二羧酸

未飽和一羧酸 (Unsaturated Monocarboxylic acids)

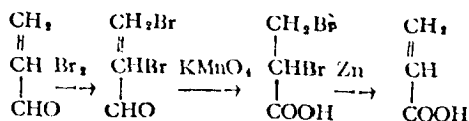
未飽和一羧酸有兩組；(1) 烯組碳氫化物的衍生物，統稱為烯酸，(2) 炔組碳氫化物的衍生物，統稱為炔酸。

烯酸 (Acids from Alkenes)

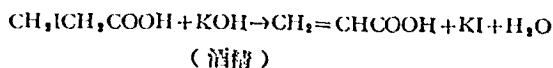
丙烯酸 (Acrylic acid) $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ 最簡單的烯酸至少須含有三個碳原子。丙烯酸為本同系組中首位酸。

物理性質 丙烯酸是無色液體，在 141.9° 沸騰，有極刺寒氣味。

製法 丙烯酸用溴飽和後，所成的二溴化丙烯酸用高錳酸鉀溶液氧化，先變為二溴化丙烯酸。再加入鋅末還原，就恢復雙鍵結構，生成丙烯酸：



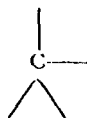
β 鹵代丙烯酸用酒精或氧化鉀溶液處理，亦製得丙烯酸：



化學性質 丙烯酸有丙烯及有機酸的特性。他的酸性比丙

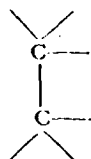
氣及銅離還原，都是為常性丁酸。他們都能和糖或醇化合，但是所成的鹽或酯的物理性質大有差異。換言之，這類同份異構物前文尚未說過，不能用平面圖解式

，須用立體結構式解釋。以碳原子為中樞，他的四價用四條線代表如右：

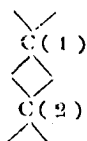


碳與碳結合為飽和化合物時，生成單鍵結構。在這種結構式中，如以碳與碳的結連為中軸，

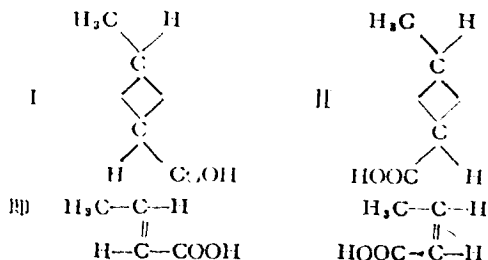
其餘部份都能自由旋轉，同時化合物的性質不發生變異。倘將搖的雙鍵結構照樣用直線代表，則



四鍵相交必成一個小四方環。從碳原子(1)及其交鍵通過的平面、與從碳原子(2)及其交鍵通過的，近乎成直角：



在這個結構式中，如以碳與碳的結連為中軸，其餘部份就變固定，不能自由旋轉。結果有下列兩種排列法的可能性。這種理論可以解釋巴豆酸為何能成兩種同份異構物存在：



在上列兩種結構式中，倘若指定任何一種代表巴豆酸，他一種就為異性巴豆酸。這類同份異構物統稱為立體異構物 (Stereo isomers)。在一種分子中，相類化根在於同向；在他種分子中，相類化根在於反向。因此又將此類立體異構物另稱為幾何異構物 (Geometrical isomers)。化學式 I 代表反化合物，(Trans form)，化學式 II 代表順化合物 (Cis form)。在任何順化合物中，相類化根或替代根必在於同向。在反化合物中，相類化根或替代根必在於異向。他們的物理性質相差很大，化學性質雖大致相同，但亦有顯著的差異點。例如他們和同一的試劑化合，能生成不相同的順與反衍生物。

油酸 (Oleic acid) $C_{17}H_{33}COOH$ 油酸是重要的未飽和酸。任何動植物油中都含有多量的油酸甘油脂。

物理性質 油酸是油狀液體，在 14° 固結， 286° 沸騰 (壓力 100 mm)。他近乎無嗅，不溶解於水。

製法 多種未飽和酸的鉛鹽如油酸鉛等都能溶解於乙醚，飽和酸的鉛鹽不溶解於乙醚。將動植物油皂化後，用醋酸鉛及乙醚分別處理；過濾後，溶液中含有油酸鉛。油酸鉛用稀醋酸分解，就得出油酸。

化學性質 油酸的化學性質與其他烯酸的相似。如用銀末或白金末為觸媒，他能和兩個氫原子加合。他亦能和兩個溴原子直接加合。這類反應證明他含有一個雙鍵結構。他的還原產物是硬脂酸。硬脂酸為常性十八烷酸。所以油酸為常性十八烯酸。下文反應可以證明油酸的那兩個碳原子含有雙鍵結構。

含有雙根或其他負根的未飽和化合物用鹼性氧化劑如鹼性高錳酸鉀溶液處理後，雙鍵結構先向電負端移動，然後分解。所以

我們不能用鹼性高錳酸鉀溶液測定雙鍵位置。但用酸性高錳酸鉀溶液處理，能得出準確的結果。油酸用酸性高錳酸鉀溶液處理，就分解為洋綉球酸 (Polargonic acid) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 和 鄰綉酸 (Azelaic acid) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 。這種結果表明油酸的雙鍵在於第九與第十個原子之間。讓油酸和臭氧化合并加以水解，得出的主要產物是洋綉球酸和鄰綉酸。這種反應亦能證明油酸結構式是 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 。

我們細加考察，竟能看出油酸的結構式似巴豆酸的，亦能生成順與反的立體異構物。順與反的油酸在實驗室中都已製得。油酸用少量氯的氧化物或濃硝酸處理後，他立刻固結。這種產物叫做伊禮酸 (Elaidic acid)。伊禮酸在 51.5° 鹼化，用氫氣還原亦變為硬脂酸。用酸性高錳酸鉀溶液氧化，生成與油酸完全相同的分解物。今日化學家尚不能絕對的斷定在油酸與伊禮酸之中，那個應為順酸 (Cis acid)，那個應為反酸 (trans acid)。

亞麻酸 (Linoleic acid) $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ 商業亞麻酸是黃色油狀液體，在 280° 沸騰 (壓力 16 mm)。亞麻油中含有多量的亞麻酸甘油酯。亞麻酸分子中有兩個雙鍵結構。



次亞麻酸 (Linolenic acid) $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ 次亞麻酸更不飽和。他的準確結構式尚未完全決定，大概如下：



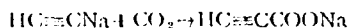
蓖麻酸 (Ricinoleic acid) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CHOHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 蓖麻油中含有蓖麻酸甘油酯。蓖麻酸鉛似油酸鉛，亦能溶解於乙醚。蓖麻酸用氫氧化鉀熔化後

，就變爲辛醇-2 (Octanol-2)。

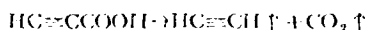
炔組一元酸 (Monocarboxylic Acids of Alkynes)

除炔組外，炔組酸亦爲未飽和酸，但無重要的用途。最簡單的炔酸爲丙炔酸。

丙炔酸 (Propiolic acid) $\text{HC}\equiv\text{CCOOH}$ 丙炔酸是無色液體，在 114° 沸騰，同時起分解作用。丙炔酸可用鎊代乙炔和二氧化碳的反應製得。鎊代乙炔似額林雅試劑 (Grignard reagent)，能和二氧化碳氣直接加合，生成丙炔酸鎊：



丙炔酸有炔的特性。把他強熱，就失去二氧化碳氣，變回乙炔氣：



未飽和二元酸 (Unsaturated Dicarboxylic Acids)

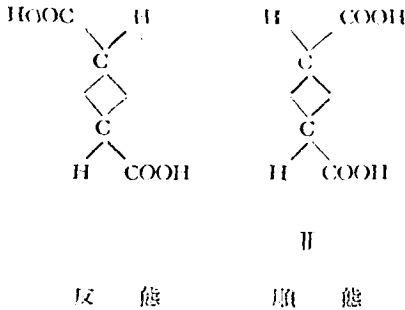
順丁烯二酸 (Maleic acid) 和反丁烯二酸 (Fumaric acid) 順丁烯二酸和反丁烯二酸 (紫草酸) 爲有機化學中證明順態與反態幾何異構物 (Geometrical isomers) 的重要化合物。

甜菜酸被熱，變爲順丁烯二酸，紫草 (Fumaria officinalis) 中含有反丁烯二酸。自然產的反丁烯二酸與化學室製的順丁烯二酸，屬於幾何異構物，在化學成份上完全無異。他們的物理性質相差甚大。反丁烯二酸無確定的沸點，在 200° 昇華，不易溶解於水。順丁烯二酸在 130° 融化的，不能昇華，極易溶解於水。

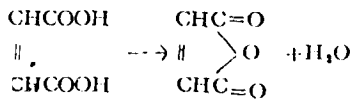
順丁烯二酸在太陽光中和氯化氫或少量的溴混合，就轉變爲反丁烯二酸。將順丁烯二酸稍爲加熱，生成順丁烯二酸酐。反丁烯二酸須加以強熱，纔起失水作用。倘若加入四氯化乙炔，能使順丁烯二酸的失水反應變快。四氯化乙炔和水混合，生成二相

系統 (Two phases system)；加以蒸餾，四氯化乙烷和水同時去掉。工業上採用五氧化砷為觸媒，將苯蒸氣用空氣或氧氣在 450° 氧化，得出大宗的順丁烯二酸酐。這種酸酐和水化合，就變為順丁烯二酸。無論順或反丁烯二酸用錳錒酸和水還原，都生成琥珀酸。

根據上列事實，我們可用下列結構式代表反丁烯二酸和順丁烯二酸：



前文已經說過將順丁烯二酸稍為加熱，就起失水作用，變為酸酐。反丁烯二酸須加強熱，纔起這種反應。



按理說，兩個羧基在同向者，比在異向者較易失水，因此結構式 I 代表琥珀酸或反丁烯二酸。結構式 II 代表順丁烯二酸。

順丁烯二酸酐為五原環化合物。除順丁烯二酸外，尚有多種別的開鏈化合物被熱，亦能變為五原環化合物。

習 題

1. 濃冷而稀的高錳酸鉀溶液和丙烯酸反應，能生成何種產物？寫出這種平衡的反應式。
2. 14 公分巴豆酸用高錳酸鉀溶液氧化為草酸後，加入氯化鈣溶液處理，能得出若干公分草酸鈣？
3. 寫出至少五個反應式表示乙酸的化學性質。
4. 在下列各種未飽和化合物中，何種能生成順和反的幾何異構物，何種不能。說明其理由：(1) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}\text{COOH}$ ，(2) $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ，(3) $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}=\text{CHCOOH}$ ，(4) $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ ，(5) $\cdot\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$
5. 次亞麻酸(Linolenic acid)是一種常性酸，含有若干個雙鍵結構？倘用酸性高錳酸鉀溶液氧化，可以得出何種產物？

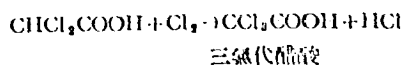
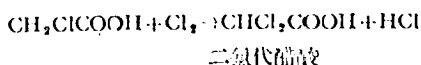
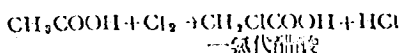
第十六章

鹵代酸

(HALOGENATED ACIDS)

鹵代作用(Halogenation) 鹵代作用為燒祖鹵化物的—種極重要的特性，尤以氯代作用為最普通。任何炭酸的烷根都能保留烷根的固有特性，在適當情形時，都能和鹵素化合，變為鹵代酸。

氯代醋酸(Chloroacetic acid) 倘用小量的硫或少量的氯為觸媒，純粹醋酸在沸騰溫度以及太陽光中，就能和氯氣發生氯代反應，生成三種氯代醋酸的混合物，其中以—氯代醋酸(固體，在 61.2° 融化)為最多。



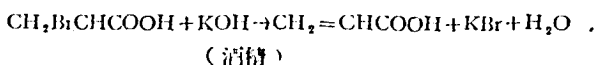
如用紅磷和碘為觸媒，將乾的氯氣通到 100° 冰醋酸中，可以得出較多量的一氯代醋酸。

性質 —氯代醋酸有炭酸的特性，亦有氯代炭的特性。他的酸性比醋酸的強。醫院中有時用他為夾劑(Cauterizing agent)。二氯代醋酸是無色液體，在 193° 沸騰。三氯代醋酸是固體，在 57.5° 融化。他們的酸性都比—氯代醋酸的強，對於

原則 (Markownikoff rule) 相反。

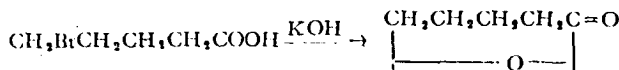
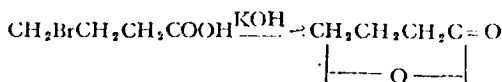


β - 鹵代烷酸無有重要的用途。他與 α - 鹵代烷酸不同，極易失去鹵化氫分子，變回未飽和母體酸：



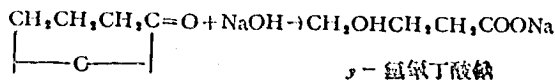
除 β - 鹵代丙酸外，其餘 β - 替代酸亦能顯出與此相類似的反應。

γ 和 δ - 鹵代烷酸 (γ and δ -Halogenated acids) γ 和 δ 鹵代烷酸與 β - 鹵代烷酸不同。他們失去鹵化氫分子後，立刻變為環狀產物。這種反應發生時，不是烷根，但是羧根失去氫原子。

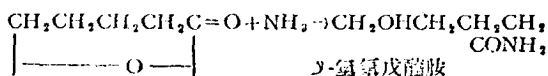


這類環狀化合物統稱為內酯 (Lactone)。他們的結構似乳酸，能顯出特殊的反應。普通言之，任何四碳或四碳以上的 γ - 或 δ - 鹵代烷酸脫水後，都能生成內酯。

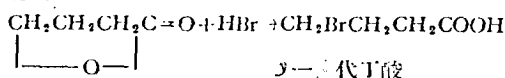
內酯 內酯容易水解。倘若單用水為水解劑，反應進行甚慢，可以成立一種平衡。如果加入少量的鹼溶液，水解反應立刻變快，產物是 γ - 氫氧烷酸鹽或 δ - 氫氧烷酸鹽。這類反應是一種皂化反應 (Saponification)。



γ -或 δ -氯代戊酸酯和氨化合，變為 γ -氨基戊酸或 δ -氨基戊酸：



γ -或 δ -氯代丁酸內酯和 β -氯代酸最易化合，生成 γ -或 δ - β -代羧酸。



習 題

1. 倘將某種簡單的 γ 內酯 A 用氫氧化鈉溶液處理，變為 B 鹽。再用碘代甲烷處理，又變為化合物 C。這 C 與三碘化磷起反應，變為 D。D 能與甲醇鈉 CH_3ONa 起反應，生成 E。倘若加入過量的甲醇鈉，就同時發生皂化反應，變為 F。F 和過量碘化氫酸加熱，生成兩種產物，一種是無色沉重液體 G。G 在空氣及光中能起暗紫紅色變化，他一種是液體 H，有厭惡的氣味。試用反應式表示上列各步的變化？

2. 如用乙醇為反應物，試說明製下列化合物的方法及進行步驟？ $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{nC}_4\text{H}_9)\text{CHBrCON}(\text{CH}_3)_2$

第十七章

羧 酸

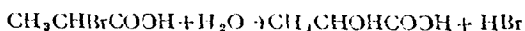
(HYDROXY ACIDS)

羧一酸(Hydroxy Acids)

羧一酸為羧酸的羧基衍生物，含有一個，兩個或更多個的羧基。

普通製法 羧酸不能直接氧化為羧酸，須先設法變為鹵代羧酸或羧基酸，然後加以水解或氧化，纔變為羧酸。

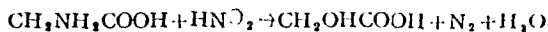
鹵代羧酸和水加熱，變為羧酸。倘若加入小量的鹼溶液，這種反應就能較快完畢。



α-溴代丙酸

α-羧丙酸

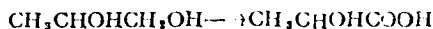
羧基酸用亞硝酸處理，亦生成羧酸；



α-胺乙酸

α-羧乙酸

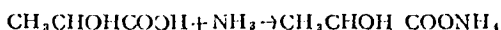
倘用醇，醛，酮或酮酸為反應物，亦能製得羧酸。例如第一級和第二級的混合醇用和後的氧化劑氧化，產物是羧酸。以在水溶液中并用白金末為媒，以及空氣氧化為最佳。



丙烷二醇-1,2

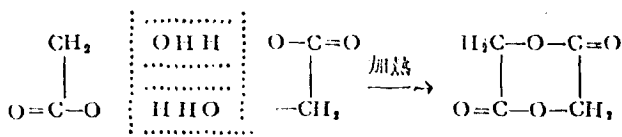
α-羧丙酸

醛或酮和氯化氫加合，變為羧醇。把羧醇水解，得出羧酸



羧酸對於熱的作用 把羧酸加熱，就失去水分子，這是羧酸的一種特性。但是他們的失水作用有難易之別，跟着羧基和羧基的位置相離遠近而定。

倘把 α -羧酸加熱，兩個酸分子互相化合，失去兩個水分子，變為環狀化合物。即是此個酸的羧基與彼個酸的羧基氧原子化合，同時此個酸的羧基氧原子亦與彼個酸的羧基碳原子化合，共失去兩個水分子。

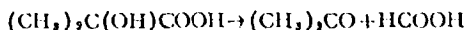
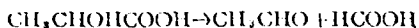


α -羧基乙酸(Glycolic acid)

乙酸交酯(Glycolide)

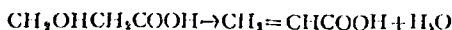
前文已經說過酸和醇的產物都稱為酯。這類環狀酯另稱為交酯(Lactide)。交酯有酯的化學特性，可以水解及皂化。

任何 α -羧基酸和稀硫酸加熱，主要產物都是羧酸，其他產物為酯或酐。



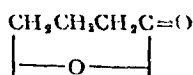
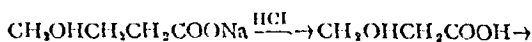
倘若所用的硫酸太濃，所成的羧酸立刻分解為一氧化碳氣和水。

β -氫氧酸無論單獨被熱或和去水劑在一起加熱，他的氫氧根都要和 α -碳的氫原子化合，失去水，生成未飽和酸：



β -氫氧丙酸 丙烯酸

γ 和 δ 氫氧酸亦容易失去水分子，變為內酯(Lactone)。這兩種酸有很不穩定者，在生成時就立刻失去水，變為內酯。



γ -氫氧丁酸鎂

γ -丁酸內酯

這種內酯是 γ -氫氧酸和自身的醇根化合而成的。他具有酯的種種特性。五原環或六原環化合物不但甚易生成，并能穩定。

葡萄糖(Glycolic acid) CH_2OHCOOH 葡萄糖是白色結晶，在 97° 融。生葡萄糖中含有此酸，所以得名。

倘若 α -碳原子含有電負氫氧根，該根的電離性就變大。所以葡萄糖的酸性比醋酸強，約與鹽酸的相等。

葡萄糖可用上說的普通製法製得。將草酸用鎂鎂粉和水還原，產物亦是葡萄糖。這個反應是很有趣的，因為普通還原劑很不能把羧基 $-\text{COOH}$ 還原為第一級醇基 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 。

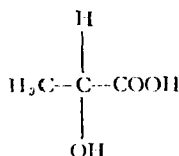
葡萄糖有酸的特性，亦有第一級醇的特性。他似醇，能生成醚以及和金屬鎂或三氯化鎂等起反應。他被硝酸氧化，就變為草酸。他似酸，能生成鹽，酯，酯化物，以及酯酸等。

氫氧丙酸(Hydroxyl propionic acid) 丙酸含有甲炔根和甲烯根，能生成兩種氫氧酸。甲炔根的氫氧衍生物叫做 α -氫氧

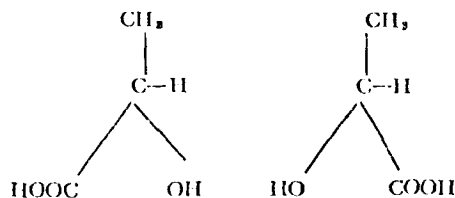
丙酸；甲燒根的細菌和動物，叫做 β -氫氧丙酸。

乳酸 (Lactic acid) $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ 乳酸為 α 氫氧丙酸，能成三種立體異構物存在。他們的平面結構及化學性質都完全相同。所異者為旋光性。一種乳酸有左旋性，他一種有右旋性，第三種是不旋混合乳酸。

旋光異構物 (Optical isomer) 乳酸似旋光燒醇，含有一個不對稱的原子。與這個原子結合的四個化根，完全不相同



這種結構叫做不對稱結構。採用立體排布法，可以寫出兩種圖解式如下：



他們似左右掌，結構不完全相同。把此掌蓋在彼掌之上，不能合攏為一。他們亦似人與鏡中之影，面目相對，但不能合攏為一，這種影像叫做旋光對像 (Optical Antipodes)。

這類同份異構物為立體異構物之一種，但因有旋光差異性，須由旋光鏡鑑定，就另稱為旋光異構物 (Optical isomer)。任何含有不對稱原子的有機化合物都能生成旋光異構物。最簡單

的旋光異構物至少須含有一個不對稱碳原子。

旋光性 (Optical activity) 任何能旋轉極光 (Polarized light) 的物質，都認為有旋光性。至於旋光性大小，可用旋光鏡 (Polariscope) 分別測定。

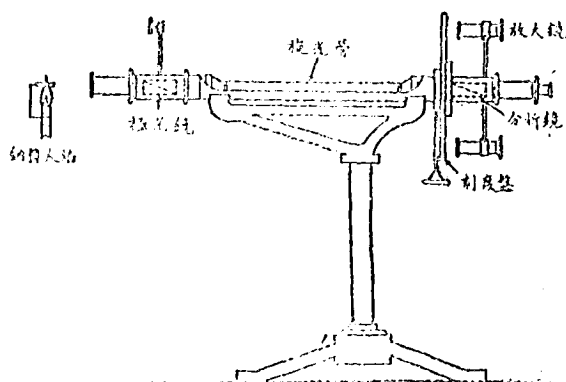
在說明旋光鏡的構造及用法之前，我們先要討論極光的本性。尋常白光能向各平面震動。任何能與他的射線成直角的平面都要受其散播。至於極光 (Polarized light) 只能向一平面震動，並且此平面須能與他的射線成直角。普通將氯化鎳在本生燈 (Bunsen burner) 中灼燒。所放出的單色黃光從尼科羅三稜鏡 (Nicol prism) 中通過，就生成極光。尼科羅三稜鏡是複折光的冰洲石 (Iceland spar) 構成的。將這種結晶順着對角線 (Diagonal) 切成兩半，用加拿大香脂黏合為一，并把上下左右各面塗黑。單色



光通進這三稜鏡時，分裂為兩條速率稍有差異的射線。一條為尋常射線 (Ordinary ray) 發生較厲害的屈折，達到香脂層時，完全向三稜鏡頂反射，立受黑表面吸收。其他一條為異常射線 (Extraordinary ray)，達到香脂層，屈折得不甚厲害，就通過此層。由三稜鏡的彼端射出，成為極光。

旋光鏡可以用以測定各物質溶液對於極光發生的旋光度大小。旋光鏡裏含有兩個三稜鏡。在前者為分析鏡 (Analyzing Nicol)

，居後者為極化鏡。(Polarizing Nicol)。分析鏡與一個大圓盤相連，盤面刻有刻度，上半圓由 0° 到 180° ，下半圓亦由 0° 到 180° 。這盤可以自由旋轉，為測定物質的旋光度大小之用。



。在此兩鏡之中為長槽，為安放旋光管之用。

在舉行測定之前，先要訂定旋光鏡的零點所在。將分析鏡慢慢的旋轉，直到鏡裏兩個半月片的顏色剛變等點為止。鏡裏指針在圓盤上所指之刻度即為零點。倘若儀器裝置得當，零點應與盤上的 0° 相符。然後將旋光管用應測定的溶液裝滿，放在長槽裏。密蓋後，再向單色光檢查。鏡裏刀片應一半亮，一半黑。再將分析鏡慢慢的從左向右，或從右向左旋轉，直到兩半月片又變等點為止。記下指針在圓盤上所指的刻度。前後兩數值之差代表該物質對於極光所旋轉的度數，叫做旋光角度(α)。

任何從左向右(即順鐘針的方向)旋轉的物質，普通認為有右旋性、任何從右向左(即反鐘針的方向)旋轉的物質，認為有左旋性。

爲劃一計，化學家公認以下列公式計算物質的比旋光度(Specific rotation)。

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{dpl}$$

$[\alpha]_D^t$ = 比旋光度 其中D代表旋光度長，t代表測定時的溫度

α = 觀察的旋光角度

l = 旋光管的長度，以十分之一公尺 (Decimeter) 爲單位

d = 溶液的密度 (每1c.c.溶液重若干公分)

p = 每一公分溶劑中含有若干公分溶質。

倘若特種旋光物的比旋光度及 α ，及 d 爲已知數(α 及d等用天秤及旋光鏡分別測定)，我們就能算出某種未知物溶液中含有若干公分該旋光物。

在比旋光度數字之前的正號代表右旋度，負號代表左旋度。

右旋乳酸 (Dextrolactic acid) 動物的肌肉以及血，尿中都含有右旋乳酸。他的存在與葡萄糖的代謝作用有直接的關係。乳糖，蔗糖或葡萄糖用乳酸球菌 (Micro coccus acidiparalactici) 發酵，都能製得純粹右旋乳酸。

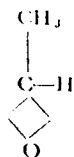
左旋乳酸 (Levo-lactic acid) 乳糖，蔗糖或葡萄糖用乳酸桿菌 (Bacillus acidi levo lactici) 發酵，生成左旋乳酸。

不旋混合乳酸 (Inactive lactic acid) 酸牛乳，酸菜，酸胃液，小腸液或肌肉中都含有不旋混合乳酸。他是無色，無嗅的稠液體，在 122°沸騰(壓力 15 mm)。純粹的不旋混合乳酸可用凍冷劑固結。所成的乳酸結晶，在 18°融化。不旋混合乳酸中

含有等當量的左旋乳酸和右旋乳酸。

糖或澱粉被多種細菌或酵母或霉菌發酵後，都能生成不旋混合乳酸。所以任何含有多量糖物料，或能變為糖的碳水化合物都能成為製造商業乳酸的原料。美國多用蔗糖，甜菜糖渣及玉蜀黍澱粉製造乳酸。於發酵液中，須加少量含氮化合物使酵母較易繁殖，第布洛基菌 (B. Dolbruki) 為最常用的乳酸菌。他不但能縮短發酵期間，並能在較高溫度繁殖(別種菌在此溫度不能繁殖)。結果，能得出較純粹的乳酸。但因乳酸菌在乳酸過多的溶液中不易繁殖，隨時須加入適量的碳酸鈣把乳酸中和掉。所以在實際上得出的產物是乳酸鈣。這種發酵作用的最良溫度為 44° 發酵液的 pH 值須保持在 5.0—5.8 之間。發酵作用在五六天之內可以完畢。最後加入稀硫酸，攪開。濾液是硫酸鈣，立刻拋棄。濾液中含有 8% 乳酸，須倒在真空釜裏加濃到適當濃度為止。市售的乳酸有 22% 44% 及 85% (美國牌乳酸)三種，乳酸似其他 α-氫羧酸容易失水，變為交酯，所以市售的乳酸中都含有小量的乳酸交酯。

將乙醛和氯化劑的加合物水解，亦能製出乳酸。依着等四面體學說，乙醛有下列結構：



他與氯化劑加合後，氧原子的雙鍵結構立刻消失，生成下列兩種立體加合物：

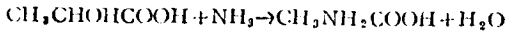
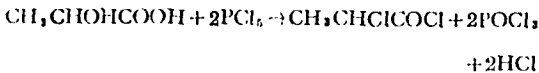


他們亦具有旋光性，水解後，變為左旋及右旋乳酸。這個反應可以解釋為何綜合的乳酸中都含有等當量的左旋和右旋乳酸，不呈左旋性亦不呈右旋性。

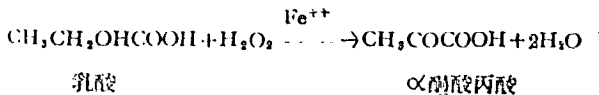
乳酸的化學性質 左旋及右旋乳酸都有相同的平面圖解式，所以他們的化學性質都完全相同。無論左旋或右旋乳酸都含有一個第二級醇根和一個羧根。下文就依此兩項特性，分別討論。

1. 羧根 乳酸含有電負氮氧根，所以他的酸性比丙酸的他和鹽化合，生成鹽；和醇化合，生成酯。用三氯化磷處理強。羧根的氮氧根以及 α -氮氧根同時被氯原子替去。

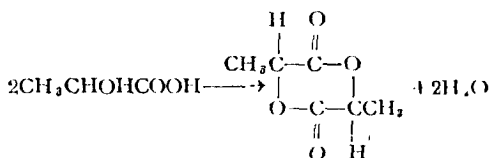
2. 第二級醇根 乳酸的第二級醇根可用氯原子或胺根替去。例如乳酸的羧根和五氯化磷起反應，第二級醇根及羧根的氮氧根同時被氯原子替去。他和氮起反應時，羧根不受影響，僅生成羧基酸：



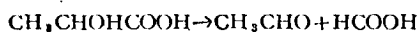
第二級醇根與特種氧化劑如過氧化氫等起反應，變為兩根。用強氧化劑為助媒，這種反應就能很快完畢。



3. 乳酸分子 乳酸在減低壓力下加熱，兩個分子互起反應，醇根與羧根的羧原子化合為水，生成丙交酯。



任何別種 α -氫羧酸被熱，都能發生相類似的反應，變為交酯。乳酸和稀硫酸加熱，分解為的乙醛和羧酸；



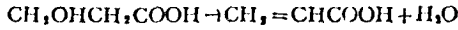
這個反應與氯化乙醛的水解反應相反。前文已經說過氯與鐵的結連很穩定，但在這個反應中，很容易起分解作用。

用途 近年來乳酸的用途日益增多。製革廠中消耗大宗的80—90% 乳酸(即美國牌乳酸)。乳酸不侵蝕生皮，能中和過量的石灰。用鎂染媒或酸性染料染毛織物，亦需用乳酸。嬰孩膳食中應含有少量乳酸可以預防不消化病。特種飲料中特加乳酸使他的口味變佳。乳酸也是發麪粉，菓子醬，菓膏的成份。商業上更用他為醃鹹橙以及為鷄番飼料的防腐劑，糖菓的酸化劑。

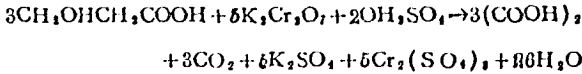
乳酸乙酯的沸點很高，是膠漆的重要溶劑。他能使此漆刷後，發生一層耐擦的薄膜。乳酸錳是一種染媒。

β - 氫丙酸 (Hydraacrylic acid) $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{COOH}$
 β -氫丙酸為乳酸的同份異構物。他是稠黏液體，有顯著的酸味。

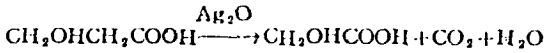
他無論單獨加熱或和去水劑在一起加熱，都要去水分子，變為丙烯酸：



倘用鉻酸或硝酸氧化，最後產物是草酸，二氧化碳氣和水；



如用氧化銀氧化，產物是葡萄糖酸(Glycolic acid)

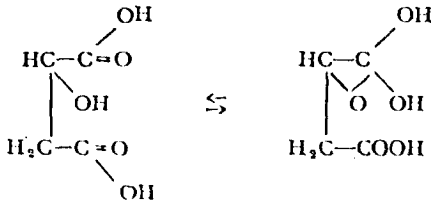


一醇二羧酸 (Mono Hydroxyl Dicarboxylic Acid)

蘋果酸 (Malic acid) $\text{HOOCCH}_2\text{CHOHCOOH}$ 蘋果酸

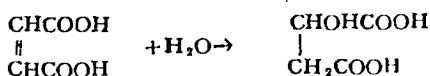
在自然界分佈甚廣。各種漿果以及草莓，蘿蔔，煙菜，薺苣或他種植物中都含有蘋果酸。他皆從蘋果中取出，所以名為蘋果酸。

物理性質 蘋果酸是白色結晶，在 100° 融化，能溶解於水。他含有一個不對稱碳原子，能生成兩種旋光異構物。自然產的蘋果酸在濃溶液中為右旋酸。將這溶液稀釋，不呈旋光性，再加稀釋顯出左旋性。這種變動據說是因為與不對稱碳原子結合的氧氣根氫原子在稀釋時，能與相鄰的碳氧根化合，生成環狀新產物如下：



大概尋常蘋果酸溶液中含有這兩種酸的平衡混合物。

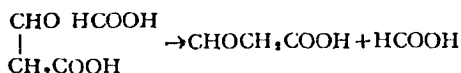
製法 工業上將順丁烯二酸 (Maleic acid) 和水及小量的硫酸在一起加熱，得出多量蘋果酸。



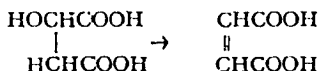
化學性質 蘋果酸雖含有第二級醇根，但呈較顯著的酸的作用。他和鹵化合，變為鹽；和醇化合，變為酯。

蘋果酸用碘化氫還原，變為琥珀酸；與溴化氫化合，產物是溴代琥珀酸。HOOCCH₂CHBrCOOH。

蘋果酸是 α-羧酸，亦是 β-羧酸。他似別種 α-羧酸和稀硫酸加熱，變為 β-丙酮酸和蟻酸：

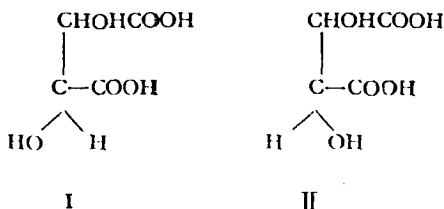


β-丙酮酸被氧化，變為甜菜酸。蘋果酸又似 β-羧酸，加以強熱，就失去水分子，變成順丁烯二酸：



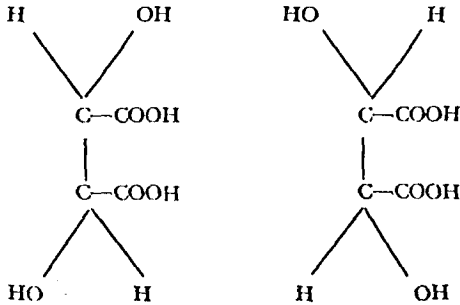
二醇二羧酸 (Dihydroxy Dicarboxylic Acids)

酒石酸 (Tartaric acid) HOOCCHOHCHOHCOOH 酒石酸分子中含有兩個不對稱碳原子，各與 H, OH, COOH 以及 CHOHCOOH 結合，生成下列兩種立體化合物：

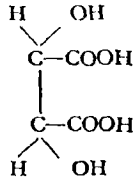


一種對於極光是左旋性叫做左旋酒石酸，他一種呈右旋性叫做右旋酒石酸。普通以結構式 I 代表右旋酒石酸，結構式 II 代表

左旋酒石酸。倘將兩個右旋式之下半合而為一或將兩個左旋式之
下半合而為一，所成的酒石酸分子的旋光性仍與原來的相同。細
看下列圖解式，便能明白：



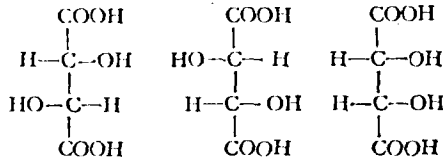
具有右旋式下半和左旋式下半的分子無有旋光性，因為分子
內部的左旋性與右旋性剛好相抵。這種現象叫做分子內部抵消作
用(Internal compensation)。



於是全分子的固有的不對稱結構自行抵消後，變為對稱結構
。結果不呈旋光作用。

依著這種解釋，酒石酸只有三種立體異構物即右旋酒石酸，
左旋酒石酸及不旋酒石酸(Mesotartaric acid)。這三種酸都已
製得。此外尚有一種叫做不旋混合酒石酸(Racemic acid)，即
含有等當量的左旋和右旋酒石酸。這兩種酸的旋光性可以對抵，
所以混合酒石酸不呈旋光作用。這種對抵作用叫做分子外部抵消
作用(External compensation)。

上文圖解式為立體圖解式，但為構寫方便計，這種立體圖解式，可以改為平面圖解式。普通都以左下有氫氣根的平面式代表右旋酒石酸，右下有氫氣根的代表左旋酒石酸。



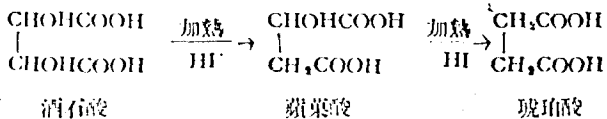
右旋酒石酸

左旋酒石酸

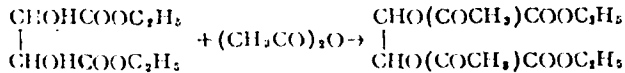
不旋酒石酸

右旋酒石酸(d-Tartaric acid) 右旋酒石酸在自然界成游離酸及鉀鹽或鈣鹽存在。葡萄汁中含有右旋酒石酸鉀。右旋酒石酸造成單斜系結晶，在 170° 融化的，能溶解於水。

右旋酒石酸含有兩個羧根和兩個第二級醇根，就能顯出酸和醇的特性。他是第二級醇，能被碘化氫還原為琥珀酸。



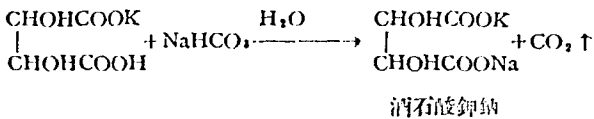
右旋酒石酸乙醇和醋酸酐化合時，他的氫氣根或原子都被乙醴根替去，變為二乙醴化酒石酸二乙醴；



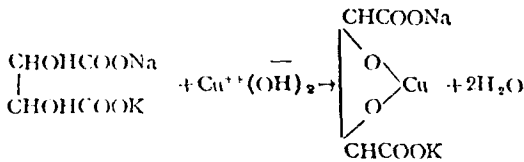
右旋酒石酸和水或稀鹽酸煮沸許久，一部份變為不旋混合酸及不旋酸的混合物。這種由有旋光性變為無旋光性的作用，叫做失旋作用(Racemization)。將右旋酒石酸水溶液裝在密封管裏，在 175° 加熱，失旋作用可以近乎完畢。

用途 酒石酸鹽在工業上有重要的用途。酒石酸鉀鉀俗稱

糖粉 (Cream of Tartar)，是從葡萄酒桶裏的酒石 (Argol) 取得。發麪粉中含有酒石酸鉀鈉，碳酸氫鈉，少量澱粉及 1% 乾蛋白。澱粉可以防阻前兩種鹽在濕的空氣中發生反應，以便於保藏。蛋白能使他們在發麪時，只慢慢的化合，放出的二氧化碳氣大部份都保留在麪團中，生成較鬆散的麪包。反應式如下：

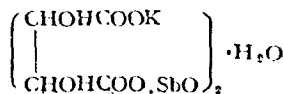


酒石酸鉀鈉結晶含有四個結水，俗稱為路查鹽 (Rochelle salt) 是一種和緩的潤腸劑。斐林試液中 (Fehling solution) 含有路查鹽為構成錯化銅離子之用。



所以把斐林試液的兩種成份混合，加以振動，就不起氧化銅沉澱。賽力子鹽 (Seiditz salt) 也是一種潤腸劑。白包中裝有酒石酸，藍包中裝有酒石酸鉀鈉和碳酸鉀鈉的混合物。這兩包先分別溶解，然後混合。放出的二氧化碳氣可以掩蓋酒石酸鉀鈉的惡味。混合後，須立刻內服，最為有效。

酒石酸鉀鉍 (Potassium antimonyl tartrate) 是一種致吐劑及染媒，有下列結構式：

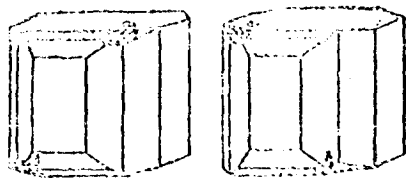


左旋酒石酸(l-Tartaric acid) 左旋酒石酸的性質與右旋的相似，但對於極光呈左旋性。他們的化學性質完全相同，無庸贅述。

不旋混合酒石酸(Racemic acid) $d\text{-C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + l\text{-C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ 不旋混合酒石酸在自然界或游離酸及鉀鹽存在，他常與右旋酒石酸或右旋酒石酸鹽在一起。

不旋混合酒石酸生成白色結晶，在 206° 融化的融點都比右旋或左旋酒石酸的高。這種特性表示不旋混合酸非真為混合物，但為右旋和左旋的分子化物，應具有雙鹽似的結構。酒石中含有不旋混合酒石酸。實驗室中把右旋酒石酸或左旋酒石酸和水或稀鹽酸或和稀氫氧化鈉溶液煮沸，都能得出不旋混合酒石酸或不旋混合酒石酸鹽。

把不旋混合酸分裂為右旋及左旋酒石酸，是分裂旋光化合物的首先成功的試驗。巴斯它(Pastur)在 1848 年讓酒石酸鉀鈉溶液自行蒸乾後，用顯微鏡檢查，發現兩種結晶。一種結晶恰為他種的對像。巴氏用機械法揀出這兩種結晶，分別溶解後，用極光



右旋酒石酸鉀鈉結晶

左旋酒石酸鉀鈉結晶

檢查。結果表示一種溶液呈右旋性，他種溶液呈左旋性。巴氏又用無機酸處理，得出兩種酒石酸。一種對於極光呈右旋性，他一

種呈左旋性。

不旋酒石酸(Meso tartaric acid) 右旋或左旋酒石酸和水在 165° 加熱四十八小時之久，生成不旋酒石酸及少量的不旋混合酒石酸。不旋酒石酸結晶含有一個訛水。無水不旋酒石酸在 140° 激化。他受內部抵消作用，所以不呈旋光性。我們今日尚無法將他轉變為左旋酒石酸和右旋酒石酸。

不旋混合物的分裂法(Resolution of Racemates)

不旋混合物已如前文所說，含有等分子量或等旋光當量的左旋和右旋成份。我們能用多種方法分離這種混合物或這種分子化物。這種分開作用另稱為分裂作用(Resolution)。今日已知的分裂法有三種。茲就依其用途狹廣分為先後討論。

1. 機械法(Mechanical method) 機械法為最早發現的分裂法，專為分離兩種不相類半邊形結晶之用。普通就用小簞子在放大鏡下，揀出這兩種結晶。這種分裂法可以保留母體物的原有成份及其比量。可惜採取手續太為煩勞，結晶又須完整，所以用途甚狹。

2. 生物學法(Biochemical method) 本分裂法利用各種微生物如酵母，霉菌細菌等為工具。這些微生物在不旋混合物溶液中繁殖，能銷滅左旋或右旋成份。各種微生物對於銷滅旋光物，各有各的特效作用。換言之，特種細菌只能銷滅特種旋光物的右旋或左旋成份，不能同時銷滅兩種成份。例如綠黴(*Penicillium glaucum*) 在不旋混合成靜溶液中繁殖，只能銷滅這種物的左旋成份。他種微生物可以銷滅他種物質的右旋或左旋成份。用生物分裂法分裂旋光混合物時，每次都須犧牲他的一半成份，或為左旋成份，或為右旋成份。并且此法只能適用於已有並已發

現的微生物。有這兩種缺點，所以他的用途亦不甚廣。

3. 化學方法 旋光成份在溶液中雖各成獨立存在，但因他們的溶度相差太小，不能用分步結晶法 (Fractional crystallization) 分離。倘若加入特種試劑如蜂蠟等似能分離，但在實際上所成的蜂蠟仍為左旋和右旋混合鹽，依然無法分離。嚴密的研究表明倘若利用別種旋光試劑與他們化合，就能分離。普通多採用特種生物鹼，例如把右旋京康寧 (d-cinchonine) 加到不旋混合酒石酸中，他與右旋及左旋酒石酸分別化合變為右旋酒石酸右旋京康寧鹽 (d-Cinchonine d-tartrate) 和左旋酒石酸右旋京康寧鹽 (d-Cinchonine-L-tartrate)。這兩種產物不生成不旋混合物 (Racemic mixture)。他們的物理性質如溶度等各不相同。右旋酒石酸右旋京康寧容易溶解於水，左旋酒石酸右旋京康寧在水中的溶度較小，就成結晶分出，濾開之酸，各用稀鹽酸分別處理。於是京康寧和稀鹽酸化合，變為京康寧氯化氫鹽，放出游離右旋酒石酸及左旋酒石酸。他們就因此分離了。這種分裂法又叫做旋光分裂法 (Optical resolution)。倘若供試品是不旋混合鹽，加入旋光有機酸依照上法進行，不用稀鹽酸，但用稀氫氧化鈉溶液處理，亦能達到分裂目的。

化學分裂法須經過新化合物之生成，只能適用於富有化學活潑性的物質。但在上文所述的三種分裂法中，以化學分裂法為最快，不犧牲任何成份，在研究上有廣大的用途。

一醇三羧酸 (Monohydroxyl Tricarboxylic Acids)

在一醇三羧酸的酸中，惟有檸檬酸的用途為最大，有詳細討論之必要。

檸檬酸(Citric acid) $\text{HOOCCH}_2\text{COH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$

檸檬酸在自然界分佈甚廣。甜菜、荳科植物以及多數水果(草莓及櫻桃等除外)中無論多少都含有檸檬酸。檸檬汁中含有7—9%檸檬酸,為商業檸檬酸的主要來源。

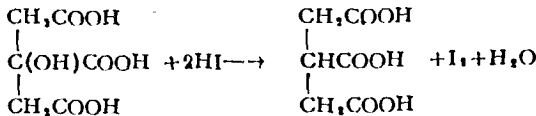
物理性質 檸檬酸是白色固體,一泄檸檬酸結晶在 100° 融解,脫水檸檬酸在 163° 融解。

製法 工業上將檸檬汁用碳酸鈣中和後,加熱就起檸檬酸三鈣沉澱。濾開。濾渣用硫酸處理後,再濾開。將這濾液蒸發,冷時就分出粗大的檸檬酸結晶。

葡萄糖或蔗糖用特種黑麴菌(*Aspergillus niger* 或 *Citromyces pfefferianus*)發酵,亦製得檸檬酸。但須加入含氮,含硫以及含磷化合物為培養劑。發酵液的pH值須用極稀鹽酸調劑得宜。這種製法的機器在設備上有些困難,因此尚未成為工業製造法。

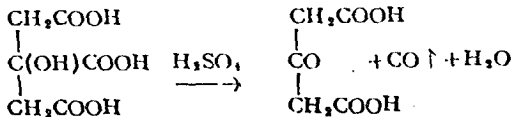
化學性質 檸檬酸和鹼或醇分別化合,生成鹽或酯。他的醇根還原子當頗活潑,能和氯化乙醯化合,變為乙醯化物。

倘用碘化氫處理,他的醇根被還原,生成已烷三酸(Tricarballic acid)



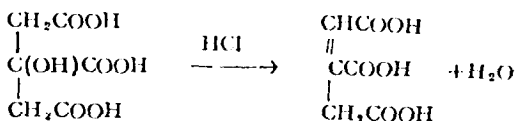
檸檬酸有 α -氫氧酸的結構,和硫酸加熱,就起分解作用。

如用含有15% SO_2 的發煙硫酸在 5° 以下處理,產物是丙酮二甲酸:



倘用丙酮二甲酸配製的發麵粉發好，他能完全分解為二氧化碳氣和丙酮蒸氣，同時不剩下固體產物。

檸檬酸亦有 β -氧氣酸的結構。無論單獨被熱或和濃鹽酸加熱，他都要變為烯組末飽和酸，叫做烏頭酸 (Aconitic acid)



用途 檸檬酸鹽的用途甚大。藍印紙上塗有檸檬酸銨鐵鹽。檸檬酸銨 ($\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7$) $_2\text{M}$ ，是菓子鹽的主要成份，有潤腸功效。檸檬水廠及印花布廠中每年銷耗大宗檸檬酸。

習 題

1. 試用反應式表示下列各步轉變作用，並寫出各種產物的名稱：(1) 葡萄糖 CH_2OHCOOH 和金屬鎘化合，變為 $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7\text{Na}_2$ (A)；(2) A 和碘代甲烷化合，變為 $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7$ (B)；(3) B 用氫氧化鈣溶液處理，生成 $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7\text{Na}$ (C)；(4) C 和鹽酸化合，變為 $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7$ (D)；(5) D 和三氯化磷起反應，生成 $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7\text{Cl}$ (E)；(6) E 在空氣中能發烟，能和乙醇化合為 $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7$ (F)；(7) F 用磷化鉍處理，分解為 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (G)；(8) 過量的磷化鉍把 G 變為 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (H)；(9) H 和碳酸鈣溶液化合，所成的 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{Na}$ (I) 能溶解於水；(10) I 和蘇打石灰強熱，放出一氧化碳氣。

2. 二乙酰甲酮和氫化氮加合後，所成的氫醇 (Cyanhydrin) 含有不對稱碳原子否。能生成立體異構物否？

3. 倘將甲炔乙炔甲酮用氫化氮酸照樣處理，得出的加合物

含有不對稱碳原子否？寫出這種反應式，以及立體異構物的圖解式。

4. 為何不旋混合酸不能用鋅鹽或鐵鹽分裂，但能用右旋布魯辛鹽 (d-Brucine salt) 分裂？

5. 將 215 公分丁酸內酯用氫氧化鈣溶液處理，就分解為β-氫氧丁酸。再將 220 公分常性丁酸。用氫氧化鈣溶液中，生成常性丁酸鈣。各須用若干公分氫氧化鈣，并求此兩種重量的比率。

第十八章

酮酸

(KETONIC ACIDS)

分子量比醋酸大的脂肪酸都含有甲羰基(Methylene Group)。倘把甲羰基的兩個氫原子用氧原子替去，產物是酮酸。

α -酮丙酸(Pyruvic acid) CH_3COCOOH α -酮丙酸為最簡單的酮酸，又叫做焦酒石酸(Pyroracemic acid)。將不旋混合酒石酸(Racemic acid)加熱，就製得 α -酮丙酸，所以得名。

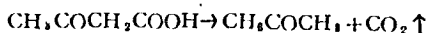
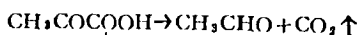
物理性質 α -酮丙酸在平常溫度是液體，在 165° 沸騰。他的氣味很像醋酸，亦能溶解於水。

製法 氯化乙腈和氯化鉀在一起加熱，生成氰化乙腈。把這產物水解，就得出 α -酮丙酸：



化學性質 α -酮丙酸有醇的化學性質又有酸的化學性質。他的羰基和醇或醇化合，生成酯或苷。倘用中性或弱酸性鎂汞齊(Sodium amalgam)處理，酮基被還原，就變為乳酸。他和氫化錫發生加合作用，生成 α -錫代乳酸。他的酮基和胺(Hydroxylamine)或苯肼(Phenyl hydrazine)發生縮合反應(Condensation reaction)，生成 α -肟丙酸(Oxime of Pyruvic acid)或 α -苯肼丙酸(Phenyl hydrazone of pyruvic acid)。

倘若數種同組化合物都含有兩種同樣的活潑的根 (Functional radical)，他們的化學性質常要跟着這兩種根的距離遠近而定。 α -酮丙酸的 α -碳原子含有酮根，是一種 α -酮酸。他的化學性質就與 β -酮酸的不同。例如 α -酮丙酸和濃硫酸加熱到 150° ，變為醛和二氧化碳氣。 β -酮酸被熱，變為醇和二氧化碳氣。

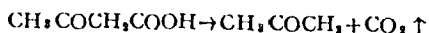


β -酮丁酸 (Aceto acetic acid) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOH}$

β -酮丁酸是最重要的 β -酮酸。油及碳水化合物等在我們體中代謝不良時，就生成此酸。血酸病人的血中含有此酸。糖尿病者的尿中及呼吸中都含有丙酮，大概是 β -酮丁酸的分解物。

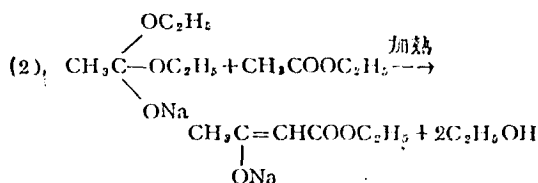
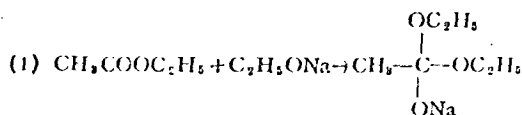
β -酮丁酸是稠黏液體，有吸水性，能溶解於水。把他的酯水解，就得出游離 β -酮丁酸。他有酸和醇的特性；但因自身不大穩定，無有重要的用途。

把 β -酮丁酸加熱，很容易失去二氧化碳氣，變為丙酮。

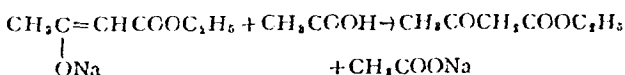


β -酮丁酸乙酯 (Ethyl aceto acetate) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$
 β -酮丁酸乙酯是一種極重要的有機綜合劑 (Synthetic agent)。他是無色液體，有美好的氣味，在 181° 沸騰。他像大多數的別種酯，不易溶解於水。

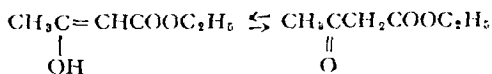
製法 醋酸乙酯和金屬鈉在回流凝冷器下煮沸，生成 β -酮丁酸乙酯。卡拉森 (Claisen) 指出須有小量的乙醇存在時，這種反應纔易發生。大概乙醇是其中一種必需的反應物。



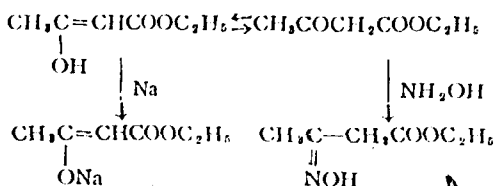
乙醇和金屬鈉化合，變為乙醇鈉；乙醇鈉立刻和醋酸乙酯化合，發生反應(1)。所成的產物再與剩下的醋酸乙酯起作用，發生反應(2)。在反應(2)中所成的乙醇又與金屬鈉以及醋酸乙酯化合，再發生反應(1)，由反應(1)再發生反應(2)。這種作用可以週而復始。同時少量的醋酸乙酯水解為醋酸和乙醇。這醋酸和鈉化β-酮丁酸乙酯化合，變為β-酮丁酸乙酯：



鈉化β-酮丁酸乙酯含有雙鍵結構，與烯醇的鈉相似，因此叫做烯醇態(Enol form)鈉化物。用稀醋酸處理後，變為游離烯醇酯。



烯醇態的氧氣根氫原子與羰基氧原子不同，不穩定。他在β-酮丁酸乙酯分子中，能向右隣碳原子移動；生成碳氧根結構。結果這類化合物對於金屬鈉等呈醇的作用，但對於胺(Hydroxylamine)呈酮的作用。



這種同份異構物原屬於活動異構物 (Tautomer)，但又另稱為酮態及烯醇態活動異構物 (Keto-enol tautomer)。昔年化學家曾為此種變化，發生極熱烈的爭辯。一派以為 β -酮丁酸乙酯的結構式是 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ (β -酮丁酸乙酯)，他一派堅持是 $(\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5)$ (β -氫氧巴豆酸乙酯)。由今觀之，兩派各有一是。因為尋常 β -酮丁酸乙酯是上列兩種酯的不衡混合物 (Equilibrium mixture)。

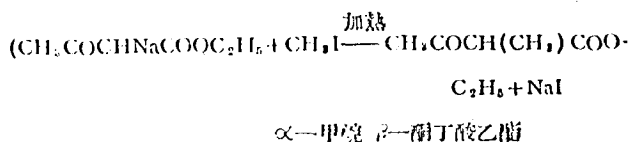
活動異構物是由於氫原子之移動或別種原子團之移動而成的同份異構物，任何活動異構物的兩種成份可以設法永久分離者，另稱為互異活動異構物 (Desmotropic tautomer)。倘若已分出的成份在站息之中又能變原來的平衡混合物者，稱為互同活動異構物 (Allelotropic tautomer)。 β -酮丁酸乙酯是一種活動異構物。精密手續能分出性質不相同的烯醇態和酮態。所以他屬於互異活動異構物。但因這兩種成份在不常溫度站息許久，又各能生成 7.5% 烯醇態和 92.5% 酮態的混合物，因此又屬於互同活動異構物。

化學性質 β -酮丁酸乙酯和三氯化鐵起反應，發生深紅色變化，這是烯醇態化合物的一種特性。

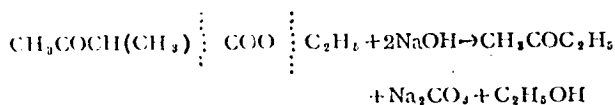
β -酮丁酸乙酯和鎊的反應有最重要的用途。產物是烯醇的衍生物，普通簡寫為 $\text{CH}_3\text{COCHNaCOOC}_2\text{H}_5$ 。在任何有機化合

物中，倘若介在兩個羧基之間的碳原子含有一個或幾個氫原子，這種氫原子都能與羧基的氧原子發生烯醇化作用（Enolization），並能用金屬鈉逐步替去，生成一醇鈉物。

鈉化 β -酮丁酸乙酯似烷醇鈉，能和鹵代烷直接化合，鈉變為鹵化鈉，羧基就與甲基根的碳原子（即兩個羧基之間的碳原子）結合，所成的產物可以證明上段中簡寫的化學式（ $\text{CH}_3\text{COCHNaCOOC}_2\text{H}_5$ ）為合理。

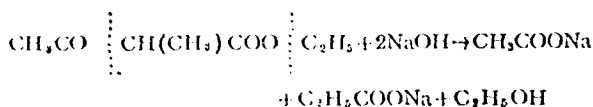


這種產物以及與此相類的酯都能和氫氧化鈉發生特殊的水解反應。他在稀氫氧化鈉溶液（水溶液）加熱，發生下列反應：



在這個反應中，氫氧化鈉除發生尋常的皂化作用外，他的氫原子更和甲基根化合，生成酮和羧鈉。所以這種反應稱為酮水解反應（Keto-hydrolysis）。

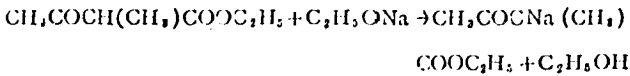
如果不用水溶液，但用濃的酒精氫氧化鈉溶液加熱處理，所起的反應與上不同：



在這個反應中，除掉皂化作用外， β -酮丁酸乙酯亦起分解作用，變為醋酸鈉和丙酸鈉等。倘若加入稀鹽酸使呈酸性反應

後，主要產物是兩種游離有機酸。所以這種反應稱為酸水解反應 (Acid hydrolysis)。

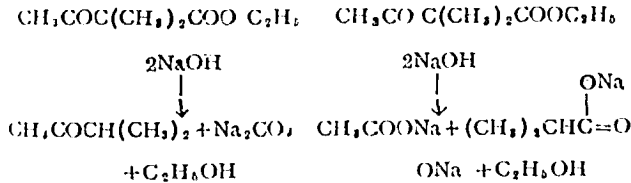
α -甲基 β -酮丁酸乙酯尚含有一個活性氫原子(即介在兩個鹼基之間的氫原子)。這個氫原子亦能和乙醇鈉化合，變為 α -甲基鈉化 β -酮丁酸乙酯：



這鈉化產物與鹵代甲烷化合，變為二甲烷代 β -酮丁酸乙酯 $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ 。如用稀氫氧化鈉溶液(水溶液)和濃氫氧化鈉溶液(酒精溶液)分別處理，各起氫水解及酸水解反應如下：

氫水解反應

酸水解反應



除甲烷根外，其他鹵代烷不但亦能和鈉化 β -酮丁酸乙酯發生相類的反應，並且前後代進的烷根不必相同。將一烷根的替代物舉行氫水解，就得出一烷代丙酮 (Mono substituted acetone) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{R}$ 。二烷根的替代物，舉行氫水解，生成二烷代丙酮 (Disubstituted acetone) $\text{CH}_3\text{COCHRR}'$ 。

同樣言之，將一烷根的替代物舉行酸水解，得出一烷代醋酸 (Mono substituted acetic acid) CH_2RCOOH 。二烷根的替代物舉行酸水解，得出一二烷代醋酸 (Disubstituted acetic acid)

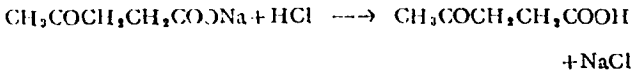
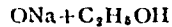
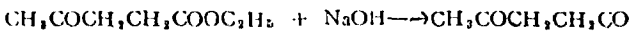
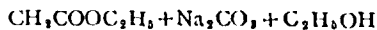
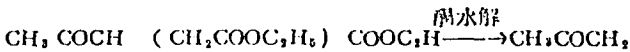
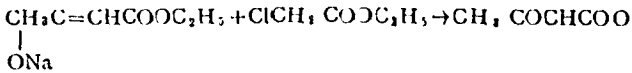
CHRR COOH

普通專就所成酮或酸的碳原子數目增多而論，把上列兩種反應稱為 β -酮丁酸乙酯的綜合反應 (Acetoacetic ester synthesis)。今日這種酯的售價不貴，供應亦易。因此這種綜合反應無論在有機化學實驗室中或工業上都有廣大的用途。

γ -酮戊酸 (Levulinic acid) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 。

γ -酮戊酸生成白色結晶，在 37.2° 融化，是將葉糖用濃硫酸加熱製成的。別種六碳糖用同樣方法處理，亦能得出這種酸。

γ -酮戊酸是丙酮代醋酸，因此我們亦可用 β -酮丁酸乙酯的綜合反應製他，以氯代醋酸乙酯和鎊化 β -酮丁酸乙酯為反應物：



γ -酮戊酸有酸和醇的特性。 γ -酮戊酸與 α -酮酸不同，對於稀硫酸液不易發生分解作用。他與 β -酮酸又不劇，受熱不易放出二氧化碳氣。他的乙酯亦不能和鎊化合，生成類似 β -酮酸的含鎊衍生物。

習 題

1. 如用乙醇製 α -酮丙酸甲酯，試寫出這種製法的各步反應式。

2. 倘以乙醇為惟一有機反應物，如何可用 β -酮丁酸乙酯的综合反應製出下列各種化合物：(1) $C_2H_5(CH_2)CHCOCH_3$ ；(2) $CH_3CH_2CH_2COCl$ ；(3) $CH_3CH(OC_2H_5)COOH$ ；(4) $(C_2H_5)_2CHCHOHCH_3$ ；(5) $CH_3CH(CH_3)CH(CH_2)CH_2CH_3$ ；(6) $CH_3COCH_2CH_2COOH$ ？

3. 把常性 β -酮戊酸還原：(1)能製得何種醇？(2)或得何種氫酸？(3)得出的氫酸有何種特性？

第十九章

氨基酸及蛋白質

(AMINO ACIDS AND PROTEINS)

有機酸的烷根氫原子被一個或更多個羧根替去後，所成的產物統稱為氨基酸 (Amino acids)。

脲甲酸 (Carbamic acid) NH_2COOH 脲甲酸含有一個羧根和一個胺根。但因胺根不與烷根的碳原子直接結合，但與羧根的氧原子結合，不能算為真正氨基酸。脲甲酸實是碳酸酯類。

氨和二氧化碳氧化合，生成脲甲酸。商業碳酸液中無論多少都含有脲甲酸鹽。

脲甲酸的成份及結構與尿素很相似。他的酯叫做脲甲酸酯 (Urethan)。最普通的為脲甲酸乙酯，是白色固體，在 51° 融化的；加以蒸餾，不起分解作用。他與別種酯不同，能溶解於水。諷光生氣從飽和酒精氨溶液中通過，就生成脲甲酸乙酯



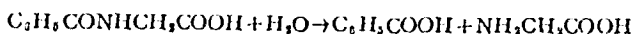
脲甲酸乙酯是一種麻醉劑，為速麻解剖動物之用。

脲乙酸 (Glycocoll) $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$ 脲乙酸亦名甜脲，是真正氨基酸。他有甜味，西名 Glycocoll (Gly 表示甜，coll 表示膠)。

產佈 多種動植物產物，特別蛋白質，都是脲乙酸的衍生物。馬尿中含有大量苯甲醯脲乙酸， $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{COOH}$ ，通常叫做馬尿酸。牙齒中含有脲乙酸。新近研究結果表示他在牙齒中和磷酸鈣及磷酸鈣等化合，生成脲乙酸磷酸鹽化碳酸鈣存在

物理性質 脞乙酸是白色結晶，在 233° 融化的，同時起分解作用。他能溶解於水，不溶解於酒精或乙醚。

製法 馬尿酸用稀鹽酸水解時，他的脞根與脞根起分解，變為苯甲酸和脞乙酸：

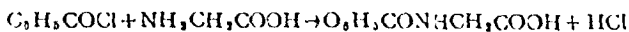


將蛋白質水解，亦得出脞乙酸。羧代醋酸和氮化合，就變為脞乙酸（霍夫曼方法）。

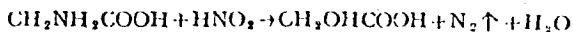
化學性質 脞乙酸具有脞和酸的特性，是一種兩性化合物。他的脞根能和酸化合，變為脞鹽；他的酸根，能和鹼化合，生成金屬鹽。他本身更能發生分子內部中和反應，所成的內鹽不易離化，所以脞乙酸的融點甚高。據說他具有這種電離結構式 $NH_3^+CH_2COO^-$ ，叫做兩性電離子 (Zwitter ion)。

脞乙酸鹽成完美結晶。脞乙酸似鹼，和弱酸化合，生成極易結晶的錯性化合物。倘用氯化氫為弱酸，脞乙酸能和醇化合，變為酯。這類酯都是液體，在或低壓力下蒸餾，不起分解作用。

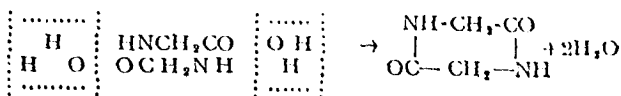
脞乙酸的脞根和苯甲酰氮化合，變為馬尿酸：



他和亞硝酸起反應，分解為氮氣葡萄糖酸及水：



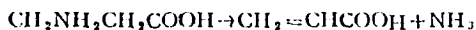
脞乙酸似別種 α -氨基酸，被熱時，兩個分子自行化合，變為二脞胺酯 (Diketopiperazine)：



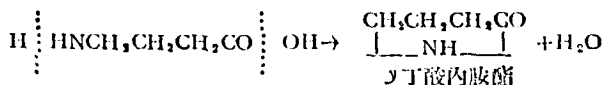
這產物被水解，又變回脞乙酸：



β - γ -以及 δ -氨基酸 這些氨基酸都不重要，下文只簡述他們的特殊反應。 β -氨基酸似 β -氯代酸或 β -氫氣酸，加熱就變為未飽和酸：



前文已經說過 γ -和 δ -氫氣酸或和氯代酸都有生成內酯的特性，同時失去一個水分子或一個氯化氫分子。但是 γ -或 δ -氨基酸被熱，他們的氮碳精速不易破裂，不生成內酯。胺根失去氫原子，與羧根的氧氣兩原子化合為水，同時氮仍與羧根的碳結合，生成內胺酯（Lactam）。



蛋白質（Proteins）

氨基酸是構成蛋白質的基本單位。所以討論蛋白質不可不先說氨基酸。碳水化合物，油以及蛋白質為三類極重要的有機食品。碳水化合物和油有時雖能互相替代，但此三者缺一都認為有礙於養生。蛋白質則完全不能用別種含氮有機物替代，因為高等動物不能利用氮氣或別種含氮有機物綜合自身的蛋白質。豆科植物如落花生，大豆等有根瘤細菌能固定氮氣。別種植物無此根瘤者，只能利用硝酸鹽及銨鹽等綜合蛋白質。高等動物及人都缺乏此種機能。他們只能把氨基酸或氨基酸的衍生物轉變為蛋白質，為構成本身細胞之用。平均計算，成年之人（重七十公斤者）每日須食入七十公分蛋白質。

蛋白質的沉澱 蛋白質既為一種極重要的化合物，曾引起

無數化學家之重視而深加研究。多人之刻苦努力始有今日之大成。蛋白質的種類甚多，結構極複雜。大多數都成膠體物，極少數的能成結晶存在。把他們蒸餾，就起分解。動植物蛋白質都含有別種極難分開的夾雜物。普通用鹽及生物鹼為沉澱劑，能分出數種純粹蛋白質。

蛋白質在等電價 (Isoelectric point) 的溶液中，顯出極不穩定性。在這時候，他的胺根和羧根同時受中和，極易和沉澱劑起作用。硝酸，醋酸，二氯化錳，單寧酸，苦味酸，以及鈉氣磷酸 (Phosphotungstic acid) 統稱為生物鹼沉澱劑。食鹽，氯化鈉，硫酸鈉，硫酸鎂等為鹽類沉澱劑。用鹽類沉澱劑所起的作用，叫做鹽解作用 (Salting out)。

蛋白質的鑑別法 最普通的鑑別法為米倫試驗 (Millon test)，黃脲試驗 (Xantho proteic test)，式羅厚試驗 (Biuret test) 以及硫試驗 (Sulfur test)。各種蛋白質對於這些試劑，都能起顯著的顏色變化或多量沉澱，下文分別敘述。米倫試劑中含有硝酸銀及亞硝酸鈉等，是把其溶解在硝酸中製成的。黃脲試劑為濃硝酸。他與蛋白質起反應，呈黃色變化。將式羅厚用濃氫氧化鈉溶液處理，所成的深藍色溶液，叫做式羅厚試劑。他與蛋白質液混合，發生紫紅色變化。但他與別種有機物如式羅厚等混合，亦能起同樣的顏色反應。所以這種試法比上說的米倫試驗及黃脲試驗較不準確。

塊結作用 (Coagulation) 塊結作用為蛋白質的一種通性。無論加熱或加入酸或酒精等都能使蛋白質塊結。這種作用是一種複雜變化。例如把蛋白加熱，就塊結為白色固體物。

蛋白質的分類 蛋白質的成份雖極複雜，分別法雖甚困難

，但他依據他們的水溶度以及對於酸，鹼或鹽溶液的作用，分爲三大類討論。在下列分類法中，蛋白質的名稱多數譯自美國通用名詞，少數爲英德諸國創用名詞。西文名詞均經國際化學會議決，定爲永遠名稱。

蛋白質分爲三大類：（1）簡單蛋白質，單純爲氨基酸所構成的；（2）複性蛋白質，含有簡單蛋白質和一個或數個非蛋白質的原子團，叫做配基根。（Prosthetic group）。（3）衍生物蛋白質，是各種蛋白質的變體物或初步分解物及綜合物，具有蛋白質的多種特性。

1. 簡單蛋白質 (Simple proteins) 簡單蛋白質又可區分爲六組：

(1) 蛋清組 (Albumins) 本組中包括有極普通及極易提淨的蛋白質。他們都能生成結晶，容易溶解於水及稀的鹽溶液。雞蛋白及血的小蛋白 (Albumin) 是本組中最重要的蛋白質。

(2) 球蛋白組 (Globulins) 本組蛋白質多與蛋清組聯產在一起。他們不溶解於水，但能溶解於稀鹽溶液。血清中即含有本組蛋白質。

(3) 麵筋組 (Glutelins) 本組蛋白質不溶解於水，或稀鹽溶液，但能溶解於稀酸或稀鹼溶液。麩筋 (Gluten) 中含有此種蛋白質。

(4) 麥朮組 (Prolamins) 麥朮組蛋白質都不溶解於水或稀鹽溶液，但能溶解於 80% 酒精。麥粉中的麥朮 (Gliadin) 是最普通的例子。

(5) 變角組 (Scleroproteins) 本組蛋白質多產於動物的保衛器官。他們不溶解於水，稀鹽溶液，稀酸或稀鹼溶液。變角

腥 (Keratin) 含有 4% 硫，為髮，毛皮，角及爪甲的重要成份。牛蹄筋，豬蹄筋中所含的直尼肝 (Gelatin) 亦屬於本組。

(6) 魚精組及血胺組 (Protamins and Histones)

魚精組及血胺組原為兩組蛋白質，但因他們的相類性質太多，所以合為一組討論。血胺組的成份比魚精組的較複雜。他們都是鹼性蛋白質，都能溶解於水和酸。但不溶解於氫氧化鈉溶液。他們的分子中含有極少數的氨基酸。他們在生物化學中佔有重要地位。實驗室中用各種魚精為提取原料。

2. 複性蛋白質 (Conjugated Proteins) (1) 色腥組 (Chromoproteins) 色腥有生色的配腥根。例如紅血腥 (Hemoglobin) 產在紅血球中，為保持生命的要素。他和氧氣化合後，變為氧化紅血腥 (Oxyhemoglobin)。氧化紅血腥循環全身與葡萄糖等接觸被還原，又變回紅血腥。紅血腥亦能與一氧化炭氣化合，所成的炭氣紅血腥 (Carbonylhemoglobin) 甚穩定，不易變回紅血腥。遂使紅血球失去吸氧機能。所以一氧化炭的患者不慮急救，終於斃命。紅血腥用醋酸和氯化鈣處理後，分解為血鐵。血鐵成紅棕色結晶，在血分析中為證明動物血之用。

(2) 糖腥組 (Glycoproteins) 糖腥含有碳水化合物配腥根，為粘素 (Mucous secretion) 的一種主要成份。例如唾液和莫力舒試劑 (Molisch reagent) 起反應，所成的紫紅色圈表示碳水化合物根的存在。將 α 萘酚溶解在酒精中。取 3 c. c. 這溶液放在試管裏，加入少量蛋白質。攪動後，再加入 3 c. c. 濃磷酸。如有碳水化合物在時，兩液體交界之間必顯出紫紅色變化。

(3) 核腥組 (Nucleo Proteins) 本組蛋白質的成份甚為複雜。配腥根為胞核酸 (Nucleic acid)。細胞核中含有胞核酸

。胞核酸和核膠都為保持細胞生命的必需成份。

胞核酸是複雜的氮環化合物并含有磷酸根。核膠都能溶解於水，有顯著的酸性；和鹼化合，生成能溶解的鹽。

(4) 磷膠組 (Phospho proteins) 這組蛋白都含有磷酸根。磷膠的結構及性質與核膠的不同，不可混而為一。磷膠為酸性化合物，不溶解於水。他的鈣鹽能溶解於水。

酪素 (Casein) 酪素為牛乳的主要蛋白質，是一種磷膠。母酪素 (Caseinogen) 含有鈣，為嬰孩食品中鈣的主要來源。牛乳，用稀醋酸處理，發生白色酪素沉澱。沉澱的酪素是荷蘭腐乳 (Dutch cheese) 的主要成份，在工業上尚有他種廣大的用途。例如洋紙的填充劑中就含有這種酪素。

3. 衍生蛋白質 (Derived proteins) 衍生蛋白質為蛋白質的初步分解物或綜合物：

(1) 變性蛋白質 (Metaproteins) 蛋膠或球膠和極稀酸或鹼溶液在一起稍為加熱，他們的定性成分不大變，但性質已變。例如把他們加熱，就不能塊結。換言之，蛋膠等經過輕微水解後，已失去本性，所以稱為變性蛋白質。

(2) 亞蛋白質 (Proteosol) 蛋白質經過胃液素消化後，變為亞蛋白質，亞蛋白質能發生蛋白質的各種顏色反應，但不溶解於酒精。

(3) 次蛋白質 (Peptone) 次蛋白質的成份比亞蛋白質的簡單。在水溶液中，加入其鹽不起變解作用，但仍能呈式變解反應。

(4) 多縮胺 (Polypeptides) 多縮胺是將氨基酸用化學方法綜合成的。他們似蛋白質，能受消化液分解。大多數的多縮

族都不呈式縮聯反應。

· 把蛋白質水解，除變為轉成蛋白質外，最後生成各種氨基酸。由蛋白質製得的氨基酸全為 α -氨基酸 (Alpha amino acids)。在實驗室中都用稀硫酸或稀鹽酸為水解劑，在消化作用中，以酵素為水解劑。蛋白質變為氨基酸後，從小腸腔滲透入血液，由血液輸送全身，變為成份與原來相異的別種蛋白質。例如人食牛肉，不變回牛肉蛋白質，但生成人體蛋白質。

蛋白質的成份 蛋白質在生物化學中雖有不可思議之複雜性，但仍能用化學方法從事研究。他們的種類雖多，只含有氮，碳，氫，氧，四種元素。特殊蛋白質含有硫磷，或鐵，磷，鎂，鈣，氮，四元素的比率在各種蛋白質分子相差不大。平均計算碳約為 51—55% 氫為 6.7—7.6%，氧為 20.2—23.5%，氮為 15—18%。氮的平均數為 16%。所以分析各種食品時，將得出的氮值用 6.25 ($100 \div 16 = 6.25$) 乘，指數就代表蛋白質的百分量。這種因數(6.25)是無數分析實驗的平均結果，為普通計算用，已够準確。

蛋白質的分子量 蛋白質不氧化，不能用蒸氣密度法鑑定他的分子量。他們為膠體物，不溶解於水，或其他溶劑，所以用沸點昇高法或冰點降低法鑑定，亦不能得出完滿結果。間接鑑定法表示蛋白質的分子量甚大。

定量分析結果能暗示蛋白質的近似分子量。例如將含鐵蛋白質的各元素的百分量鑑定後，并假定他的分子中只含有一個鐵原子，就能算出他的假定分子量。例如用此法算出的紅血球分子量在 15,000 上下。

最良的鑑定法為蘇埃保 (Svedberg) 所發明之蛋白質降幕

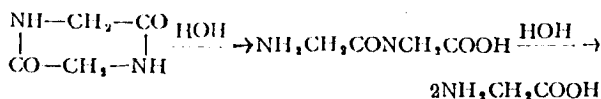
率。蛋白質粒子受超離心力作用，(Ultracentrifugal force)，發生的降落率大小各不相同。用此法測定的蛋白質分子量約在 16,000—450,000 之間。在今日所知的諸物質中，以蛋白質的分子量為最大。

蛋白質的結構及綜合法 關於蛋白質的結構，以下列三種學說為最著明。茲即依其重要性之輕重，分為先後討論。

1. 吡咯學說(Pyrrole Theory of Protein structure)

把蛋白質水解，最後變為氨基酸。前人以為蛋白質是氨基酸所組成。杜倫塞格爾(Troensegaard)否認此說，特種氨基酸分子中含有吡咯環，把蛋白質乾餾，能得出多種吡咯衍生物。杜氏就斷定蛋白質為無數吡咯環所構成，首倡吡咯學說。

5. 交胺酯學說(Diketopiperazine Theory) 把 α -氨基酸加熱變為交胺酯，是為此學說之實驗根據。前文已經說過將交胺酯水解，先得出二縮胺，再加以水解，變為 α -氨基酸；



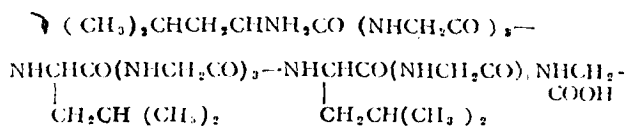
昔日化學家就由此以為蛋白質分子中含有多個交胺酯環。

3. 多縮胺學說(Polypeptide theory) 多縮胺學說為最近學說，能得出最多數的實驗事實證明。縮胺為開鏈結構。二縮胺酸為 α -氨基酸的酯胺酸，即是特種氨基酸的胺根與別種氨基酸的羧根結合，失去水變為縮胺酸。最簡單的二縮胺酸為胺乙縮胺乙酸(Glycylglycine) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{COOH}$ 。三縮胺酸含有三個相同或相異的氨基酸根，多縮胺酸含有多個 α -氨基酸根。斐雪(Emil Fischers) 依此學說，用綜合反應製得多

種多縮胺酸。

二酰胺需用稀酸水解，就得出胺乙酯胺乙酸。他的乙酯用 α -溴代丙酯處理，變為 α -溴代丙酯胺乙酯胺乙酸乙酯（ α -bromopropionyl glycyl glycine） $\text{CH}_2\text{CHBrCO}\cdot\text{NHCH}_2\cdot\text{CONH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ 。這種產物和氫氧化鈉化合後，再加以皂化及酸化，就得出丙酯胺乙酯胺乙酸（Alanyl glycyl glycine）。

這種綜合法照樣繼續進行，最後可以得出一種含有多個氨基酸的長鏈化合物。麥雷的學生努力製的十八縮胺酸（Octadecapeptide），含有十八個氨基酸根。他的結構是異性胺戊酯三乙酯胺戊酯胺三乙酯胺戊酯胺八乙酯三乙酸（Leucyltri glycyl-leucyl tri glycyl-leucyl octaglycyl glycine）



這個化合物的分子量是 1213。種數複雜比任何綜合物的大，但與自然產蛋白質的分子量比，尚相差甚遠。但他已能顯出蛋白質的種種特性。例如加入鎢氧化磷酸，能起沉澱，對於二縮脲試劑呈陽性反應。他有被消化性，能被膠液素水解。他的溶度，口味及融點亦極似蛋白質。

上列學說雖有實驗事實為根據，但三者之中無一能算為絕對完滿學說。總而言之，蛋白質為今日所知的最複雜化合物，分子量極大。其中只有半部份或大部份的結構，能與上列三學說相符

蛋白質的氨基酸 (Amino Acids from Proteins)

把蛋白質用稀鹽酸或稀硫酸水解，最後得出氨基酸。約有十

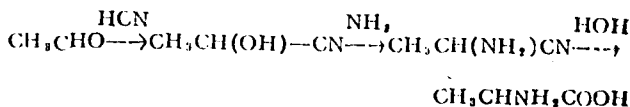
餘種氨基酸都可用這種方法製得。但用這種方法鑑定蛋白質，得出的數值都不能與計算的相符，并且實驗手續甚為煩雜。結果雖不完滿，已是多人用盡畢生心血之結晶品。斐雪 (E. Fischer) 於蛋白質水解之後，繼以酯化作用 (Esterification)，並把所成的酯在減低壓力下蒸餾，可以分開各種氨基酸類。然後再加以皂化及酸化，就得出多種純粹氨基酸。倘若一種蛋白質為同一的多個氨基酸分子所組成，用此法分析可以得到 85% 原來的成份。如為多種不同的氨基酸所組成，最佳結果只能得出 70% 原來的成份。今日尚無一種盡善方法可以得出蛋白質的全部成份。

一胺一羧酸 (Mono amino Mono carboxylic Acids)

α - 胺乙酸 (Glycine) $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$ α - 胺乙酸為最簡單的氨基酸。他的製法及性質前文已經討論過，不必重述。

α - 胺丙酸 (Alanine) $\text{CH}_3\text{CHNH}_2\text{COOH}$ 胺丙酸含有一個不對稱碳原子，為最簡單的旋光氨基酸。從蛋白質中製得的 α - 胺丙酸似別種氨基酸，有左旋性。

α - 胺丙酸的綜合手續可以代表全組 α - 氨基酸的製法。乙醇用氫化氫處理，所成的氫醇再用氨處理。於是氫醇的氫氧根被胺根替去，變為 α - 胺丙氫。加以水解，就生成 α - 胺丙酸：

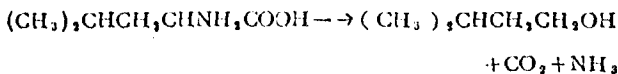


異性 α - 胺戊酸 (Valine) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$
異性 α - 胺戊酸為五碳氨基酸。酪素中含有 8% 此酸。

α - 胺己酸 (Leucine) α - 胺己酸 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$ 和異性 α - 胺己酸 (Iso leucine) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$

CHNH_2COOH 爲同份異構物。異性 α -胺已酸應叫做 β -甲
 基 α -胺戊酸，不是真正異性化合物，因爲他的同解式末端并無
 此種分支結構 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ 。化學家先從蛋白質分解物中分出
 α -胺已酸。不久又發現 β -甲基 α -胺戊酸。遠在 1818 年
 普羅思 (Proust) 就已發現 α -胺已酸。兩年後(1820)化學家提
 議法鑑別并承認他是蛋白質的水解物。埃爾羅思 (Ehrlich) 在 1803
 年從廢糖渣中分出 β -甲基 α -胺戊酸。

前文已經說過雜醇油的主要成份是異性戊醇和旋光戊醇。他
 們大概是 α -胺已酸和 β -甲基 α -胺戊酸的分解物。將玉蜀
 黍發酵爲夫易斯酒 (Whiskey)，同時所成的異性戊醇和旋光
 戊醇，據說不是發酵粉的直接產物，玉蜀黍的蛋白質起水解作
 用，先生成 α -胺已酸及 β -甲基 α -胺戊酸。這兩種氨基酸又
 受發酵素作用，發生去羧基作用 (De-carboxylation) 及去胺作用
 (Deamination)，變爲異性戊醇和旋光戊醇。



苯基 α -胺丙酸 (Phenylalanine) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$
 苯基 α -胺丙酸爲最簡單的芳香族氨基酸。他的硝代物呈黃色。
 含有苯基氨基酸的蛋白質對於澱硝酸試驗都能呈黃色反應。

一胺二羧酸 (Mono amino Dicarboxylic Acid)

天門冬酸 (Aspartic acid) $\text{HOOCCH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$

龍眼菜以及他種蘭萌菜的種子中都含有天門冬精 (Asparag-
 ino) $\text{HOOCCH}_2\text{CHNH}_2\text{CONH}_2$ 。天門冬精爲天門冬酸的酰胺
 ，被水解時，胺根不受影響，變爲天門冬酸。

味素酸 (Glutamic acid) $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$

味素酸亦稱穀酸。他的酰胺在自然界和天門冬精產在一起。味素酸猶有雞肉美味，為味精的主要成份。特種病人忌食氯化鈉者，可用味素酸鈉或味素酸鈣為替代品，以增進膳食口味。

二胺一羧酸 (Diamino Monocarboxylic Acid)

奧胺酸 (Ornithino) $\text{NH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$

奧胺酸被細菌分解，變為腐胺 (Putrescine)。

賴胺酸 (Lysino) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CHNH}_2\text{COOH}$ 賴胺酸為完善蛋白質 (Complete proteins) 的必需成份，被細菌分解，變為一種腐胺 (Ptoamine)，叫做屍胺 (Cadavofino)。

NH

||

魚精酸 (Arginino) $\text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NHCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CHNH}_2\text{COOH}$

魚精酸含有脒根 (Guanidine)，其 $\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ 含有 NH 根，是尿素的特物。將魚精水解，得出魚精酸。魚精酸是一種重要的氮基酸。

西瓜酸 (Citrullino) $\text{H}_2\text{NCONHCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CHNH}_2\text{COOH}$
西瓜酸最近從西瓜汁中提起來，所以得名。

氫氧氨基酸 (Hydroxy amino Acids)

絲酸 (Serino) $\text{CH}_2\text{OHCHNH}_2\text{COOH}$ 絲酸用稀酸水解後，得用多量絲酸。

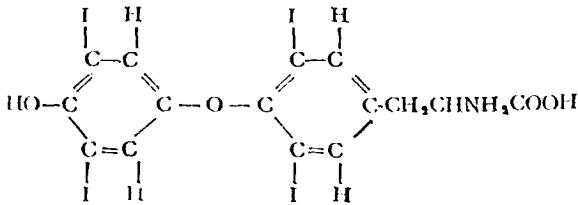
泰胺酸 (Tyrosino) $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$ (1.4)

把任何蛋白質水解，都能製得泰胺酸，尤以酪素及洋蔴乳為最適用的原料。含有泰胺酸的蛋白質對於米侖試驗 (Millon test) 及黃澱試驗都能呈陽性反應。皮的蛋白質亦含有泰胺酸，被氧化變為黑色產物。黑種人的皮膚及黃種人的髮呈黑色，據說都是由

於氨基酸的化合物被氧化而變成的。

珊瑚酸 (Iodogorgonic acid) $\text{HOOC}_6\text{H}_7\text{I}_2 (3.5) \text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$ 珊瑚酸是將特種珊瑚 (*Gorgonia cavolinii*) 骨骼水解製得的。哺乳類動物的甲腺中含有此酸。珊瑚酸是從動物組織中首先分出的含碘氨基酸。

甲腺精 (Thyroxine) 甲腺精為珊瑚酸的衍生物。他含碘達 56% 之高，為甲腺液的主要成份。平均計算，人體含有 25 公絲 (mg) 碘，其中 15 公絲 (mg) 碘，都在甲腺裏。甲腺精對於人體發育有重要的功用。他能節制生長率及代謝作用，並增進智育及體育。甲腺液失效時，就發生甲腺炎。甲腺精的結構式如下：



甲腺精首先從牛甲腺中分出，後來哈林頓 (Harington) 用綜合方法製得甲腺精。哈氏更發現英國牛比美國西部牛，含有較多量的甲腺精。大概在美國西部，牛的飼料含碘比英國的少。海水中含有碘化鈉，碘化鈣等。美國西部離海甚遠又有高山介其間。於是海風雖大，終不能將海水及碘鹽吹到牧草之地。

硫氨基酸 (Sulfur Containing amino acids)

胱氨酸 (Cystine) $\text{HOOCCHNH}_2\text{CH}_2\text{S}_2\text{SCH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$ 毛髮或角質 (Keratin) 用鹽酸水解，得出胱氨酸。臭雞蛋放出的硫化氫氣大概都是胱氨酸的分解物。把銀器插入熟蛋黃中，立變棕黑，表示銀已和胱氨酸的硫化合為硫化銀。胱氨酸用硝酸

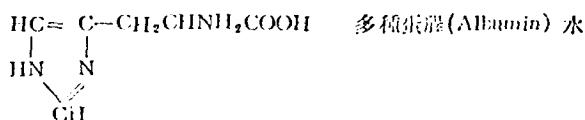
着及水還原，變為胱氨酸。(Cysteine) $\text{HSCH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$

腐肉酸 (Methionin) $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$ 猪肉腐爛，生成腐肉酸。腐肉酸分子中有甲硫醚結構。

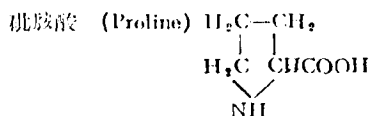
雜環氨基酸 (Heterocyclic amino acids)

下列各種酸分子中至少含有一個雜環。

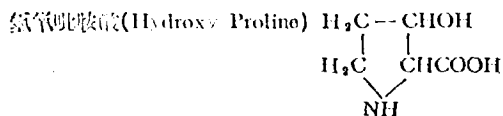
血胺酸 (Histidino)



解後，都能得出血胺酸。和血漿中含有 10% 血胺酸

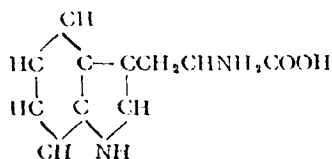


吡胺酸含有吡咯環。各種複雜動物產物都含有吡咯環。牠與動植物的代謝作用有重大關係。所以生物化學家對於吡胺組的氨基酸會加深刻的研究。



氫基吡胺酸是將直尼汀水解製得的。他最難與別種氨基酸分開。

赤胺酸 (Tryptophane) 赤胺酸含有苯根又含有吡咯根。他和精胺酸同為完善蛋白質的必需成份。

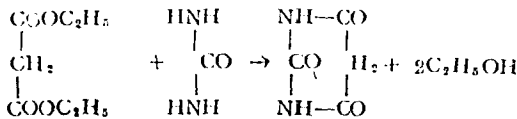


蛋白質的其他分解物

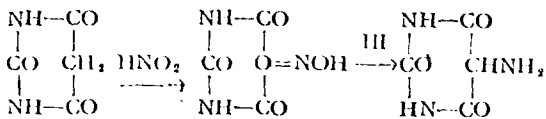
尿酸 (Uric acid) 尿素爲人體蛋白質的重要分解物，前文已經討論過，不必重述。其他含氮分解物爲尿酸，甲脲乙酸 (Creatine)，甲脲乙酸的內酰胺 (Creatinine) 以及糞素等 (Skatole)。

尿酸生成白色結晶，不易溶解於水，加熱不變化，但起分解作用。尿酸分子中雖不含有氮根，但有氮的性質，能生成金屬鹽。他是尿的一種成份。健康之人每日約排泄一公分尿酸，能在關節各處堆積。倘若堆積甚多，必發生關節風痛。尿酸雖較易溶解於水。據說內服銀泉之水可以療治此病。但因人體中尚含有他種能生成較難溶解的尿酸鹽的金屬；這種療治法的實效如何，尙難絕對斷定。

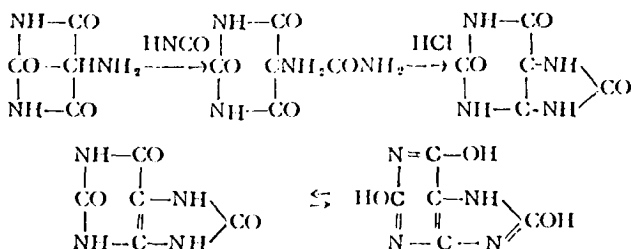
尿酸爲尿素的衍生物。他的結構可用下列綜合反應證明。甜菜酸乙酯用尿素處理，變爲巴畢酸 (Barbituric acid)；



巴畢酸的甲基很活潑，和亞硝酸化合，變爲紫尿酸。(Vibronic acid)。紫尿酸用硫化氫或碘化氫還原，生成尿酸胺(uramil)

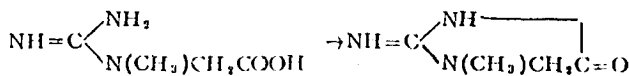


尿酸胺和異性氫酸加合，變爲假尿酸(Pseudo uric acid)，再加入鹽酸，假尿酸就失去水，生成尿酸；

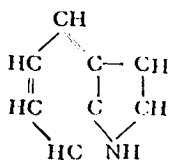


甲脞乙酸 (Creatine) 甲脞乙酸為細胞的代謝物。肌肉中含有此酸，從尿中排泄去。

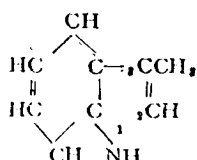
甲脞乙酸很容易失去水，所成的內脞脂 (Lactam) 叫做甲脞乙酸內脞脂 (Creatinine)。他有重要的生理作用。



莢素 (Skatole) 莢中含有莢素，為赤胺酸的分解物。他是吲哚 (Indole) 的甲基衍生物



吲哚



莢素

習 題

1. 把碳酸銨加熱分解，變成何種產物？把脞甲酸銨 (Ammonium carbamate) 強熱，變成何種產物？
2. 寫出脞甲酸乙酯 (Urethan) 的水解反應式。
3. 試用乙醇綜合本章中所說的任何四種氨基酸？

-
4. 寫出一種蛋白質的近似實驗式。
 5. 倘若一種蛋白質僅含有一個鐵原子，他的分子量假定是 200,000，算出他含有百份之幾的鐵。
 6. 乙醯酸丙酮酸丙酸可用何種方法製得？反應式？
 7. 把 25 公分勝石酸用錫錐秤量原為亞勝石酸，需用若干公分錫（即錫錐秤的錫）？
 8. 尿酸分子不含有 COOH 根，但能和金屬鹽化合，變為尿酸金屬鹽，理由何在？

第二十章

碳水化合物

(CARBOHYDRATES)

碳水化合物包括一切含有碳，氫，氧三種元素的動植物產物及綜合物，其中氫與氧之比與水的成份相同。例如葡萄糖的分子式是 $C_6H_{12}O_6$ ，蔗糖的是 $C_{12}H_{22}O_{11}$ ，澱粉的是 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 。但有少數的碳水化物的成份，不能與此相符，例如鼠李糖(Rhamnose)的分子式是 $C_6H_{12}O_5$ 。更有數種化合物的成份與此相符而實非碳水化合物。例如蟻醛 CH_2O ，乳酸 $C_3H_6O_3$ 等。所以初學者須顯名思義認清碳水化合物四字只是概括名稱，不可以文害意誤認為絕對名稱。

倘就化學結構說，碳水化合物可以分爲三種

(1) 醛糖 (Aldose)，(2) 酮糖 (Ketose) 以及 (3) 醛糖或酮糖的去水物，醛糖含有醛基，酮糖含有酮基。

如就物理及化學性質而言，可以分爲四種；(1) 一糖物 (Monosaccharide)，(2) 二糖物 (Disaccharide)，(3) 三糖物 (Trisaccharide)，(4) 多糖物 (Polysaccharide)。下文專就這種分類法討論。

一糖物 所有不能水解的簡單糖，都屬於一糖物。含有兩個碳原子者稱爲二碳糖，三個者爲三碳糖，四個者爲四碳糖，餘則類推。今日已製得的一糖物至大不過九個碳原子。

(1) 二碳糖 (Bioses) $C_2H_4O_2$ ，(2) 三碳糖 (Trioses)

$C_2H_2O_2$; (3) 四碳糖 (Tetroses) $C_4H_8O_4$; (4) 五碳糖 (Pentoses) $C_5H_{10}O_5$; (5) 六碳糖 (Hexoses) $C_6H_{12}O_6$; (6) 六碳糖 (Hexoses) $C_6H_{12}O_6$; (7) 七碳糖 (Heptoses) $C_7H_{14}O_7$; (8) 八碳糖 (Octoses) $C_8H_{16}O_8$; (9) 九碳糖 (Nonoses) $C_9H_{18}O_9$ 。

二糖物 各種二糖物分子中都含有兩個失水的六碳糖。他們生成白色結晶，能溶解於水；被水解時，變為兩個相同或相異的六碳糖分子。

(1) 蔗糖 (Sucrose) $C_{12}H_{22}O_{11}$

(2) 乳糖 (Lactose) $C_{12}H_{22}O_{11}$

(3) 麥芽糖 (Maltose) $C_{12}H_{22}O_{11}$

三糖物 三糖物的種類不多，亦不重要。最普通的為棉實糖 (Raffinose) $C_{18}H_{34}O_{16} \cdot 5H_2O$

多糖物 多糖物為最重要的碳水化合物。大多數都不溶解於水，有的在在水中成膠體物存在。多糖物被水解，變為一糖物。

(1) 糊精 (Dextrin)

(2) 大麗粉即土木香粉 (Inulin)

(3) 肝粉 (Glycogen)

(4) 澱粉 (Starch) $(C_6H_{10}O_5)_n$

(5) 纖維素組 (Cellulose) ; (a) 半纖維 (Hemicellulose) 、五碳膠 (Pentosans) 和六碳膠 (Hexosans) 等，(b) 木纖維 (Wood cellulose) $(C_6H_{10}O_5)_x$ 。

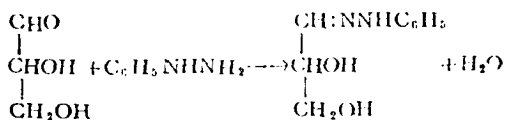
一糖物 (Monosaccharide or Monoses)

1. 二碳糖 二碳糖有醛及第一級醇的特性。

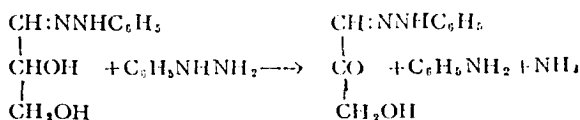
2. 三碳糖 今日已知的三碳糖有 $CH_2OHCOCH_2OH$

只有一種。三碳糖糖 $\text{CH}_2\text{OHCHOHCHO}$ 生成兩種旋光異構物。甘油用溴水處理後，所成的三碳糖普通叫做甘油糖，(Glycerose)，其實是三氫氧丙醇和甘油糖的混合物。

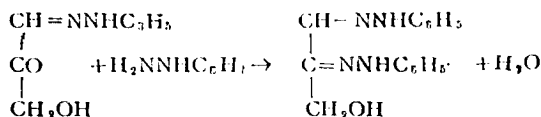
三碳糖的羰基或醇基能和苯肼 (Phenylhydrazine)，發生縮合作用，先生成三碳糖的苯脲 (Phenylhydrazone)



但因 $-\text{CHOH}$ 與碳氮根的碳原子相連，同時苯肼是氧化劑；如有過量的苯肼在時，就能繼續發生反應，第二級醇基被苯肼化作爲羰基，苯肼自身被還原爲氨和苯胺：

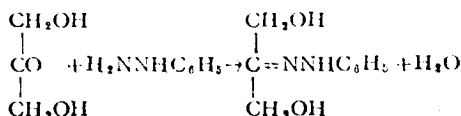


新成的羰基立刻和苯肼繼續化合，發生下列反應：

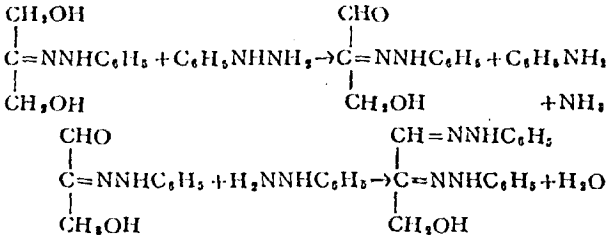


這種產物應叫做甘油糖苯脲 (Phenyl glycer osazone)。普通簡稱為甘油糖脲 (Glycerosazone)。此種化合物，統稱為脲。

二氫氧丙醇溶液和過量的苯肼加熱，發生下列反應：



二氫氧丙醇糖脲



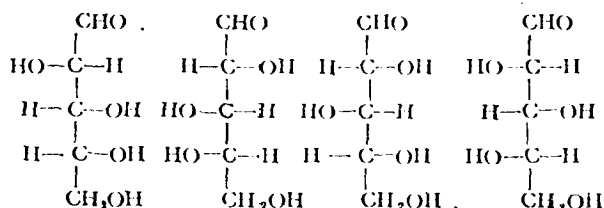
甘油糖苯脒

前後兩種反應中所得的甘油糖苯脒完全相同。各種一糖物的苯脒的結晶形狀或其他物理性質多不相同。因此我們常用苯脒反應鑑別各種一糖物。

四碳糖 (Tetroses) 四碳糖含有兩個不對稱碳原子 $\text{CHO}, \text{CH}, \text{OH}, \text{CHOH}, \text{CH}_2\text{OH}$ 。他們各與四個不相同的原子及原子團相連。立體異構物 (Stereo isomer) 的數目 (a) 可用這個公式算出 $2^n = a$, n 代表不對稱碳原子的數目。四碳糖含有兩個不對稱碳原子, 所以四碳糖含有四種立體異構物 ($2^2 = 4$)。這四種四碳糖都已製得, 即右旋及左旋紅藻糖 (d- and l-erythrose), 右旋左旋及蘇洛糖 (d- and l-threose)。在四者中以右旋紅藻糖為最普通。右旋和左旋紅藻糖都不產於自然界, 是將相當阿刺伯酸 (Arabonic acid) 用鈉錳屑還原製得的。

五碳糖 (Pentoses) 自然界不產有游離五碳糖, 但產有五碳膠。把五碳膠水解, 製得五碳糖。今日已知的都是五碳糖 $\text{CHOCHOHCHOHCHOHCH}_2\text{OH}$, 其中含有三個不對稱碳原子, 共能生成八種立體異構物 ($2^3 = 8$)。這八種五碳糖都已製得, 即右旋及左旋阿刺伯糖 (d- and l-Arabinose), 右旋及左旋木糖 (d- and l-Xylose), 右旋及左旋立素糖 (d- and l-Lyxose), 右旋及左旋胞核糖 (d- and l-Ribose)。

在五碳糖分子中，各原子的立體排列法已經鑑定過。下列射影圖解式可以代表這些排列法：

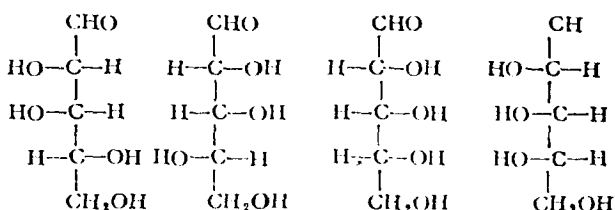


右旋阿刺伯糖

左旋阿刺伯糖

右旋木糖

左旋木糖



右旋立素糖

左旋立素糖

右旋胞核糖

左旋胞核糖

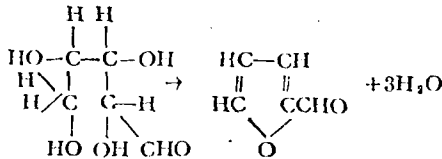
這八種五碳糖都是將相當五碳膠水解製得的。阿刺伯膠，桃樹膠，棉實殼都是製阿刺伯糖的原料。植物細胞的胞核膠是製胞核糖的原料。稻草，碎木，糠，玉蜀黍渣，花生殼，棉實殼是製木糖的原料。棉實殼中含有 25—30% 木糖膠。單就美國而論，每年棉實產量約 1,000,000—1,500,000 噸，足供工業上製造大宗木糖之用。

木糖的售價太高，他的工業應用尚未開展。但有下列數種可能的用途。把他參加到人造絲溶液中，能生成黏度較一致的混合物。木糖用硝酸氧化，所成的三羧基膠酸他酸 (Tri-hydroxyl glutaric acid) 可以替代檸檬酸為配製檸檬水及其他飲料之用。但是這種酸的生理作用如何尚待研究。製革廠及染料廠中可以用

他替代乳酸及醋酸。木糖硝酸鹽可以用以配製炸藥及膠棉漆等。木糖和等分子量的苯胺在 $75^{\circ}-80^{\circ}$ 加熱十分鐘，就變為木糖脂。這種脂用丙酮溶解後，所成的假漆刷在木器上，在三十分鐘之內可以晾乾。

鼠李糖 (Rhamnose) $\text{CHO}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2$ 鼠李糖為甲殼五碳糖，是把橡樹間糖質 (Quercitrin glucoside) 水解製成的

各種五碳糖和稀硝酸或稀硫酸煮沸，都能變為糠醛：



濕的醋酸苯胺試紙與糠醛蒸氣接觸，就起桃紅色變化。分析化學中採用這個反應鑑別五碳糖或五碳糖。

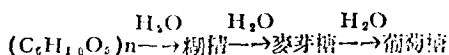
六碳糖 (Hexoses) 六碳糖為最重要的一類物。下文分別討論：

葡萄糖 (d-Glucose) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 葡萄糖在自然界分佈甚廣。樹葉，樹汁，花蜜，果實中都含有葡萄糖，有時亦含有果糖。熟葡萄中含有 20—30% 葡萄糖。健康血液中含有 0.1% 葡萄糖。尿中只含有極微量的葡萄糖。糖尿病人的尿中可含葡萄糖由 8% 到 10% 之多。二糖物及多糖物都是葡萄糖的末水物。間糖質在植物界分佈甚廣，多是葡萄糖和別種物質的化合物。例如杏仁間糖質 (Amygdalin) 被水解，變為葡萄糖，苯甲醛和氫化氫。馬栗間糖質 (Aesculin) 被水解，生成葡萄糖及馬栗精 (Aesculetin)。靛草間糖質 (Indican) 被水解，變為葡萄糖和氧化吡啶

(Indoxyl)。氯化吡嗪再被氧化，生成尋常靛青。

葡萄糖的物理性質 葡萄糖能溶解於水或 80% 酒精中。從這些溶液中分出的葡萄糖結晶，含有一個氫水，在 86° 融化。從冰醋酸或 95% 酒精中分出的是無水葡萄糖。無水葡萄糖是白色粉末，在 146° 融化。葡萄糖的甜味，約比蔗糖小一倍。

葡萄糖的製法 工業上把澱粉水解，製出大宗葡萄糖。美國用玉米澱粉為原料。澱粉和水及稀鹽酸加熱數小時，最後產物是葡萄糖。

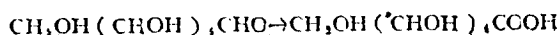


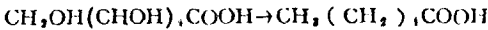
在實際上，這種水解作用不讓進行完畢，所以各種商業葡萄糖的成份各不相同。有的含有葡萄糖 20—40%，麥芽糖 45%；有的含有葡萄糖 20—35%，統稱為玉米糖漿 (Corn syrup)。

製造純淨葡萄糖，須讓上文水解作用進行完畢。最後產物是葡萄糖稀溶液，用氫氧化鈣中和後，過濾。濾液用骨炭去色後，倒在真空釜裏，蒸發到葡萄糖開始結晶為止。

葡萄糖的分子結構 葡萄糖的分子結構曾用多種化學反應證實。他和醋酸酐化合，所成的五醋酸酯表示他含有五個氫氧根。別種實驗結果證明這五個氫氧根不與任何兩個碳原子相連，但與五個碳原子分別結合。

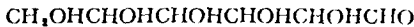
葡萄糖用較強的氧化劑如溴水等氧化，變為五醇六碳一酸，叫做葡萄糖酸 (Gluconic acid)。這種氧氣酸用還原劑還原，生成常性己酸 (n-Caproic acid)。這組反應表示葡萄糖為直鏈化合物。



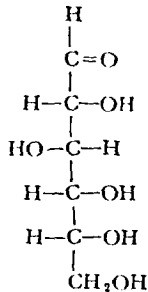


葡萄糖被氧化，變為等碳原子的酸，被還原變為六碳六醇。這兩種結果表示他含有醛根，尙有其他事實可以證明醛根位於直鏈末端。

由上文觀之，葡萄糖應有下列平面結構式；



葡萄糖是一種醛糖。他的立體結構曾經斐雪(Emil Fischer)及共同亦用多種反應鑑定準確，可用射影圖解式代表如下；

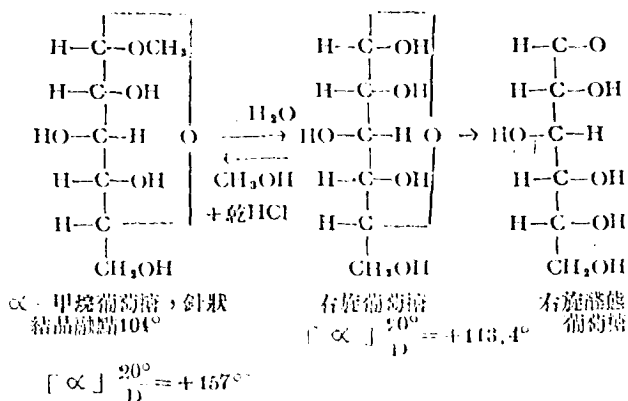


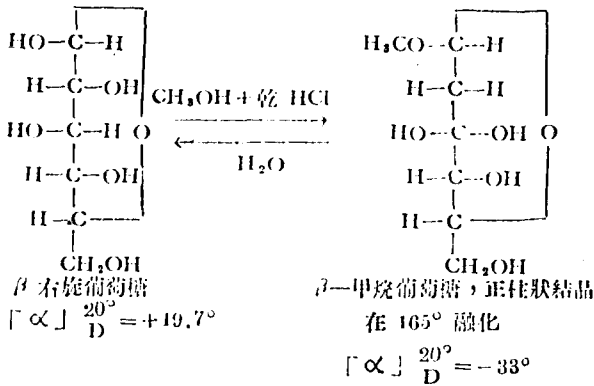
葡萄糖的立體異構物 葡萄糖分子中含有四個不對稱碳原子，應有十六種立體異構物，($2^4 = 16$)，其中八種應為右旋，八種應為左旋。今日實驗室中已製得十四種，其他兩種尚未確定的為左旋亞洛糖 (l- allose) 及左旋亞度糖 (l- Altrose)。十六種的命名如左；右旋及左旋葡萄糖 (d- and l- Glucose)，右旋及左旋小乳糖 (d- and l- Galactose)，右旋及左旋甘露糖 (d- and l- Mannose)，右旋及左旋糖醇糖 (d- and l- Gulose)，右旋及左旋埃度糖 (d- and l- Ilose)，右旋及左旋塔洛糖 (d- and l- Talose)，右旋及左旋亞度糖 (d- and l- Altrose)，右旋及左旋亞洛糖 (d- and l- Allose)

變性旋光作用 (Mutar rotation) 新製的葡萄糖 (用從水溶液中分出的結晶) 溶液在 20° 的比旋光度是 $+113.4^\circ$ 。站息約六小時之後, 他的比旋光度逐漸變小, 變到 $+52.3^\circ$ 為止。倘若加入兩三滴氫氧化鈣溶液或加熱, 這種變動能在數秒鐘之內完畢。如用無水葡萄糖 (從沸水中分出的結晶) 製成溶液, 他的比旋光度在 20° 是 $+19.7^\circ$ 。這種溶液的比旋光度還在站息之中漸變大, 直到 $+52.3^\circ$ 為止。這種變化稱為變性旋光作用。

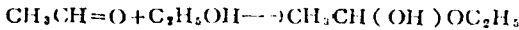
上列現象表示尋常業商右旋葡萄糖是兩種旋光混合物, 一種為 α -右旋葡萄糖, 他的比旋光度為 $+113.4^\circ$ 。他一種為 β -右旋葡萄糖, 比旋光度為 $+19.7^\circ$ 。尋常葡萄糖溶液含有 37% α -右旋葡萄糖和 63% β -右旋葡萄糖。所以他的比旋光度是 52.3° 。葡萄糖水溶液有膠的特性, 所以除 α -及 β -葡萄糖外, 更含有膠態葡萄糖。倘讓化學試劑和膠態葡萄糖化合, α -態及 β -態同時完全消失。因此葡萄糖的普通圖解式都寫作 $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CHO}$

α, β 葡萄糖以及 α, β 甲燒葡萄糖的轉變作用如下:

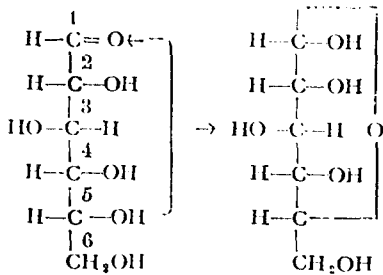




葡萄糖既是糖。糖似乙醛，他的羰基很容易和乙醇化合，生成乙燒半縮醛 (Hemiacetal)。



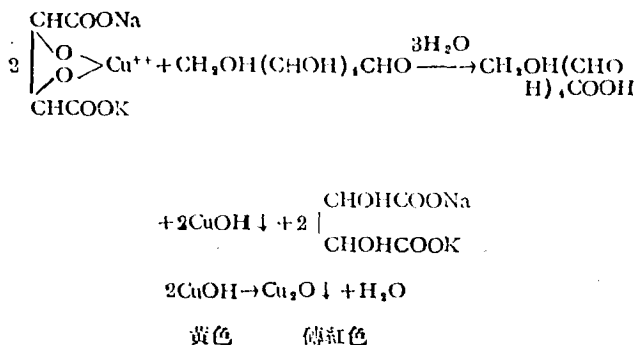
近今觀念以為葡萄糖分子的直鏈有成環趨勢。碳原子 1 (羰基的碳原子) 力向碳原子 4 或碳原子 5 方面遷就，結果碳原子 4 或碳原子 5 的氫原子飛與羰基的氧原子結合，剩下的氧原子就與羰基的碳原子結合，產物是葡萄糖半縮醛 (Hemiacetal)。

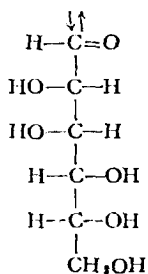
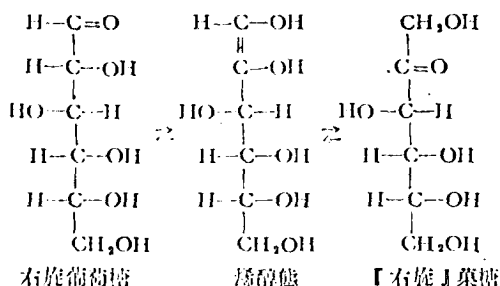


這種半縮醛的碳原子 1 已變為不對稱碳原子，所以他能生成 α -和 β -兩種立體異構物，即如上文所說的 α -右旋葡萄糖及 β -右旋葡萄糖。同時更有氧橋 (Oxygen bridge) 與內酯 (Lactone) 之生成。 α -右旋葡萄糖可以叫做順右旋葡萄糖 (Cis form), β -右旋葡萄糖可以叫做反右旋葡萄糖 (Trans form)。倘若氧橋成立在碳原子 1 與氧原子 4 之間，產物有氧化丁烯的結構。如果成立在碳原子 1 與氧原子 5 之間，產物有氧化戊烯的結構。新近研究傾向於採納氧化戊烯的結構。

右旋葡萄糖的 α 和 β 態都是半縮醛，所以他們能和醇及氯化氫起反應，所成的兩種縮醛可以統稱為甲燒葡萄糖醚，普通稱為 α -甲燒葡萄糖和 β -甲燒葡萄糖。 α -和 β -葡萄糖以及 α -和 β -甲燒葡萄糖的融點及比旋光度前文已經說過，無庸重述。 α -甲燒葡萄糖和 β -甲燒葡萄糖是立體異構物。他們的化學性質完全相同，但物理性質相差很大。

葡萄糖的化學性質 葡萄糖顯出糖的多種特性。他能還原費林試液，發生磚紅色氧化亞銅沉澱。化學家把任何能還原費林試液的糖，統稱為還原性糖 (Reducing sugars)。





右旋甘露糖

「右旋」果糖前的「右旋」兩字不過表示他與右旋葡萄糖在結構上有聯帶的關係，「右旋」果糖在實際上是左旋糖。

葡萄糖和濃氫氧化鈉溶液的混合物煮沸，立變棕黃，放出焦糖氣味。這種變化叫做莫爾試驗 (Moore's test)。任何別種六碳糖照樣處理，都能得出同樣的結果。葡萄糖自身同時發生縮合及分解作用。大概此中的經過與乙糖和強糖的反應相似。據說這個反應能生成九十餘種產物。

葡萄糖發酵時，畢竟生成何種產物，與所用的酵母及水中的溶解物有密切關係。倘用酵母 (Yeast) 的葡萄糖酵素 (Zymase) 發酵，主要產物是乙醇和二氧化碳氣。倘在發酵前，加入少量亞硫酸鈣；發酵作用完畢後，每 100 份葡萄糖生成 20 份甘油，

27 份乙醇以及 3 份乙醚。葡萄糖用綠霉（*Penicillium*）的特種分泌液發酵，能得 57—60% 葡萄糖酸。這種產物將來在工業上當有重要的用途。葡萄糖用洋麴乳酵素發酵，變為乳酸和丁酸。

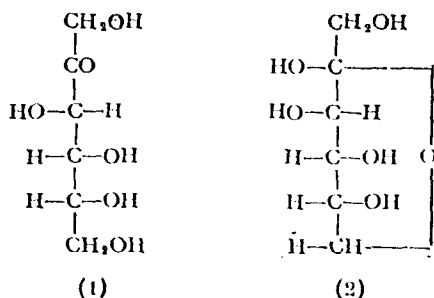
用途 葡萄糖的用途甚廣。工業上製造糖菓，醋，菓醬以及各種蜜浸食品都需用大宗葡萄糖。特種革以及銀鏡的製造，亦需用多量葡萄糖。

菓糖（*Levulose or fructose*） $C_6H_{12}O_6$ 多種果實及蜜中都含有游離菓糖。甘蔗及甜菜頭中含有蔗糖，蔗糖是菓糖和葡萄糖的去水物。

物理性質 菓糖生成白色結晶，能溶解於水，在 104° 融化。他比蔗糖的甜度約大二倍，為今日已知的最甜糖。他的比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = -92^\circ$ 。菓糖為最重要的左旋糖。

製法 菓糖的製法甚多，以水解大麗粉為最佳。大麗花根及菊芋中含有多量的大麗粉，用稀硫酸水解，就變為菓糖。

結構式 多種化學反應表示菓糖分子中含有酮基，因此他是一種酮糖：

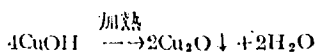
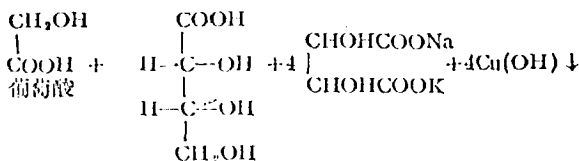
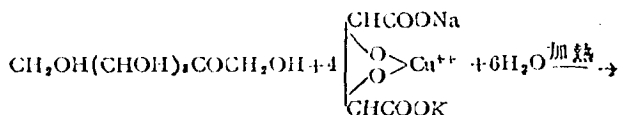


(1) 為普通結構式， (2) 為氫化戊烯式。賀委爾和

奚爾思特(Haworth 和 Hirst)最贊同此式。

同份異構物 菓糖含有三個不對稱碳原子，按理有八種立體異構物，($2^3=8$)。實驗室中已製得右旋菓糖，左旋菓糖，右旋七度糖(d-Sorbose)左旋七度糖(l-Sorbose)。別種較不普通的對糖亦已製得。他們的碳氣很不在於該原子2，但在別個碳原子。

化學性質 菓糖雖為對糖但能還原費林試液。他被費林試液氧化時，分解為葡萄糖和三羧氧丁酸等。



黃色 磚紅色

菓糖和含氮硝酸銀溶液起反應，生成銀鏡，葡萄糖及三羧氧丁酸。

菓糖在中性或弱酸性溶液中，用鎳錐管還原，生成右旋甘露醇和右旋七度醇。在這個反應中，一部份菓糖的碳氣很變為

$$\begin{array}{c} | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \end{array}$$

其他部份變為

$$\begin{array}{c} | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ | \end{array}$$

這兩種原子團中各含有一個不對稱碳原子。

菓糖和苯肼所起的反應與二羧基丙酮的相似。最後產物是菓糖苯肼 $\text{HC}=\text{NNHC}_6\text{H}_5$ 。菓糖苯肼的性質及結構完全與葡萄糖苯肼的相同

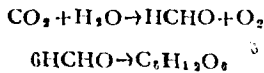
$$\begin{array}{c} \text{HC}=\text{NNHC}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}=\text{NNHC}_6\text{H}_5 \\ | \end{array}$$

的相同

因此這兩種糖只能生成一種苯肼。菓糖和肼化合，生成菓糖肼 (Fructose oxime)。菓糖能被葡萄糖素 (Zymase) 發酵，但是這種發酵作用不及葡萄糖之易於完畢。葡萄糖與菓糖的發酵率之比約為 2:1。

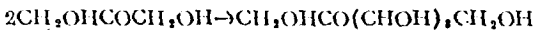
六碳糖的綜合反應 蟻醛用石灰水處理許久，發生聚合作用，所成的產物含有多種糖，都具有這種成份 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ，其中有一種是右旋和左旋菓糖的不旋混合物 (d- and l- Fructose)。

據說二氧化碳和氣和水在綠葉中化合，首先生成蟻醛，由蟻醛再聚合為六碳糖：



這種解釋在有機化學方面可以認為滿意，但是蟻醛有毒，能塊結蛋白質，為何對於樹葉無害？任何植物都須借助葉綠素及日光，纔能發生上列綜合作用。葉綠素為觸媒，日光供給物能。這種綜合作用特稱為光合作用 (Photo synthesis)。

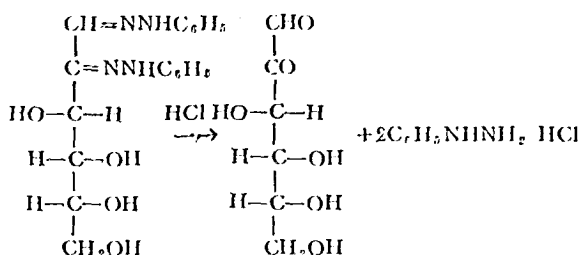
甘油糖 (Glycerose) 用稀硝酸氧化氣溶液處理，生成多種六碳糖的混合物。



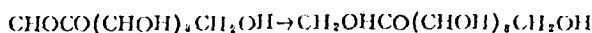
甘油糖

右旋及左旋菓糖

右旋葡萄糖和苯肼化合，變為葡萄糖苯肼。葡萄糖苯肼用鹽酸水解，生成葡萄糖醇 (Glucosonol)



葡萄糖用鮮末及醋酸還原，變為葉糖；



二糖物 (Disaccharide or Diase)

蔗糖 (Sucrose) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 甘蔗中含有蔗糖 15-20%
，甜菜頭中 15%，楓樹汁中 2-3%，鳳梨中 11%，咖啡
，杏仁，各種花及蜜中都含有少量蔗糖。

物理性質 蔗糖容易溶解於水。從水溶液中分出的蔗糖成
取斜系柱狀結晶。把他加熱到 160° ，就融化，冷後固結為玻璃
似的固體物。倘將溫度保持在 $160^\circ-180^\circ$ 之間加熱約十分鐘，
冷後變為淡棕色透明固體物，俗稱大麥糖 (Barley sugar)。如
把溫度保持在 180° 及 210° 之間，他就失去水分子，變為焦糖
(Caramel)。焦糖為棕褐色，有美味，是一種調色劑及調味品。
倘讓溫度再升高，起分解作用，放出氣體，最後剩下黑炭。蔗糖
是最純粹的無定形糖。所放出的氣體中含有二氧化碳氣，一氧
化碳氣，甲烷，乙炔，乙炔，丙酮，蟻酸，醋酸，乙醛及丙烯醛
等。蔗糖和濃硫酸起反應，變為水，糖及二氧化碳氣等。這種糖
因受氣體膨脹，他的體積就變得很鬆散。

蔗糖的比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = +66.5$

製法 甘蔗和甜菜頭都是製造蔗糖的重要原料。德國，法

國及美國廣植甜菜。古巴，菲律賓羣島，南美洲，印度，埃及，台灣，中國南部，澳洲以及美國南部培植大宗甘蔗。全球產糖約百分之七十是用甘蔗製的。

用甘蔗製糖的手續可以分下列數步討論，

(1) 蔗汁的提取法 將甘蔗桿切碎後，用多個碾磨分別碾壓，可以榨出百分之九十五蔗汁。剩下的渣滓叫做蔗粕(Bagasse)。蔗粕在昔時或被拋棄，或埋在爐裏燃燒，今已利用為製西洛特絕緣體(Celotex)之用。(2) 蔗汁的提淨作用 於榨出的蔗汁，加適量的石灰能中和酸又能沉澱蛋白質等。然後飽和以二氧化碳氣。所起的碳酸鈣沉澱用壓濾機濾開。(3) 蔗汁的加濃作用

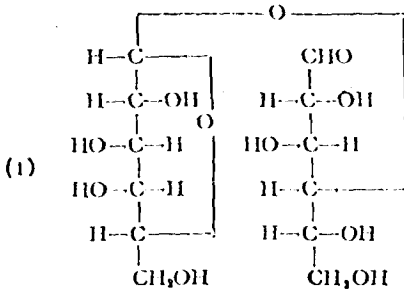
這濾液中約含有 10% 蔗糖，倒在復銀釜裏，蒸發到含有 60% 蔗糖時。改用真空釜蒸發，直到混合物中只含有 6.8% 水為止。(4) 蔗糖的結晶作用 從(3)中所得的濃溶液倒在結晶池裏，結晶完畢時，用離心機與母液(即糖液)分開。這種結晶槽含有 95% 蔗糖。(5) 提淨作用 提淨作用與(2)中所說的大致相同，但須用骨炭過濾，使產物變無色。提淨的蔗糖含有 99.9% 蔗糖。

糖蜜(Molass) 蔗糖蜜含有 15—50% 蔗糖以及無定量的轉化糖(即等分子的葡萄糖和果糖的混合物)。蔗糖蜜是一種食品，亦是製造酒精的原料。甜菜糖蜜有厭惡氣味，只堪為製造酒精之用。

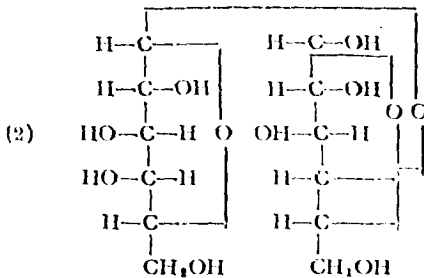
蔗糖的化學性質及分子結構 蔗糖用稀鹽酸水解，變為一分子葡萄糖和一分子果糖。蔗糖有右旋性。但因果糖的左旋度比葡萄糖的右旋度大。所以水解後，這種混合物顯出左旋作用。在這種水解作用中，溶液由右旋性轉變為左旋性，因此叫做轉化作

下的乳汁中含有乳糖，蒸發後，能得出 2.8% 乳糖。

化學性質 乳糖能還原斐林試液及含氯硝酸銀溶液。他和苯肼起反應，生成乳糖苯腙 (Lactosazone)。乳糖水解，變為右旋葡萄糖和右旋小乳糖。他的結構式大概如下：



他在水中溶解時，葡萄糖根的碳原子 1 與碳原子 8 之間成立氧橋如下：



這種結構式可以解釋為何乳糖能生成 α 及 β 立體異構物。平常乳糖大概含有醣態乳糖 (結構式 1) 以及 α 和 β 乳糖的平衡混合物。

用途 嬰孩食品中含有乳糖。乳糖為構成神經線套膜 (Nervo Sheath) 的必需成份，所以嬰孩食料中不可缺乏乳糖。

麥芽糖 $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ 玉蜀黍糖漿及啤酒中都含有麥

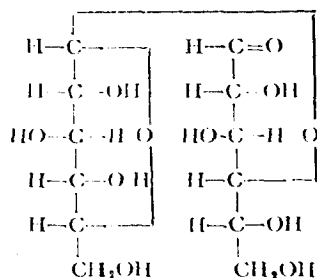
芽糖。

物理性質 從水溶液中分出的麥芽糖生成薄片結晶。他有右旋性。新製的水溶液能顯出變性旋光作用。

製法 麥芽中含有麥粉酵素 (Diastase)。粉和麥粉酵素起作用，生成麥芽糖。澱粉或糊精用稀酸水解，初步產物亦是麥芽糖。

化學性質 麥芽糖為還原性糖 (Reducing sugar)，能還原費林試液。他和羰基起反應，變為麥芽糖苷。他被水解，變為兩個右旋葡萄糖分子。所以麥芽糖是葡萄糖的去水物。他受酵素水解，變為葡萄糖。酵母中含有麥芽糖酵素和葡萄糖酵素。麥芽糖酵素能使麥芽糖變為葡萄糖，葡萄糖酵素能把葡萄糖轉變為酒精和二氧化碳氣。

麥芽糖的立體結構式如下：



二糖物的綜合法 以一糖物綜合二糖物的作用曾經悠久的研究。這種研究費了無數化學家的心血，始告成功。主要難點在於：(1)一糖物有甚大的化學活潑性，(2)一糖物能成多種立體異構物存在。在近數年中綜合的蔗糖，乳糖，麥芽糖都已製得。

多糖物 (Polysaccharides or polysos)

多糖物都有很大的分子量，都是無味，無定形的固體。他們被水解後，最後產物是一糖物。

澱粉 (Starch) ($C_6H_{10}O_5$)_n 澱粉在植物界分佈甚廣，成膠體物存在。任何植物的根及種子中多少都含有澱粉，為本身營養及繁殖種子之用。

物理性質 澱粉在顯微鏡下考察，都是細小粒狀物，他的特殊顯微及外觀與母體植物有直接關係。粒子外周叫做 α -澱粉 (Amylo cellulose)。 α -澱粉的比量大小跟着澱粉來源而不同，有能達到 40% 的。

粒子中心為 β -澱粉 (Granuloso)。 β -澱粉能和碘發生特殊的藍色反應。

製法 玉蜀黍，馬鈴薯，麥，稻米及蕪荳都是提取澱粉的原料。棕櫚澱粉 (Sago starch) 是一種珍美食品，從特種棕櫚樹心取來。

化學性質 澱粉和水煮沸，粒子膨脹，變為澱粉漿。繼續加熱，小部份溶解於水。澱粉在 200°-250° 之間加熱許久，變為糊精。

澱粉不能還原費林試液亦不能和苯脲起反應。酸或酵素都能水解他。畢竟生成何種產物，要看反應情形如何而定。如用稀鹽酸加熱處理，澱粉先變為糊精，次變為麥芽糖，最後生成葡萄糖。

澱粉 (Starch) → 紅糊精 (Erythro dextrin) → 白糊精

和碘呈藍色 和碘呈紅色

白糊精 (Achromodextrin) → 麥芽糖 (Maltose)

→ 葡萄糖 (Glucose)

澱粉和澱粉酵素 (Diastase) 起作用，變為麥芽糖，麥芽糖被麥芽糖素 (Maltase) 水解為葡萄糖。唾液酵素能把大部份澱粉變為麥芽糖，同時亦生成少量葡萄糖。

澱粉的鑑別法 β -澱粉和碘起作用，呈深藍色變化。這種變化據說是由於碘粒子被膠體澱粉粒子吸着而起的。

用途 澱粉除為中堅食品外，在工業上尚有多種重要的用途。麥澱粉可以煮成漿糊，有強大的粘着性。慈姑澱粉可用以漿衣服及墳墓布與洋紙之用。稻米澱粉可用以配製撲粉及敷塗棉布之用。馬鈴薯及高粱澱粉是製造葡萄糖漿及酒精的原料。棕櫚澱粉可以製成西谷粉，是一種珍美食品。

澱粉用濃硫酸和濃硝酸的混合液處理，生成硝酸澱粉。硝酸澱粉是一種高猛炸藥，但在商業上尚有其他重要的用途。

澱粉屬物質 (1) 大澱粉 (Inulin) $(C_6H_{10}O_5)_n$ 大澱粉的外觀及物理性質與澱粉極相似。大澱花根，蒲公英根，菊芋根以及特種蘆葦中都含有大澱粉。

大澱粉為白色小球狀粉末，不易溶解於冷水，但極易溶解於熱水。他的水溶液清亮不成漿，和碘素不起深藍色變化。大澱粉不易發酵，亦不易被澱粉酵素水解。他和水煮沸甚久，逐漸變為「右旋」蔗糖。他是工業上製造蔗糖的重要原料。

(2) 肝粉 (Glycogen) $(C_6H_{10}O_5)_n$ 肝粉為動物產物。他的性質與澱粉相似。動物肝，肌肉中含有多量肝粉。血液，脾，腎，膀胱，腦中只含有少量肝粉，甘貝肉及特種昆蟲中亦產有肝粉。他在肝中成為糖原。血液缺乏養料時，他就水解為葡萄糖輸入血中以供代謝之用。

肝粉是白色無定形粉末，在水中生成蛋清色懸狀膠體物 (

Opalescent colloidal suspension) ，在旋光鏡裏檢査，具有旋性。

肝粉不能還原費林試液。他和碘溶液混合，呈酒紅色變化。澱粉酵素或唾液素等能把他慢慢的轉變爲糊精，麥芽糖及葡萄糖。他和稀鹽酸加熱，產物是葡萄糖。葡萄糖酵素對他不發生作用。

糊精(Dextrin) ($C_6H_{10}O_5$)_n 糊精爲淡黃色或白色無定形粉末。據說他的分子式是 $C_{31}H_{52}O_{11}$ ，但尚未完全證實。糊精大概能成多種同份異構物存在。

澱粉無論用酵素或稀鹽酸水解，初步產物都是糊精。糊精是生成麥芽糖或葡萄糖的中產物 (Intermediate product)。將澱粉在 200°—250° 之間加熱許久，就製得糊精。或將澱粉先用稀硝酸或稀鹽酸蒸濕并在 50° 烘乾後，再在 140°—170° 之間加熱，亦變爲糊精。

糊精能溶解於冷水，生成黏賦漿糊。郵票背面及洋信封封口部粘有少量糊精。印花布工廠中用糊精爲稠結劑 (Thickener)。配製多種甜飲料以及黏化製革液都需用多量糊精。

纖維素(Celluloses) 纖維素三字是概括名辭，是構成植物和胞膜的性質；種類甚多，性質亦極相似，普通統稱爲纖維素。

1. 半纖維 (Hemicellulose) 半纖維爲最易水解的纖維素。竹筴，豆皮，咖啡皮以及植物幼芽，葉，都含有多量半纖維。有的半纖維用酸水解，變爲五碳糖。有的變爲六碳糖。因此半纖維又屬於五碳膠及六碳膠之類，下文分別討論。

(1) 木糖膠 (Xylan) 除掉木纖維及木膠 (Lignin) 外，木糖膠亦分佈甚廣。植物樹皮，花生殼，燕麥殼，穀草，樹根以

及玉米粒都含有多量木糖膠。木糖膠用稀鹽酸水解，變為木糖。美國在 1931 年開始用棉實殼製造木糖。木糖膠是製造糠醛 (Furfural) 的原料。

(2) 阿剌伯膠 (Araban) 阿剌伯膠被水解，生成阿剌伯糖。

(3) 甘露膠 (Mannan) 甘露膠為甘露質胚乳的主要成份，生成堅硬的乳白色固體物，俗稱植物象牙。他被水解，變為甘露糖。

(4) 小乳膠 (Galactan) 瓊脂即洋粉 (Agar agar) 中含有小乳膠。小乳膠被水解，最後產物為小乳糖 (Galactose)。

2. 木纖維 (Wood Cellulose) $(C_6H_{10}O_5)_x$ 木纖維為極穩定的植物產物，在植物界分佈甚廣。木纖維不溶解於普通各溶劑，亦不易和普通試劑發生反應。

木纖維的產佈及製法 木材，草叢。等含木纖維最多，用氯氣及氫氧化鈉溶液處理，能除去多種夾雜物。棉花為自然產的最純淨木纖維。其中所含的夾雜物用酒精，乙醚，稀酸及稀鹼溶液分別提取，都能去掉。藥棉及定量濾紙都是近乎純粹木纖維。

棉花含有 87—91% 木纖維，松柏科植物含有 60%，穀草含有 35% 木纖維用 17.5% 氫氧化鈉溶液處理後，剩下的渣滓叫做 α -纖維。用花生殼製的紙漿約含有 80% α -纖維。

結構 客氏 (Clark) 用 X 光放射木纖維分子式表示大概是結晶物。他的分子中含有多個單位每單位結晶含有四個這種 $C_6H_{10}O_5$ 原子團。舒遜 (Schonger) 的研究表示木纖維的分子式是 $(C_{12}H_{20}O_{10})_n$ 。這種結果與客氏觀察大致相符。木纖維和醋酸酐或硝酸化合，所成的醋酸酯或硝酸酯證明木纖維分子中含有氫氧根。木纖維被水解後，最後產物是葡萄糖。所以他

是多個葡萄糖的去水縮合物。

化學性質 木纖維能溶解於舒拜登試劑（含氨基氧化銅溶液）。加入稀硫酸或硫酸鉍鉀，木纖維又起沉澱。這種變化是人造絲廠中銅製造法（Cuprammonium process）的化學根據。如濾紙的表面與舒拜登試劑接觸片刻，取出不及晾乾，就變為耐水紙（Water Proof Paper）。

把棉紗浸在 30% 氫氧化鈣溶液中，並用力伸展，木纖維的氫根就與鈣起反應，使棉紗由不透明變半透明，由扁變圓，發生絲似的閃亮光澤。倘在浸時不加伸展，不能顯出這種光澤。這樣處理的棉紗叫做摩紗（Mercerized cotton）。這種處理法是英人摩索爾（Mercer）首先發明的。工業上常加以巨大的伸展力使棉紗在鹼溶液中不至發生縮縮作用。棉紗經過這種處理後，變為摩紗。摩紗染時，較易着色。

木纖維用稀硫酸處理後，變為多種能溶解的碳水化合物如糊精，葡萄糖等。葡萄糖為水解木纖維的最後產物。水在 0° 時，飽和以氯化氫氣，加入木纖維，站息甚久後，木纖維就水解為麥芽糖及葡萄糖等。德國利用這種反應用木纖維製造牧畜飼料。

尋常白色素紙如濾紙之類，用約 30n 硫酸（即 4 容積濃硫酸和 1 容積水的混合物）浸一分鐘，立刻用水和極稀氨基氧化鈣溶液分別洗滌。不但他的表面變光滑，同時有巨大的韌性。這種紙通常稱為羊皮紙（Parchment Paper）。硫酸將木纖維分解為粉樣（Amyloid）。粉樣纖維類似澱粉，和鹼溶液混合，能發生深藍色變化。

木纖維可以發酵，所用的酵素稱為耐熱酵素（Thermophilic cellulose ferments）。最良的發酵溫度為 55°—65°，產物是醋

酸 (45—65%)，二氧化碳氣，乙醇，乳酸及琥珀酸。

純粹酵素能增大醋酸，乳酸及琥珀酸的產量，減少乙醇及二氧化碳的產量。同時亦生成少量葡萄糖。糞土堆中含有厭氣微生物 (Anaerobic bacteria)。木纖維受厭氣微生物發酵，放出甲烷和二氧化碳氣。

纖維酯 (Cellulose esters) (1) 醋酸纖維 (Cellulose acetate) 木纖維用醋酸酐和冰醋酸 (溶劑) 的混合液處理時，再加入少量的濃硫酸為觸媒。所成的三醋酸纖維酯 $(C_6H_7O_2(OOCCH_3)_3)_x$ 在工業上有重要的用途。

新近用液體二氧化硫替代冰醋酸為溶劑，亦能製出醋酸纖維酯。美國在 1929 年只製出 7,000,000 磅醋酸纖維酯；在 1930 年，他的產量已超出 10,000,000 磅。醋酸纖維酯容易溶解於丙酮或乙二醇乙醚 (Glycol monoethyl ether)。讓這種溶液自行蒸乾，剩下透明和強韌的薄膜。

醋酸纖維酯最初只用以配製假漆，為漆飛機兩翼之用。近年來，他已為製造人造絲及安全電影片的重要原料。但用醋酸纖維製的電影片，價貴並且不能耐久，所以這種用途尚不甚廣。

醋酸纖維有良好的隔電性，適合於配製不導電漆之用。醋酸纖維漆業的發展，除依靠醋酸纖維外，尚需要兩種重要材料：(1) 防縮劑 (Plasticizer)，使漆膜晾乾時，不起縮細作用；(2) 溶劑 (Solvent)。須有巨大的溶解力，但低廉的售價。醋酸纖維在電工業中多為配製絕緣體之用。他有韌性，耐水性及耐光性。醋酸纖維紙 (俗稱玻璃紙) 薄而透明。把他的封口稍為加熱，就能自行封閉，因此商業上多用他包裹糖菓及禮品之用。

(2.) 硝酸纖維 (Cellulose nitrate) 木纖維似別利醇，能

和濃硝酸或混合物（濃硝酸和濃硫酸的混合物）起反應，所成的硝酸纖維兩人誤稱為硝代纖維（Nitro cellulose）。所替進的硝酸根多少依硝酸的濃度大小，接觸期間長短以及反應溫度高低而定。三硝酸纖維 $(C_6H_7O_2(ONO_2)_3)_x$ 含有 14.14% 氮。通常製的硝酸纖維含有 10.7—13.5% 氮。

含有 13—13.3% 氮的硝酸纖維有爆發性，俗稱火棉（Cannon cotton）。火棉不溶解於水，酒精，乙醚或哥羅芳等。他是無煙藥（Smokeless powder）的主要成份。火棉爆發時，不放出黑煙，但放出氮氣，水汽，一氧化碳氣，二氧化碳氣等。柯達藥（Cordite）中含有 80—60% 火棉和 20—40% 三硝酸甘油。他比無煙藥猛烈，可惜放出的氣體能侵蝕槍膛。

含氮比火棉少的硝酸纖維叫做硝棉。硝棉能溶解於乙醇和乙醚的混合液。硝棉含氮越多，他的溶度越小。例如含有 12.5% 氮的硝酸纖維就不溶解於乙醇和乙醚的混合液。

含氮在 11.2—11.7% 之間的硝酸纖維最適合於製造像片底板，電影片及人造絲。製影片時，將硝酸纖維和樟腦溶解在醋酸戊酯或醋酸丁酯中。把這種膠體液倒在硬表面上，讓溶劑自行蒸發。剩下的薄膜專為擦盤膠體銀鹽之用。

含氮在 10.7—11.2 之間的硝酸纖維適合於製造賽璐珞（Celluloid）。將兩份硝棉和一份樟腦混合後，加入染料，這種混合液倒在膜型裏，壓成各種玩具或方塊等。卑臘林（Pyralin）是薄賽璐珞片，更加壓力壓成的。

硝棉膏（Collodion）硝棉膏為 3—5% 硝酸纖維溶液。所用的溶劑含有 1 份乙醇和 3 份乙醚。

人造革（Artificial leather）把 6—7 公分硝酸纖維溶解在

100 公分醋酸丁酯中。將這溶液倒在帆布上蒸乾，用機器壓上各種花紋，就成爲人造革。這溶液亦可用以刷漆飛機兩翼。

硝棉漆 製造硝棉漆需用醋酸纖維，樹脂及顏料，并用醋酸戊酯，醋酸丁酯或其他酯爲溶劑。在 1923 年首先製成的硝棉漆在商業上稱爲達可 (Duco)。硝棉漆容易晾乾，并能生成極光滑的表皮。加入的防粘劑使表皮乾時，不發生皺紋。

人造絲 (Rayon) 今日人造絲工業甚爲發達，共有四種製造法。製造原理如下：(1) 把木纖維，或硝酸纖維或醋酸纖維溶解在有機溶劑中，生成膠液。(2) 把這膠液倒在筒裏，用壓力從無數小篩孔中壓到別種試劑中。所起的細線狀沉澱就是人造絲。晾乾後，可供紡織之用。

1. 會酸型製造法 (Viscose process) 棉花用氫氧化鈣溶液浸到他的重量增大三倍時，改用二硫化氫液處理。二硫化氫和先生成的纖維化合物，變爲黃色稠黏的會液纖維鹽 (Cellulose xanthate)。這種鹽從細小篩孔中壓到稀硫酸或硫酸銨溶液中，就起長線狀人造絲沉澱用此法製的人造絲與他法比，據說有較大的伸展度。

將會酸纖維從狹長縫口壓到稀硫酸中，所成的透明薄膜叫做西羅華 (Cellophano)。西羅華有韌性，又透明，又能耐水，專爲包裹糖菓之用。

2. 硝棉製造法 (Cellulose nitrate Process) 將 20% 醋酸纖維膠液 (溶劑爲乙醇和乙醚的混合液) 從小篩孔壓到溫水或濕的空氣中，所成的人造絲沉澱再用砒化鈉處理，把大部份醋酸根除去。這種製造法發明最早。遠在 1891 年法人查頓尼 (Count de Chardonnat) 就實行製造。他的出品銷售甚快。

3. 銅氨製造法 (Cuprammonium process) 木棉纖維溶解在含氮硫酸銅溶液中。將這膠體液從小篩孔中壓倒稀硫酸中，就起閃亮的木纖維沉澱。這種製造法消費較大，但能製出較優良的人造絲。

4. 醋棉製造法 (Cellulose acetate process) 醋酸纖維用乙二醇乙醚溶解後，將這膠體液從小篩孔中壓到溫室裏。溶劑蒸乾時，就剩下人造絲，商名醋棉絲 (Colanese)。這種產物與上說的三種不同。他是醋酸纖維而不是木纖維。他與水接觸較難腫脹。醋棉絲極難着色，當初成為難題。但他與別種人造絲在一起紡織，染後能得出兩色織物。醋棉絲用二甲苯 (Xylene) 處理後，可以大增絲的光澤。如用水，石油或石蠟處理，可以減小他的光澤。

在 1930 年全球共產 462,500,000 磅人造絲，其中約 25% 全為美國產品：

醋酸纖維製造法	130,000,000磅
醋棉製造法	17,500,000
硝棉製造法	12,000,000
銅氨製造法	4,000,000

晚近人造絲工業多傾向於發展醋棉製造法。

人造絲用 10% 磷酸鈉溶液及 5% 醋酸鋁溶液分別處理後，可以增大他的耐火性及耐水性。

纖維廢物的利用 (Utilization of cellulosic waste) 十年前在歐美各國，大宗農林副產物如玉蜀黍桿，玉米軸，燕麥殼，花生殼，穀草，棉實殼，甘蔗粕，廢紙以及碎木，鉆花等或任意拋棄，或付諸一炬，每年損失不貲。近年研究結果表示這些物料

非真爲廢物，都能設法利用。

單就美國而論，每年出產 900,000 噸甘蔗粕，10,000 噸玉蜀黍桿，及 20,000 噸花生殼。美國在 1920 年開始用甘蔗粕製造隔電物，在 1922 年繼用甘蔗粕製造隔電板。四年後又用玉蜀黍桿製他。將玉蜀黍桿用秘密化學方法煮成薄狀。纖維管完全消失後，晾乾，用機器壓成厚板，叫做玉米石 (Cornstone)。玉米石的外觀似硬橡皮，是製造隔電板的重要材料。今日工業上亦能用碎木及穀桿（即稻草之類）製造隔電板。由碎木或鋸末中得出的 α -木纖維可以替代破布製紙，亦可以替代碎棉製造人造絲以及假象牙等。燕麥殼和棉實殼可用以製造木糖及糖醛。由花生殼製得的木漿用以製人造絲甚爲適宜。

菓膠 (Pectin) 多種菓皮如蘋果及檸檬之類都富於菓膠纖維 (Pecto cellulose)。菓膠纖維爲木纖維和多種碳水化合物。這類菓皮用水浸數天後，瀝開。把濾液加濃，冷時加入酒精，就起菓膠沉澱。我們從每一噸檸檬皮可以提出三磅純粹菓膠。菓膠的結構甚複雜，水解後變爲阿刺伯糖，小乳糖，分子量的有機酸以及少量甲醇，醋酸等。菓膠對於製造菓醬有重要的功用。含有 0.3-0.7% 之少的溫熱菓膠液，冷時，就能固結爲膠。

習

1. (1) 倘將各種四碳糖的羥基都變爲第一級醇基，可以得出若干種旋光異構物？寫出他們的立體結構式。(2) 四碳糖與何種有機二酸有直接的關係？

2. 將五碳糖的羥基還原爲第一級醇基，可以得出若干種五

醇(注意，碳原子 3 是對稱碳原子)。

3. 把尿李糖的醛基用費林試液氧化為羧基後，加入過量的稀鹽酸煮沸，生成何種產物？

4. 葡萄糖用費林試液氧化，變為葡萄糖酸。寫出他的內酯結構式。

5. 寫出果糖(酮糖)的所有可能的立體異構物？

6. 葡萄糖和氯化錳加合後，加以水解，可以得出何種有機酸？

7. 乳糖用硫酸甲燒處理，變為何物？(2) 這種反應對於解釋乳糖的結構有何種補助(注意；二糖物及一糖物都含有氫氧根)？

8. 麥芽糖被氧化後，再加以水解，生成何種產物？寫出這些產物的立體結構式？如將乳糖照樣處理，所成的產物在成份及結構上與麥芽糖的產物比，有何不同？

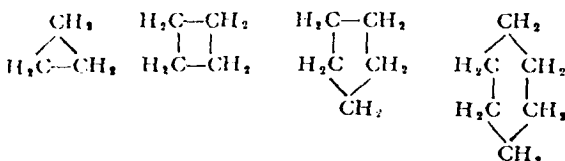
第二十一章

環烷碳氫化物及其衍生物

(ALICYCLIC COMPOUNDS)

除前文所說的烷組，烯組及炔組碳氫化物外，另有一組碳氫化物的普通式似烯組亦是 $C_n H_{2n}$ 。多種試驗結果證明他們不似烯組碳氫化物，無未飽和性，但有環狀結構。他們的環純為碳原子所組成並有烷組碳氫化物的種種性質，因此統稱為環烷碳氫化物 (Cycloparaffin or Polymethylene)。

下文只舉四種較普通的環烷碳氫化物的結構式及沸點：



環三烷

環四烷

環五烷

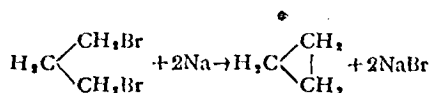
環六烷

沸點 -34.1° 沸點 13° 沸點 50.8° 沸點 80.7°

除此外，尚有環七烷，環八烷和環九烷等，都已製得

環三烷 C_3H_6 1,3 二溴代丙烷用金屬鎂處理，製得環三

烷：



倘把 1,3 二溴代丙烷溶解在酒精中，用鋅末還原，亦得出

環三烷。

環三烷和溴加合，產物是 1,3 二溴代丙烷。他亦能和濃碘化氫加合，變為常性碘代丙烷。他在 120° 極易氯化，生成三丙烷。這三種反應表示三環環容易被氫氣，鹵素或鹵化氫分子所攻破。

環三烷有甜味，內服有麻醉神經的效用，遇火能爆發，多種試驗結果表明他不是安全的迷麻劑。

貝爾歪扭學說 (Baeyer's Strain theory) 各種環烷的穩定性及活潑性相差很大。環三烷能和溴或碘化氫加合，環四烷除在高溫度或密封管裏和溴等只發生很慢的反應。環五烷及環六烷和溴等化合得更比環四烷的慢，並且所起的作用都是替代作用。他們的化學性質與烷組羰基化物的極相似。

為要解釋這種差異，貝爾提出歪扭學說。(1) 倘若碳原子的四價都有對稱的立體結構，任何兩價間的角度必為 $109^\circ 28'$ 。

(2) 貝爾以為在環烷組羰基化合物分子中，碳原子和碳原子的單鍵結構都在同一平面上。在同一平面上生成的環必與碳原子的正常位置偏差，於是發生歪扭勢力。(3) 歪扭勢力之大小與偏差度之多少成正比例。

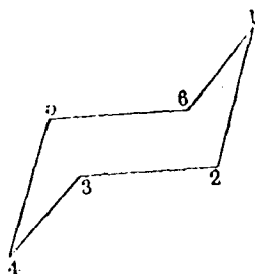
在下表中，正號表明向心（即向環中心）歪扭度，負號表明離心歪扭度：

環三烷	$24^\circ.44'$	環六烷	$-5^\circ.16'$
環四烷	$9^\circ.44'$	環七烷	$-9^\circ.33'$
環五烷	$0^\circ.44'$	環八烷	$-12^\circ 45'$

貝爾更以為碳的原子價在正常位置時，最為穩定。環三烷，環四烷，環七烷，環八烷都不及環五烷或環六烷的穩定，就是因

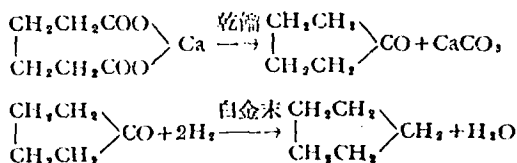
爲在前四種碳氫化合物中，碳原子的正常位置偏差得比後兩種的厲害。歪扭學說不能絕對的固定各環烷的穩定性爲何若，但能預告他們的比較的化學性質。這種學說特別對於解釋環三烷及環四烷的不穩定性，都能與實驗事實相符。

歪扭學說不能適用於多碳環。由環十五烷到環三十烷現今日都已製得。他們都很穩定，與歪扭學說所預告的不符。大概這些碳原子的單鍵結構不在於一個平面上，但成多平面結合，結果不發生歪扭勢力。下圖代表兩平面的排列法：



環六烷用 X 光分析表示他有兩平面結構，即碳原子 1, 3, 5 在同一個平面上，碳原子 2, 4, 6 在另一個平面上。

環五烷 C_5H_{10} 。 環五烷的製法甚易舉行。依着歪扭學說，環五烷不但容易生成而且穩定。這種預告完全能與實驗事實相符。



環六烷 C_6H_{12} ， 將苯還原，可以製出環六烷。讓苯蒸氣

和氧氣的混合物從燒熱的 (150° - 200°) 銀末中通過，大部份的苯變為環六烷：

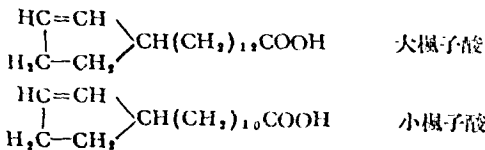


蒽 (Naphthones) 石油中含有環烷的碳氫化物的衍生物，統稱為蒽。環球各國所產的石油中多含有蒽。其中有的為單環物，有的為多環物。在單環物中，多為環四烷，環五烷，環六烷，環七烷環八烷的衍生物。蒽在特種石油中可以達到 78% 之高。美國在 1930 年(在平常壓力蒸餾汽油)曾得出 54,000,000 桶蒽 (一桶約 31 加侖)。又從炸餾石油廠中得 30,000,000 桶蒽。蒽有甚大的防鏽性，所以甚為汽油工業所重視。

環烷的衍生物

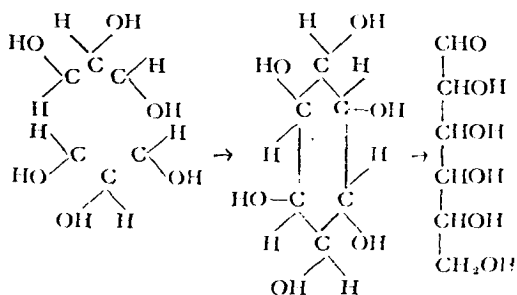
(Derivatives of Alicyclic Hydrocarbon)

環五烯 (Cyclopentene) C_5H_8 。環五烯的製法與烯組碳氫化物的相似。溴代環五烯用酒精氫氧化鉀溶液處理，得出環五烯。環五烯有兩種重要的轉成物，叫做大楓子酸 (Chaulmoogric acid) 和小楓子酸 (Hydnocarpic acid)。他們都是楓子油 (Chaulmoogra oil) 的主要成份。這種油是把楓子 (Seeds of *Taroko genus Kurzii*) 壓榨製得的，能療治瘋病。



環己烷六醇 (Inositol) $C_6H_6(OH)_6$ 。動植物組織中含有環己烷六醇。米糠中亦有這種醇。他有潤腸功效。大概是光合

環水化物的中產物。纖維聚合時，生成小量的環己烷六醇：



烯醇態甲醛

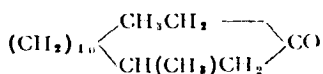
環己烷六醇

六碳糖

環酮 (Cyclic ketone) 魯積卡 (Luzicka) 及其同事將多

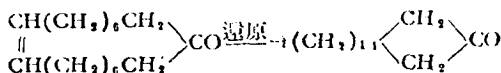
甲羧酸 (Polymethylene carboxylic acids) 的鈣鹽或鉍鹽乾餾，
 得出多種環酮。由環十六酮到環十八酮都有麝香氣味。

麝香 (Muscone) $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{O}$ 麝香有旋光性，為麝香的主要成份。結構式如下：



我國西藏，雲南，青海為全球產麝香地。麝香罕貴。香料廠中常用他為定香劑 (Fixatives) 及配香劑 (Blenders)。

靈貓酮 (Civetone) $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}$ 靈貓酮為環十七烷酮。他的性質可以代表別種未飽和環烯酮。他是靈貓生殖器的分泌物。他被還原，變為環十七烷醇：



多種實驗事實表示這些碳原子都不在同一平面上。例如這類
 烷酮都有極大穩定性，能耐熱，亦不受壓力及碘化氫分解。

毛爾 (Mohr) 更以為在這些醇分子中，各碳原子的位置可以連續變動不息。所以他們不能生成預定數目的衍生物。

習 題

1. 如何可用乙醇製得屍脂酸鈣 (Calcium adipate) ? 又如何可用這種產物製環五烯?

2. 將紙盒板切為多個等邊三角，并用漿糊粘成三個等四面體。在各等四面體的頂尖，插一根火柴代表氫原子。試用這種模型證明環三炭的 1,2 替代物，可以生成旋光異構物 (Optical isomers) 及順反異構物 (Geometrical isomers)。在順反異構物中，何種為旋光異構物 (Optically active)，何種為不旋光物 (Meso-form) ?

第 二 十 二 章

芬香族碳氫化合物

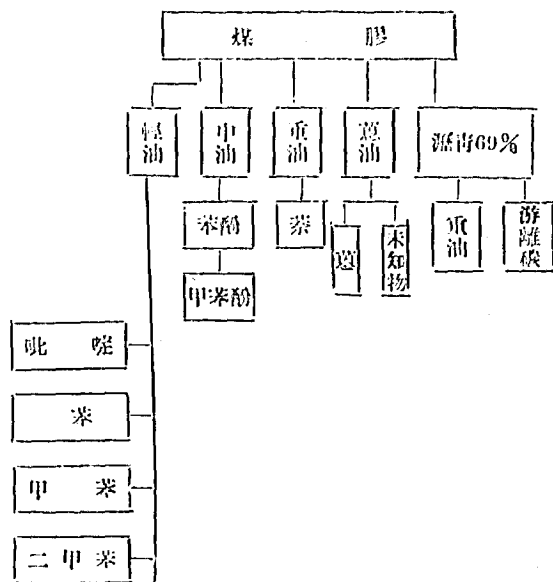
(AROMATIC HYDROCARBONS)

將烟煤乾餾，剩下的固體渣滓是焦炭 (Coke)。美國冶鐵工業最發達，每年需用數萬噸焦炭。煉焦炭時，放出多量蒸氣和氣體的混合物。昔時煉焦炭中或讓這種混合物自行散失，或當作燃料燒掉。但把他冷到平常溫度，就能分出氣體，液體和固體三類副產物。主要的氣體副產物是甲烷 (Methane) 和氫。讓氫溶解在水中，另用稀硫酸中和，蒸乾後，變為硫酸銨肥料。氨除去後，剩下的黑色渣滓叫做煤膠 (Coal tar)。煤膠在煤中僅佔百分之六，為數甚小。但以煤之總銷量計，他的產量又甚大。美國每年約產出 2,500,000 米噸煤膠。

把煤膠放在鐵罎裏分餾，得用中性，酸性及鹼性蒸餾物。在 200° 以下通出的，叫做輕油 (Light oil)；在 200° 及 250° 之間通出的叫做中油 (Middle oil)；在 250° 及 300° 之間通出的叫做重油 (Heavy oil)；在 300° 及 350° 之間通出的叫做蔥油 (Anthracene oil)。蔥油部份含有多種固體物。最後罎裏剩下的黑色渣滓，叫做瀝青 (Pitch)。瀝青可用以製黑膠紙 (Tarred Paper)。瀝青和石油膠 (Asphalt) 的混合物可以舖柏油馬路。

工業上將上列蒸餾液用氫氧化鈣溶液提取，得用芬香族酸性化合物；再用稀硫酸提取，得用芬香族鹼性化合物。剩下的中性

化合物，加以分餾得出的芳香族碳氫化合物。他們在工業上都有重要的用途。

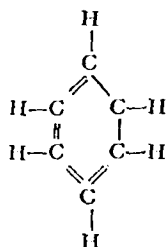


苯 (Benzene) C_6H_6 苯為芳香族中最簡單的碳氫化合物，是製木族中其他化合物的基本原料。

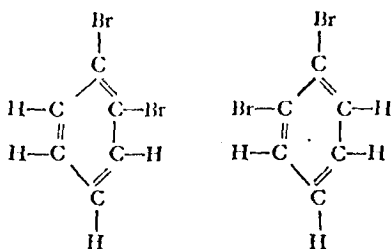
他在平常溫度是無色液體，在 80.2° 沸騰。他比水輕，不溶解於水。倘用冰水冷卻，生成白色六角形結晶。這種結晶形狀恰與苯的結構式應合；富有研究之興趣。苯有薄弱的特殊氣味，不香亦不臭。

定量分析及分子量鑑定結果表示苯的分子式是 C_6H_6 。碳在有機化合物中都是四價，因此苯分子可以具有未飽和化合物的結構，或具有環狀化合物的結構，亦可以兩者俱備。極著名化學家凱克禮 (Kekule) 首先建議苯有環狀結構。他用等邊六角體代

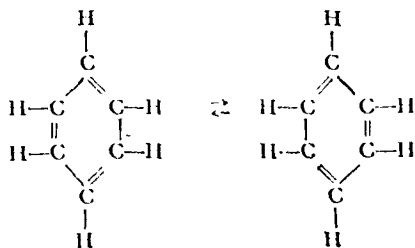
表苯分子。每角有一個碳原子和一個氫原子，每隔一角有一個雙鍵。



這種結構式當時曾受多人批評及非難。例如把兩個相鄰的氫原子用兩個溴原子替代，當能生成兩種二溴代苯。



但在實際上只能得出一種鄰位二溴代苯。於是凱克禮將上列結構式修改為活動結構式 (Oscillatory formula)。即是每個碳原子的第四價似鐘擺，不固定，可以左右擺動，使雙鍵結構忽然而左，忽然而右。結果苯和溴化合，只生成一種鄰位二溴代物：



前文已經說過未飽和化合物和別種試劑混合。就發生加合作用。依着凱克禮結構式，苯當有強烈的加合力。實驗結果却與此相反。於是化學家又以為苯分子不具有真實的乙烯結構 (Simple ethylene linking)。而開羅斯 (Claus) 以為碳原子的第四價都向六角體中心結合。他的修改式可以解釋為何苯分子缺乏加合力，但不能說明苯和別種試劑化合時，為何能生成許多同份異構物。

在亞瑟思頓和貝爾的結構式 (Armstrong Baeyer formula) 中，碳原子的第四價只向中心牽引而不果實結合，與平常原子價之作用不同。化學家把他叫做病價式 (Paralysis formula)。

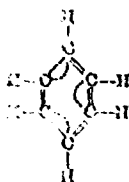


開羅斯式



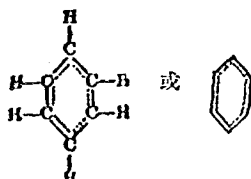
亞瑟思頓和貝爾式

梯利 (Thiele) 以為上列三種結構式只能代表苯分子的整個未飽和性，都不能表明他的局部未飽和性。倘若採用尋常乙烯結構式代表苯分子，他的未飽和性就能與隔雙烯系 (Conjugated system) 相同：

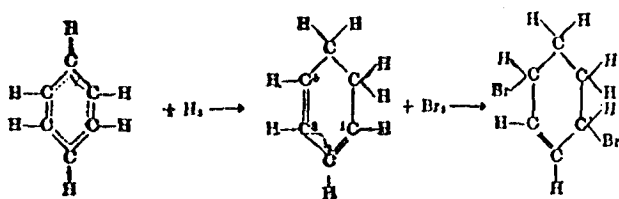


這種結構式表示苯的每個碳原子既是隔雙烯系中的末位碳原子，亦是中位碳原子。六個碳原子都有相同的化學性質，他們的

第四價可以表示如下：



苯的未飽和性雖不似烯類有機化合物的顯著，但其隣位碳原子 1,2，如果一度發生加合之後，繼起的加合作用必在於 3,6 地位。這種變化是隔變烯系的一種通性，可用以試驗梯利結構式是否合理。



上列反應以及苯的其他化學性質都可以使化學家相信梯利修改的結構式最為合理。

但為教學方便計，普通採用較簡單的六角式代表一分子。



初學者將來看此六角式時，須能同時聯想到凱克禮式，柯羅恩式梯利式以及曼基恩頓和貝爾式中所包括的種種意義。

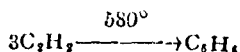
上列各種結構式只是平面的，都不能代表苯的立體結構。X 光的研究表明苯的六個碳原子的排列狀態似環六烷 (Cyclohexane)，不在一個平面上。這種環狀結構無歪扭力，須用范德瓦

(Van't Hoff) 四面形模型表演，儘能解釋明白。

新近波琳 (Pauling) 研究苯分子中的電子關係，提出一種更新的結構學說。波琳亦承認苯爲六角環，每角的碳原子與氫原子相連。在此兩者之間，旋繞有一對電子，旋繞軌道爲橢圓形。在兩個隣位碳原子之間又各旋繞有一對電子。因此任何一個碳原子都相連有三對電子。波琳學說與苯的化學性質可以相符之處甚多。

苯的精確學說雖多；但沒有一個能澈底解釋苯的種種物理及化學性質。所以這種問題尙爲理論有機化學中一極巨大的懸案。

製法 把煤膠分餾，得出多量苯。但爲科學興趣，化學家用各種綜合反應製他。其中以乙炔的聚合反應(Polymerization)爲最重要。讓乙炔和氫氣的混合物從 580° 的鐵管中通過，能得出 40% 苯。



這個反應不但表示苯分子含有三個間隔的雙鍵結構，並且表明如何能把脂肪族碳氫化合物直接變爲芳香族碳氫化合物。

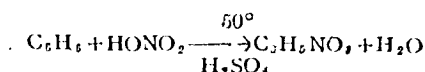
種種脂肪族化合物借助熱化作用(Pyrolysis)亦能變爲苯。例如乙烯在高溫度加熱，就變爲苯。甲烷從 1000° 的石英管中通過，亦生成苯。倘在任何地方，我們可以設法得到大宗廉價的甲烷，這個反應就能變爲工業製造法。

化學性質 苯雖具有未飽和性，但用多種氧化劑如高錳酸鉀溶液等氧化，都不能使他分解爲較簡單的化合物。

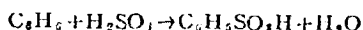
苯不易和強烈的試劑發生加合作用。氯氣須在強烈的太陽光中纔和他起反應，生成六氯環己烷 $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_6$ 。這種產物有環狀

結構，却無未飽和性質，所以當列入環烷組中討論。苯和銀的混合物在 170° — 190° 時，和氫氣化合，變為環六烷 C_6H_{12} (Cyclohexane)。

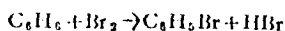
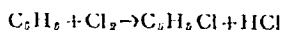
苯和濃硝酸在 60° 發生替代反應，生成硝代苯 (Nitro benzene)。在這個反應中，苯的氫原子被硝代根替去。前文已經說過在硝代物中，硝代根的氮原子直接與環原子結合。



苯和濃硫酸化合，生成苯磺酸 (Benzeno sulfonic acid)



借助鐵末的觸進力，氯或溴都能和苯化合，生成氯代苯或溴代苯 (Chlorobenzene or bromobenzene)：



這類替代物統稱為芳香族鹵代物 (Aryl halides)。

總而言之，苯環 (Benzene ring) 有其下列四種特性；(1) 不被氧化劑分解，(2) 不易發生加合作用，(3) 能起硝代及磺代作用 (Nitration and Sulfonation)，(4) 借助特種觸媒之力，能發生氯代或溴代作用 (Chlorination or Bromination)。

苯燃燒時，放出厚烟及暗黃色火焰，因為在苯分子中碳的百分量比氫大。苯蒸氣和空氣的混合物從 450° 的五氧化銻末中通過，就被氧化為順丁烯二酸 (Maleic acid) 和二氧化碳氣。順丁烯二酸，因在高溫度，立刻變為順丁烯二酸酐。這種反應可以表演如何能把芳香族鹵代物變為脂肪族化合物。

生理作用 苯雖為常用藥品，却有毒。倘若吸進太多的苯

蒸氣，能發生急性中毒，以至斃命。苯能侵害造血組織 (Blood forming tissues)，使起貧血病。

用途 有機化學實驗中需用多量苯，製苯的衍生物。他是良好的溶劑及提取劑。工業上需用大宗苯製造染料及藥品等。

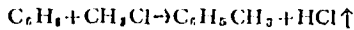
甲苯 (Toluene) $C_6H_5CH_3$ 除苯外，甲苯是苯組中最簡單的同系物 (Homologues)。把杜魯膠 (Tolu balsam) 乾餾，得出甲苯。

物理性質 甲苯似苯，是無色液體，不溶解於水，密度比水小。他在 110° 沸騰。

製法 工業上把煤膠分餾，得出大宗甲苯。實驗室中常用下列兩種反應綜和他；

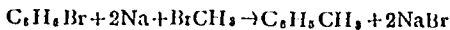
(1) **福里杜和客來服反應 (Fiedel Crafts-reaction)**

苯和氯代甲烷 (或溴代甲烷) 用無水氯化鋁處理，放出氯化氫氣，生成甲苯；



這種反應似可用以製苯組中任何其他同系物。但因氯化鋁有分解碳原子較多的烷根的特性 (例如工業上用氯化鋁催化石油)，福里杜和客來服反應的用途，就受限制。

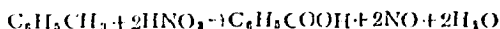
(2) **斐迪反應 (Fittig Synthesis)** 這種反應原理與韋爾遜綜合反應 (Wurtz's synthesis) 的相同，亦用乙醇為溶劑。其異點只在於所用的反應物中至少有一種是芳香族氯代物或溴代物。



把芳香族的碳氯化物烷代，常採用這種反應。他的用途比福里杜和客來服的廣博。

化學性質 與苯環結合的烷根或烯根等統稱為側鏈 (Side chain)。他們具有脂肪族碳氧化物的特性。苯環本身叫做苯基或苯根 (Phenyl radical or benzene nucleus)。側鏈烷根似脂肪族碳氧化物，不能和硝酸或硫酸等起硝代或磺代作用，但能和氯或溴發生替代作用。這種替代反應在太陽光下及沸騰溫度時，進行最快。

前文已經說過苯或甲烷，都不能被硝酸分解或起氧化反應。但是甲苯的甲基根能和熱的稀硝酸發生氧化反應，生成苯甲酸 (Benzoic acid)。

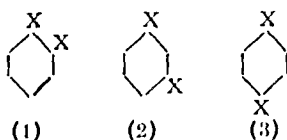


側鏈的氧化作用是苯系同系物的特性。任何側鏈，無論長短或為氯代物 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ，或為醇根 $-\text{CH}_2\text{OH}$ ，被氧化時，最後都變為羧根 COOH 。普通言之，氧化碳原子較多的側鏈比氧化碳原子較少的容易。

甲苯的苯環顯出苯或苯根的特性。他能起硝代，磺代及鹵代等作用。初學者在此定要動問環上那個氫原子先起反應。實驗結果表明只有兩個氫原子先起替代作用，一個為甲基根的鄰位氫原子，他一個為甲基根的對位氫原子。

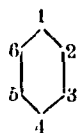
替代作用 (Substitution) 多種反應表示各種替代根因新佔之位置不同，得出的替代物亦不同。本節專討論替代位的表示法。把苯環的任何一個氫原子用任何一種替代根替去，產物只有一種，叫做一位替代物 (Mono substitution product)。這種結果表明苯環的六個氫原子都有相同的化學性質。把環上的任何兩個氫原子用兩個替代根替去，能生成三種替代物，叫做二位替代物 (Disubstitution Product)。在這些替代物中，兩個替代

根只能與兩個相鄰的碳原子，或與兩個間隔的碳原子，或與兩個相對的碳原子化合，此外並無其他的可能性。



化學家把(1)叫做隣位替代物(Ortho substitution Product)，(2)叫做間位替代物(Meta substitution Product)，(3)叫做對位替代物(Para substitution Product)。替代根的位置用數字表示。普通把環頂的

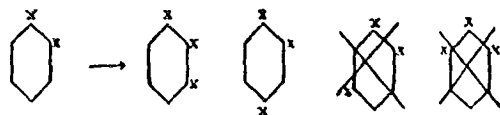
碳原子定為1，其餘數字順(鐘針的)進行次序標記。



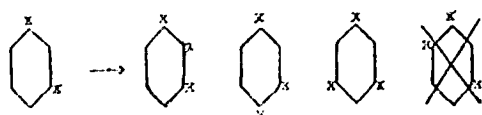
由此可說隣位替代物是 1,2 或 2,3 的替代物。間位替代物是 1,3 或 2,4 的；對位替代物是 1,4 或 2,5 的。

今日化學家如要釐定未知物中替代根的地位，不成難題，只要把未知替代物的物理及化學性質與標準化合物相比。標準化合物的替代根位置已在事前確定。但在十九世紀中此種研究並不如是簡單，不得不探討一種確定方法。

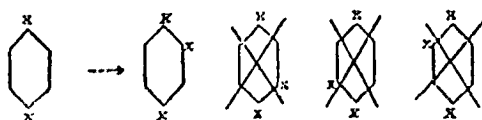
康邁爾絕對法(Kerner absolute method) 康邁爾把二
位替代物的環屬氫原子用同一的替代根分別替去，生成下列各種
三
位替代物：



隣位替代物



間位替代物

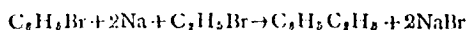


對位替代物

重複結構式 (X) 刪去之後，隣位替代物生成兩種三位替代物，間位替代物生成三種，對位只能生成一種。我們從這種數目可以推測原來的未知物之為隣位，間位或為對位替代物。

苯的同系組 (Benzene homologues) 比甲苯高一位的同系物有兩種；(1) 把側鏈氫原子用甲烷根替去，生成乙苯 $C_6H_5CH_2CH_3$ ，(2) 把環屬氫原子 (Nucleus hydrogen) 用甲烷根替去，生成二甲苯 $C_6H_4(CH_3)_2$ 。二甲苯有隣位，間位及對位三種同份異構物。

乙苯 (Ethyl benzene) 煤腦分解物中含有小量的乙苯。通常用斐迪綜合反應製他：



乙苯的物理和化學性質極似甲苯。他的沸點是 136° 。

二甲苯 (Xylene) $C_6H_4(CH_3)_2$ 二甲苯的物理和化學性質極似甲苯。

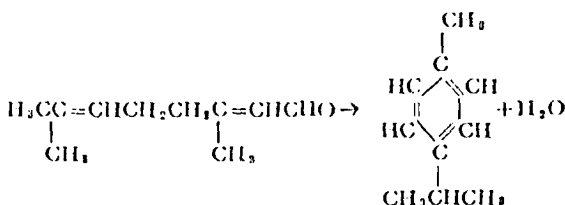
商業二甲苯中含有隣位，間位及對位三種同份異構物。他們的分開法甚難。倘若需要其中特種同份異構物，寧可用綜合反應

製他，比從商業二甲苯中分出為較簡便。

對位異性丙烷甲苯 (P-Cymene) $p-C_6H_4(CH_2)_2C_2H_5$

這種液體與數種重要的植物產物的轉變作用有密切的關係。

例如檸檬汁在結晶期間，就很快地失去香味，因為其中檸檬精 (Citral) 已轉變為對位異性丙烷甲苯。



檸檬汁中含有酒石酸和檸檬酸。他們都能使這種轉變作用加快進行。配製檸檬露時，故意加入碳酸酒使起沸發作用。碳酸酒亦能使上列轉變作用加快。

分子量較大的同系物的製法及性質都與上文說的相似，不必逐一贅述。

芳香族碳氯化物的用途 製脂肪族化合物時，不用鐵鹽化合物，但用醇為反應物。至於製芳香族化合物的方法却與此相反。無論在實驗室中或在工業上，概用碳氯化物為基本原料。各種染料，藥品，高猛炸藥，指示劑以及膠棉漆等，統稱為煤膠副產物 (Coal tar Products)，其實都是芳香族碳氯化物的衍生物。

習 題

1. 試從這個分子式 C_6H_6 ，寫出種種可能的同份異構物。
2. 依着柯羅思的本環結構學說，試寫出各種同份異構的二溴代苯 $C_6H_4Br_2$ 及三溴代苯 $C_6H_3Br_3$ 的結構式。
3. 把苯變為六氯化環己烷，試推測其中所有可能經過的化

型變化。

4. 倘無其他有機化合物為原料，如何可用催化鈣製甲苯。

5. 把 30 公分苯在平常溫度及平常壓力，燃燒為二氧化碳氣和水，需要若干公升空氣（假定每 100 公升空氣中含有 21 公升氧氣）？

6. 熱的稀硝酸能和甲苯起氧化反應，生成苯甲酸。寫出這個等衡的反應式。

7. 寫出下列各種化合物的結構式；(1) 間位異性丁烷甲苯 (*m*-Isobutylmethyl benzene)，(2) 隣位二第三級丁烷苯 (*o*-Di-tertiary butylbenzene)，(5) 對位第二級丁烷異性戊烷苯 (*p*-Secondary butyl-isoyanyl benzene)？各能生成若干種一溴代衍生物。

3. 試從橡皮，薔薇精 (Geraniol) 和對位異性丙烷甲苯 (*p*-Cymene) 的結構式中，指出一種基本關係。

第二十三章

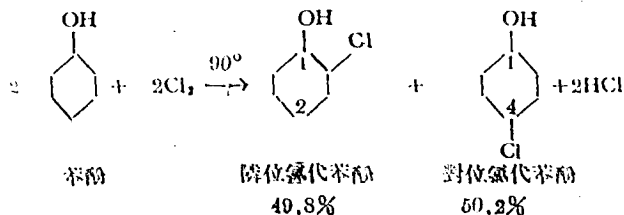
芳香族硝代物

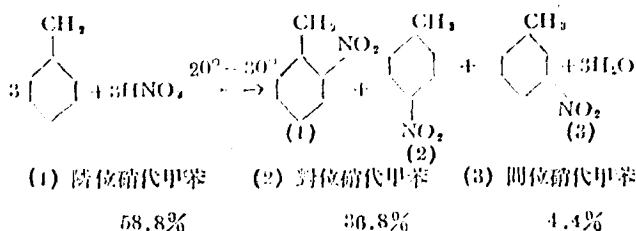
(NITRO DERIVATIVES)

苯環替代作用的原則

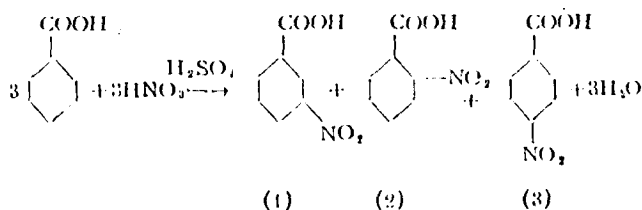
替代作用是苯環的最重要特性。前文已經討論過一位替代物的生成法以及隣位，間位，對位替代物的證明法。實驗結果表明在特種反應中，主要的產物是隣位和對位替代物，但在別種反應中是間位替代物。精細的研究表明先進替代根能嚮定後進替代根應佔據之位置。由此化學家得出兩個假論，可以預告後進替代根應佔據何種位置。

概論 (1) 倘若先進替代根是 Cl, Br, I, OH, NH₂, NHR, NR₂ 或 CH₃，後進替代根無論為 Cl, Br, I, NO₂, -SO₃H, COR 或 CH₃，都要佔據對位或隣位，與原來的替代根成 1, 4 或 1, 2 關係。普通言之，對位替代物的產量多比隣位的大。倘若同時亦能生成間位替代物，他的分量必甚小。化學家把這些替代根叫做對定根 (Para directing groups) 或隣定根 (Ortho directing groups)。

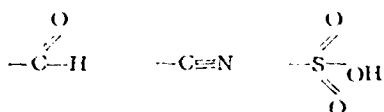




概論 (2) 如果先進替代根是 NO_2 , COOH , SO_3H , CN , 或 CHO , 後進替代根必入間位, 與原來的替代根成 1,3 關係, 同時亦生成少量的隣位或對位替代物。化學家把這些替代根叫做間定根 (Meta directing groups)。



間定根的原子價除與苯環的碳原子相連外, 都具有雙鍵或三鍵根情。



醛根

氮根

磺酸根

隣位, 間位及對位硝代物的產量大小, 除與上文所述有直接關係的係外, 還要跟着反應溫度高低, 反應時間長短, 以及觸媒之

存在與否而生變異。

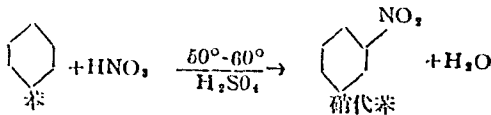
硝代物 (Nitro Compounds)

芳香族硝代物多用氮氧化物和濃硝酸直接化合製成。這種作用叫做硝代作用 (Nitration)。含有隣定根的化合物如 C_6H_5OH 等比含有間定根的較易硝代。舉行硝代作用，通常用濃硝酸和濃硫酸的混合物，叫做混合酸 (Mixed acids)。硝代反應發生時，所成的水立刻和硫酸結合，使硝代作用可以較快進行。

硝代物多是黃色液體或淡黃色及無色固體。固體硝代物容易結晶。多數硝代物都能還原為胺 (Amines)。芳香胺是製造染料的重要原料。工業上用碎鐵和鹽酸，實驗室中多用錫和鹽酸為還原劑。

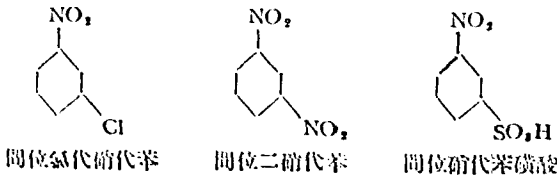
硝代苯 $C_6H_5NO_2$ 硝代苯是黃色液體，在 210.9° 沸騰，有杏仁精的特殊氣味，是皮鞋油的香素。

製法 工業上將等容積的濃硝酸和濃硫酸的混合液，加到固定量的苯中，在 $50^\circ-60^\circ$ 之間加以攪動，製得硝代苯。

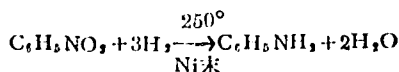


化學性質 硝代苯的化學反應可以分為苯根與硝代根兩項討論：

(1) 苯根 苯環的最重要特性是替代作用。硝代根為間定根，所以硝代苯與別種試劑化合時，主要的產物是間位替代物。



(2) 硝代根 前文已經說過，硝代根可以被還原為胺根，因此硝代苯可以變為苯胺 (Anilino) $C_6H_5NH_2$ 。除掉前文說的還原劑外，把硝代苯蒸氣和氫氣的混合物從 250° 的鎳末中通過，亦變為苯胺。

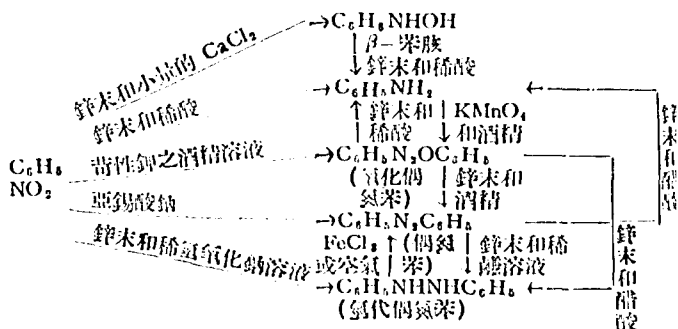


倘用鋅或錫為陰極，把硝代苯溶解在酒精和稀硫酸的混合液中，用電還原，生成苯胺：



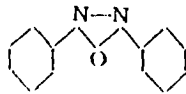
硝代苯 亞硝代苯 β 苯胺 苯胺

硝代苯用還原力不同的還原劑還原，可以得出多種產物如下：

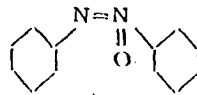


1. 苯胺 (Phenylhydroxylamine) 苯胺是無色固體，在 81.2° 融化的，在濃鹽酸溶液中能轉變為對位胺代苯酚 (Para-aminophenol)

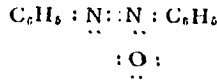
2. 氧化偶氮苯 (Azoxybenzene) 氧化偶氮苯是淡黃色固體，在 36° 融化的。前人以為他有下列結構式。



近年化學家，從研究他的衍生物的同份異構物以及其他實驗結果，多信從下列結構式：

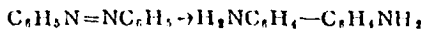


氧與氮間的雙鍵連結，不似多數別種有機化合物為不顯極的 (Non-polar)，却有半顯極性。非表示氧與氮間結合的電子都是從氮原子得來。換言之，氮原子失去一個電子，檢與氧原子；同時又與氧原子共佔一個電子。整個化合物的電子分配法可以排列如下：

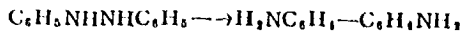


這種排列法使氧原子與氮原子都能完成八個電子外殼。

3. 偶氮苯 (Azobenzene) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$ 。偶氮苯是櫻紅色斜方結晶，在 67° 融化的；用錳和稀鹽酸還原後，生成苯聯胺 (Benzidine)。苯聯胺是製造多種染料的重要原料：



4. 氫化偶氮苯 (Hydrazobenzene) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHC}_6\text{H}_5$ 。氫化偶氮苯是無色固體，在 131° 融化的。他和濃鹽酸混合，發生內部排換作用，變為苯聯胺。



生理作用 硝代苯如果吸進多量，能侵害紅血球，使皮膚顯出暗紫紅色；吸進太多可以斃命。他亦能侵害肝臟使起退化作

用。

用途 硝代苯是製造苯胺的重要原料。配製皮鞋油及金屬去銹劑都加入少量硝代苯，使發生美好的氣味。

二硝代苯 (Dinitrobenzene) $C_6H_4(NO_2)_2$ 二硝代苯有隣位，間位，對位三種同份異構物。苯和混合酸（濃硝酸和濃硫酸）煮沸，主要的產物是間位二硝代苯，同時亦生成少量的隣位和對位同份異構物。隣位，間位，以及對位二硝代苯的融點各是 116.5° ， 89.7° ， 172° 。

二硝代苯含有兩個硝代根，被還原時，生成兩種產物：一種為半還原產物，叫做硝代苯胺 (Nitroaniline) $C_6H_4(NH_2)NO_2$ ；他一種叫做苯二胺 (Phenylenediamine) $C_6H_4(NH_2)_2$ 。

硝代甲苯 (Nitrotoluenes) $C_6H_4(CH_3)NO_2$ 甲苯和混合酸在 0° 起反應，生成三種硝代甲苯，其中以隣位和對位硝代物的產量為較大。平均計算，這種混合物中含有：

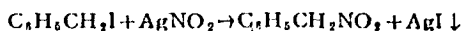
對位硝代甲苯 (m.p. 51.3°) 36.8%

鄰位硝代甲苯 (b.p. 222.3°) 78.8%

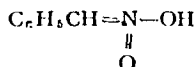
間位硝代甲苯 (m.p. 15.5° , b.p. 231°) 4.4%

硝代甲苯還原後，生成三種甲苯胺 (Toluidine)。他們都是重要的工業原料。

三硝代甲苯 (Trinitrotoluene) $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3$ 1,2,4,6 三硝代甲苯，即 T.N.T.，是歐戰中一種最猛烈的炸藥。他似硝酸甘油，不能自行爆炸。須借助炸媒 (Detonator) 之力，纔能爆炸。因此藏貯及運輸大宗三硝代甲苯較為安全。三硝代甲苯難能單由一步硝代作用製成，普通都分步製他。這種分步製法能使得出的產物中夾雜較少量的不穩定的副產物。

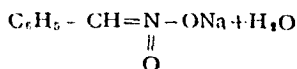
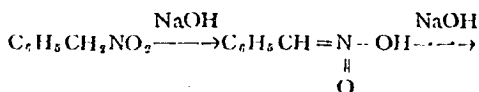


苯基硝代甲烷有兩種活動異構物 (Tautomer)，一種為固體，在 84° 融化的；他一種為液體，在 225° — 227° 沸騰。固體苯基硝代甲烷能和鹼溶液化合，生成鹽。大概他有下列結構式。

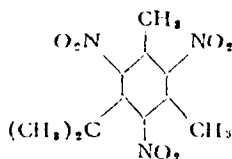


液體苯基硝代甲烷不能自身和鹼溶液起反應，但經過內部排換作用以後，顯出成酸性。因此他是一種假酸 (Pseudo-acid)

；



苯基第三級丁燒三硝代二甲苯 (Trinitro-tertiary-butyl-m-xylene.) 這種硝代物有麝香似的氣味。香料廠中用他配製假麝香，替代自然麝香。更用他為他種香料的助香劑及定香劑。



習 題

1. 下列化合物用：(1) 溴，(2) 混合酸，(3) 或發烟硫酸分別處理後，各生成何種產物？

(1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, (2) 1,2 $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, (3) 1,4 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$

, (4) $C_6H_5NO_2$, (4) 1,3 $C_6H_4(NO_2)COOH$?

2. 每公斤苯值美金 \$0.30, 每磅濃硝酸值美金 \$0.11, 每磅濃硫酸值美金 \$0.016。如要製出 70 公斤硝代苯, 需用若干材料費?

3. 假定製 T.N.T. 時, 只能用碳化鈣為唯一的有機原料, 寫出各步綜合反應式。

4. 倘讓苯基硝代甲烷, 依着前文綜合 β - 酮丁酸酯 (aceto acetic ester) 中所說的原理, 和硝代甲烷化合, 生成何種產物?

第二十四章

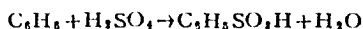
芳香族磺酸

(AROMATIC SULFONIC ACIDS)

本族磺氧化物和濃硫酸加熱，生成磺酸。這種反應不易完畢，普通多用濃硫酸和三氧化硫的混合物為反應物。磺代作用進行之快慢，還要靠着先進替代根的性質如何而定。

苯磺酸 (Benzene sulfonic acid) ($C_6H_5SO_3H$), $3H_2O$
 苯磺酸是白色結晶，在 46° 融化。他不似苯，容易溶解於水。普通言之，含有磺酸根的芳香族化合物都比他們的母體物較易溶解於水。

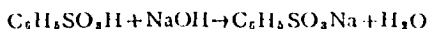
製法 苯和熱的濃硫酸化合得很慢，只生成少量苯磺酸。倘用含有 20% 三氧化硫的硫酸，這種反應雖在平常溫度，亦進行得很快。

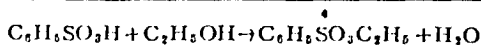


一分子量的苯和 5—6 分子量的濃硫酸在 250° 加熱一小時，除掉苯磺酸外，更生成多量的間位苯二磺酸。在這兩個反應中，副產物都是二苯磺 (Diphenyl sulfone) (C_6H_5) $_2SO_2$ 。

化學性質 苯磺酸的化學性質可從他的成份推測而知，茲分為下列兩項討論：

(1) $-SO_3H$ 根 磺酸根的氫原子有顯著酸性。所以苯磺酸極易和鹼溶液化合，生成磺酸鹽；和醇化合，生成磺酸酯。



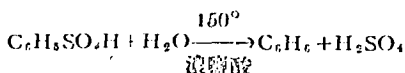


苯磺酸的氫氧根似醋酸的羧基根用氫替代，生成苯磺酰氯（

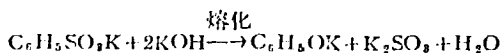
Sulfonyl chloride）：



整個磺酸根可用氧或別種替代根替去。例如苯磺酸和濃鹽酸在 150° 加熱，發生水解作用，變為苯和硫酸：

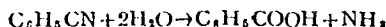
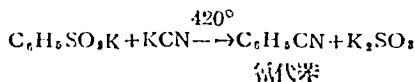


如要將苯磺酸的磺酸根變為氫氧根或氫代根，須用硫酸鹽為反應物：

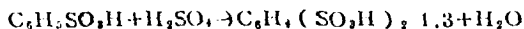


工業上採用這種反應製造各種酚（Phenols）。

下列反應是較重要的反應，因為他能將氫代根直接替進苯環。把氫代根水解，變為羧根，結果生成芬香族有機酸：



(2) 苯環 苯環的特性是替代作用。磺酸根為間定根，所以後進替代根必入間位，生成間位衍生物：

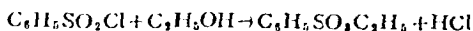


苯磺酰氯（Benzenesulfonyl chloride） $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ 這種化合物是油狀液體，不易溶解於冷水，有特殊氣味。他的沸點在 10 mm 壓力時是 120°。

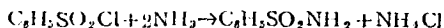
他的化學性質很像氯化乙酰（Acetyl chloride），但不及氯化乙酰的活潑。

他和熱水混合，發生緩慢的水解作用，變為苯磺酸及鹽酸。

苯磺酰氯和醇化合，生成苯磺酸酯。這種反應在 10% 氫氧化鈉溶液中進行較快，普通用他製苯磺酸酯。



苯磺酰氯和氨，第一級胺或第二級胺都能起反應，生成苯磺酰胺。例如他和氨化合，生成苯磺酰胺（融點 156° ）。



甲苯磺酸 (Toluene Sulfonic acid) $C_6H_4(CH_3)SO_3H$

甲苯磺酸是將甲苯用濃硫酸處理製得的。他的隣位衍生物叫做糖精 (Saccharin)，有重要的用途 (見第三十一章)。

對位甲苯磺酰胺 (p-Toluenesulfonamide) $C_6H_4(CH_3)SO_2NH_2$ 1.4 甲苯磺酰胺根的對原子用金屬鈉替去，就生成甲苯磺酸鈉 $C_6H_4(CH_3)SO_2NHNa$ 。在這個化合物中，氮原子和鈉原子直接結合。用次氯酸鈉溶液處理，就變為古達銘 T (Chloramine T) $CH_3C_6H_4SO_2NClNa \cdot 3H_2O$ 。古達銘是強烈的殺菌劑。丹麥 (Dakin) 在歐戰中首先用他治療口。他在商業上，又叫做柯埃奈 (Chlorazene)。二氯古達銘 T (Dichloramine T) $CH_3C_6H_4SO_2NCl_2$ 1.4 亦有殺菌性，但不很溶解於水，所以用途較狹。

習 題

1. 把 25 公分苯用濃硫酸磺代後，除得出 3 公分二苯磺 (Diphenyl sulfone) 外，還可以得出若干公分苯磺酸？
2. 寫出單用氯化鈣綜合古達銘 T 的各步反應式？
3. 倘若單用苯為有機原料，如何可由磺代作用製得這種化合物 $C_6H_3(C_2H_5)(COOH)_2$ 1,2,4。

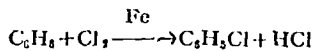
第二十五章

芬香族鹵代物

(HALOGEN DERIVATIVES)

鹵代作用是脂肪族中最重要反應，但在芬香族中，則遜於硝代作用及磺代作用，只能居第三位。氯氣的製法既易，價值又廉，所以工業上多用氯氣。沒在平常溫度為液體，較易稱量，因此實驗室中多用溴。前文已經說過直接磺代作用不易舉行，所以極少直接用磺製磺代物。

苯基鹵代物 前文已經說過，在特種情形下，苯能和氯氣發生加合作用，生成氯化環烷。這種反應較不重要，亦不屬於此，不必討論。但有適當的觸媒在時，氯氣從苯中通過，就起替代作用，生成氯代苯。



普通多用鐵為觸媒，鋁或碘亦有觸進的效力。這類觸媒統稱為鹵素的媒介劑 (Halogen carriers)。大概他們先和氯及苯化合，所成的中產物立刻分解為氯代苯。這種反應的原理必很複雜。這裏所說的不過是一種粗淺的解釋。

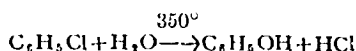
氯代苯 (Chlorobenzene) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 氯代苯是無色液體，有強大的折光性，在 130° 沸騰。他無厭惡的氣味。他比水重，不易溶解於水。

製法 把苯環分子中或任何一個氫原子直接用氯氣替去，都得出氯代苯。讓苯和氯化氫氣以及氯氣的混合物從 400° 的氯

化銅末中通過，亦製得氯代苯。

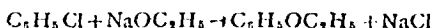
化學性質 各種氯代烷極易和他種試劑起反應，是綜合化學中一種重要的原料。至於氯代乙烯 $H_2C=CHCl$ (Vinyl chloride) 的碳原子因帶有雙鍵結構，只有很小的化學活潑性。前文已經說過，在苯環上，碳的第四價未與別種原子或替代根結合，具有未飽和結構。因此氯代苯的氯原子亦不活潑。

氯代苯和水，氫或氫化鉀等在平常情形分別混合，都近乎不起反應。但在特別情形，氯代苯能和水從膠體二氧化矽中通過，就發生水解作用：

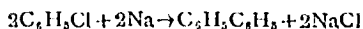


氯代苯的氯雖比氯代烷的較不活潑，不與上述各化合物化合，但他能和下列各種試劑發生反應：

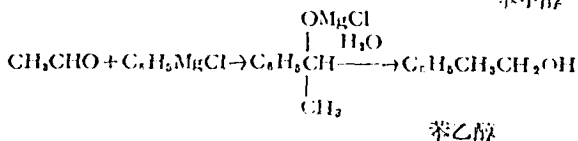
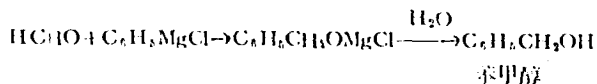
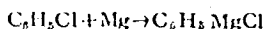
(1) 他和乙醇放在一起加熱，生成苯乙醚；

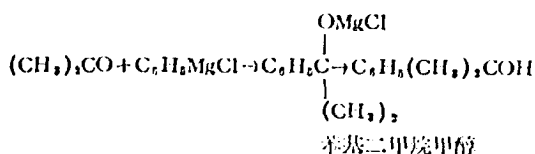


(2) 和金屬鉀起反應(斐迪綜合反應)，生成聯苯 (Diphenyl)；

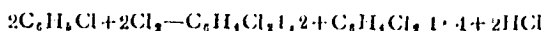


(3) 和鎂化合，生成格利雅化合物 (Grignard compound)；由此可以製得多種成份較複雜的苯基衍生物。





二氯代苯 (Dichloro benzene) $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ 倘若用鐵為觸媒，將氯氣通到氯代苯中，就得出隣位和對位兩種二氯代苯。



普通言之，無論隣定根或對定根與間定根比，都能使後起的替代作用較快的發生。大概在上列反應中先生成隣位替代物，同時發生內部非換作用，變為對位替代物。對位替代物較為穩定，所以最後產物中含有較多量的對位替代物。

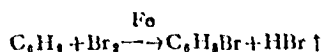
對位二氯代苯是白色結晶，在 52.0° 融化。他無極惡氣味，有穿透性，並且不易溶解於水。新近商業上用他為去臭劑。他無刺戟氣味。家庭，圖書館及博物院中可以用他替代衛生球保護衣服及書籍。

隣位二氯代苯是無色液體，在 179° 沸騰。我們可以用他沖洗鍍銀的器皿。新近工業上用他提取動植物油，雖用濕的原料亦能將油提取乾淨。

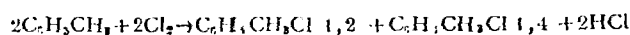
溴代苯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 他的製法與氯代苯相同。他是無色液體，在 156° 沸騰。他的物理和化學性質都與氯代苯的相似。

溴代苯用溴及鐵末處理，得出隣位及對位二溴代苯。對位二溴代苯是固體。

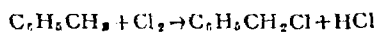
化學研究室中常利用溴和鐵末以及苯液的反應製純粹的溴化氫氣或溴化氫酸；



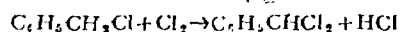
甲苯鹵代物 甲苯為本族中最簡單的側鏈鹵代物。他能生成環鹵代物，亦能生成側鏈鹵代物。環鹵代物有鄰位，間位及對位三種。環鹵代物的製法以及物理和化學性質都與相當的氯代苯相似。



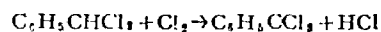
倘在甲苯的沸騰溫度時，通進氯氣，產物是側鏈替代物。這種反應在強烈的太陽光中進行甚快，但不可加入銅媒。於是甲苯的甲烷根的氫原子被氯分步替去，同時放出氯化氫：



苯氯



苯甲氯



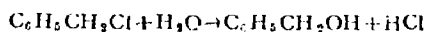
苯基三氯甲烷

苯氯 (Benzyl chloride) $C_6H_5CH_2Cl$ 苯氯是一種氯代烷

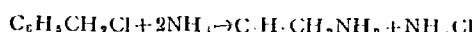
。這類化合物統稱為側鏈鹵代物 (Halides)。

物理性質 純粹苯氯是無色液體，商業苯氯呈淡黃色。他在 179.4° 沸騰，有刺戟的氣味，比水重，不溶解於水。

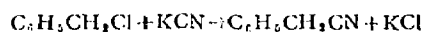
化學性質 苯氯比氯代甲苯活潑得多。他似氯代烷，能和水，氫或氫化鉀等發生反應。他和稀酸溶液在一起煮熱，就被水解為苯醇 (Benzyl alcohol)：



他和氨化合，生成苯胺 (Benzyl amine)

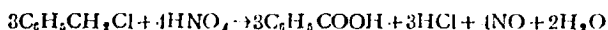


他和氰化鉀起反應，生成苯氯 (Benzyl cyanide)



苯氯和乙醇鈉化合，生成苯乙醚；亦能和鈉代甜菜酸或鈉代 β -酞丁酸酯起反應，生成分子量較大的產物。他和有機酸鹽化合，生成酯。如用金屬鈉為試劑，乙醚為溶劑，就發生斐迪（Fittig）及阜爾茲（Wurtz）綜合反應。如用無水氯化鋁為觸媒，發生福爾杜容來服（Friedel Crafts）綜合反應。由此觀之，側鏈鹵代物或代物都是極有用的綜合試劑。

多數側鏈鹵代物可以氧化為有機酸。



前文所說的各種反應不但能區別苯氯與氯代苯，并能推廣為區別環屬鹵代物與側鏈的鹵代物（Halides）。普通採用下列兩種方法：

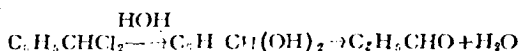
(1) 氧化作用 氧化作用最易舉行。把含鹵的未知物氧化後，倘若得出不含鹵的有機酸，表示原來的未知物為側鏈鹵代物。如為環屬鹵代物，產物必為環屬鹵代有機酸或根本不起反應。最簡便的試鹵法是將產物放在潔淨的銅箔上，向噴燈中灼燒。綠色藍綠色火焰表示鹵的存在。這種試法叫做柏斯坦因試法（Beilstein test）。

(2) 水解作用 這種試法根據環屬鹵代物比側鏈鹵代物較不活躍。側鏈鹵代物能起尋常水解作用，環屬鹵代物不能發生這種作用。把含鹵的未知物和稀氫氧化鈉溶液煮沸；如果混合液呈鹵離子反應，表示原來的未知物為側鏈鹵代物；陰性反應（Negative test）表示他為環屬鹵代物。

生理作用 苯氯的生理特性是催淚作用。他的蒸氣能刺激眼膜及鼻孔使人啼哭。苯溴，苯碘亦具有此種特性。

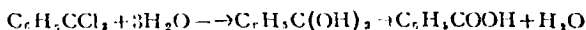
苯甲氯（Benzal chloride） $C_6H_5CHCl_2$ 苯甲氯是無色

液體，在 214° 沸騰。他不似苯氯，無催淚性。他的重要化學特性是水解作用。他的側鏈含有兩個氯原子。他和鹼溶液在一起加熱，極易發生水解作用。所成的苯甲二醇不穩定，立刻失去水分子，變為苯甲醛：



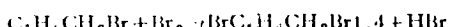
因此苯甲氯是製苯甲醛的一種重要原料。

苯基三氯甲烷 (Benzo-trichloride) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$ 苯基三氯甲烷是無色液體，在 220.7° 沸騰。他和水加熱，先生成苯甲三醇；這種產物立刻失去一個水分子，變為苯甲酸：



溴代物 甲苯的側鏈溴代物的物理和化學性質與相當氯代物的相似，不必重述。

把苯氯繼續用溴和少量鐵末處理，生成對位溴代苯氯。



對位溴代苯的流淚性比苯氯的厲害。歐戰中用他為軍用毒品。再用氫化鉀處理，環上溴原子不起變化，側鏈溴原子被替去，生成對位溴代苯氯 (Bromobenzyl cyanide)。對位溴代苯氯是一種極強烈的催淚劑。

習 題

1. 試述用氯化鉦及氯化亞銅製氯代苯的方法與德康製氯法 (Deacon process) 比較，有何種相似點？
2. 如果單用乙醇為唯一原料，說明如何可以製得鄰位二氯代苯。
3. 說明一種製三苯代甲醇的方法。

4. 借助 β -酮丁酸乙酯的綜合反應，如何可用乙醇製得下列各種化合物：(1) $(C_6H_5CH_2)_2COHCH_3$ ，(2) 對位 $CH_3C_6H_4CH_2COOH$ ，(3) $C_6H_5CH_2CH_2CH_2CHOHCH_3$ ；

5. 寫出對位乙燒苄溴 (p-Ethyl benzyl bromide) 和甲醇鈉 CH_3ONa 的反應式？得出的產物，用過量的碘化氫處理，可以得出何種產物？

6. 把下列化合物分別氫化，能得出何種產物，(1) 對位溴代甲苯 (2) 乙烷，2 硝代，4 溴代苯，(3) 2,5 二溴代，3 苯基三氮甲烷。

第二十六章

胺，氫代苯以及重氮化物

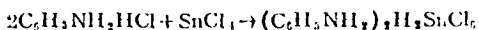
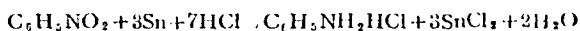
苯基胺是氮的苯基衍生物，有第一級，第二級和第三級三種。最簡單的為苯胺，商名安尼林 (Aniline)。

苯胺 $C_6H_5NH_2$ 苯胺首先從靛青分解物中提取出，所以西名為安尼林 (Anil 阿刺伯字，靛草)。

產佈 把多種自然產的物料用化學方法處理，都能得出苯胺。自然界中却無游離苯胺。苯胺是煤膠分餾物中主要的鹼性成份。

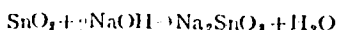
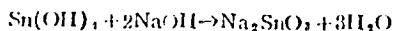
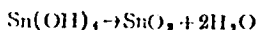
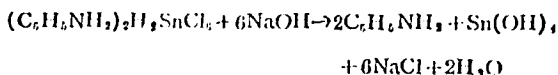
物理性質 苯胺是油狀液體，在 184.4° 沸騰。他比水重，極難溶解於水。純粹的苯胺是無色；商業苯胺却是黃色或棕紅色。純粹苯胺與其他芬香族化合物相似，容易受光及空氣作用，轉變為黃色或棕色；最後變黑色。他有特殊的，但非極厭惡的氣味。

製法 苯胺無論在工業上或實驗室中都是將硝代苯還原製得的。工業上用鐵和鹽酸，實驗室中用錫和鹽酸為還原劑：

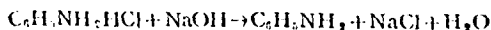
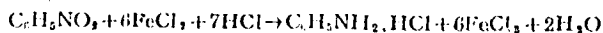


苯胺氯化錫酸鈣鹽

加入過量的濃氫氧化鈉溶液，就分出游離苯胺。通進水蒸汽，苯胺成油狀液體通出：



將近實驗室中因錫太貴，用碎鐵替錫為還原劑：



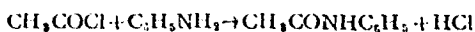
將硝代苯蒸氣和氧氣的混合物從 $300^\circ - 400^\circ$ 的鋼末中通過，就製得苯胺。將蒸氣和氮從燒結的氧化銅或氯化亞銅末中通過，產物亦是苯胺。這種反應很可驚異，因為把硝基化合物的氮原子直接用胺根替去，是一種極不常見的例子。

化學性質 苯胺有苯根的化學特性，亦有胺根的特性。

苯根 C_6H_5 為電負根，能增大別種替代根的酸性，或減小別種替代根的鹼性。把氮的氫原子用苯根替去，產物的沸點比氮的高得多，同時他的溶度及成鹼性都比氮的小。

(1) 胺根： 苯胺的水溶液只是弱鹼性。他和無機酸化合，生成能溶解的白色苯胺氯化氫結晶 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ 。他似氯化銨，能和氯化金或氯化鎘化合，生成錯性氯化物 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{AuCl}_6$ 或 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 。定量分析中有時利用這些鹽鑑定該金屬。苯胺鹽亦是標定酸溶液的一種標定劑。

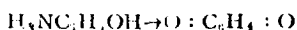
苯胺對於氯化乙醯的反應極似烷胺：



乙醯苯胺

苯胺和各種氯化鎂所成的酯胺，統稱為酯苯胺 (Anilide)。醋酸酐和苯胺加熱，變成乙酯苯胺。昔人用以退熱或去斑疔。他似別種酸胺，在血中容易水解為苯胺和醋酸。今日醫院中不用此藥就是恐怕由水解作用所成的苯胺能傷害人體。乙酯苯胺的酯根 (CH_3CO) 能保護胺根，使他不至為濃硝酸或其他氧化劑所分解。製硝代苯胺 (Nitroaniline) 時，就利用這個原理。硝代乙酯苯胺製成之後，加入稀酸水解，得出硝代苯胺。

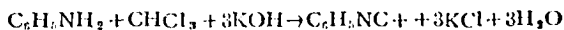
苯胺容易被氧化。例如他和鉻酸 ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$) 起反應，變為苯對醌 (Quinone)：



苯對醌是黃色固體，有極惡的氣味。他能和水蒸汽揮發，是一種環式二酮。

由苯胺變為苯對醌的反應據說可以代表把芬香族化合物變為脂肪族化合物的一種過程。苯對醌有特殊氣味，大概因為他有環狀結構。

苯胺和哥羅芳及酒精鉍氧化鉀溶液在一起加熱，就起反應，生成異性氫代苯：



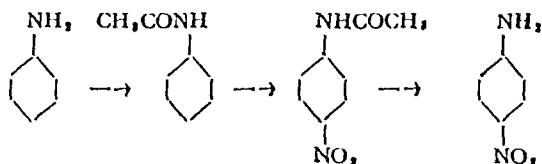
這種產物似異性氫代甲烷，有極極惡的氣味。

苯胺和亞硝酸在低溫度時所起的反應與胺胺的不同。這種反應在工業上有重要的用途，攔到後文詳細討論（參看苯基重氮化合物）。

在苯胺分子中，胺根的兩個氫原子都能用烷根或苯根替去。

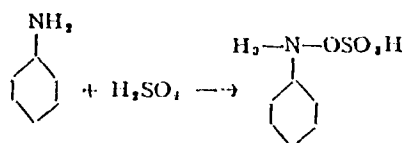
(2) 苯根 苯根的特性已說過多次，不必重述。前文亦已說

過，倘把苯胺硝代，胺根因易被氧化，須用乙醯根保護。乙醯苯胺硝代後，主要的產物是對位乙醯硝代苯胺。對位乙醯硝代苯胺水解，就得出對位硝代苯胺 (Para nitro anilino)

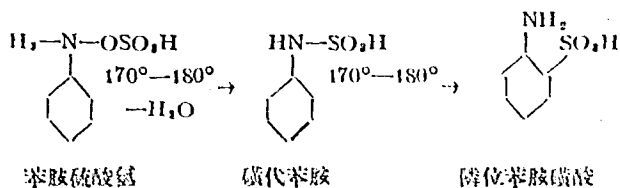


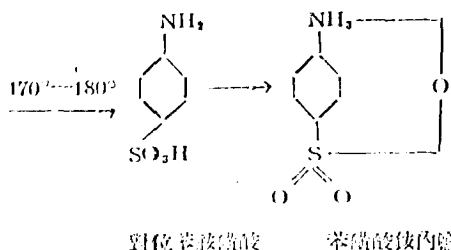
對位硝代苯胺生成黃色結晶，是一種染料。他有苯胺的特性，亦有硝代苯的特性。

苯胺和濃硫酸混合，發生磺代作用。他先和硫酸加合，生成苯胺硫酸氫：



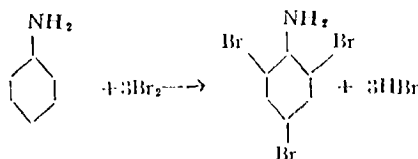
把苯胺硫酸氫加熱，立刻失去水分子，同時發生兩次內部排換作用，最後變為對位苯胺磺酸 (Sulfanilic acid)。苯胺磺酸是白色結晶，能溶解於水。他是製造甲堯橙 (Methyl orange) 及別種染料的重要原料。





苯胺磺酸含有磺酸根及鹼性胺根，所以能生成銨內鹽 (Inner ammonium salt)。

初學者須注意含有特定根或對定根的苯環能使聯起的替代反應，較易發生。胺根是特定根，能使苯胺的氧原子變較活潑。因此於苯胺溶液中，雖加較和緩的試劑如溴水，就能立刻發生替代反應，生成對稱的白色三溴苯胺沉澱。



這個反應發生及完畢都甚快，可用以鑑別苯胺，亦可用以從海鹽中提煉溴。將海鹽用氫水處理後，放出的游離溴用苯胺吸收。再從所起的三溴代苯胺沉澱，用化學方法提取溴。前數年埃索倫船 (S. S. Ethyl) 在每分鐘內依着上述法曾處理 7000 加倫之多的海水。他曾犧牲一次之航行專為試驗上述法之有實用與否。

苯胺的環形替代物，亦可用間接方法製得。例如把鄰位二氯代苯用乾的氮氣及特種銅羣如氯化亞銅處理，製得鄰位氯代苯胺。將環屬氮原子用胺根直接替代，是一種不常見的例子。

生理作用 苯胺有劇毒，能由呼吸器或皮膚侵入。他能侵

害神經系，使體溫降低，最終發生麻木症候；兩手掌顯出青紫色。苯胺亦能侵蝕紅血球。吸進多量者有斃命之虞，倘以每一公斤體重計算，致死劑是 0.005 公分。已中毒之人對於苯胺的恐怖感覺非常靈敏。普通分量不足以影響健康者，就能使中毒之人手掌降壓，精神不支。據說立刻吸入氧氣，可以解除這種痛苦。

用途 苯胺的最大用途在於製造染料中間物 (Dye intermediates)。製造藥品，顏料以及指示劑等都需要大宗苯胺。他亦是一種商業溶劑，可用以配製橡皮產品等。

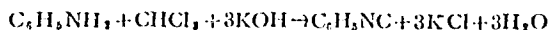
苯一甲胺及苯二甲胺 (Mono and dimethylaniline) 苯胺和氫代甲烷加熱，他的胺根氮原子被甲烷根替去，最後生成第四級銨鹽。工業上使用苯胺，甲醇和鹽酸製造大宗苯一甲胺 $C_6H_5NHCH_3$ ，及苯二甲胺 $C_6H_5N(CH_3)_2$ 。他們都是苯胺的重要衍生物，尤以苯二甲胺在工業上有極大的用途。

他們的物理和化學性質俱似苯胺，不必重述。他們屬於混合胺，因為他們既含有芳香族苯根又含有脂肪族燒根。他們是最簡單的第二級和第三級芳香胺。他們的成鹼性都比苯胺的強。

第一級第二級和第三級芳香胺的鑑別法

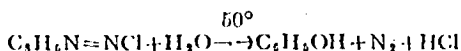
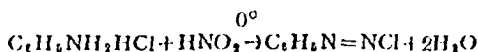
第一級和第二級芳香胺都能和氯化乙酐化合，生成乙酐苯胺。這種反應可用以區別第三級芳香胺，因為惟有第三級芳香胺不能與氯化乙酐發生反應。

異性氫代苯的生成反應可用以鑑別第一級芳香胺，因為第二級和第三級胺都不能發生這種反應。

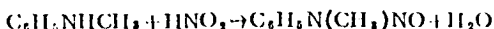


我們亦可用亞硝酸鑑別第一級第二級第三級芳香胺。第一級芳香胺氯化氫鹽和他化合，生成重氮化物 (Diazonium com-

found)。溫度升高，重氮化物就分解為苯酚（Phenol）及氮氣等：

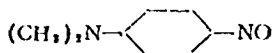


第二級苯胺和亞硝酸化合，生成苯胺亞硝代物

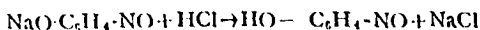
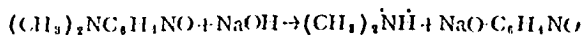


多數芳香族的甲胺亞硝代物是黃色液體或固體。他們用稀酸處理，容易發生水解作用。

第三級芳香胺，不似第三級脂肪胺，能和亞硝酸起反應。但因氮根的氮原子全被芳根替去。所起的反應與第二級胺的不同。例如亞硝酸不與苯二甲胺的胺根，但與他的對位氮原子化合，生成對位亞硝代苯二甲胺。

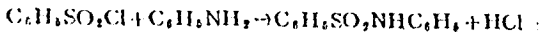


這種產物是綠色固體。他和氫氧化鈣溶液加熱，變為二甲胺和對位亞硝代苯酚。再加入稀鹽酸，得出對位亞硝代苯酚（Para nitroso phenol）。

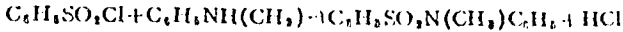


這個反應不但可以區別苯二甲胺及苯二甲胺並可用以製純粹的二甲胺。

那恩植（Hinsberg）用苯磺酰氯（Benzene sulfonyl chloride）為分開及鑑別三級芳香胺之用，得出的產物統稱為苯磺酰苯胺（Sulfonamide）。苯磺酰氯和第三級芳香胺不起反應。他和第一級第二級苯胺的反應如下：



苯磺醯苯胺



N—甲基苯磺醯苯胺

從第一級芳香胺得出的苯磺醯苯胺 (Benzenesulfonamide) 還含有一個與氮原子結合的氫原子。這個氫原子介在兩個電負性之間，就顯出成酸性。所以苯磺醯苯胺容易溶解於氫氧化鈉溶液。

從第二級芳香胺得出的苯磺醯苯胺不含氫原子，就不能溶解於氫氧化鈉溶液。我們根據這個差異點可以分開第一級和第二級胺。把苯磺醯苯胺水解就得出原來的苯胺。

甲苯胺 (Toluidines) $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{NH}_2$ 甲苯胺有鄰位，間位及對位三種，與苯胺為同份異構物。他的甲基很不似苯胺，不與氮原子，但與苯環直接結合。分子量比甲胺更大的同系物則為二甲胺 (Xylidines) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 。

前文所討論的胺只含有一個苯根。二苯胺和三苯胺可以代表單純的第二級和第三級芳香胺。

二苯胺 (Diphenylamine) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ 二苯胺是白色固體，在 25° 融化的，有美好的氣味。他是把苯胺氯化氫鹽和苯胺的混合物加熱製成的。定量分析中有時用他為定量的指示劑 (重鉻酸鉀滴定法)。定性分析中用他鑑別硝酸根和亞硝酸根。他在濃硫酸溶液中能和硝酸鹽或亞硝酸鹽起反應，發生深藍色變化。

氮的氫能和鈉化合，生成鈉胺 (Sodamide) NaNH_2 和氫氣。二苯胺的氮原子介在兩個電負性之中，能顯出成酸性。所以

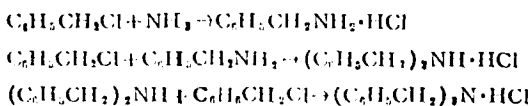
二苯胺亦能和鈉化合，生成二苯鎂胺 (C_6H_5)₂NNa。這種產物用溴代苯處理，就變為三苯胺。

三苯胺 (Triphenylamine) (C_6H_5)₃N 三苯胺是白色固體。他的氮原子與三個電負根結合，所以他無成鹼性，不能與酸化合而成鹽。

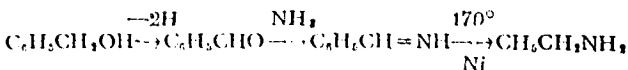
苯胺 (Benzylamines) 這類化合物為芳香族的胺類，胺根與側鏈結合。他的化學性質與脂肪胺的相似。第一級，第二級和第三級苯胺都能生成與三級脂肪胺相類似的衍生物。

第一級苯胺 (Primary benzyl amine) $C_6H_5CH_2NH_2$ 第一級苯胺是液體，有氨似的氣味。他的鹼性比苯胺的強，稍能溶解於水。

苯氯和氨在密封管裏在 100° 化合，生成三級苯胺的混合物如下：

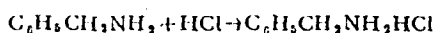


純粹的第一級苯胺可用下列綜合反應製得。這種反應亦可用以綜合與苯胺同類的其他第一級胺。苯醇和氯氣以及氨的混合物在 170° 加熱，加入銀末為觸媒，生成苯胺。全部反應的經過大概如下：苯醇先失去氧原子，變為苯甲醛；苯甲醛與氨化合，變為苯亞胺；苯亞胺被氫原子還原，生成第一級苯胺：

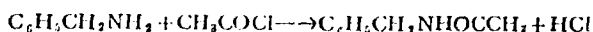


在上列反應中，如用脂肪族第一級胺替代氨，就製得芳香和脂肪的混合胺，

第一級苯胺容易和酸化合，所成的鹽能溶解於水：



他和鹼化物或有機酸衍化合，生成乙醯苯胺 (N-Benzyl amido)



乙醯苯胺

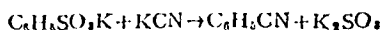
苯胺和哥羅芳及酒精氫氧化鉀溶液在一起加熱，生成異性氫代苯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NC}$ 異性氫代苯有厭惡的嗅味。苯胺和亞硝酸起反應，生成苯醇 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ 。

第一級苯胺被高錳酸鉀溶液氧化，生成苯甲酸。這個反應證明苯胺分子中含有一個苯環。

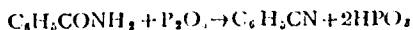
前文說的各种反應都能表演芳香族的側鏈替代物在化學反應中，顯出脂肪族化合物的種種特性。

氫代物及異性氫代物

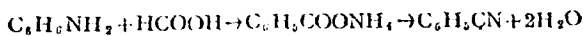
氫代苯 (Phenylcyanide) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ 氫代苯是液體，有臭似的氣味；苯磺酸鹽和氫化鉀在一起溶化，得用氫代苯：



苯甲醯胺 (Benzamido) 和五氧化磷起反應，亦生成氫代苯。

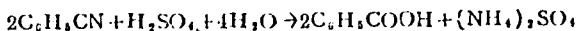


芳香族氫代物亦可利用特種副煤之力製成。例如把苯胺和蟻酸的混合物加熱到 400° ，用活性碳或膠體二氧化矽為副煤，就製得氫代苯：

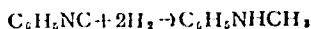


氫代苯的化學性質極似脂肪族氫代物，用錳錳香或用錳和鹽酸還原，產物都是苯胺。

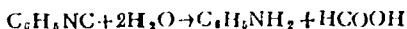
氯代苯和稀硫酸(3份硫酸+1份水)加熱,就水解為苯甲酸和硫酸銨:



異性氯代苯(Phenyl isocyanide) C_6H_5NC 異性氯代苯較不重要。他被鎘和酒精還原,變為苯甲胺:



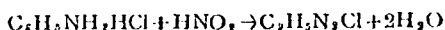
把他水解,氮原子和羰原子分裂,變為苯胺和碳酸:



上列兩種反應證明異性氯代苯具有這種結構 C_6H_5NC

苯基重氮化物(Diazonium Compounds)

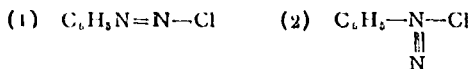
亞硝酸不穩定。普通使用亞硝酸鎘和稀醋酸或亞硝酸鈉和稀醋酸的混合物替代亞硝酸。第一級芳香胺和亞硝酸在 0° 起反應,生成苯基重氮化物。辜利思(Gries)首先發現這種反應:



苯基重氮氣是固體,乾時能爆炸。他能溶解於水。因此與他有關係的一切綜合反應都須在水溶液中舉行。

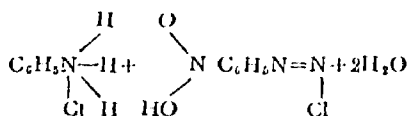
苯基重氮化物的結構式有兩種:(1)根據凱克禮(Kekulé)的偶氮苯結構式,雙鍵當在兩個氮原子之間,氮原子與第二個氮原子相連。

(2)依着波朗思杜蘭(Blomstrand)建議,第二個氮原子單獨與第一個氮原子相連;氮原子不與第二個氮原子,但與第一個氮原子相連:

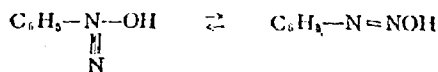


苯基重氮化物用亞硝酸鎘或用鮮末和醋酸等分別還原,變為

苯肼氯化氫鹽 (Phenyl hydrazine hydrochloride) $C_6H_5NHNH_2 \cdot HCl$ 。這個反應證明結構式 (1) 為合理。至於其餘的實驗結果，多傾向於採納結構式 (2)。例如把苯胺氯化氫鹽變為苯基重氮化物反應，就顯然表明苯基重氮化物的氮原子是與第一個氮原子相連，因為在苯胺氯化氫分子中與氯原子相連的氮原子是苯基重氮化物的第一個氮原子。



苯基重氮氫化物的結構 苯基重氮氣在水溶液中能電離為電負氮原子和電正重氮離子 $C_6H_5N_2^+$ 。苯基重氮化物亦能和氯化鉍或氯化金化合，生成錯鹽。他和氧化銀及水化合，變為苯基重氮氫氧化物 $C_6H_5N_2OH$ 。這種產物有強鹼性，但不穩定，只能存在強酸溶液中。苯基重氮氫氧化物雖有強鹼性，却能和氫氧化鈉等化合而成鹽。這個反應表明苯基重氮氫氧化物有成鹼性又有成酸性。韓資 (Hantzsch) 以為他能生成下列兩種同份異構物：



苯基重氮氫氧化物

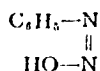
苯基重氮氫

(Benzeno diazonium hydroxido) (Benzene diazo hydroxide)

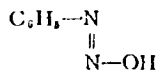
鹼性化合物

酸性化合物

苯基重氮氫的結構式代表鹼性同份異構物。他能成兩種立體異構物如下：



縱，苯基重氮氫



橫，苯基重氮氫

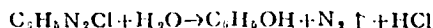
(Syn-benzenediazo hydroxide) (Anti benzene diazohydroxide)

縱 (Syn.) 和橫 (anti) 兩字表示這種雙鍵的氮能生成兩種立體異構物。這與從前所說的順 (Cis) 和反 (Trans) 兩字有相類的意義，表示雙鍵的氮能生成兩種立體異構物。

苯基重氮氫溶液和氫氧化鉀化合，生成兩種鉀鹽。他們的物理及化學性質不同，縱的比較穩定。

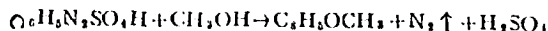
重氮化物的重要反應

(1) 最易舉行的是替進氫氣的反應。將苯基重氮化鹽的水溶液加熱，就起水解作用，生成苯酚 (Phenol)；

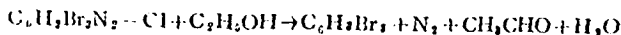


這個反應極易發生，因此用苯基重氮化鹽製別種化合物時，產物中容易夾雜有苯酚。

(2) 甲醇的結構式與水的很相似，所以他亦能和苯基重氮化鹽化合。重氮化鹽和甲醇煮沸，發生下列反應，生成茴香醚：

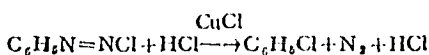


茴香醚又叫做茴香油精，是一種混合醚。如用乙醇代甲醇，產物是苯乙醚 (Phenetole)。倘若苯環中已含有電負性，苯基重氮化鹽與乙醇的反應，就與上說的不同。例如三溴代苯基重氮氫和乙醇在一起煮沸，主要的產物是三溴代苯和乙醚：



上列各類反應都能除去苯環的硝代根。

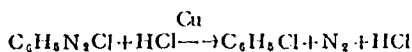
(3) 苯基重氮化鹽和氫酸，借助氯化亞銅的觸力，發生反應，變為氯代苯。這種反應叫做沙登邁爾反應 (Sandmeyer reaction)。例如把苯基重氮鹽溶液加到熱的氯化亞銅和稀鹽酸的混合物中，就放出氮氣，生成氯代苯。



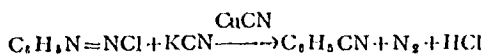
倘用溴化亞銅和苯基重氮鹽為反應物，產物是溴代苯。

用這種反應製碘代苯時，不必加入氯化亞銅為觸媒。只要將冷的苯基重氮鹽溶液用碘化鉀溶液和小量的稀硫酸加熱處理，就得出碘代苯。

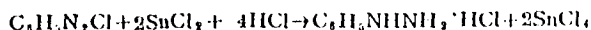
氯化亞銅不穩定，不易保藏。於是格杜曼 (Gattermann) 改用極細的銅末為觸媒。讓苯基重氮化鹽溶液和銅末以及稀鹽酸在一起加熱，生成氯代苯。這種反應叫做格杜曼反應。



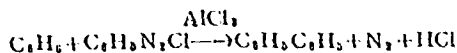
(4) 苯基重氮鹽溶液和溫熱的氰化鉀溶液以及小量的氯化亞銅起反應，生成氯代苯：



(5) 把苯基重氮化鹽變為苯腈是一種重要的反應。苯基重氮化鹽和二氯化錫在鹽酸中（亦可用錫和鹽酸替代）起反應，生成苯腈，同時不放出氮氣：



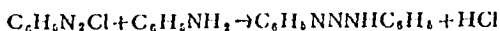
(6) 苯基重氮化鹽亦能發生魏利杜客來服反應。固體苯基重氮鹽和苯借助無水氯化鋁之力，變為聯苯 (Diphenyl)。



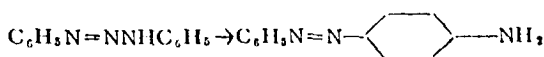
上述各種反應尚未畢盡苯基重氮化鹽的化學作用，但已是表演他在綜合有機化學中有廣大的用途。

苯基重氮化鹽的配合反應 (Coupling) 苯基重氮化鹽和三級芳香胺或苯酚都能起反應。這類反應統稱為配合作用。

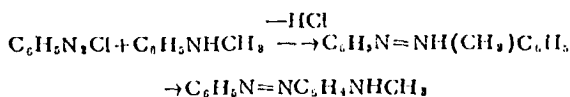
如有多量的醋酸鈉在時，苯胺和苯基重氮化鹽化合，失去醋酸，所成的苯基重氮苯胺 (Diazaminobenzene) 含有三個相連的氮原子。



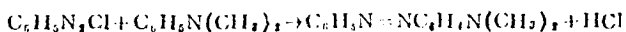
這種產物在 40° 和苯胺以及苯胺重氮化鹽加熱， $-NHC_6H_5$ 原子團發生內部排換作用，變為苯基對位偶氮苯胺 (Para amino azobenzene)



苯甲胺和苯基重氮化鹽加熱，所起的反應與上述的相似。先生成苯基重氮苯甲胺。苯基重氮苯胺立刻轉變起苯基對位偶氮苯甲胺 (Para methyl amino azobenzene)

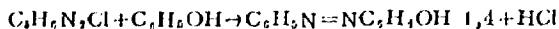


苯二甲胺的胺根不含有氮原子。他對於苯基重氮化鹽的作用，可以有兩種推測；(1) 他似第三級脂肪胺完全不起反應，(2) 與胺根相對的氮原子起反應。推測 (2) 能與實驗結果相符；



這種反應發生時，不生成中產物，就不起內部排換作用。主要產物是苯基對位偶氮苯二甲胺 (Para dimethyl amino azobenzene)

苯基重氮化鹽在鹼性溶液中與醇混合，所起的配合反應與他和苯二甲胺的相似：



對位苯基偶氮苯酚

簡捷言之，由配合作用所成的產物都是染料。苯基重氮化鹽以及上列說的各种反應物如苯胺，苯酚等是工業上製造偶氮染料 (Azo dyes) 的重要原料。

習 題

1. 把硝代苯 (比重 1.20) 用碎鐵和鹽酸 (40% HCl, 比重 1.20) 還原為苯胺氯化氣鹽，須用若干公斤鹽酸及若干公斤鐵以及若干公斤硝代苯，纔能得出 3 公斤苯胺氯化氣鹽。

2. 把苯磺醯苯胺 (Benzene sulfonamide) 溶解在氫氧化鈉溶液中，生成苯磺醯苯胺鈉鹽。試寫出這種鈉鹽的兩種結構式并各舉一種證明理由。

3. 如何可用乙醇和苯製得 1,4 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$?

4. 如何可用苯基重氮化鹽的反應製得下列五種化合物：
 (1) 1,4 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{I}$, (2) 1,2- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Br})\text{COOH}$, (3) 1,3 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{Cl}$. (4) 1,2 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{NHCH}_3$, (5) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$?

第二十七章

苯 酚

(PHENOLS)

含有一個或一個以上氫氧根并與苯環或其他芳香環直接結合的化合物，統稱為酚 (Phenol)。他們的結構似醇，但化學性質相差甚大。所以另起名為酚。前文已經說過苯環的六個碳原子都有未飽和結構，酚的氫氧根就與這種未飽和碳原子相連。因此他的結構又與從前所說的烯醇 (Enol) 很相似。他能顯出烯醇的多種特性。含有一個氫氧根的酚只有一種，即苯酚 (Phenol)，通常稱為苯酚，多氫氧根的同份異構物甚多。下文只能提出較重要的加以討論。

一、一元酚 (Monohydric phenols)

苯酚 (Phenol) C_6H_5OH 苯酚是最普通以及最簡單的酚。他是煤膠的一種重要成份。煤膠中約含有 0.7% 苯酚。把他分餾，苯酚在 200° — 250° 之間蒸出。木炭膠 (Wood tar) 中亦含有苯酚，微量的苯酚在入尿中和硫酸化合，變為苯基硫酸氫 $C_6H_5HSO_4$ 。

物理性質 純粹的苯酚是白色結晶，在 42° 融化，在 182° 沸騰，有特殊的氣味。讓他和空氣(及光接觸)，逐漸變紅，最後暗紅。每 100 份水在 16° 能溶解 6.6 份酚。苯酚亦能溶解小量的水。

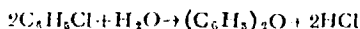
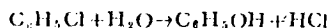
製法 煤膠為苯酚的重要來源，可惜產量太小，不足供應

市品。所以工業上須採用綜合反應製他。將苯磺酸鹽和過量氫氧化鈉在鐵釜裏在 300° 上下熔化，生成苯醇鈉：



加入稀硫酸，就得出苯醇。這種方法曾經推廣為製別種苯醇及萘醇等之用。

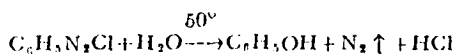
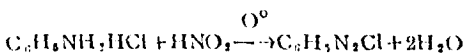
新近借助特種副煤，發明了苯醇的多種新製造法自 1927 年起，美國工廠將氯代苯蒸氣和水蒸汽從 100° 的膠體二氧化矽中通過，得出多量苯醇，同時生成少量二苯醚：



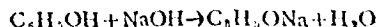
讓苯蒸氣和氯氣的混合物從無水氯化鋁或鋇水中通過，亦能得出苯醇：



實驗室中將苯基重氮化鹽，加以水解，得出純粹苯醇：



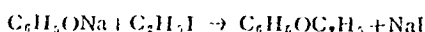
化學性質：(1) 氫氫根 苯醇以及別種醇只在少數反應中，顯出脂肪醇的化學性質，但在大多數反應中與醇絕不相似。他們的氫氫根因為與電負的苯根結合，顯出成酸性。例如 0.1m 苯醇溶液的電離度是 0.0037%，他的電離恆數為 1.0×10^{-10} (碳酸的恆數 $= 3.4 \times 10^{-7}$)。所以他只能溶解於氫氧化鈉溶液，生成苯醇鈉：



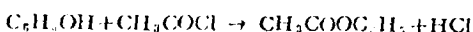
苯醇的酸性比碳酸的弱，不能溶解於碳酸氫溶液。他和三氯

化鐵化合物，生成紫色鐵鹽溶液。普通言之，將中性三氯化鐵溶液加到任何酚中，都能發生顏色變化。這個反應常用以區別酚以及烯醇態化合物。

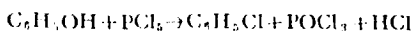
苯酚鈉和碘代乙烷在 200° 化合，生成苯乙醚：



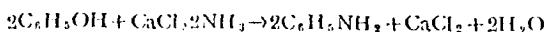
苯酚和氯化乙酰化合，生成醋酸苯酯：



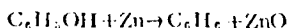
苯酚用三氯化磷或五氯化磷處理，他的氧氣根被氯原子替去，變為氯代苯，同時生成多種副產物如磷酸苯酚 $(C_6H_5)_2HPO_4$ 等：



● 苯酚的氧氣根亦可用強根替去。他和二氯化鈣化合，變為苯胺：



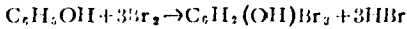
苯酚和鋅末加熱，就失去氧，生成苯及氧化鋅：



2. 苯基 苯基的特性是替代作用。含有氧氣根的苯環和別種試劑混合，較易發生替代作用。多種不能和苯發生替代作用的試劑，都能和苯酚發生替代反應。至於別種都能和苯或苯酚起反應的試劑，與苯酚化合得較快。例如苯酚和這類試劑在較低的濃度及較低的溫度就能發生替代反應。芳香族環氧氣根和胺根，在化學作用上，雖相反，都能使苯環和別種試劑較易發生替代反應。

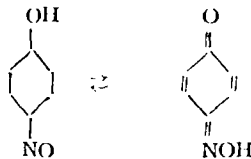
苯酚和濃溴水混合，隣位及對位氧原子同時被替去，發生多量的 2,4,6-三溴代苯酚沉澱。有機分析中常利用這個反應鑑定

苯酚；

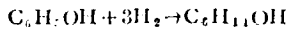


他和稀硝酸混合，生成隣位和對位硝代苯酚。如用濃硫酸及濃硝酸為反應物，主要的產物是苦味酸（Picric acid）。

苯酚和亞硝酸混合，對位碳原子被替去，生成對位亞硝代苯酚。對位亞硝代苯酚有下列兩種活動異構物：



苯酚的苯環可以還原。例如他和銀末的混合物在 180° 及高壓力下，用氫氣處理，得出環己醇（Cyclohexanol）。這種產物中夾雜有 5—10% 苯酚和小量環己酮，環六烯等。



醋酸環己酯（Cyclohexyl acetate）是工業上配製火棉漆的一種良好溶劑。

(3) 苯酚分子 C_6H_5OH 苯酚被強烈氧化劑氧化，就分解為碳原子較少的分解物。例如苯酚用高錳酸鉀溶液分解後，產物是酒石酸，二氧化錳及水等。如有氮在時，苯酚能和硝基起反應。產物似樹脂，在生成時容易鹼化，但被強熱就聚合為不融化的固體物，叫做假琥珀（Bakelite）。假琥珀是美國哥倫比亞大學化學教授柏克蘭（Bakeland）的發明品。假琥珀已用以製造唱盤，自來水筆桿，傘柄以及電的絕緣體。製造別種人造樹脂及假樟腦，亦用苯酚以及隣位或對位二氯代苯為原料，并以氯化鎊或六甲羧四胺（Hexamethylene tetramine）為觸媒。

生理作用 苯酚的稀溶液有強烈的殺菌性。濃溶液或固體苯酚有猛毒，能侵蝕皮膚，發生劇痛的燙泡。苯酚的中毒能發生兩種危險；(1) 侵害局部細胞，(2) 侵害神經系。內服苯酚者發生昏睡，同時瞳孔縮小得很厲害，約在一小時之後斃命。致死劑為一盞斯或較少些。

用途 苯酚是醫院中常用的殺菌劑，亦是製造染料，染料中產物、藥品，顯影劑以及人造脂的必需原料。在 1926 年美國共製出 24,000,000 磅苯酚，大部份苯酚用於製造人造脂。美國每年製造藥品約需用 6,000,000 磅苯酚。

從前外科割治採用苯酚為消毒劑，現已廢棄不用。今日醫院中只用他消毒試驗器具或普通的割治器具等。苯酚的外科用途多為甲苯酚 (Crosols) 及其他殺菌劑所排替。甲苯酚的毒性比苯酚弱，是較安全的消毒劑及殺菌劑。

苯二酚 (Dihydroxybenzene)

隣位苯二酚 (Catechol) $C_6H_4(OH)_2$, 1,2 兒茶膠 (Catechin) 中含有較多量的隣位苯二酚。多種樹汁，樹葉，樹脂以及粗甜菜糖中都含有小量的隣位苯二酚。

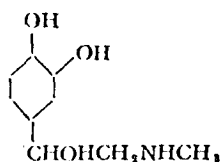
物理性質 隣位苯二酚生成白色結晶，在 100° 融。他含有兩個羥基，因此他的水溶度比苯酚的大。

製法 檫癩膠中含有幾格醇 (Guaiacol) $C_8H_8(OH)OCH_3$ 。將幾格醇和碘化汞液加熱，製得隣位苯二酚。這種反應與脂肪族醚和碘化汞的反應相同。工業上把隣位苯二磺酸和氫氧化鉀在 350° 融化或把隣位氯代苯酚和氫氧化汞加熱，都能製得多量隣位苯二酚。

化學性質 隣位苯二酚似其他苯二酚，容易被氧化。他的鹼性溶液能從空氣中吸收氧氣，先變綠，後變黑。他能還原銀鹽

，所以是一種顯影劑。隣位苯二酚水溶液能還原費林試液。他和三氯化鐵混合，發生綠色反應。

綜合副腎精 (Adrenaline Epinephrine) 時，需用隣位苯二酚為原料。

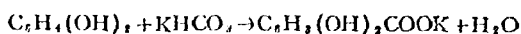


副腎腺 (Adrenal) 中含有副腎精 (Adrenaline)。亞培爾 (Abel) 和麥羅福爾 (Crawford) 在 1897 年首先從此腺中分出副腎精並製成副腎精的苯甲醯化硫酸鹽。今日市上已有綜合的副腎精出售。醫生用他診治咳嗽，氣急及心弱病。他能使心房肌肉發生收縮作用。剛已停閉的心房，倘若立刻注射副腎精，復能發生收縮作用。外科割治時，將速麻劑和副腎精同時注射，能使速麻劑的吸收作用變慢，毒性因之減少，速麻時間可以延長，流血危險可以減輕。自然產的副腎精是不旋光混合物 (Racemic mixture)。

間位苯二酚 (Resorcinol) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_{1,3}$ 多種樹脂用氫氧化鉀溶化，都得出間位苯二酚。間位苯二酚是白色針狀結晶，在 110° 融化。他能溶解於水。他在空氣中暴露，發生氧化作用，變淡桃紅色。

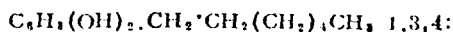
工業上將間位苯二酚用氫氧化鉀溶化，製得多量間位苯二酚。把多種隣位，間位或對位替代苯用強酸溶化，產物中多含有間位苯二酚。這種結果可以表示溶化作用進行時，隣位或對位替代物必起內部非換作用。

間位苯二酚能還原費林試液。他的還原性比鄰位苯二酚的弱。他和三氯化鐵混合，發生深紫紅色變化。他極易發生替代作用。例如他和碳酸鈣溶液混合，就變為二氧苯甲酸鈉 $C_6H_3(OH)_2COOK$ 1,2,3.。



工業上用間位苯二酚製造多種染料。他和苯酸酐加熱，生成螢光料 (Fluorescein)。他和亞硝酸起反應，變為拉克模指示劑 (Lacmoid)。拉克模是藍色固體，遇酸則變紅色。

最普通的間位苯二酚的衍生物為己烷代間位苯二酚 (Hexyl resorcinol)，醫院中簡稱為 S.T. 37。S.T. 37 是白色結晶，能溶解於水。醫生把他溶解在 30% 甘油和 70% 水中。這種溶液有 37 打因 (dynes) 表面張力 (Surface tension)，因此叫做 S.T. 37。他是一種良好的尿道殺菌劑，亦是強烈的割活消毒劑。他對於人無害，很穩定。雖用極稀的溶液亦有死菌功效。他的殺菌力比苯酚大 45 倍。他有很長的側鏈結構。



對位苯二酚 (Quinol) $C_6H_4(OH)_2$ 1,4 石南間糖質 (Arbutin) 中含有對位苯二酚。他生成柱狀結晶，在 170.5° 融化，能溶解於水。他能昇華，同時不起分解作用。

將石南間糖質用稀酸或杏仁精酶素 (Emulsin) 水解，能得出對位苯二酚。前文已經說過將苯醌氧化，生成苯對醌 (Quinone)。用亞硫酸還原製得對位苯二酚。

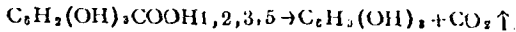
對位苯二酚在水溶液中，極易被氧化，先變棕黃，最後生成苯對醌。如用三氯化鐵氧化，先生成苯醌化苯二酚 (Quinhydrone) $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ ；多加入三氯化鐵，就變為苯對醌。電

滴分析 (Electrometric titration) 中有時用苯醌化苯二酚為電極。

苯三酚 (Trihydroxybenzenes)

依着凱克禮結構式，苯能生成三種苯三酚。實驗室中亦只製得三種。

焦沒食子酸 (Pyrogallol) $C_6H_3(OH)_3$, 1,2,3 焦沒食子酸為最普通的苯三酚。將沒食子酸 (Gallic acid) 加熱，製得焦沒食子酸；



焦沒食子酸生成無色薄片結晶，在 134° 融化，能溶解於水。他能昇華，同時不起分解作用。

他似苯二酚，有強烈的還原性。他能還原費林試液及含氮硝酸銀溶液。焦沒食子酸的鹼性溶液能吸收空氣中氧氣，自身被氧化為醌酸，二氧化氮等，同時溶液變棕色。氣體分析中利用這種吸收作用測定氮氣。

焦沒食子酸的主要用途在於配製顯影劑。從前用他為底片的標準顯影劑，商名派路 (Pyro)。工業上亦用他製造特種染料。

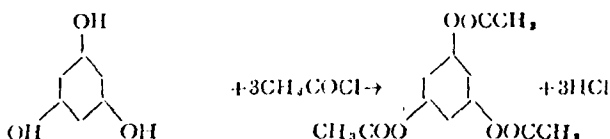
福羅醇 (Phloroglucinol) $C_6H_3(OH)_3$, 1,3,5 福羅醇是把福羅間糖質 (Phlorizin) 水解製得的。別種間糖質以及多種樹脂亦都是此醇的衍生物。福羅醇是白色固體，在 219° 融化，有甜味。

工業上將 (1) 間位苯二酚 (Resorcinol)，(2) 同位醇 (Orcinol) $C_6H_3(OH)_2CH_3$, 1,3,5 或 (3) 苯三磺酸 $C_6H_3(SO_3H)_3$, 1,3,5，用氫氧化鈉溶化，都能製得多量福羅醇。在製法 (1) 中，苯環的第三個氫原子，被氫氧根替去；在製法 (2)

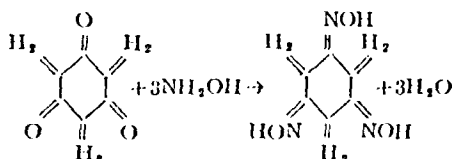
中，甲烷很被替去。這三種反應可以表演強濃醇化液是為製造有機化合物的一種極有用的試劑。

福羅翁的還原力比焦沒食子酸弱。他的水溶液和三氯化鐵混合，呈藍紫紅色變化。

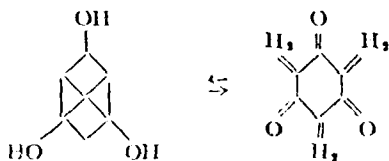
福羅翁似苯酚，和氯化乙酰化合，生成醋酸福羅翁酯，



他和胺 (Hydroxylamine) 的反應，顯出酮的特性：



因此福羅翁又可以叫做三甲酮化三甲苯。這兩種變態物的結構式如下：



烯醇態 (Enol form)

酮態 (Keto form)

這是表演酮態 (Keto) 和烯醇態 (Enol) 活潑異構物的一個良好例子，亦能表演芳香族化合物單由內部排換作用 (環狀不飽和) 可以變為脂肪族化合物 (環狀飽和)。

1.2.4 苯三酚 (Hydroxyquinol) $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ 1,2,4 這種苯酚不甚重要。將對位苯二酚或將苯對混用強濃醇化，都能製得

1.2.4 采三酚。因為原料甚貴，產物的售價必高。倘能設法用較廉的原料製他，他在工業上能找出相當的用途。

甲苯酚 (Cresols) $C_6H_4(CH_3)OH$ 尋常甲苯酚油 (Cresote) 中含有隣位，間位和對位三種甲苯酚以及別種夾雜物。把煤膠分餾，甲苯酚油在 $200^\circ - 250^\circ$ 之間通出。將松炭膠及椰炭膠分餾，亦能得出甲苯酚油。蛋白質分解時，生成隣位和對位甲苯酚。馬尿中含有小量的隣位甲苯硫酸酯。人尿中含有微量的對位甲苯酚。

在 1929—1930 年冬，美國人因為誤飲齊美加酒 (Jamaica ginger) 而至麻痺者數千人。化學檢查表明這種酒中含有一種非常成份，叫做磷酸三甲三酚 (Tricrossyl phosphate)，實為發生麻痺的責任者。工業上把此種磷酸鹽加到油漆中能使他們的黏性變佳。

甲苯酚的酸性比苯酚弱，因為電正的側鏈甲燒根能減輕苯根的電負性。他們都是較安全的殺菌劑，毒性都比苯酚小。隣位甲苯酚有較強的殺菌力，醫院中用他為消毒劑及殺菌劑。間位甲苯酚亦有殺菌性。在浮油選鎔法中，特意加入間位甲苯酚以增大沫化作用。

來素 (Lysol) 中含有三種甲苯酚的鹽，是一種極普的消毒劑。誤服 3 公分以下者發生局部侵蝕作用如目眩呆定以及通身不支等症，但皆不及誤服等分量苯酚的危險。但是有時中毒症候已輕退，而患者尚能斃命。他的致死劑為 5—6 公分。

冰片 (Thymol) $C_6H_3(CH_3)(OH)$ (異性 C_6H_7) 1.3.4

冰片產佈在茴香油及薄荷油中。他是白色固體，在 51.5° 融化的，有殺菌性，但比苯酚的弱。從前醫生用他殺除腸內鈎虫。

溴代苯酚 $C_6H_4(OH)Br$ 隣位溴代苯酚是液體，在 195° 沸騰。對位溴代苯酚是固體，在 63.5° 融化的。他們都是將溴蒸氣和空氣的混合物，通進苯酚中製成的。間位溴代苯酚是固體，在 33° 融化的。將三種相當的溴代苯基重氮化物水解，亦能製得這三種溴代苯酚。前文已經說過，把溴水加到苯酚中，就發生三溴代苯酚溴 $C_6H_2Br_3(OBr)$ 沉澱。

硝代苯酚 $C_6H_4(OH)NO_2$ 苯酚較易硝代。如在 10° 時加入稀硝酸，就生成隣位和對位硝代苯酚。他們能用水蒸汽蒸餾法分開。隣位硝代苯酚能和水蒸汽揮發，對位不能，停留在蒸餾瓶裏。隣位硝代苯酚是黃色固體，在 45° 融化的，有苦味。對位硝代苯酚是無色針狀結晶，在 118° 融化的。

間位硝代苯酚是無色固體，在 96° 融化的。他是將間位硝代苯借助重氮化反應製成的。

這三種硝代苯酚的酸性，都比苯酚強，因為電負的硝代根能增強苯根的電負性。

二硝代苯酚 (Dinitrophenol) $C_6H_3(OH)(NO_2)_2$ 1,2,4 硝酸銻 $Hg(NO_3)_2$ 是製二硝代苯酚的強有力的觸媒。將少量的硝酸銻加到苯和 10% 硝酸的混合液中，加以攪動，就得出多量二硝代苯酚，同時只生成微量的硝代苯。在這種製法中，氧化作用和硝代作用同時發生。

苦味酸 (Picric acid) $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ 2,4,6 多種有機物如蛋白質，樹脂等和濃硝酸加熱，產物中都含有苦味酸。實驗室中將苯酚溶解在濃硝酸中，加入濃硝酸。這種混合液在沸水盆中加熱到 100° 後，倒在冷水中，製得多量苦味酸。或將濃硝酸加到苯和硝酸銻的混合物中，亦能製出多量苦味酸。工業上多

採用第一種製法為製造法。

苦味酸從水溶液中分出時，生成黃色小薄片結晶，但從乙醚溶液中分出的，生成黃色柱狀結晶。他在 121.8° 融化的。苦味酸有苦味，及毒性。把他強熱，能起爆炸作用。苦味酸水溶液能直接染絲及羊毛，呈美麗亮黃色。

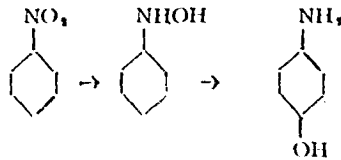
苦味酸雖不含有羧根 COOH ，但是一種有機酸。他的酸性比醋酸的大，因為替進的三個電負硝代很能使苯醇的酸性變得很強。苦味酸和氫氧化鈉化合，生成苦味酸鈉。苦味酸是一種高猛炸藥。

苦味酸用漂白粉處理，羧根起分解作用，變為硝代三氯甲烴 CCl_3NO_2 ，通常叫做氯苦 (Chloropicrin)。歐戰中用他催淚劑及窒息劑。

苦味酸自身是一種高猛炸藥，是里代藥 (Lyddite) 的主要成份。

胺代苯醇 (Amino Phenols) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{NH}_2$

把三種硝代苯醇還原，得出三種胺代苯醇，其中最重要的為對位胺代苯醇。工業上將硝代苯溶解在硫酸中，通進電流電解，製得大宗對位胺代苯醇。



這三種胺代苯醇都是無色結晶，被空氣氧化，逐漸變棕色。他們具有苯胺和苯醇的特性，能和強酸化合，生成鹽。他亦能溶

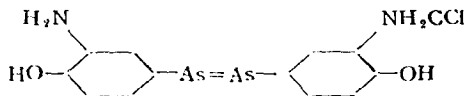
解於強鹼溶液中，但不能生成穩定的金屬鹽，因為電正苯胺根能減輕苯根的電負性。

對位胺代苯酚 $C_6H_4(OH)NH_2$ 1,4 對位胺代苯酚是常用的顯影劑，商名羅頂那 (Rodinal)。他能還原費林試液，以及含氮硝酸銀溶液。他的較重要衍生物是對位胺代苯乙醚 (Phenetidine) $C_6H_4(OC_2H_5)NH_2$ 1,4 以及乙醯胺代苯乙醚 (Phenacetin) $C_6H_4(OC_2H_5)NHCOCH_3$ 1,4，乙醯胺代苯乙醚是一種退熱劑，亦能療治神經疼痛，頭痛藥餅或感冒。藥餅中都含有乙醯胺代苯乙醚，他不留不良的豫後結果。他的異性丙烷衍生物 $C_6H_4(OC_2H_7)NH_2$ 內服能解除頭痛，神經疼痛以及關節風痛。這類藥品大概可以節制神經系的發熱中樞及其作用。所以他們都有相同的特效。

乳酸化芬寧 (Lactophenin) $C_2H_5OC_6H_4NHCOCHOHCH_3$ (1,4) 他的退熱力比乙醯胺代苯乙醚的弱些，但有較強的止痛性及安眠性。他在醫藥中的用途僅亞於對位乙醯胺代苯乙醚。

對位胺代苯乙醚的重要衍生物為卓羅新 (Dulcin) $C_2H_5O_6H_4NHCONH_2$ 1,4，他比蔗糖甜 250 倍。糖尿病患者用他替代糖精。

對位胺代苯酚的最重要衍生物為六零六 (Arsphenamine or salvarsan)。德國醫化家埃爾利希 (Erlich) 曾試驗 605 種自製的綜合藥品，都不能殺除花柳病蟲。Salvarsan 是第 606 次試驗的結果，因此稱為六零六。通常用的是他的氫化鹽。



新六零六 (Neoarsphenamine) 為六零六 (Arsphenamine) 的含銀衍生物。用此衍生物注射時，不似注射六零六，不必先把

鹽酸中和。新六零六的治療力比六零六的弱，但能較快的治愈花柳瘡的潰口。他比六零六，尚有他種缺點。他的殺菌性稍遜於六零六，較不穩定，並且不易製得絕對純粹的藥品。

磺代苯酚 (Phenol sulfonic acid) $C_6H_4(OH)SO_3H$

苯酚用濃硫酸在低溫度處理，主要的產物是隣位磺代苯酚。倘將這種混合物加熱，主要的產物是對位磺代苯酚。因此隣位磺代苯酚和水煮沸，就變為對位磺代苯酚。這種轉變作用可以證實前文所說的原理，即是 (1) 隣位替代作用發生在對位替代作用之先，(2) 最後產物中必含有較多量的對位替代物，因為他是較穩定的。間位磺代苯酚可將間位苯磺酸用小量的氫氧化鉀在較低的溫度溶化製成。倘若溫度太高或氫氧化鉀過量，產物是間位苯二酚 (Resorcinol)。

亞思托 (Aseptol) 亞思托是一種消毒劑，為隣位和對位磺代苯酚的混合物。亞思托溶液中含有 33.33% 隣位和對位磺代苯酚。亞思托能療治腸胃發酵及特種不消化病。

習 題

1. 如何可用乙醇製得下列兩種化合物：(1) $C_6H_5OC_2H_5$ ，(2) $C_6H_5COOC_2H_5$ ？
2. 某種混合物中含有苯酚和甲苯，如何能鑑定其中含有百分之幾的苯酚？
3. 舉出數種能把芳香族化合物變為脂肪族化合物的反應，并舉出數種能使脂肪族化合物變為芳香族化合物的反應。
4. 何種普通苯酚 (Phenol) 是從植物中提取來的？何種從膠煤中得來的？倘用苯為反應物綜合他們，寫出各步的反應式。

-
5. 寫出各種一溴代苯二酚的精構式。
 6. 說明一種綜合磷酸甲苯酯 (Tricresyl phosphate) 的方法。
 7. 如何可用氯化鈣綜合對位乙酸胺代苯乙醚 (Phenacetin) ?

第二十八章

芬香醇及芬香醛

芬香醇

(AROMATIC ALCOHOLS)

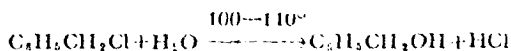
芬香族的側鏈氫衍生物，方可稱為醇。他們的性質與脂肪醇相似。他們的分子中須含有下列中任何一種根： $-\text{CH}_2\text{OH}$ （第一級醇根）， $=\text{CHOH}$ （第二級醇根）或 $\equiv\text{COH}$ （第三級醇根）。

第一級醇 (Primary Alcohol)

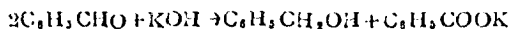
苯醇 (Benzyl alcohol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ 秘魯膠 (Peru balsam) 中含有游離苯醇。杜魯膠 (Tolu balsam) 和蘇合膠 (Storax) 中含有苯甲酸苯酯和桂皮酸苯酯，櫻石南 (Cherry laurel) 中含有小量的游離苯醇。

物理性質 苯醇是液體，在 205.5° 沸騰，有極微的香味。他不似烷醇，甚難溶解於水。

製法 苯醇的製法與脂肪醇的相同。苯甲醛用錳鐵屑和水還原，或將苯氯水解並用碳酸鉀或鉀氰化鉍為觸媒，都能製出苯醇：



苯甲醛和濃氫氧化鉀溶液振動，分子內部發生氧化及還原作用，生成苯醇和苯甲酸鉀



這種反應叫做戴日察路反應 (Cannizzaro reaction)，只能用以製極少數的脂肪醇。

化學性質 苯醇的化學性質大致與脂肪醇相同，但因含有苯根，就顯出芳香族化合物的性質。下列是兩族醇的相似點；(1) 被氧化時，先變為醛，然後變為酸；(2) 都能和三氯化磷化合，生成氯代物；(3) 和酸化合，生成酯。苯醇能和冷的濃鹽酸化合，生成苯氫，乙醇却不能。

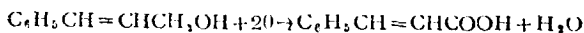
苯醇以及他的酯特別是苯甲酸苯酯，都是配製香料的原料。苯醇是一種可用的局部麻醉劑。

苯乙醇 (Phenyl ethyl alcohol) $C_6H_5CH_2CH_2OH$ 苯乙醇是液體，在 221° 沸騰。苯乙醇產在薔薇油，苜蓿油及橙花油中。苯乙酸乙酯 $C_6H_5CH_2COOC_2H_5$ 用金扇蘭和無水酒精還原，製得苯乙醇。

香料工業中需用多量的苯乙醇及其酯。他的羧酸酯以及異性丁酸酯有薔薇香味，醋酸酯有橙花香味。游離苯乙醇是薔薇油的重要成份，

桂皮醇 (Cinnamyl alcohol) $C_6H_5CH=CHCH_2OH$ 桂皮醇在蘇合膠 (Storax) 中，成桂皮酸酯存在。純粹桂皮醇生成針狀結晶，在 33° 融化的，有風信子 (Hyacinth) 的香味。

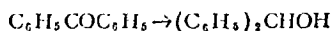
桂皮醇被還原，變為 3- 苯基丙醇 —1 $C_6H_5CH_2CH_2CH_2OH$ 。如有白金末在時，他能被空氣氧化為桂皮醛。倘用鉻酸為氧化劑，就變為桂皮酸及苯甲酸。



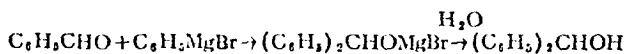
第二級醇 (Secondary Alcohol)

二苯基甲醇 (Diphenyl carbinol) $(C_6H_5)_2CHOH$ 二苯基甲醇是固體，在 68° 融化的。他的化學性質似脂肪族第二級醇，但因含有兩個苯根，就比脂肪族醇較活潑。

二苯酮 (Benzophenone) 用鋅汞和酒精氫氧化鈉溶液還原，裂得二苯基甲醇。



利用顧林雅反應 (Grignard reaction) 亦能製出二苯基甲醇。



他和氧化劑起反應，變為二苯酮。他和濃鹽酸化合，生成二苯基氯代甲烷 $(C_6H_5)_2CHCl$ 。

第三級醇 (Tertiary Alcohol)

三苯基甲醇 (Triphenyl carbinol) $(C_6H_5)_3COH$ 三苯基甲醇是白色結晶，在 162.5° 融化的。三苯基甲醇用鉻酸氧化，就變為三苯基甲酮。他具有脂肪族第三級醇的化學特性，又有芳香族化合物的普通性質。

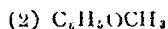
苯基二甲苯基甲醇 (Dimethyl phenyl carbinol) $C_6H_5(CH_2)_2COH$ 和苯基二甲苯基甲醇 (Benzyl dimethyl carbinol) $C_6H_5CH_2(CH_2)_2COH$ 都是芳香族第三級醇。他們的氣味都是優美的香料。

芳香醚 (Aromatic Ether)

芳香醚有兩種：(1) 單純芳香醚，含有兩個芳香根。(2) 混合醚含有一個芳香根和一個脂肪根



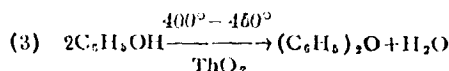
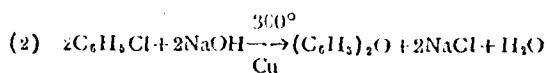
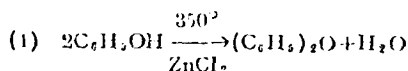
二苯醚



苯甲醚

二苯醚 (Diphenyl ether) $(C_6H_5)_2O$ 二苯醚是液體，在 259° 沸騰。

前文已經說過二苯醚是製造苯酚的副產物。倘把其中反應情形變易，能使他變為主要產物。此外尚有三種製法如下：

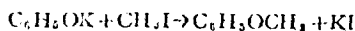


二苯醚很穩定。他和鹵化氫酸，雖在高溫度加熱，不起分解作用。

二苯醚有天竹花香味。多年來用以配製香皂。他有高大的遞熱力，因此在二液體加熱系 (Bifluid heating system) 中，可用他代替鈉。讓他在第一蒸氣鍋裏氣化。氣化作用完畢時，溫度就升甚高 (在 259° 以上)。於是通出的蒸氣能使第二鍋裏水在一轉瞬間都變為水蒸汽。他是傳遞熱能的一種强有力的藥劑。

二苯醚的重要衍生物是甲腺精 (Thyroxine)。甲腺精是甲腺 (Thyroid glands) 中的主要荷孟素 (Hormone)。

苯甲醚 (Methyl phenyl ether) $C_6H_5OCH_3$ 苯甲醚是液體，在 155.8° 沸騰。碘代甲烷和苯酚鉀在密封管裏，在 $100^\circ - 120^\circ$ 之間加熱，生成苯甲醚。



這個反應進行得很快。倘用碘代苯和甲醇鉀為反應物，須在 220° 上下加熱很久，纔能製得苯甲醚。這種結果證明脂肪族中

烷組取代物比芬香基的活潑。苯甲醚亦可採用苯基重氮化物和甲醇的反應製得。

他不似二苯醚，和碘化氫酸加熱，就起分解作用，變為苯酚和碘代甲烷。歐戰中曾用大宗苯甲醚為去蟲劑。

苯乙醚 (Phenetole) $C_6H_5OC_2H_5$ ，苯乙醚是液體，在 172° 沸騰。碘代乙烷和苯酚鈉化合，生成苯乙醚。

習 題

1. 舉出至少兩種可用戴日察路反應製得的脂肪醇并說明其理由。

2. 說明兩種綜合苯乙醚的反應，各項包括一步顯林雅反應 (Grignard reaction) 在內。

3. 將 25 公分桂皮醇用過量的重鉻酸鉀氧化為苯甲酸，須加入若干公分硫酸 (比重 1.84)。

4. 給一個最簡單的圖表示二液體加熱系。假定所用的液體為二苯醚和水。

第二十九章

芳香醛及芳香醇

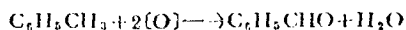
芳香族中含羰基根 —C=O 的重要化合物為醛和酮。芳香醛和芳香酮各有兩種；(1) 羰基根的碳原子全與苯環結連，叫做單純芳香醛或單純芳香酮，(2) 羰基根的碳原子只與苯環的側鏈或與烷根相連，叫做混合醛或混合酮。

芳香醛 (Aromatic Aldehyde)

苯甲醛 (Benzaldehyde) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ 苯甲醛在苦杏仁及桃仁中成間糖質 (Glycoside) 存在，叫做杏仁精 $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}_{11}$ (Amygdalin)。杏仁精被杏仁精酵素 (Emulsin) 水解，變為葡萄糖，苯甲醛和氫化氫酸。

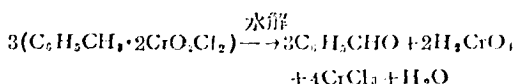
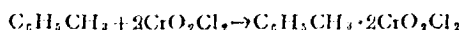
物理性質 苯甲醛是無色液體，在 170.5° 沸騰，有杏仁素氣味。他很難溶解於水，比水重些。

製法 從桃仁或苦杏仁提取出的苯甲醛不足供應市需。今日苯甲醛的製法甚多；(1) 將甲苯的甲基根氧化，得出大宗苯甲醛。把甲苯的側鏈氧化為苯甲醛比製苯甲酸的反應較難節制，工業上用 65% 硫酸和二氧化錳為氧化劑，溫度為 180° 。

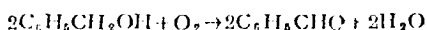


如用五氧化鉬 V_2O_5 為觸媒，亦能把甲苯的甲基根氧化為苯甲醛，可惜產量不大，因為多量甲苯已被氧化為苯甲酸。

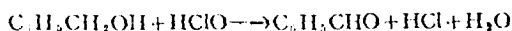
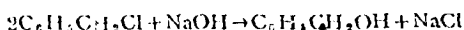
(2) 從前多用埃塔反應 (Etard reaction) 製苯甲醛。將氫化鉻鹽 CrO_2Cl_2 加到甲苯和二硫化碳的混合液中，所成的加合物被水分解，變為苯甲醛：



(3) 前文已經說過將第一級醇氧化，產物是醛。因此苯醇被氧化，就變為苯甲醛。苯醇蒸氣和過量的空氣從 400° 的五氧化鉍和浮石末中通過，生成苯甲醛；



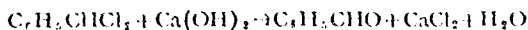
(4) 從前工業上採用苯氯 (Benzyl chloride) 為原料。苯氯用氫氧化鈣溶液處理後，加入乳狀漂白粉液，並將這種混合物的溫度保持在 40°，得用多量苯甲醛，同時生成少量的甲苯酸：



(5) 此外尚有一種製造法，他的進行手續與上說的甚相似。將苯氯和硝酸鈣溶液在一起煮沸，由水解作用所成的硝酸就和硝酸鈣化合，放出硝酸。硝酸把新成的苯醇氧化為苯甲醛。如用游離硝酸替代硝酸鹽為反應物，亦能得用同樣的結果。

(6) 將五氧化鉍和浮石末的混合物加熱到 370°，然後讓苯氯蒸氣和水蒸汽及空氣的混合物從這種矽媒中通過，能得用 74% 苯甲。醛

(7) 今日工業上將苯甲氯 (Benzal chloride) $C_6H_5CHCl_2$ 和石灰水加熱，得用大宗苯甲醛；



化學性質 苯甲醛分子中能與別種化合物發生反應之處甚多。所以他是一種極活潑的有機試劑。

(1) 醛根 最特殊的反應為自行氧化作用 (Spontaneous

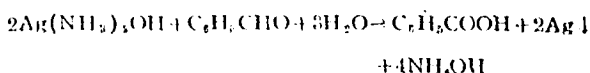
oxidation)。傳說，讓絕對純粹的苯甲醛在空氣中暴露，不能被氧化。但有微量的金屬，特別如紅的化合物存在時，就很快的變為苯甲酸。在實際上，苯甲醛和空氣在平常溫度接觸，就能很快的被氧化，最後生成苯甲酸。他大概先收進氧氣分子，生成過苯甲酸 (Perbenzoic acid) $C_6H_5C(=O)OOH$ 。過苯甲酸和還原物接

觸，失去一個氧原子，變為苯甲酸。這種反應可以繼續進行，對於苯甲醛的儲存甚為不便。倘把苯甲醛貯在密封管裏或將瓶裝滿，可使上說的氧化作用減到最低限度。

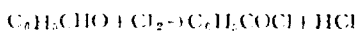
新近研究證明苯甲醛裝在平常藥品瓶裏，倘若加入小量的對位苯二酚 (Hydroquinone)，就能防止苯甲醛的氧化作用。今日商業上已採用這個方法保護苯甲醛。

苯甲醛除能發生上述的氧化作用外，亦能和高錳酸鉀溶液起反應，生成苯甲酸。這個反應可以代表低錳氧化作用，亦可以表徵含氧的錳氧根對於氧化劑的作用。

苯甲醛似脂肪醇，能和含氯硝酸銀溶液起反應，發生金屬銀沉澱。



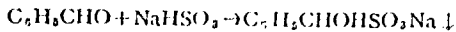
苯甲醛的羧基氧原子用氯原子替去。氯氣和苯甲醛化合，生成苯甲酰氯 (Benzoyl chloride)。



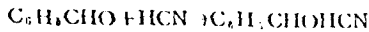
(2) 羧基根 $C=O$ 在苯甲醛分子中，羧基根的重要特性是還原反應 (Reduction)，縮合反應 (Condensation)，以及聚合反應 (Polymerization)。苯甲醛用錳錳粉和水處理，生成苯

醇。苯甲醛，不似脂肪醛，不與氨加合，但能和氨發生縮合作用。

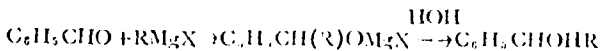
。他和亞硫酸鈉化合，起白色小晶形沉澱：



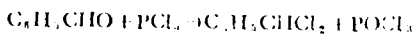
這種沉澱用酸或碳酸鈉溶液處理，又放出苯甲醛。苯醛能和氫化氧加合，所成的苯氫醇加以水解，變為扁桃立酸 (Mandelic acid)：



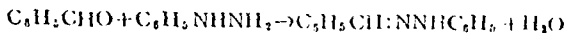
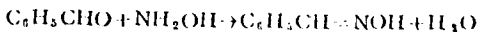
苯甲醛和菲林試劑化合，再加以水解，就變為第二級醇 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHR}$ ：



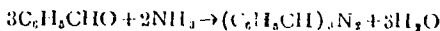
苯甲醛的碘氫根的氧原子可用氯原子替去。



苯甲醛的縮合反應與脂肪醛的相似，苯甲醛和肼或和苯肼分別化合，生成苯甲肼 (Benzal aldoxime) 或苯甲肼苯腙 (Benzal hydrazone)

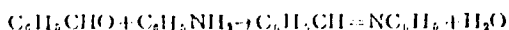


前文已經說過氨和苯甲醛的反應與飽和脂肪醛的不同。所成的不是加合反應，但是縮合反應。產物為二苯三苯 (Hydrobenzamide)

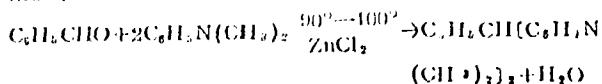


苯甲醛雖不和單個氨分子發生縮合作用，但能和單個苯胺分子化合，生成高苯苯胺 (Benzal aniline)。這類物質叫做舒亦服

護 (Schiff bases) :



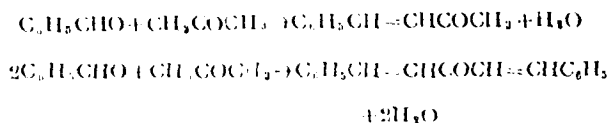
將這種產物水解，又變回原來的反應物。如用第三級胺替代苯胺，苯甲醛的氧原子就和胺根的對位氮原子起反應。例如兩個苯二甲胺分子和一個苯甲醛分子縮合，生成三苯基甲烷 (Triphenyl methane) 的衍生物，叫做對對位三苯基四甲胺甲烷 (p,p - totra methyl diamino triphenylmethane) p,p - 表示兩個苯二甲胺根部與苯甲醛的碳基根的碳原子成對位關係，



苯甲醛和苯酚縮合，生成對對位三苯基二羥基甲烷 (p,p - Dihydroxyl triphenyl methane)。

上述兩個反應甚為重要，是製造三苯基染料 (Triphenylmethane dyes) 中所必經的步驟。

苯甲醛和丙酮縮合，生成 α,β - 未飽和酮。這類酮的 α - 碳原子至少須含有兩個氫原子，例如丙酮在稀氫氧化鈣溶液中，和苯甲醛化合，生成苯甲代丙酮 (Benzal acetone) 和二苯甲丙酮 (Dibenzal acetone)



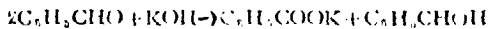
苯甲代丙酮是固體，在 102° 融化的。二苯甲丙酮是亮黃色結晶，在 102° 融化的。二苯甲丙酮能溶解於濃硫酸，發生亮紅色變化。加入水，就變回丙酮。

這類未飽和酮有治皮膚病功效，亦是生髮油及特種香料的成

份。

苯甲醛，不似脂肪醛，不易聚合，只能發生一種聚合反應 (Polymerization)。大概苯甲醛的 α - 碳原子與苯環的其他碳原子相連，缺乏氫原子，所以不容易發生這種反應。兩個苯甲醛分子能互相結合。例如把苯甲醛溶解在酒精中，加入小量的氫化鉀，就起聚合反應，變為苯肼 (Benzoin) $C_6H_5COCHOHC_6H_5$ 。苯肼生成淡黃色結晶，在 135° 鹼化。苯肼分子中含有這種 $-COCHOH-$ 原子團，與碳水化合物相似。所以他能溶解含氯硝酸銀溶液以及費林試液。他和過量的苯肼化合，生成苯肼的苯肼 (Benzoin osazone)

苯甲醛缺乏 α - 氫原子，因此他和鹼氣氧化鉀溶液混合，不起鹼化作用 (Resinification)，但發生戴日察路反應 (Cannizzaro reaction)



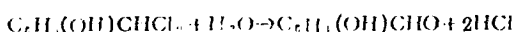
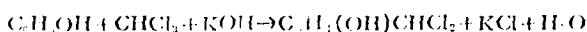
(3) 苯環 苯環的氫原子可用別種原子或替代根直接替去。鹼根是間定根。所以主要的替代物是間位替代物。舉行替代作用時，以採用發烟硝酸為佳。發烟硝酸不氧化醛根，但生成間位替代苯甲醛。

氯氣能與鹼根起反應。所以製氯代苯甲醛，不能直接通進氯氣，須用重氮化反應間接製得。

用途 小量的苯甲醛用為調味品。主要的用途在於綜合各種有機物，前文已經說過，不必重述。

柳樹醛 (Salicyl aldehyde) $C_6H_4(OH)CHO$ 1,2- 柳樹醛產佈在多種植物中。實驗室中用麥慕耐，魏曼反應 (Reimer-Tiemann reaction) 製他。這種縮合法表示我們在前的苯環上容易

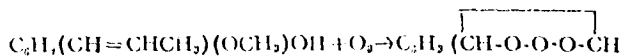
替進醇根。苯醇和哥羅芳以及氫氧化鉀的混合物加熱，先生成陞位苯甲氯醇 $C_6H_4(OH)CHCl_2$ ，陞位高苯氯醇被水分解，變為柳楊糖：



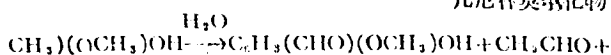
凡尼林 (Vanillin) $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)OH$ 1,3,4

凡尼林亦稱香豆精是重要的芬香醇類。凡尼豆 (Vanilla bean) 產在南美洲。此種豆中含有凡尼林。普通使用他的酒精提取液為調味品。但是這種原料及提取手續都太貴。較經濟的製法以用荳醇 (Eugenol) $C_6H_3(CH_2CHCH_3)(OCH_3)OH$ 1,3,4 為原料。荳醇分子含有一個雙鍵結構，容易發生轉變作用。多種研究結果表示倘若側鏈含有類似的雙鍵根，這種化合物用酒精或氫氧化鉀溶液處理，雙鍵定向較電負根的方面遷移。在荳醇分子中，苯根是電負根。因此荳醇和酒精氫氧化鉀溶液煮沸，就變為異性荳醇 (Isoeugenol) $C_6H_3(CH=CHCH_3)(OCH_3)OH$ 1,3,4

異性荳醇 (Isoeugenol) 和臭氧化合，所成的臭氧化物 (Ozonide) 用水處理後，側鏈起分解作用，生成凡尼林和乙醛；



凡尼林臭氧化物

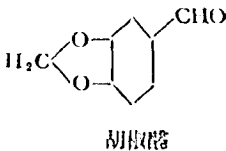
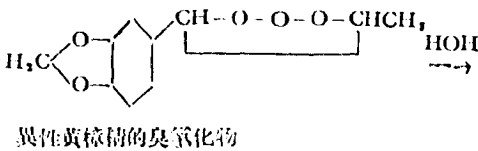
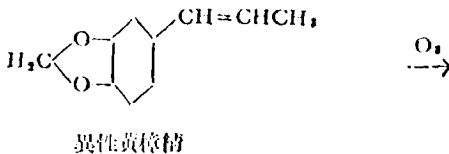
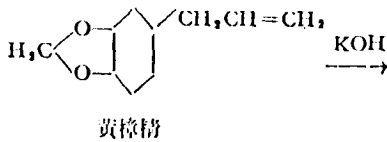


H_2O_2

胡椒醛 (Piperonal) 在凡尼林分子中，1,3,4 替代根的排列次序可以叫做香素序，因為多種芬香物質都含有與此類似的結構。胡椒醛就是一個例子。凡尼林在香料工業中佔有極重要的地位。

胡椒醛在自然界產佈甚廣，為向日葵花 (Heliotrop) 的主要

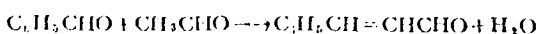
香素。工業上用黃樟油 (Sassafras oil) 為製造胡椒醛的原料。這種油中含有主要的成份，叫做黃樟精 (Safrole)。黃樟精用酒精氫氧化鉀溶液處理，變為異性黃樟精 (Iso-safrole)



苯乙醛 (Phenyl acetaldehyde) $C_6H_5CH_2CHO$ 苯乙醛不很重要。他的氣味很似薔薇花香。他的化學性質與脂肪醛相同。

桂皮醛 (Cinnamaldehyde) $C_6H_5CH=CHCHO$ 桂皮醛是淡黃色液體，在 $25^\circ C$ 時，他不溶解於水，有肉桂油等的特殊香味。

於苯甲醛和乙醛的混合物，加稀氫氧化鈉溶液，加熱，就生成桂皮醛：



這種反應與醯縮作用相似，不過這裏使用兩個不相同的醯分子。大概他們先起加合反應，所成的加合物立刻失去水分子變為 α -， β -，未飽和化合物。普通言之，倘若羰基的 β -碳原子含有氫原子， α -碳原子又含有氫原子。這種化合物極易失去水分子。

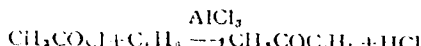
桂皮醛含有雙鍵結構，能和別種試劑發生加合反應。他的化學性質多與烯醛的相似。

酮 (Ketones)

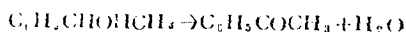
芳香族酮有單純芳香酮及芳香和脂肪的混合兩類。他們的名稱跟着與羰基所結合的兩個化根而定。 $C_6H_5COC_6H_5$ ，為二苯甲酮 (Benzophenone)； $C_6H_5COC_2H_5$ ，為苯基乙酮 (Toluophenone)； $C_6H_5COCH_3$ ，為苯乙酮 (Acetophenone)。

苯乙酮 $C_6H_5COCH_3$ ， 苯乙酮在平常溫度是淡黃色液體。溫度降低，就固結為白色結晶。他的融點是 19.7° ，沸點是 202.3° 。他不溶解於水，可用水蒸汽蒸餾法提淨。

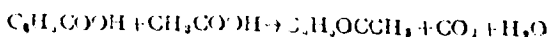
製法 苯乙酮的製法甚多。普通多採用福里杜客來服反應 (Friedel-Crafts reaction) 製他。將苯和氯化乙醯以及無水氯化鋁的混合物加熱，所成的加合物用水分解，製得苯乙酮：



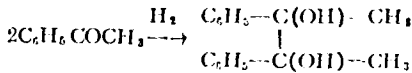
苯乙醇用重鉻酸鉀和硫酸氧化，亦得用苯乙酮：



倘若採用氧化亞錳為劑，將醋酸和苯甲酸蒸氣的混合物在 600° 加熱，得出多量苯乙酮。

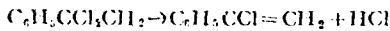


化學性質 苯乙酮有脂肪酮的種種化學特性。他的羰基很借助銅媒之力，能加合氧原子，變為第二級醇。如用銅絲管在稀酒精溶液中還原，生成莠醇（Pinacol）：

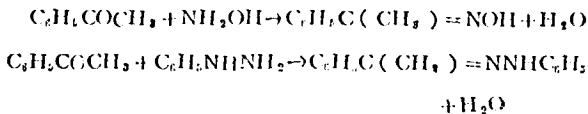


苯乙酮和氫化氰起反應，生成苯乙腈氫（Cyanohydrin）。苯乙酮和亞林雅試劑化合，加以水解，變為第三級醇（ C_6H_5 ） $_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$ 或 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ 。

苯乙酮和五氯化磷化合，生成苯基二氯代乙烷 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2\text{CH}_3$ 。在這種化合物中，兩個氯原子與同一的碳原子結合；很容易失去氯化氫氣，變為苯基氯代乙炔：

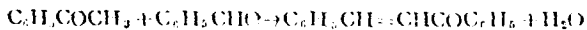


苯乙酮似其他酮，能和肼及苯肼化合，生成肟酮（Ketoxime）及苯腙（Hydrazone）：

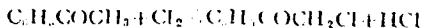


苯乙酮為苯的側鏈衍生物。他和稀硝酸加熱，就變為苯甲酸

苯乙酮含有 α -羰基原子。因此他在稀氫氧化鈉溶液中，能和苯甲醛縮合，生成苯基苯甲乙酮（Benzalacetophenone）：



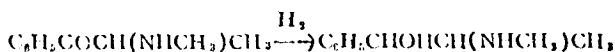
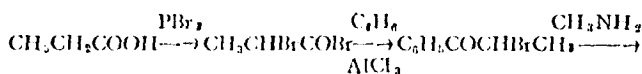
將氯氣通入苯乙酮中，如有銅媒在時，他只和側鏈甲基根化合，生成苯基二氯代乙酮：



苯基二氯代乙烷是白色結晶。苯和氯代乙酰化氫的混合物用無水氯化鋁處理 (Friedel-Crafts reaction)，亦製得這種氯代酮。他似氯代丙酮，是一種強烈的催淚劑。歐戰中用他為攻敵毒劑。在承平時，公安局用他為驅散市民非法集會及阻止聯合罷工之用。

用途 苯乙酮除作綜合試劑外，亦是一種催眠劑，商名希侯堂 (Hypnono)。

苯基乙烷甲酮 (Ethyl phenyl ketone) $C_6H_5COC_2H_5$ 他的物理和化學性質極似苯乙酮。重要衍生物是麻黃精 (Ephedrine)。麻黃精為吾國化學家從麻黃中提取而得，是一種重要的藥品。新近可用綜合反應製得。先將丙酸用三溴化磷處理 (Hell-Volhard reaction)。讓所成的 α -溴代丙酸和苯化合 (Friedel-Crafts reaction) 變為苯基 α -溴代乙烷甲酮。再加入甲胺，就生成苯基 α -甲胺代乙烷甲酮。這種產物用白金末及氫氣還原，就得出麻黃精：

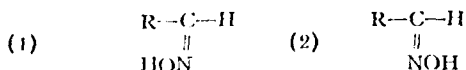


二苯甲酮 (Benzophenone) $C_6H_5COC_6H_5$ 二苯甲酮是最簡單的單純芬香酮。他在 49° 溶化，不易溶解於水。

將苯甲酸鈣強熱，或將苯甲酸和少量一氧化碳的混合物加熱，都能製出二苯甲酮。普通却用苯和光生氣 (Phosgene) $COCl_2$ 以及無水氯化鋁的混合物，亦用苯和苯基氯化甲酮以及無水氯化鋁的混合物製他 (Friedel-Crafts reaction)。

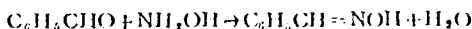


甚不穩定。理想的結構式如下：



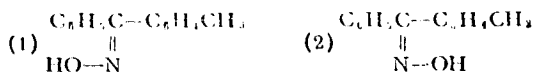
這種結構式表示他們有順 (cis) 和反 (trans) 兩種立體異構物。他們的物理和化學性質不完全相同。

苯甲醛和胺化合，生成兩種同份異構的肟：



一種肟叫做 α -苯甲醛肟，在 35° 鹼化。他能和酸化合，生成鹽。這種肟用醋酸處理，變為另一種肟，在 130° 鹼化，叫做 β -苯甲醛肟。 β -苯甲醛肟用醋酸處理，就失去水，變為氫代苯。但將 α -苯甲醛肟用同樣的方法處理，不失去水，只生成乙醯化物。 β -苯甲醛肟較易失去水，大概因與氫氣根相離較近，所以有結構式 (2)。他的氮根和氧氣根既在雙鍵的同一方向，這種化合物可以叫做縱異構物 (Syn-form)。結構式 (1) 代表 α -苯甲醛肟，可以叫做橫異構物 (Anti-form)，因為他的氮根與氧氣根在相反方向。

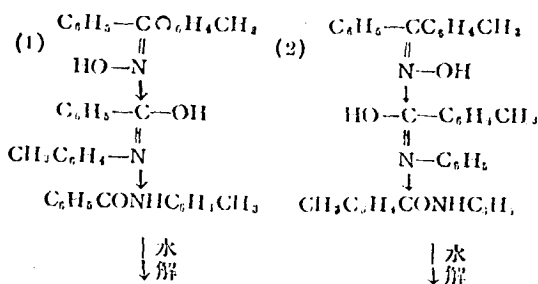
至於酮，只有混合型，並且兩個芳香根不可相同，亦不可相異太甚，纔能生成上述的立體異構物。相異太甚的芳香根能使酮較易發生縮合作用 (Keto-condensation)，因此只有單純芳香酮能生成這類立體異構物。二苯酮 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$ 只生成一種酮肟。苯基甲苯甲酮 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (1,2) 能生成下列兩種酮肟：



苯基氧氣根所佔的位置可用貝克曼內部排換反應 (Beckmann rearrangement) 證明。舉行這種反應時，三氯化磷，五氯化磷，

，氯化乙醯等都是可用的劇毒劑。反應發生時，氮氧根與芳香根互換位置。新近研究表示這種交換法只順着固定的方向進行。多種實驗結果證明此種方向為反向 (trans shift)，即是氮氧根只與對向的芳香根互換位置。結果，先生成烯醇態化合物 (Enol compound)，由烯醇態再變為較穩定的醯衍生物。

最後這兩組產物加以水解，各生成不相同的分解物



$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5$
 。這種結果不但可以證明兩種醯衍生物的分子結構並能證明他們各有上述結構式 (1) 和 (2)。

習 題

1. 甲苯用二氧化錳和稀硫酸的混合物氧化，生成苯甲醛和水。寫出這個等衡的反應式。

2. 用下列試劑把苯醇氧化為苯甲醛：(1) 次氯酸鈣，(2) 稀硝酸 (副產物是 NO 和 H_2O)。寫出這兩個等衡的反應式。

3. 將固定量的苯甲醛還原為 30 公分苯醇，需用若干公分鎳球膏 (含鎳 3%)。

4. 將 27 公分 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2$ 分解為苯甲醛，須用若干公分十氫羧酸 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。

-
5. 爲何二苯甲丙酮 (Dibenzal acetone) 的結晶有色?
 6. 寫出由苯荳 (Benzoin) 變爲苯荳蔻的反應式。將這產物水解, 生成何種化合物? 再將所成的化合物還原, 又變爲何種化合物?
 7. 如用苯爲原料, 寫出製凡尼林 (Vanillin) 的各步反應式。
 8. 如用苯及乙醇爲原料, 如何可以製得 $C_6H_5CHBrCOCH_3$?
 9. 倘將某種酮的依着貝克曼內部排換反應 (Beckmann rearrangement) 進行及水解後, 得出的產物是對位 BrC_6H_4COOH 和對位甲苯胺 (Toluidine)。寫出原來者的結構式。

第三十章

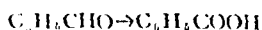
芳香酸

(AROMATIC CARBOXYLIC ACID)

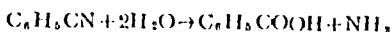
一羧基酸 (Monocarboxylic Acid)

芳香酸的羧基與電負的苯基相連，所以他們的酸性都比相當的脂肪酸的強。例如醋酸的電離恆數 (K) 為 1.8×10^{-5} ，苯甲酸的電離恆數是 6.6×10^{-5} 。芳香酸在自然界分佈甚廣。多種樹脂，樹膠以及芬香油中都含有游離芳香酸及芳香酸酯。

普通製法 1. 將第一級芳香醇或芳香醛氧化，都得出芳香酸。這種製法比別種製法，較不經濟，所以不常用：

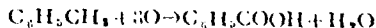


2. 把芳香族腈代物水解，就變為酸。例如苯代腈和 80—90% 硫酸在 $100^\circ - 120^\circ$ 水解，生成苯甲酸：



3. 將苯環的烷基用硝酸氧化，亦製得芳香酸。下列反應可以表顯氧化劑的氧化力強弱對於氧化側鏈的影響：

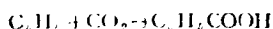
(1) 甲苯無論用硝酸或稀硝酸氧化，產物都是苯甲酸：



(2) 對位二甲苯 (Xylene) $C_6H_4(CH_3)_2$ 和稀硝酸加熱，只有一個甲基被氧化，生成對位甲苯酸 (Toluic acid)。倘用硝酸氧化，兩個甲基同時被氧化，生成對位苯酸 (Terephthalic acid) $C_6H_4(COOH)_2$ 。

4. 如有無水氯化錳在時，二氧化碳氣在高壓下，能和芬

香族位置氧化物化合，生成芬香酸：

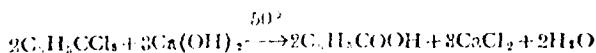


苯甲酸 (Benzoic acid) C_6H_5COOH 草莓膠中含有苯甲酸、安息膠 (Gum benzoic)，松香膠以及杉香膠中都含有苯甲酸苯酯。馬尿中含有馬尿酸 (Hippuric acid)，馬尿酸是苯甲酸和 α -胺乙酸 (Glycine) 的化合物。

物理性質 昇華的苯甲酸生成白色針狀結晶。但從水溶液中分出的結晶是薄片狀。他的熔點是 121.7° 。他能昇華，亦能和水蒸氣揮發。

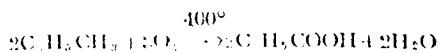
製法 用上說的任何一種普通方法製他。都能得出苯甲酸，但都不是工業製造法，因為工業上已採用下列較經濟的以及較易節制的反應製他。

(1) 苯基三氯甲烷 (Benzo-trichloride) $C_6H_5CCl_3$ 和石灰水加熱，生成大宗苯甲酸。在這種製造法中，須加入鐵末為副煤；否則須加高壓力，這種反應纔能快速的完畢：

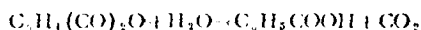


在實際上，產物是苯甲酸鈣 $(C_6H_5COO)_2Ca$ ，須加入稀硫酸加熱，方能得出苯甲酸。

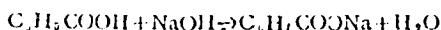
如用五氯化鉍為副煤并將他加熱到 400° ，就使使甲苯蒸氣和空氣中氧氣發生氧化反應，產出苯甲酸。



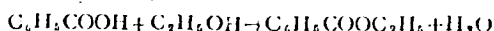
倘用氧化錳為副煤，加熱到 400° — 600° 之間，並進養酸酐蒸氣和水蒸汽的混合物，亦得出苯甲酸。



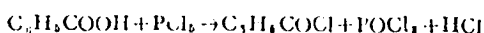
化學性質 苯甲酸和鹼化合，生成鹽：



他和乙醇化合，生成苯甲酸乙酯



苯甲酸和五氯化磷化合，他的羧基被氯原子替去，生成苯甲酰氯：



前文已經說過將醋酸钠和蘇打石灰加熱，生成甲烷。同樣言之，將苯甲酸鈉和蘇打石灰加熱，生成苯。

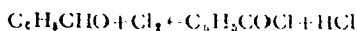


苯根的特性是替代作用。羧基是間定基，所以由硝基作用，磺基作用及鹵代作用而生的主要產物都是間位替代物。間定基能使鏈起的替代作用不易發生。苯甲酸就是一個例子。因此製間位磺基苯甲酸須用發烟硫酸或三氧化硫為反應物。

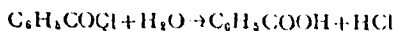
用途 苯甲酸常用以保護煙葉。苯甲酸鈉是多種罐頭食品如菓子醬及西紅柿醬等的防腐劑。

苯甲酰氯 (Benzoyl chloride) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ 苯甲酰氯是液體，在 197° 沸騰，有極刺鼻的氣味，不易溶解於水。

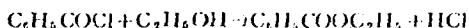
苯甲酸或苯甲酰氯用五氯化磷處理，得苯甲酰氯。工業上用氯氣和苯甲¹醇為原料：



苯甲酰氯的化學性質甚似氯化乙酯 CH_3COCl 。但是苯甲酰氯的活潑性比氯化乙酯的小。把他加到冷水中，只很慢的發生水解作用：

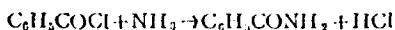


他和醇能慢慢的化合，如有 10% 氫氧化鈉溶液存在時，反應就變快：



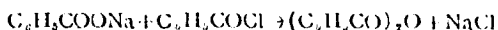
這種反應叫做舒沃特，葆曼反應 (Schotten-Baumann reaction)。在有機分析中，多種含有氫氧根的化合物不能生成結晶，因此不易鑒別。但是大多數的苯甲酸鹽都能生成美好的結晶。所以先讓含有氫氧根的有機物和苯甲醯氯化合為酯，以便鑒別。

苯甲醯氯和氫氧化鈉或碳酸鈉溶液混合，生成苯甲醯胺 (Benzamide)：



苯甲醯胺 $C_6H_5CONH_2$ 苯甲醯胺生成白色結晶，在 130° 融化的，他有醯胺的種種特性。他被水解，變為苯甲酸和氨。這種水解作用在稀氫氧化鈉溶液中進行最快。

苯甲酸酐 (Benzoic anhydride) $(C_6H_5CO)_2O$ 苯甲酸酐是白色固體，在 43° 融化的。他不溶解於水。將苯甲醯氯和苯甲醯鈉的混合物加熱到 130° ，就製得苯甲酸酐：



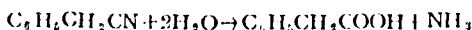
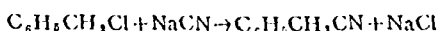
苯甲酸酐的化學性質似醯酸酐，但較不活潑。他和水煮沸，只慢慢的發生反應，變為苯甲酸。

甲苯的羧衍生物 甲苯的羧衍生物有兩種。(1) 羧根與苯環直接相連，(2) 羧根與側鏈相連。在(1)中，能生成三種酸，即鄰位，間位及對位三種同分異構物。他們都是固體，是將相當的二甲苯 (Xylene) 用稀硝酸氧化製成的。將相當的甲苯胺 (Toluidine) 變為甲苯重氮化物，由重氮化物再製為羧代物後，

加以水解，亦生成這三種甲苯酸。甲苯酸被氧化，變為相當的萘酸 (Phthalic acids)。

羧基與側鏈相連的酸叫做苯乙酸 (Phenyl acetic acid)

$C_6H_5CH_2COOH$ 。苯乙酸是固體，在 76° 融化的，有刺鼻氣味。他的酸性比醋酸強，但比苯甲酸的弱。將苯氫用氯化鎂和酒精精加熱處理後，加入 75% 硫酸。再將這種混合物加熱，所成的苯氫就被水解為苯乙酸；

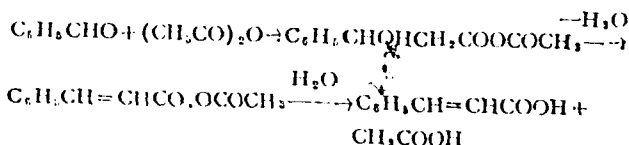


苯乙酸被氧化，變為苯甲酸。

未飽和酸 (Unsaturated Acids)

桂皮酸 (Cinnamic acid) $C_6H_5CH=CHCOOH$ 桂皮酸生成白色結晶，在 133° 融化的，他很難溶解於冷水，但能溶解於熱水。因此可用熱水結晶法提淨。他有特殊氣味，經久而不消失。特種樹膠中含有桂皮酸。

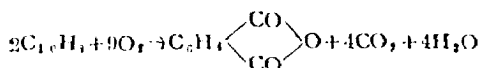
桂皮酸可用下文珀京反應 (Perkin reaction) 製得。將苯甲醯，醋酸鈉以及醋酸酐的混合物在 180° 油盆中加熱，發生縮合作用，生成桂皮酸鈉。珀京反應的真實原理不大明白。大概苯甲醯和醋酸酐是反應物。醋酸鈉是劑媒。倘用別種鹽如碳酸鉀或碳酸鈉等替醋酸鈉，亦能得出桂皮酸，并能縮短加熱時間。第三級胺如三乙胺，吡啶 (Pyridine) 或喹啉 (Quinoline) 等亦有同樣的功效。這類劑媒都能中和珀京反應中所成的醋酸：



都是白色結晶，是將相當的二甲苯（Xylene）用硝酸氧化製得的。製造鄰位苯酸，工業上用萘（Naphthalena）為原料。

苯酸酐（Phthalic anhydride） $C_8H_4(CO)_2O$ 把固態時位苯酸加熱，就得出苯酸酐，但是工業上不用這種反應，但用萘和濃硫酸的反應製他。把間位苯酸或對位苯酸加熱，都不能生成苯酸酐。這是因為鄰位苯酸似琥珀酸，含有兩個最相近的羧基， $-COOH$ 。

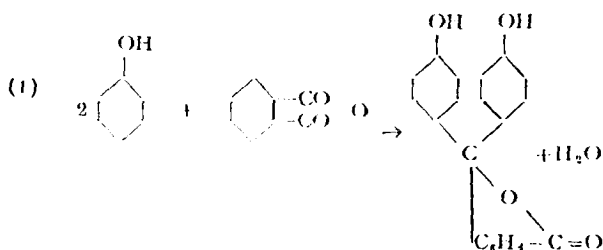
苯酸酐是白色長針狀結晶，在 131.7° 融化的。萘和濃硫酸在 $290^\circ-296^\circ$ 之間起反應，並用錫為觸媒，就製得苯酸酐。蒸氣和空氣的混合物從 $400^\circ-450^\circ$ 的五氧化釩末（ V_2O_5 ）中通過，亦製得苯酸酐。五氧化釩末太鬆散，須用金屬網撐住。



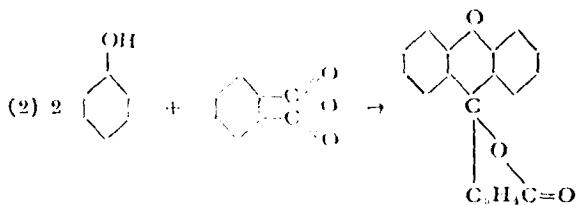
這種粗產物加熱昇華後，用甲苯或二甲苯重復結晶一次，就得出純粹的苯酸酐結晶。

化學性質 苯酸酐和醇在一起加熱，生成苯酸酯。苯酸二甲酯是一種溶劑，亦是商業酒精的一種變性劑。他和苯酸的別種衍生物都有潤腸功效。苯酸二丁酯是真空抽氣機中的防氣劑。苯酸酐和甘油在一起加熱，所成的酯叫做克力他（Glyptal），在漆業上有重要的用途。

苯酸酐和苯酚及去水氯化銨在一起加熱，發生縮合作用。苯酸酐的氧原子和兩個苯酚分子化合，生成的白色產物，在 261° 融化的，普通叫做苯酚酞林（Phenolphthalein）。這種反應表示苯酚的對位氧原子比其他氧原子有較大的活潑性，所以較易與苯酸酐發生反應。



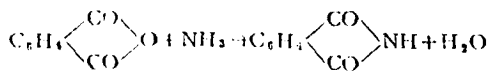
同時生成少量福羅連 (Fluoran)。福羅連在 175° 氫化，為
 隣位苯醌苯林。



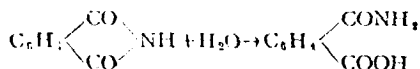
上列兩種反應證明羰基 (半環氧基) 為對定根又為隣定根。反應 (2) 表明福羅連能含有四個六原子環。

無水苯醌和苯酚乾餾，能得出預算量的福羅連。

苯醌和氮化合，失去水分子，生成苯醌醯胺 (Phthalimide)



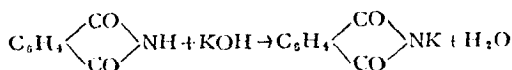
苯醌醯胺用稀鹽溶液處理，變為苯醌醯胺酸 (Phthalimidic acid)



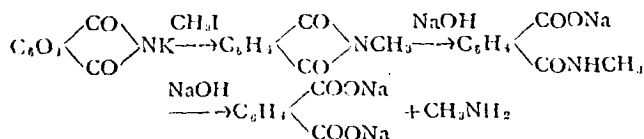
再加入稀硫酸加熱，苯醌醯胺酸被水解為苯酸和銨鹽。苯醌醯胺酸用次氯酸鈣溶液處理 (Hofmann reaction)，生成隣位胺基苯

甲酸 (Anthranilic acid) $C_6H_4(NH_2)COOH$ 1.2.

苯亞醯胺的氧原子有酸性。他和酒精或氫化鉀溶液混合，生成苯亞醯胺鉀 (Potassium Phthalimide)



這個鉀原子是否與氮原子直接結合，尚是疑問。鉀或其他醯胺的金屬衍生物，都能和鹵代烷化合，生成烷代醯胺。這個反應表明氮原子與烷根的碳原子相連。這種烷代醯胺被水解時，先生成醯胺酸，然後分解為第一級胺和羧酸。這個反應可用以製純粹的第一級胺。



任何鹵代烷根都是可用的反應物。所以這個反應的應用範圍甚廣，普通叫做格普里綜和反應 (Gabriel synthesis)。

用途 苯亞醯胺是製苯甲酸的一種原料。如有銅媒在時，他在氫氣或甲烷氣中加熱，就放出二氧化碳氣，變為苯甲酸，同時生成少量的苯醇和苯甲醛。香料業中需用苯亞醯胺為分開第一級及第二級醇之用。第一級醇能和苯亞醯胺在 100° 就起反應。變為酯，第二級醇須加熱到 125° ，纔變為酯。

多羧基酸 (Poly Carboxylic Acids)

蜜石酸 (Mellitic acid) $C_6(COOH)_6$ 自然界產有黃色結晶礦物，叫做蜜石 (Honeystone)。他是水泥的蜜石酸摻。蜜石酸是固體，能溶解於水。木炭或石壩用高糖酸鉀氧化，都能

製出這種酸。蜜石酸鈣和石灰加熱，變為苯。今日化學家已從生成蜜石酸的反應，得到關於石墨分子結構的一種共有興趣的學說。

習 題

1. 將 20 公分馬尿酸 $C_6H_5CONHCH_2COOH$ 水解為苯甲酸鈉，需用若干公分氫氧化鈉，同時生成何種產物？

2. 將過量的甲苯變為苯 150 公分苯基三氯甲烷，須用若干公斤氫化汞去製應需量的氯氣，(2) 倘若壓力是 740 mm，溫度是 20° ，氯氣的容積應為若干公升？(3) 將所成的苯基三氯甲烷水解，能得出若干公斤苯甲酸。

3. 說明苯甲氫能否和下列各種化合物也反應：(1) 苯胺，(2) 異性丙胺，(3) 第二級丁醇，(4) 五甲烯二胺 (Pentamethylenediamine) $H_2NCH_2(CH_2)_3CH_2NH_2$ ，(5) 三乙胺？反應式？

4. 寫出下列各種化合物的結構式：(1) 苯乙酸苯酯 (Benzyl phenyl acetate)，(2) 羧酸鈣，(3) 苯甲酸鐵，(4) 間位溴代苯甲酸酐，(5) 隣位苯甲羧苯甲酸。

5. 寫出桂皮酸和下列各種試劑的反應：(1) 溴，(2) 冷的稀高錳酸鉀溶液，(3) 溴化硝酸，(4) 甲醇和小量的濃硫酸，(5) 桂皮酸和臭氧化合後，加以水解。

6. 如何可用格普裡綜合反應 (Gabriel synthesis) 製 α -胺乙酸 (Glycine)。

7. 如何能把石墨變為苯，又如何能把苯變為無晶形碳？

第三十一章

芬香族替代酸

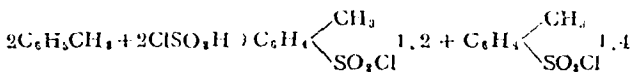
(SUBSTITUTED AROMATIC ACID)

硝代苯甲酸 (Nitro benzoic Acids) 前文已經說過苯根是固定根。苯甲酸和濃硝酸加熱，主要的產物是間位硝代苯甲酸，同時亦生成少量的鄰位硝代苯甲酸及對位硝代苯甲酸。將相當的硝代甲苯氧化，亦能得出這三種酸；尤以用他們製隣位或對位硝代苯甲酸為佳。

三種硝代苯甲酸都是白色結晶。他們都含有電負的硝代根，所以他們的酸性都比苯甲酸強得多。隣位硝代苯甲酸獨有甜味。硝代苯甲酸或硝代苯甲酰氯和各種醇化合，容易生成融點確定的酯結晶，因此有機分析中常用他們鑒別醇。

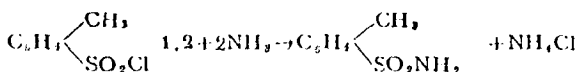
磺代苯甲酸 (Sulfo benzoic acid)

苯甲酸用三氯化硫處理，生成間位磺代苯甲酸。至於隣位酸和對位酸都是把相當的甲苯磺酸氧化製成的。隣位磺代苯甲酸較重要，因為他是製造糖精的中產物。甲苯是工業上製造糖精的重要原料。甲苯和氯磺酸 (Chloro Sulfonic acid) ClSO_3H (有酸性亦有磺基的特性) 加熱，氯磺酸就和甲苯的隣位或對位氫原子起反應，生成隣位及對位甲苯磺酰氯 (Toluene sulfonylchlorides)：

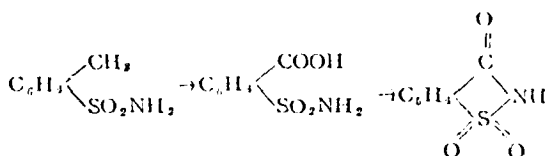


隣位甲苯磺酰氯是液體，對位甲苯磺酰氯是固體。這兩種產

物可用過濾方法分開。濾液用氨處理，變為甲苯磺醯胺 (Sulfonamide)：

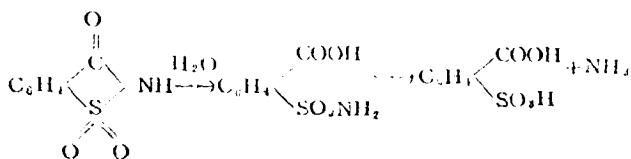


甲苯磺醯胺和高錳酸鉀溶液在一起加熱，生成的磺醯胺苯甲酸，自行失去水分子，變為糖精 (Saccharin)



糖精味極甜，是白色結晶，自身不易溶解於水。他比蔗糖約甜 300—500 倍。這種數值未經標定，各書中相差很大。配製甜食品及飲料需用多量糖精類說，糖精不是食物，因為他除有特殊甜味外，在代謝作用 (Metabolism) 中，無有若何功用。

醫院中用糖精配製糖尿病患者的食物，使味甜可以適口。糖精是磺醯的混合亞胺 (mixed imide)，因此又稱為磷位苯甲磺醯胺 (Sulfimide)。他的化學作用與醯胺的相同，所以糖精可以水解。倘用和緩的水解劑處理，產物是磷位磺醯胺苯甲酸 (Sulfonamido benzoic acid)。如用濃的強鹼溶液水解，產物是磷位磺代苯甲酸和氨：



鹵代酸 (Halogenated Acids)

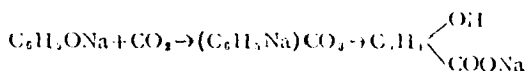
鹵代酸按不重要。苯甲酸直接用氯氣或溴處理，主要的產物是間位氯代苯甲酸或溴代苯甲酸。隣位及對位替代酸可將相當的氯代甲苯或溴代甲苯氧化製得。三種氯代苯甲酸及三種溴代苯甲酸都是固體。氯或溴都與苯環直接相連，因此較不活潑。他們都有芳香酸的化學特性。但因含有電負的氯或溴，他們的酸性都比苯甲酸強。碘代苯甲酸須用重氮化反應製成。隣位碘代苯甲酸能療治關節炎 (Arthritis)。他的銨鹽兩名亞速力汀 (Arthritin) C_6H_4ICOOH 。

羧酸 (Hydroxy Acids)

柳楊酸 (Salicylic acid) $C_6H_4(OH)COOH$ 1,2 柳樹皮及楊樹皮中含有一種間澱質，水解後生成柳楊酸。柳楊酸是芳香族中最重要的羧酸。冬青油及黑樺木中都含有柳楊酸甲萜醇。

物理性質 柳楊酸生成白色結晶，在 159° 融。他極易散，小量的柳楊酸能佔很大的容積。他不易溶解於水。

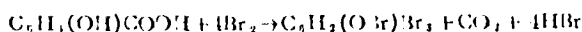
製法 工業上用何斐具綜合反應 (Kolbe synthesis) 製造柳楊酸。將二氯化碳氣在 140° 及高壓力下通到苯鈉溶液中，並將生成的碳酸苯鈉 (Sodium phenyl carbonate) 加熱，就起內部排換作用，變為柳楊酸鈉：



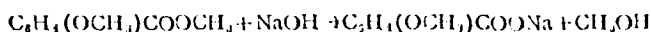
上文反應表明二氧化碳先和苯根加合，加熱發生內部排換作用，變為隣位替代物。這種變勁與用苯根製對位苯磺酸原理相同 (第二十六章)。這兩個例子可以及說明羧根的主要特性為隣定根，胺根為對定根。所以苯鈉的主要替代物是隣位替代物，

苯族的主要替代物是對位替代物。

化學性質 柳楊酸有酚的性質亦有酸的性質。他和三氯化鐵溶液混合，起紫紅色變化；和臭水混合，起 2, 4, 6 三溴代苯酚臭沉澱，同時放出二氧化碳氣；



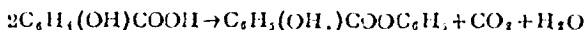
柳楊酸和碳酸鈣化合，生成柳楊酸鈣鹽；和氫氧化鈣化合，生成二鈣鹽 $C_6H_4(O_2Ca)COONa$ 。這種產物用碘代烷處理，變為甲醚代柳楊酸甲酯 $C_6H_4(OCH_3)COOCH_3$ ，再加氫氧化鈉溶液及稀硫酸處理，生成甲醚代柳楊酸。



將柳楊酸溶解在甲醇中，加入小量的濃硫酸加熱，就製得柳楊酸甲酯。柳楊酸甲酯是多香油的主要成份。

柳楊酸苯酯 (Phenyl salicylate) $C_6H_4(OH)COOC_6H_5$

柳楊酸苯酯又稱沙斐 (Salol) 是將柳楊酸加熱製得的，同時放出水及二氧化碳氣。



將柳楊酸和苯酚以及三氯化磷的混合物加熱到 120° ，亦能製出柳楊酸苯酯。

柳楊酸的最著名衍生物是亞斯卑靈 (Aspirin) 工業上把柳楊酸和醋酸酐在 $65^\circ-70^\circ$ 的油盆中加熱一小時。再將這產物在 $150^\circ-160^\circ$ 之間蒸餾，直到蒸餾液停止通出為止。蒸餾瓶裏的液體是亞斯卑靈 (乙酰柳楊酸)。醫院中用他的鈉鹽療治感冒。

用途 柳楊酸是多種酒，特種藥汁，以及罐頭食品的防腐劑。柳楊酸能療治關節風。如果內服過量的柳楊酸或柳楊酸鹽，能使頭眩耳鳴，好勁神昏，渾身大汗，甚者終於斃命。柳楊酸

甲酯即冬青油，是一種香料及按摩劑。關節風患者用他按摩可以止痛。

柳楊酸的衍生物

沙婁 (Salol) 沙婁是一種內用藥。他在胃中不起變化，因為他是酯；經過迴腸以後遇鹼性消化液，纔起皂化作用，生成苯酚和柳楊酸。沙婁是一種淨腸劑。像沙婁一樣的藥品都能從一個器官通到別個器官之後，纔起作用。這種作用統稱為沙婁原理 (Salol-principle)。醫學家綜合某種器官的特效藥品時，常要根據沙婁原理。

亞斯卑靈 (Aspirin) 亞斯卑靈的製法前文已經說過，他不但能療治感冒，亦能療治神經疼痛及頭痛等症。

醋苯胺 (Salicylic anilide) 柳楊醋苯胺能防止衣服發霉。大概他在濕的天氣中被水解為苯胺和柳楊酸。這兩種藥品都有殺菌性，使霉菌不能繁殖。柳楊酸十六酯 (Cetyl salicylate) 亦是一種消毒劑。

乙錄硫化柳楊酸鈉 $C_6H_4(SHgC_2H_5)COONa$ 1, 2 乙錄銻硫化柳楊酸鈉 (Merthiolate) 是柳楊酸的銻化銻衍生物。他是無色固體，能溶解於水，有殺菌功用。他的殺菌性與所含的銻根有密切的關係。

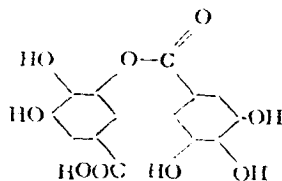
五倍子酸 (Gallic acid) $C_6H_2(OH)_3COOH$ 1, 2, 3, 5. 五倍子酸亦稱沒食子酸是單寧的主要成份，在植物界中分佈甚廣。茶，栗樹，橡樹皮以及各種樹瘡中都含有五倍子酸。純粹五倍子酸是白色結晶，能溶解於水。商業五倍子酸却帶棕色。單寧和稀鹽酸煮沸，得出五倍子酸。新近更用特種細菌和單寧發生的水解反應，製得多量五倍子酸。

五倍子酸似其他多羧基醇，容易被氧化劑氧化。因此他在空氣中逐漸變黯色。他和含氮硝酸銀溶液混合，發生黑色金屬銀沉澱。他和三氯化鐵溶液混合，起黑色沉澱。這種沉澱能溶解於過量的三氯化鐵溶液中，生成綠色溶液。五倍子酸極易溶解於氫氧化鈣溶液。這種鹼性溶液能從空氣中吸收氧氣，使顏色變暗。五倍子酸在 215° 加熱許久，就失去二氧化碳氣，變為焦沒食子酸 $C_6H_2(OH)_3$ 1,2,3。

五倍子酸是製造焦沒食子酸及墨水原料。他和硫酸起反應，所成的茜草棕染料 (Alizarin brown) 常用以染羊毛及印花布。他的鉍氧鹽 (Bismuth subgallate) $C_6H_2(OH)_3COOBiO$ 能療治潰瘡及多種皮膚病。

單寧 (Tannin) 自然產的單寧至少有三種。本節只討論最普通的五倍子單寧 (Gallotannin)。

五倍子單寧的成份及化學性質極似綜合的二五倍子葡萄糖間糖質 (Penta-digallol glucoside)。這種間糖質被水解時，生成葡萄糖和二五倍子酸 (Digallic acid)。二五倍子酸含有兩個五倍子酸分子，被水解時，生成五倍子酸。多種實驗結果表明如果三個氫氧根與三個隣位碳原子相連，居中的氫氧根最難發生替代作用。所以兩個五倍子分子化合為二五倍子酸時，必不與居中氫氧根結合。因此二五倍子酸有下列結構式：



五倍子單寧的分子結構尚未完全明白。其學名有信番裂糖分

子中五個氧原子的氧原子與五個二五倍子酸化合，生成五倍子單寧。

單寧在製革業中有甚大的用途。他能把生皮的蛋白質轉變成爲不爛的革。單寧亦是配製藍墨水的原料，

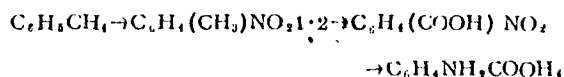
孟達立酸 (Mandelic acid) $C_6H_5CH(OH)COOH$ 孟達立酸與上述的氧氣酸不同。他的氧氣根與側鏈相連。他是醇酸，不是酚酸。孟達立酸是白色結晶，在 118° 融化。杏仁精 (Amygdalin) 以及其他植物中都含有孟達立酸的衍生物。

苯甲醚和氯化氮酸化合後，加以水解，生成孟達立酸。他的化學性質與脂肪族氧氣酸相似。他含有一個不對稱的碳原子，所以有左旋孟達立酸，右旋孟達立酸及不旋混合酸。

氨基酸 (Amino acids)

胺代苯甲酸 (Aminobenzoic acid) $C_6H_4(NH_2)COOH$

胺代苯甲酸有三種同份異構物，都已製得。隣位胺代苯甲酸是白色結晶。實驗室中將甲苯分別硝代 (用濃硝酸)，氯化 (熱的稀硝酸) 及還原 (鐵及鹽酸)，製得隣位胺代苯甲酸：



如用隣位羧酸爲原料，依着霍夫曼反應進行，亦能製得多量隣位胺代苯甲酸。

隣位胺代苯甲酸，通常叫做花胺酸 (Anthranilic acid)。他有酸的特性，又有苯胺的特性。將他溶解在甲醇中，通進氯化氫氣，所成的花胺酸甲酯是配製香料的原料。這種酯有極花的特殊香味。製造靛青需用花胺酸爲原料。

對位胺代苯甲酸是製造多種醫藥品的重要原料。對位胺代

苯甲醯胺以及其衍生物都是局部麻醉劑。最簡單的是安尼西辛 (Aresthesine) $C_6H_4(NH_2)COOC_2H_5$ 1.4。安尼西辛不溶解於水，常用以配製傷口撲粉，軟藥膏以及停止胃痛。

標筋辛 (Eutesin) $C_6H_4(NH_2)COOC_2H_5$ 1.4 是特種軟藥膏的主要成份。他的功效比安尼西辛大四倍。

裨尤訂 (Batyn) $C_6H_4(NH_2)COOCH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ ，亦是一種局部麻醉劑，

柱托戔 (Tuto caine) $(H_2N)C_6H_4COOCH(CH_3)CH(CH_3)CH_2N(CH_3)_2$ (Tutocaino) 柱托戔的成份比上述的複雜。他能神速的麻醉眼部神經，但無成癮之患。

諾布戔 (Novocaine 即 Procaine) $C_8H_9(NH_2)COOCH_2CHN(C_2H_5)_2HCl$ 諾布戔為這類中最重要的麻醉劑。1905年首先製得。今日可戔 (Cocaine) 的用途多被諾布戔排替。他比可戔優良，功效既大，又無成癮之患。

習 題

1. 如用醋酸綜合下列各化合物，寫出他們的反應式：(1) $C_6H_5(NO_2)COOH$ 1.4, (2) $C_6H_4(CH_3)SO_3H$ 1.4. (3) 亞速立汀 (Arthirtin) (4) 亞斯卑靈 (Asperin), (5) 柳樹酸苯胺 (Salicyl anilide)。

2. 如何可用乙醇製得下列六種化合物，并寫出他們各步中的平衡反應式：(1) $C_6H_4(OH)COOC_2H_5$ 1,2, (2) $C_6H_4(CO_2H)_2COOH$ 1,2, (3) $C_6H_5(OC_2H_5)COOC_2H_5$ 1,2, (4) $C_6H_5CH(OH)COOCH_3$, (5) $C_6H_5CH(OCH_3)COOH$

(6) $C_6H_5CH(OCH_3)COOCH_3$ 。說明這些產物與碳酸鈉以及與氫氧化鈉所起的反應。

3. 比較裨尤訂 (Butyn)，諾布戡 (Novocaine,) 與杜托戡 (Tutocaine) 的結構式有何種相類點。倘用普通有機化合物試製戡字號 (Caine) 的新局部麻醉劑，寫出必經的各步手續及各步反應式。

第三十二章

多環碳氫化合物

(POLYNUCLEAR HYDROCARBONS)

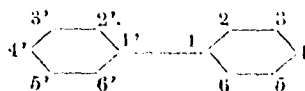
前十章中所討論的芳香族化合物都只含有一個苯環。本章討論含有一個以上的獨立苯環。他們的結連法有兩種：(1) 如聯苯 $C_6H_5 \cdot C_6H_5$ 之類，此環的一個碳原子與彼環的碳原子直接相連，(2) 如二苯基甲烷 (Diphenyl methane) $C_6H_5CH_2C_6H_5$ 之類，兩環自身不互相連接，但與另一個碳原子接起，成爲一類的烷衍生物。

聯苯 (Diphenyl) $C_6H_5 \cdot C_6H_5$ 聯苯生成白色結晶，在 69.2° 融化。煤膠中含有小量的聯苯。

將溴代苯溶解在乙醇中，用金屬鉍處理後，就製得聯苯。可惜在這種反應中，同時發生多種副反應，使聯苯的產量變低（僅約 20%）。今日無論在工業上，或在實驗室中，都將苯蒸氣從燒紅的鐵管中通過，製得多量的聯苯。

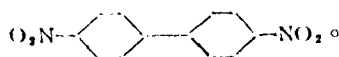
在 1929 年之前，上列製造法未完成時，每磅聯苯值美金四十元，今日僅值美金三角。市面任何分量都能供應。

聯苯的特性是替代作用。任何一環的各氫原子都能發生替代作用。因兩環中各碳原子有用數字標明之必要：



聯苯和氯，氫，溴硝酸或硫酸化合，都能發生替代反應，

替進的很多與聯苯成 1,4 或 1',4' 關係。例如聯苯和濃硝酸化合，生成對 (p) 對 (p') 位二硝代聯苯：



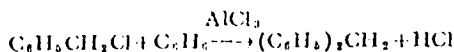
這種產物被還原，變為對對位聯苯胺 (Benzidine)。聯苯用硝酸和醋酸之混合物氧化，破損一環，變為苯甲酸。

聯苯能傳遞潛熱 (Latent heat)。他的潛熱量比等容積的空氣在同一壓力下約多 80%。因此他是一種良好的遞熱劑 (Heat transferer)。

將來工業更發達時，可以用他為溶劑或配製新膠黏劑 (Plastics) 以及製造新染料等。他的一種多鹵衍生物 (Polyhalogen derivative)，商名阿羅科 (Aurochlor)，有高沸點，強大隔電性以及不著火的特性，已用以配製人造脂或漆，亦用以配製防火器具或耐熱器具等。

二苯基甲烷 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 。二苯基甲烷是半固體，在 27° 融化的，有美好的海棠花香味。他很穩定，工業上用他配製香皂。

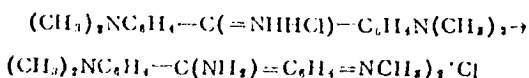
苯甲氯和苯的混合物用無水氯化鋁 (Friedel Crafts reaction) 處理，製得二苯基甲烷。



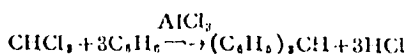
二苯基甲烷的重要化學性質是替代反應和氧化反應。他和熱的濃硝酸化合，生成對位二硝代聯苯；和熱的濃硫酸化合，生成對位聯苯二磺酸。如用鉻酸氧化，產物是二苯甲酮 (Benzophenone)。

奧連路 (Auramine) 是一種金黃色染料，為二苯基甲烷的

重要衍生物。奧連銘染基 $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{NHH})-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (CH_3)₂(Auramine dye base) 是將亞克盧用濃氫氧化鈉溶液處理製成的。他的氯化氫鹽經過內部非換作用，變為奧連銘染料。



三苯基甲烷 (Triphenylmethane) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$ 三苯基甲烷生成無色結晶，在 92.6° 氯化。苯和哥羅芳借助無水氯化鈉的鈉鹽力發生反應，生成三苯基甲烷：



同時生成多種副產物，可用分餾法及結晶法分開。

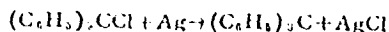
三苯基甲烷和冷的發煙硝酸起反應，變為對位三硝代物。他和氫氧化合時，甲烷損失去一個質原子，變為三苯基氯代甲烷 (Triphenylmethyl chloride) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ 。三苯基甲烷被強酸氧化，生成三苯基甲醇 (Triphenyl carbinol)。

六苯基乙烷 (Hexa-phenyl ethane) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

將三苯基氯代甲烷溶解在苯中，用銀末處理後，論理可以生成六苯基乙烷：



美國化學家岡伯 (Gouberg) 在 1800 年首先研究這個反應。得出的產物非常的活潑，和氧或氮等化合得極快。岡伯就由此發現三苯基游基之製法，開創有機化學界中之一新紀元。

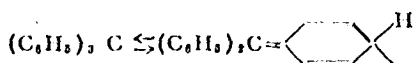


多種研究表示氯的三價能與三個苯根化合，他的第四價除能與氧，氮，溴等化合外，就不易與別種有機根化合。所以上列三

苯甲游基化合物能在苯溶液中成立下列平衡：



固體三苯基甲烷很有穩定性，能保留數星期而不變。將他溶解在有機溶劑中，先生成無色溶液，不久逐漸變黃。有的化學家以為三價碳是黃色之成因。岡柏却以為三苯甲游基在苯溶液中能生成兩種活動異構物如下。



苯式(Benzenoid)

對醌式(Quinoid)

三苯基甲烷的物理和化學性質多能與岡柏的解釋相符。

習 題

1. 將過量的二苯基甲烷氧化為二苯醌，須用若干公分重鉻酸鈉？
2. 倘若單用碳化鈣為唯一的含碳反應物，如何可用他綜合奧運鎳染料(Auramine)？
3. 三苯基甲烷和氧氣化合，生成這種過氧化物 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_2\text{O}_2$ ，試寫出他的結構式。
4. 將 40 公分三苯基氫代甲烷用銀還原為三苯甲游基根，再將這游基氧化為上述的過氧化物，能吸收若干公升氧氣(測定的溫度是 25° ，壓力是 750mm)？

第三十三章

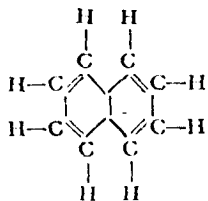
縮環碳氫化合物

多種碳氫化合物不但含有多個苯環，並且其中至少有兩個苯環共佔兩個或更多的碳原子。這類碳氫化合物總稱為縮環碳氫化合物 (Hydrocarbons with condensed nuclei)。萘和蒽是兩種極普通的縮環碳氫化合物。

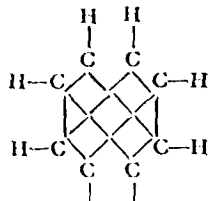
萘 (Naphthalene) $C_{10}H_8$ 煤膠中含有 6% 萘，為今日工業上取萘的唯一原料。把煤膠蒸餾，在 250° — 300° 之間通出的重油中含有萘。

物理性質 萘生成白色的閃亮結晶，在 80° 融化。他能溶解於酒精或乙醚。他能昇華，有特殊的刺寒氣味。

萘含有兩個六碳環。這些碳原子的第四價如何結合，尚是有機化學中一種難題。無論埃羅邁式 (Erlenmeyer formula) 或朋柏格式 (Bamberger formula) 都不能給與充份的解釋及證明。



埃羅邁式



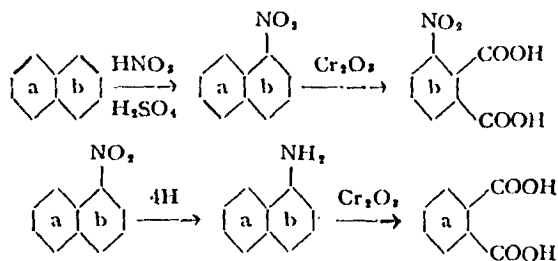
朋柏格式

萘環的特性 萘用濃硝酸和濃硫酸的混合液在 50° 處理，生成硝代萘。這種產物在醋酸溶液中用稀酸氧化，變為隣位硝代

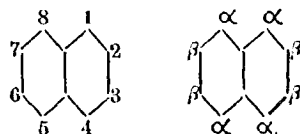
羧酸 (Ortho-nitro phthalic acid)。這個反應表明生成兩個隣位羧根 (COOH) 的環有側鏈脂肪根的特性，含有硝代根的環有芳香環的穩定性。

反言之，將硝代萘還原，變為萘胺。萘胺用鉻酸氧化，亦生成隣位羧酸。這組反應表明含有胺根的環有脂肪環的特性，其他一環具有芳香環的特性。

多種實驗結果表明，萘的兩環有時顯出側鏈脂肪根的特性，有時顯出芳香環的特性，全視反應情形如何而定。



萘的衍生物 萘的結構式表示萘環有兩組同等的位置。例如 1,4,5,8 皆為同等的位置，叫做 α (Alpha) 位； 2,3,6,7 亦為同等位置，叫做 β (Beta) 位：



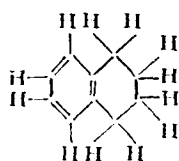
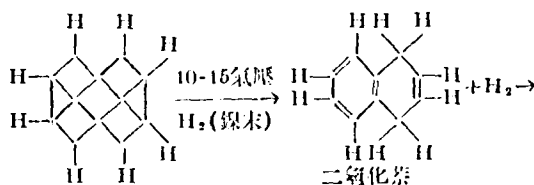
萘的一位替代物有兩種。例如一氯代萘有 α - 氯代萘和 β - 氯代萘兩種，

二位替代物的數目多少跟着兩個替代根之同異而定。倘若相同，共有十種，即 1,2； 1,3； 1,4； 1,5； 1,6； 1,7； 1,8

； 2,3； 2,6； 2,7。如果不同，就有十四種。

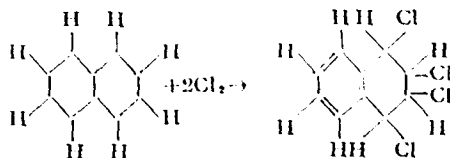
化學性質 萘的化學性質極似苯，但和氮，溴，硝酸或硫酸混合，較易發生替代反應。

萘亦能發生加合反應。他比苯較易還原。借助錫末的觸進力，只要將萘和氫氣的反應發動後，就能自行完畢。同一環中收進兩個氫原子，不久又收進兩個氫原子，生成四氫化萘。於是含有八個氫原子的環變為脂肪環，其他一環仍保持芳香環的特性。



四氫化萘

四氫化萘 (Tetralin) 是油或煤的良好溶劑，亦是內燃機的一種可用燃料。他是萘的極好溶劑。倘若煤氣廠中用他提取萘，可以增加收入。提取每 1000 立方呎煤氣，只需用 0.9—1.6 公斤四氫化萘。萘和氯氣加合，生成四氯化萘 $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_4$ 。



工業上將萘用濃硫酸氧化；得出的萘酸酐是一種重要的商品

。這個反應須用硫酸鎂為觸媒，纔能較快的完畢。

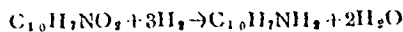
用途 用萘製得的衛生球，能防阻羊毛以及皮衣不至蟲蝕。加入煤氣中，能增加煤氣焰的光亮度。我們亦能用萘殺除植物害蟲。工業上用他製造多種染料中產物。實驗室中用他吸收溴氣，以及製純粹的溴化氫。

氯代萘 (Chloro-naphthalene) 將萘溶解在苯中，通進氯氣，生成 α -氯代萘 $C_{10}H_7Cl$ 。如果加入觸媒，并在低溫度進行，能得出 85% α -氯代萘。 α -氯代萘是一種可用的滑潤劑。 β -氯代萘須用間接方法製成，沒有重要的用途。

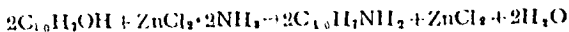
硝代萘 (Nitro-naphthalene) α -硝代萘是黃色結晶，在 58.8° 融化的。前文已經說過這是將萘用混合酸在 50° 處理製成的。

β -硝代萘是黃色固體，在 79° 融化的，不能用硝代作用直接製成。先將 β -萘胺 (β -naphthylamine) 重氮化後，加入氧化亞銅和過量的亞硝酸 ($NaNO_2 + HCl$) 處理，就得出 β -硝代萘。

萘胺 (Naphthylamine) α -萘胺是無色結晶，在空氣中暴露，逐漸變棕暗。他在 0° 融化的，有鴉似的厭惡氣味。 α -硝代萘用鐵及醋酸還原，變為 α -萘胺：



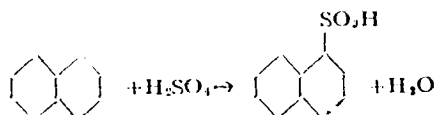
β -萘胺是白色結晶，在 110° 融化的。他近乎無嗅。將 β -萘醇和二氯化錳加熱到 200° ，就製得 β -萘胺。



萘胺及萘磺酸都是製造偶氮染料 (Azo dyes) 的重要原料。萘胺的丙烷，丁烷，庚烷衍生物是橡皮，肥皂等反氧化劑 (Anti

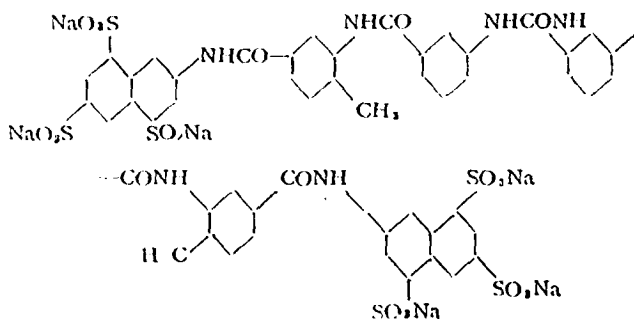
oxidant)。

萘磺酸 (Naphthalene sulfonic acids) 萘和濃硫酸在 80° 加熱，主要的產物是 α-萘磺酸；



倘在 165° 加熱，產物中含有 β-萘磺酸 85%，和 α-萘磺酸 15%。這兩種萘磺酸都是固體。α-萘磺酸在 90° 融化，β-萘磺酸在 102° 融化。他們各是製造磺胺及磺醇的原料。萘的磺代作用在工業上，比硝代作用較為重要。

貝爾 205 (Bayer 205) 又稱和諾 309 (Fourneau 309) 據說有療治昏睡病的特效，是對稱的脲代替 (Substituted urea) 和縮氨酸 (Polypeptide) 的衍生物，亦是萘磺酸的衍生物，所以擱在此章討論。



可惜貝爾 205 不能很快的排除血裏的昏睡蟲 (Trypanosomes)，普通需用 48 小時之久。大概這種藥品不能殺除，只能制止昏睡蟲的繁殖。藥品本身亦需數星期之久纔能排泄殆盡。

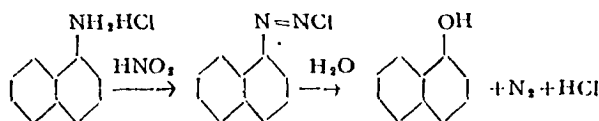
萘酚 (Naphthols) α-萘酚又稱為 1-萘酚，β-萘

稱爲 2-萘酚。

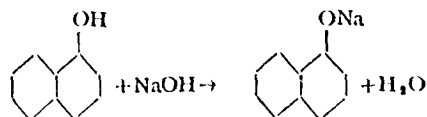
物理性質 α -萘酚及 β -萘酚都是薄片結晶有苯酚氣味，極難溶解於水。 α -萘酚在 86° 融化， β -萘酚在 122° 融化。

製法 將相當的萘磺酸和氫氧化鈉熔化，就製得 α -萘酚或 β -萘酚。製 β -萘酚時，將 β -萘磺酸鈉和 4—5% 粗食鹽或硫酸鈉以及過量的氫氧化鈉在 295° — 300° 熔化。如果加入 1—3% 碳酸鈉，這種反應就能較快的完畢。大概碳酸鈉能使熔化作用順常進行，熔化液不至變太稠。這種辦法不但避免局部過熱及燒焦之患，并使 β -萘酚的產量能從 75—80% 增加到 93—96% 最後將所得的萘酚鈉用稀硫酸處理，就變爲游離萘酚。

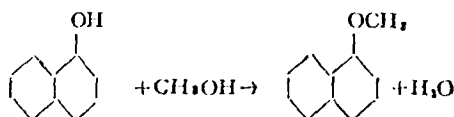
α -萘胺重氮化後，加以水解，得 α -萘酚；



化學性質 萘酚的化學特性可從他的化學成份推測而知。他和氫氧化鈉起反應，變爲萘酚鈉：

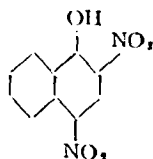


他和醇化合，生成醚。例如 α -萘酚和甲醇以及小量的濃硫酸在一起加熱，生成 α -萘甲醚。這種製法與梨酚的手續大致相類：



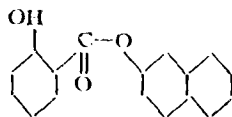
他的氫氧根可用胺根替去。這種替代作用比苯酚的較易完畢。
 ○ β-萘酚用二氯化鈣或四氯化銻處理，就變為 β-萘胺：

萘酚能發生鹵代，硝代及磺代作用。α-萘酚的隣位及間位硝代物，叫做馬扎黃 (Martius yellow)，為工業上染羊毛及染絲的染料。



萘酚似苯酚，和三氯化鐵溶液混合，能起顏色變化，β-萘酚發生紫紅色沉澱，大概是二 β-HO·C₁₀H₇·OH 的鐵鹽。α-萘酚發生綠色反應以及二 α-HO·C₁₀H₇·OH 的鐵鹽沉澱。

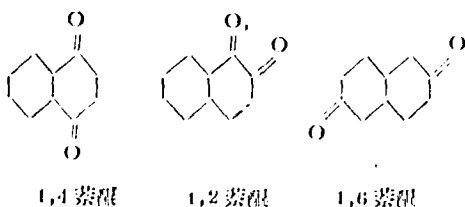
用途 β-萘酚無強毒性，是一種殺菌劑，能療治多種皮膚病。柳楊酸 β-萘酚是大小腸的消毒劑



製造染料需用大宗 β-萘酚。人造橙花油以及可倫香水 (Eau de Cologne) 中都含有 β-萘酚的甲醚、乙醚及丁醚。β-萘甲醚又稱為橙花精，有草蓼 (Arbutus) 的香味。

萘醌 (Naphthoquinones) 把萘，或 α-萘胺或萘的 1,4 衍生物氧化，產物都是 1,4 萘醌。最簡便的製法是將萘溶解在冰醋酸中，用硝酸氧化。對位萘醌生成黃色針狀結晶，在 125° 融

化。1,2 蒽醌生成紅色結晶，在 120° 融化，是將 1,2 蒽二醌用鉻酸鉀氧化製成的。將 1,6 蒽二醌溶解在苯中，用二氧化鉛氧化，生成紅色 1,6 蒽醌。他在 10° 融化。



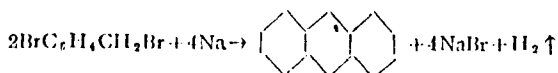
蒽 (Anthracene)

蒽 $C_{14}H_{10}$ 。煤膠中含有蒽。把煤膠分離，蒽以及蒽油中其他成份在 300° — 350° 之間通用。

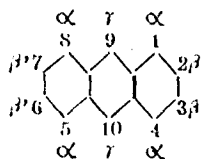
物理性質 蒽生成白色結晶，在 218° 融化，有螢光性。

結構 蒽的結構可從他的綜合反應推測而知。

例如將隣位溴代苯溶解在乙醚中，用鉍處理數天，就得出蒽。



蒽環等原子的位置普通用數字表示如下：

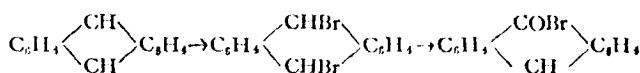


位置 1,4,5,8 都相同，稱為 (Alpha) 位。位置 2,3,6,7 都相同，稱為 β (Beta) 位。位置 9,10 亦相同，稱為 γ (Gamma) 位。這三種位置表示蒽有三種一位替代物。

化學家曾提出下列兩種結構式表示蔥分子中環的第四價結合法；

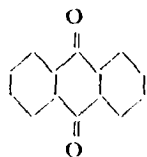


化學性質 蔥比苯活潑。他在 O° ，就能和溴發生加合作用，生成二溴化蔥。這種產物用氫氧化鈉溶液處理，失去溴化氫分子，變為溴化蔥：



蔥在較高溫度，能與多個溴原子加合。

蔥和濃硝酸化合，生成蔥磺酸，他和濃硫酸化合，不生成硝代蔥，但生成蔥醌 (Anthraquinone)：

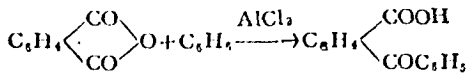


將蔥溶解在冰醋酸中，用鉻酸氧化，亦生成蔥醌。如用五氧化氮為觸媒，蔥能和空氣中氧氣化合，變為蔥醌。

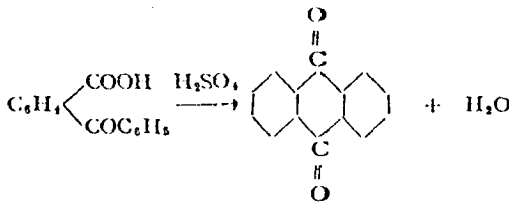
用途 蔥是製造蔥醌，以及多種染料的原料。美國多用苯醌製造蔥醌。

蔥醌 $C_{14}H_{10}O_2$ 蔥醌是淡黃色結晶，在 285° 融化。製造多種染料都需用他，因此他是一種重要的商品。

蔥醌的製造法甚多。將蔥蒸氣和空氣的混合物從 300° 的五氧化鉍中通過，就製得多量的蔥醌，近年美國採用下列反應製造大量蔥醌。

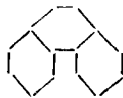


所成的隣位苯甲酰化苯甲酸和濃硫酸加熱，就失去水分子，
變為：



用此法製成的還原不夾雜有意，用他製造染料，能得出較清
純以及較奪目的色澤。

菲 (Phenanthrene) $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ 菲為還的同份異構物，亦
存在於煤膠中。他是固體，在 99.5° 融，沒有很重要的用途
。他的化學性質似還。



習 題

1. 寫出 α -硝代萘用錳酸氧化為硝代萘酸的反應式(假
定萘被氧化為二氧化碳和水的分量極小)。
2. 寫出一溴代萘及一硝代萘 $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{NO}_2)$ 的各種同份異
構物的結構式。
3. 將 33 公分 α -硝代萘還原為 α -萘胺，需要若干公
分鐵末和醋酸？
4. 除掉氯化錳外，尚有何種化合物亦能和氮化合，生成與

四氫氯化鋅 $ZnCl_2 \cdot 4NH_3$ 相類的鹽？為何將 β -萘酚變為 β -萘胺，以用四氫氯化鋅為最佳。

5. 算出貝爾 205 的分子量。

6. 倘若單用下列有機藥品製柳楊酸 β -萘酚：(1) 單用萘和乙醇為有機反應物，(2) 單用萘為有機反應物，寫出其中所經過的各種反應式。

7. 二溴代萘的同分異構物共有幾種。寫出他們的結構式。

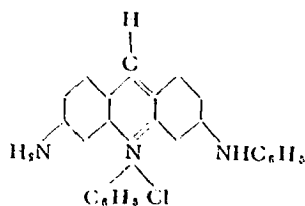
第三十四章

染 料

(DYES)

各種動植物色料，古人曾用以染絲及布。例如滿紅花 (Saffron) 中含有橙黃色染料。蘇木 (Logwood) 中含有紅色染料，靛草中含有深藍色染料，盧球 (Ruccu) 樹皮中含有黃色安尼托 (Annatto) 染料以及介殼蟲 (Cocous cacti) 中含有紫紅色科奈尼 (Cochineal) 染料。此外尚有多種其他自然色料不必舉舉。他們都是數百年前唯一的取色材料。

染料工業發軔於 1856 年。英國青年化學家柏京 (Perkin) 在倫敦從著名的德國化學家霍夫曼 (Hofmann) 研究。適霍氏乘謝恩節之暇出外旅行，柏氏趁此餘暇綜合金雞那 (Quinine)。他先將甲苯胺的一種衍生物用重鉍酸鉀和濃硫酸的混合物氧化，結果他未製得金雞那，但得出有色產物，不禁怡然自悅。於是他更用苯胺替代甲苯胺繼續實驗，得出多量黑液。用酒精提取後，提取物呈紫紅色。加以精製，顯出染料的穩固特性。柏氏把他叫做「備 (Mauvo)。



「備 469

柏氏在 1856 年首先開辦「備製造廠。這種空前企業立刻引起別種新染料的發明。法人在 1856 年開始製造默更他 (Magenta

)。但在 1865 年以前，各種羊駝染料都是用割而試之方法（即經驗法）製得。凱克勒（Kekule）在 1865 年發表羊環學說（Theory of benzene ring）。於是有機化學的研究逐漸系統化，進步甚快。德國化學家韋爾和李巴曼（Graebe and Liebermann）在 1859 年以及英國化學家植京在同時製得茜草精（Alizarin），為綜合植物染料之先導。

茜草精工業由此樹立鞏固基礎，日發發達，以至於今。

綜合染料多用粗醜的原料製成。其中最重要的為煤膠。把煤膠分離，得粗煤膠分離物如苯，甲苯，二甲苯，萘，蔥等。先將他們變為染料中產物（Dye intermediates）如苯胺，苯酚及蔥醌等。再將這些中產物加以化學方法處理，就變為染料。泰西之人嘗說十二個煤膠粗產物，一變，變為三百種染料中產物，再變，變為千萬種絳紅藍紫之染料，誠非虛語。

物質的分子結構與色度關係——白光射在物質表面時，大部份的光波被他吸收，其不被吸收的就反射或透過；因而顯出特別顏色。烏異特（Witt）在 1856 年從事研究有機物分子結構與色度的關係，提出下文色度學說：

原子與原子化合時，如能生成下列各種結連或排列法，近乎都能發生顏色。主要的結連或排列法如下：

- | | |
|-------------------------------|--|
| (1) 亞硝代根 $-\text{NO}$ | (4) 醌根 $-\text{C}=\text{O}$ |
| (2) 硝代根 $-\text{NO}_2$ | (5) 對置根 $-\text{C}_6\text{H}_4= (1,4)$ |
| (3) 偶氮根 $-\text{N}=\text{N}-$ | (6) 隣置根 $-\text{C}_6\text{H}_4= (1,2)$ |

這六種根統稱為生色根（Chromophores）。含有生色根分子叫做生色素（Chromogen）。生色素雖有色，不能成為染料。染料須能着色，及抵抗光，肥皂或洗滌等作用。染料須具有生

色根及成鹽根 (Auxochrome) 。成鹽根有兩種：

(1) 酸性成鹽根： $-\text{SO}_3\text{H}$ ， $-\text{COOH}$ ， $-\text{OH}$ 。

(2) 鹼性成鹽根： $-\text{NH}_2$ ， $-\text{NHR}$ ， $-\text{NR}_2$ 。

酚根 (OH) ，胺根 (NH₂) 以及第二級或第三級胺根等 (NHR 或 NR₂) 都能深化色度，其餘的成鹽根缺乏這種特性。含有酸性成鹽根的染料，叫做酸性染料 (Acid dyes) 。含有鹼性成鹽根的，叫做鹼性染料 (Basic dyes) 。磺酸根 $-\text{SO}_3\text{H}$ 不但是成鹽根，還能增大染料的水溶度。

偶氮苯 (Azo benzene) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$ 。 偶氮苯有色，因為含有偶氮生色根 $-\text{N}=\text{N}-$ 。但因缺乏成鹽根，不能成為染料。對位偶氮苯酚 $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$ (Para-hydroxyl-Azobenzene) 以及對位偶氮苯胺 $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ (P-Amino-azo-benzene) 都是染料。對位偶氮苯胺的氯化氫鹽 (P-Aminoazobenzene hydrochloride)，商名苯胺黃 (Aniline Yellow) 。

染色原理 染色的真確原理至今尚未完全明白。染料和織物的結合法，各家解釋不一。較普通的解釋是織物和染料的化學作用學說。例如羊毛及絲為動物產物，屬於蛋白質類。棉花及葛草為植物產物，屬於碳水化合物類。多數染料能使絲與羊毛直接着色，但不能使棉花或夏布等直接着色，大概因為染料分子的成鹽根或成酸根能和蛋白質分子的酸根 ($-\text{COOH}$) 或胺根 ($-\text{NH}_2$) 直接化合，生成不溶解的鹽。

此外尚有兩種染色學說；他一種以為染色是染料被織物吸收 (Absorbed) 的結果。

上文則已說過大多數的染料都能和絲直接着色。棉織物的直接染料甚少，因此需要特別染法，下文分別說明。摩紗 (Morcer-

ized cotton) 或人造絲雖都為棉織物，比尋常棉紗，較易着色。

染料之分類

染料的種類極多，成分複雜，下文只討論兩種較普通的分類法：

1. 根據織物之施染法而分類

(1) 直接染料 (Substantive dyes) 直接染料能使織物直接着色。這時，只要將織物浸在染料溶液中，加以攪動，就能着色。例如剛果紅 (Congo red) 及梔里蕞林染料 (Primulines) 等。

(2) 媒染染料 (Adjective dyes) 這類染料不能與棉織物直接發生作用，須加入染媒 (Mordant) 纔能使織物着色，如茜草精 (Alizarin) 等。

(3) 硫化染料 (Sulfur dyes) 硫化染料多不溶解於水，須用硫化氫溶液為溶劑。織物浸入後，經過氧化作用，就能顯色。

(4) 積層染料 (Vat dyes) 積層染料及不溶於水，不能直接與織物發生作用。須先和水同在大槽裏，用還原劑還原為能溶解的化合物。織物浸入後，取出，掛在空氣中晾乾。他就被氧氣氧化為原來的染料。靛青是最普通的積層染料。

(5) 深染染料 (Ingain colors) 深染成染料的化學反應在纖維管裏發生，因此得名。將織物浸在染料的第一種成份溶液中；取出後，用第二種成份處理。於是兩者發生化學反應，所成的染料深埋在纖維管之內。

染媒 (Mordant) 染媒能使棉織物及絲織物較易着色。倘若不用染媒，多種染料都不適用於染棉織物。重要的染媒為酸

性染媒 (Acid mordant) 及鹼性染媒 (Basic mordant)。織物先浸在染媒溶液中，再浸在染料溶液中，加熱處理後。染媒和染料結合，生成不溶解的美麗染澤 (Lakes)。

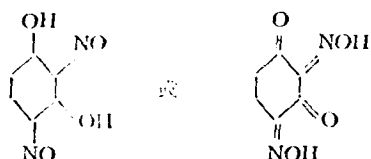
用酸性染料染棉織物時，需要酸性染媒。普通的酸性染媒為單寧酸染媒 (Tannic acid mordant) 以及油染媒 (Oil mordant)。染廠中將織物先用單寧酸溶液處理，再用二氧化錫或酒石酸錫氫鉀處理，所成的單寧酸亞錫或單寧酸亞鉀沉澱就堆積在纖維管裏。最後用染料溶液處理。染料就與這種沉澱結合，顯出美麗顏色。最常用的油染媒為番紅油 (Turkey red oil)。棉質油，橄欖油，或蓖麻油在 35° 下，用濃硫酸及水分別處理，都能得出油染媒。他和脂肪酸在纖維管裏所成的化合物能固定特殊染料如茜草精等。

鹼性染媒為金屬的氮氧化物或氮基鹽。用酸性染料染棉織物或絲及羊毛時，需用鹼性染媒。硫酸錳，明礬，醋酸錫氫錳，硫酸錳，醋酸錫氫錳，醋酸亞鐵或硫酸亞鐵都是普通的鹼性染媒。將棉織物等浸在這種溶液中；取出後，用水蒸汽加熱，或加入特種固定劑 (Fixing agent) 如氫氧化鈹或碳酸鈉等，就發生水解作用，生成不溶解的氮氧化物或氮基鹽。這些產物堆積在纖維管裏，能固定酸性染料，生成美麗染澤。染絲及羊毛時，不必加入固定劑，因為金屬鹽在絲及毛的纖維管裏能起一部分的水解作用，變為不溶解的產物。但是有時亦用單寧酸鐵鹽或單寧錫鹽為固定劑。

II 根據染料分子的化學結構而分類：

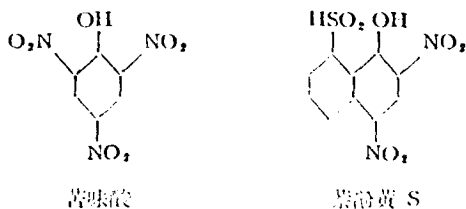
1. 亞硝代染料 (Nitroso dyes)

這類染料的生色根為亞硝代根 $-N=O$ 。各種亞硝代酚 (Nitroso phenols) 屬於此類染料，其中只有亞硝代間位苯二酚，商名耐綠 O (Fast Green O)，是較重要的；



如用鐵鹽為染媒，耐綠 O 能生成很穩定的美麗綠色。

(2) 硝代染料 (Nitro dyes) 這類染料多是將的硝代衍生物，其中至少含有一個硝位或對位硝代根及氫氧根。他們都有成酸性。但因他們的耐光性太小，在染業上沒有很大的用途。較普通的為苦味酸 (Picric acid)，馬扎黃 (Martius yellow S) $C_{11}H_5(NO_2)_2OH$ 及紫酚黃 S (Naphthol yellow S) 等。就中以紫酚黃 S 為較重要。紫酚黃 S 呈橙黃色，能在酸性溶液中使絲及毛織物直接着色。

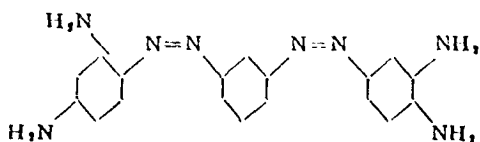


(3) 偶氮染料 (Azo-dyes) 偶氮染料的種類最多，而用途亦最廣。生色根是 $-N=N-$ 。其中多數是酸性染料，少數為鹼性染料。多種酸性染料都能使棉織物直接着色。分子中都含有

兩部份，一部份為苯基，萘基或蒽基的偶氮根，其他部份為苯基，萘基或蒽基的偶根，第一級胺根，第二級胺根或第三級胺根。製時，將第一級胺變為重氮化物。然後讓與偶或胺配合 (Coupling)。倘與偶配合，須在鹼性溶液中舉行；如與胺配合，須在中性或弱酸性溶液中舉行。普通言之，如果胺或偶的對位有氮原子，重氮化物就與他們的對位碳原子配合。倘若已被他種替代根佔去，就與隣位碳原子配合。

(1) 鹼性偶氮染料 (Basic azo dyes) 這類染料為數不多，亦無廣大的用途。最簡單的以及首先製得的為苯胺黃 (Aniline yellow) $C_6H_5-N=N-C_6H_4NH_2$ 。商業上用苯胺黃的氯化鈉鹽染黃油，以及洋腐乳 (Cheese) 等。工業上用苯胺黃製造他種染料。

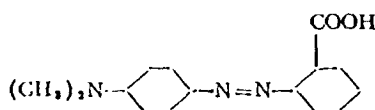
卑士麥克棕 (Bismarck brown) 可以染革。間位苯二甲胺用亞硝酸處理，生成卑士麥克棕。水分析中用他為比色試劑。



卑士麥克棕

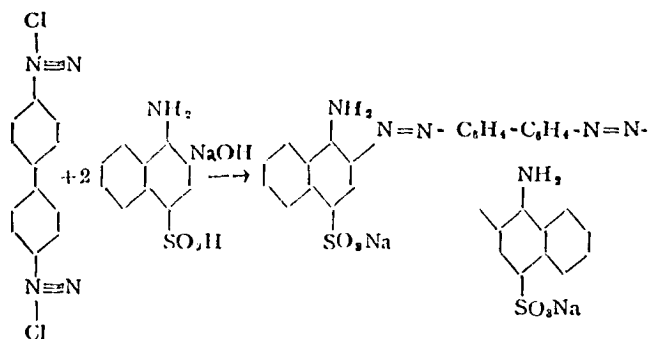
(2) 酸性偶氮染料 (Acid azo dyes) 這類染料都含有一個或更多的磺酸根 ($-SO_3H$) 或羧根 ($-COOH$)。他們都是媒染染料 (adjective dyes)。

甲燒橙酸 (Methyl orange) 甲燒橙酸為最普通的酸性偶氮染料。將對位苯胺磺酸重氮化後，所成的重氮化物與苯二甲胺配合，生成甲燒橙酸 (Helianthino)：



用強酸滴定強鹼時，可用甲燒紅 (pH 4.2—6.4) 為指示劑。

剛果紅 (Congo red) 剛果紅是極重要的酸性偶氮染料。他能使棉織物直接着色，亦是常用的指示劑。他在酸性溶液中起藍色沉澱；加入鹼，立刻生成紅色溶液。這種變易與石蕊精 (Litmus) 的相反。重氮化的聯苯胺 (Benzidine) 用對位 α -萘胺磺酸 (Naphthionic acid) 配合，就製得剛果紅：



(3) 深入染料 (Ingrain colors) 這類染料不含有磺酸根，不溶解於水。先將織物浸在鹼中，用苯基重氮化物處理。配合反應就在纖維管裏發生，所成的染料有強大的耐洗性。對位紅 (Para red) 是一種普通的深入染料。將織物浸入 β -萘胺溶液中，取出晾乾後，再浸在冰冷的對位硝代苯基重氮溶液中，就生成對位紅。

(4) 埃宛速銘 (Ionamines) 這類染料在新近變得非常重要，因為他能使醋酸纖維着色。他有強大的耐洗性。工業上用此

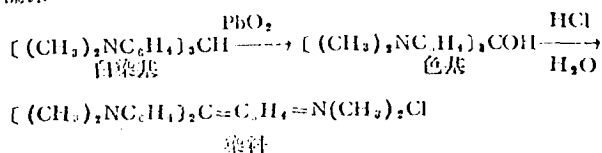
種染料染棉皮纖維的人造絲亦稱西連尼斯 (Celanese)。

苯基偶氮對位苯甲磺酸鈉 $1,4\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 是一種普通的埃羅鎳染料，能溶解於水，在中性溶液中很穩定。倘若加入稀酸或鹽溶液煮滷，就起水解作用，所成的苯基偶氮對位苯胺能使醋酸纖維着色。

4. 三苯基甲烷染料 (Triphenyl methane dyes)

這類染料都是三苯基甲烷的胺或醇的衍生物。從化學結構觀之，屬於鹽類。三苯胺基甲醇（即色基）用酸處理，變為三苯基甲烷染料。

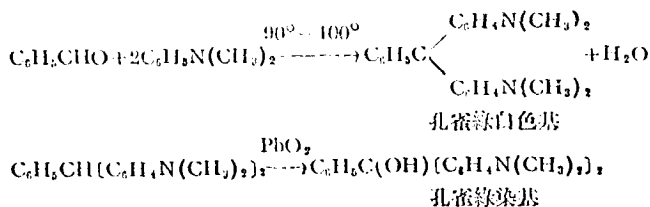
生成的白染基 (Leuco base) 用氧化劑氧化，變為色基 (Color base)。下列反應式可以表示這類染料與色基及白染基的關係：



(1) 三苯基甲烷的胺基衍生物 這類染料都有燦亮光澤。

磺代的衍生物為酸性染料，非磺代的為鹽性染料：

孔雀綠 (Malachite green) 苯甲醛和苯二甲胺以及無水氯化錫的混合物在沸水盆中加熱約半小時。再將所成的白染基用二氧化鉛氧化及鹽酸處理，就得出孔雀綠染料：



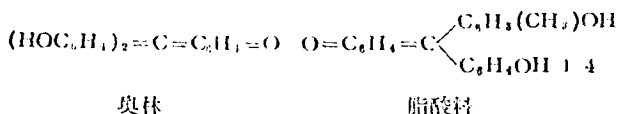
絨克新結晶顯出閃亮光澤。把他溶解在水中，呈薔薇紅色。絲，毛及棉織物用他染後，顯出紅色。他的染法與孔雀綠中所說的相同。

胺根的氮原子用甲根或苯根替代，能增重產物以色度。例如都用甲根替去，產物為深紫紅染料；用苯根替代，產物為藍色染料。

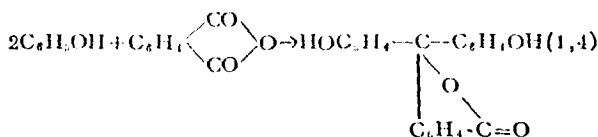
(2) 三苯基甲烷的氫衍生物 較普通的三苯基甲烷的氫衍生物為奧林 (Aurine)，脂酸料 (Rosolic acid) 以及賽林 (Phthaleins) 三組染料：

奧林為紅色結晶，能和酸或鹼化合，生成鹽。奧林鹽商名科拉林黃 (yellow corallin)。

脂酸料是將薔薇苯胺重氮化後，加以蒸餾製成的。他雖有染料的結構及性質，但不易使織物着色，因此不成為重要的商業染料。

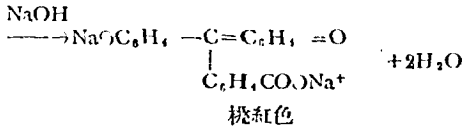
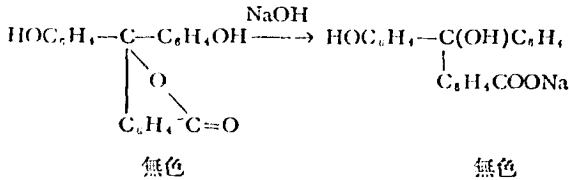


苯酚賽林 (Phenolphthalein) 苯酚和酞酸酐 (Phthalic anhydride) 以及無水氯化鋅的混合物在 $115^\circ - 120^\circ$ 油盆中加熱約半小時，變為苯酚賽林：

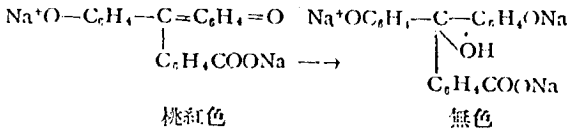


苯酚賽林是白色固體，不溶解於水，但極易溶解於酒精及稀

的強鹼溶液。他和強鹼的稀溶液 (0.5n) 化合時，分子內部生成對醌結構 (Paraquinoid structure)，就顯出桃紅色。如果加入過量的酸，桃紅色立刻消失，變回無色苯酚甾林。定量分析中根據這種顏色變易，採用苯酚甾林為指示劑 (Indicator)。



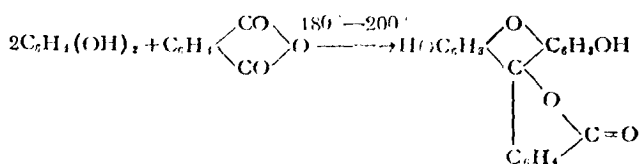
一鎂鹽溶液為無色，二鎂鹽溶液為桃紅色。如果再加入過量的 6n 氫氧化鈉溶液，就生成三鎂鹽。同時對醌結構消失，變為苯根結構。桃紅色亦立刻消失。



再加入過量的酸，又變回游離苯酚甾林。

苯酚甾林是一種和緩的利腸劑，因為他能助強小腸的排尿作用 (Peristalsis)。

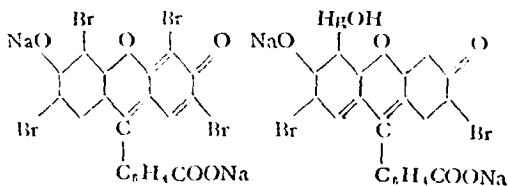
螢光料 (Fluorescein) 螢光料亦為甾林染料，是將間位苯二酚 (Resorcinol) 和苯醌酐以及無水氯化鈣的混合物在 180°—200° 的油盆中，加熱製成的。



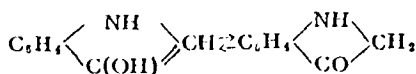
螢光料是橙紅色或紅色的化合物。把他溶解在稀氫氧化鈉溶液中，顯出強烈的螢光作用。這種溶液向透光看呈綠黃色，向透光看呈紅黃色，濃度雖小，顏色却非常閃艷奪目。市府衛生局利用這種特性探討城市自來水是否受何處機水污染。地理學家用他斷定此河流與彼河流是否有同一的水源。

螢光料是一種指示劑，亦是一種和殺的致瀉劑。他自身沒有藥料的效用，但他的衍生物都是絕麗的藥料。

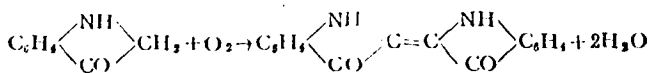
依連律 (Uranin) 是螢光料的銻鹽。曙紅料 (Eosine) 是他的溴代物。配製紅墨水，染生物組織，以及染各種織物都需用曙紅料。他能使毛織物直接着色。染棉織物，須用染媒。他在極稀的鹼性溶液呈美麗的淡紅色，在酸性溶液中顯出紅紫的螢光現象。



大紅紫 (Mercurochrome) 有螢光料的穿透力和顯的殺菌性。因此他是傷口的好殺菌劑。處治丹毒 (Erysipelas) 以及擦治別種鏈球菌的瘡等都需要用此藥。

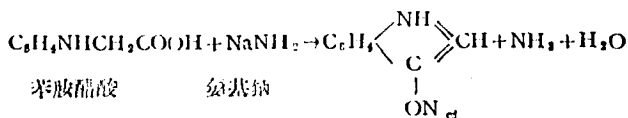


印篤思 (Indoxyl)



靛青

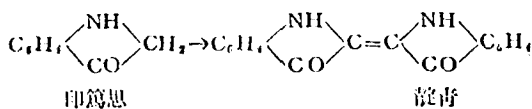
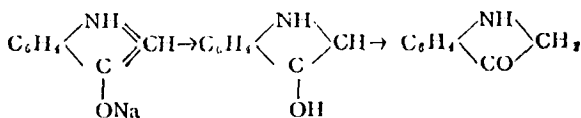
靛青製造法 2.



苯胺醋酸

氨基鈉

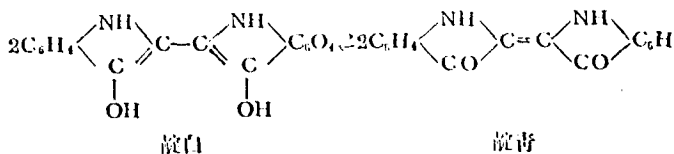
這種產物用稀酸處理後，和空氣接觸，就被氧化為靛青：



印篤思

靛青

靛青的應染法 將靛青和水放在大木槽裏，加入一種還原劑，如次硫酸二鈉 (Sodium hypo sulfite) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 等，再加入稀的強鹼溶液，使新成靛白 (Indigo white) 完全溶解。於是浸下的棉織物，就容易吸進這種溶液。棉織物取出後，在空氣中晾乾時，被氧化為靛青。靛青沉澱在纖維管裏，不能被肥皂及水洗去。



靛白

靛青

精屬染料的種類多而顏色美，用他染棉織物最為適宜。着色之後，有強大的耐光性及耐洗性。近年他的用途日為增廣。他的產量比前六年增多五六倍。

6. 還濕染料 (Antra quinoid dyes)

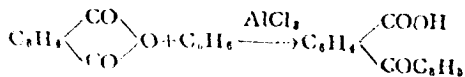
(1) 媒屬還濕染料 (Antra quinoid mordant dyes)

這種染料都是還型的多環芳香生物。他們和金屬氯化物結合，生成的有色產物，稱為染澤 (Lakes)。染澤的顏色跟着所用的金屬根而異。

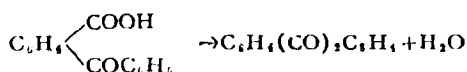
茜草精 (Alizarin) 茜草精為極重要的還型染料，昔人都用茜草根提取茜草精。法國及亞細亞西南部為昔時著名的茜草培植之區。茜草根中含有一種間羧質，叫做露柏里底酸 (Ruberythric acid)，被水分解，生成茜草精。綜合的茜草精在 1869 年始告成功。不及十年，綜合的茜草精就已打倒自然的茜草精，於是法國茜草培植日漸衰微，今日已無大規模之栽植。

茜草精的最重要用途為染大紅棉織物，俗稱番紅 (Turkey red)。這種染澤中含有鋁及鈣的複性鹽以及適量的單寧酸和油。茜草精染澤的顏色跟着所用的染媒而異。鋁染媒發生大紅色，鉻染媒發生暗棕紅色，鐵染媒發生紫紅色。用茜草精染絲織物或毛織物時，亦需要染媒。

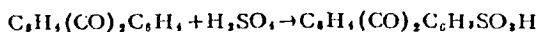
工業上，將苯酸酐和苯用無水氯化鋁及甲，得用隣位苯甲酰化苯甲酸：



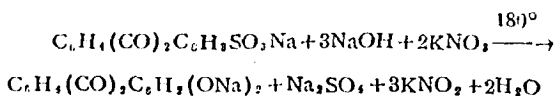
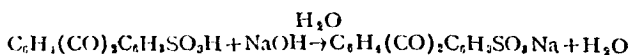
將一份這種產物和四份 95% 硫酸加熱，就變為還濕；



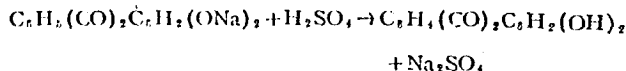
蔥醌用昇華法提淨後，加入發煙硫酸處理，生成蔥醌磺酸。



這種產物再用氫氧化鈉處理，變為鈉鹽後，加入硝酸鉀和濃氫氧化鈉在熱蒸鍋 (Autoclave) 裏加熱，就得出茜草精二鈉鹽：



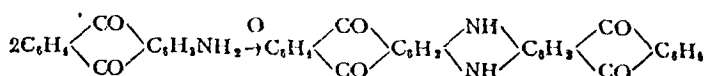
茜草精二鈉鹽用稀硫酸處理後，變為 1,2-二氫氧蔥，商名茜草精 (Alizarin)：



(2) 酸性蔥醌染料 (Anthraquinone acid dyes) 這類染料為胺基蔥醌的磺酸衍生物。他們在酸性溶液中能使絲織物直接着色。色度非常均勻并有極強大的耐光性。

(3) 槽染蔥醌染料 (Anthraquinone vat dyes) 槽染蔥醌染料只能用以染棉織物，因為溶液的鹼性太大，能侵蝕絲或毛織物。這類染料有強大的耐洗性。

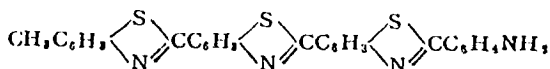
英丹士林 A (Indanthrene A) β -胺基二蔥醌和氫氧化鈉以及硝酸鈉的混合物在 $200^\circ - 300^\circ$ 之間熔化許久。將這熔化物倒在水中，加以攪動。澀開。澀渣是粗英丹士林 A。他的施染法完全與靛青的相同。



英丹士林 .A

7. 硫化染料 (Sulfur or sulfido dyes) 硫化染料的製造法成爲一種商業秘密。特種有機化合物如苯胺，苯酚等和硫化鈉以及硫磺的混合物在 150° — 200° 之間加熱，生成硫化染料。他們不溶解於水，但能溶解於硫化鈉溶液。棉織物在這種溶液中能直接着色。多數硫染棉織物，其餘的可用以染絲，毛及人造絲他們在溶液中爲還原狀態，浸入的織物須取出，被氧化後，纔能顯色。換言之，這類染料亦是一種潛屬染料。硫化染料的颜色頗暗，但有強大的耐洗性。普通有黑色（即硫化青）黃色，棕色，藍色，及紫紅色等種。硫化染料的化學成份不甚明白，大概爲極複雜的噻嗪 (Thiazine) 化合物。每個分子中含有多個噻嗪環。

棒里慕林 (Primulino) 棒里慕林是一種硫化染料。據說有下列結構：



他含有胺根，能發生重氮化反應。如將棉織物浸在重氮化的棒里慕林溶液中。浸過後，取出，加以苯酚或蒽酚或胺處理，就生成一種深入染料。

習 題

1. 如何可用乙醇或碳化鈣製得卑士麥克棕 (Bismarck brown) ?
2. 試用結構式表明甲燒紅對於酸或鐵所起的顏色變易。

-
3. 剛果紅與那兩種碳氧化物有接近的關係。如何可用苯綜合這兩種碳氧化物？
 4. 磷酒與大紅銀同為普通的消毒劑。試比較他們的優點及缺點。
 5. 何種較普通的脂肪酸酐用氨處理後，就生成亞胺。寫出這亞胺的精構式。
 6. 如果工業上不能得到多量的苯，可用何種有機化合物替他製造苯酸？

第三十五章

萜及樟腦

(TERPENE AND CAMPHOR)

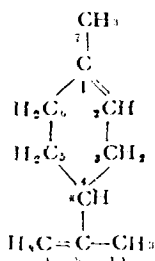
多種植物被壓榨或碾碎後，都能發生一種特殊氣味。這類植物都含有不溶解的但能揮發的萜組化合物。他們的外觀似動植物油，因此俗稱為精油 (Essential oils)。分析結果表明有的屬於碳氫化合物，有的屬於醇，醚或酯；或為開鏈的化合物或為環狀化合物。他們的分子中都有異萜單位 (Isoprene units)。這個單位在研究植物的複雜產物中有極重大的意義。

將粗橡皮乾餾，得出異萜 (沸點 34°) 和重五萜 (Dipentene) $C_{10}H_{16}$ (沸點 176°)。松精油中含有重五萜。他與特種燒紅的金屬如白金等接觸，就變為異萜。重五萜能加合四個溴原子，必含有兩個雙鍵結構。因有內部調劑作用，他不顯出旋光性。他的成份及性質與不旋光混合檸檬萜 (Racemic limonene) 相同。

萜 (Terpenes)

含有這種成份 $(C_5H_8)_x$ 的環狀或非環狀碳氫化合物，統稱為萜。我們用化學方法能把他變為對位異性丙烷甲苯 (Para cymene)。萜的結構大體與此相類。

右旋萜萜萜 (d-limonene) $C_{10}H_{16}$ 右旋萜萜萜的氣味似檸檬。橙油及檸檬油中都含有右旋萜萜萜。

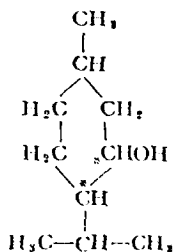


這個結構式中含有兩個異構單位。碳原子 4 為不對稱碳原子，因為他與氫根，異性內基根以及其他不相同的環基化根相接。樟腦具有旋性。

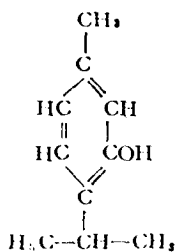
薄荷烯 (Menthane) 重五烯被還原，變為薄荷烯，薄荷烯是液體，在 170° 沸點。

薄荷精 (Menthol) $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{OH}$ 薄荷精生成白色結晶，在 43.5° 融化的。吸菸藥中含有此物，使鼻裏組織發生和緩的麻冷作用。

冰片 (Thymol) 與薄荷精結構相近的化合物，叫做冰片。冰片產佈在冰片油中。



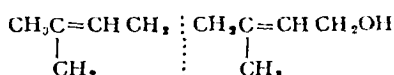
薄荷精



冰片

洋海棠精 (Geraniol) $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{OH}$ 萜多為環狀化合物，亦有非環狀萜。非環狀萜用化學方法處理，極易變為環狀萜，洋

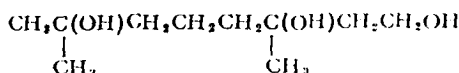
海棠油中含有一種非環狀萜，叫做洋海棠精。他是醇，為無色液體，在 220° 沸騰。他含有兩個異萜單位，初學者不易識別。



大概在洋海棠中，兩個異萜分子發生 1,4 加合作用，同時右碳原子的氫原子變為氫氧根。

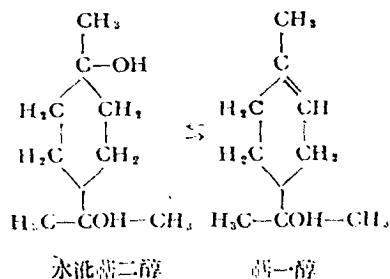
水氫萜三醇 (Terpinol hydrate) $\text{C}_{15}\text{H}_{26}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

洋海棠精用少量 5% 硫酸振動許久，就收上兩個水分子變為水氫萜二醇：



這種產物生成白色結晶，在 117° 融化的。松精油用稀硝酸處理，亦生成水氫萜三醇。水氫萜三醇被蒸，失去一個水分子，變為萜醇。

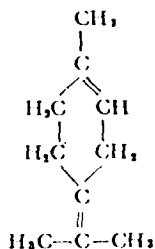
萜一醇 (Terpineol) $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{OH}$ 萜二醇和硫酸煮沸，失去一水分子（即碳原子 1 的氫氧根和碳原子 2 的氫原子化合為水），變為萜一醇。萜一醇是白色固體，在 35° 融化的，有丁香花的香味。



讓萜一醇在平常溫度和稀硫酸混合，加以振動，又變回水氫萜二醇。

二萜萜 (Terpinoleno) $C_{10}O_2$

萜一醇和草酸溶液煮沸，失去一個水分子，變為二萜萜為未飽和環氧化物。二萜萜是萜烯萜的同份異構物，但無旋光性。他是無色液體，在 185° 沸騰：



蒎 (Pineno) $C_{10}H_{16}$

蒎為較重要的二萜萜。松精油中

含有多量的蒎。蒎是液體，在 154° 沸騰，有美好的氣味。

蒎有旋光性。但在氣餾時加熱，就失去旋光性。蒎在這種作用中，不變為不旋光混合物 (Racemic mixture)。他的四碳環被衝破，變為重五環。

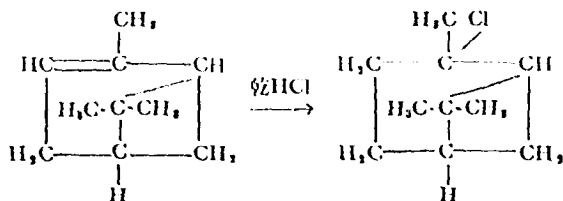
樟腦 (Camphor)

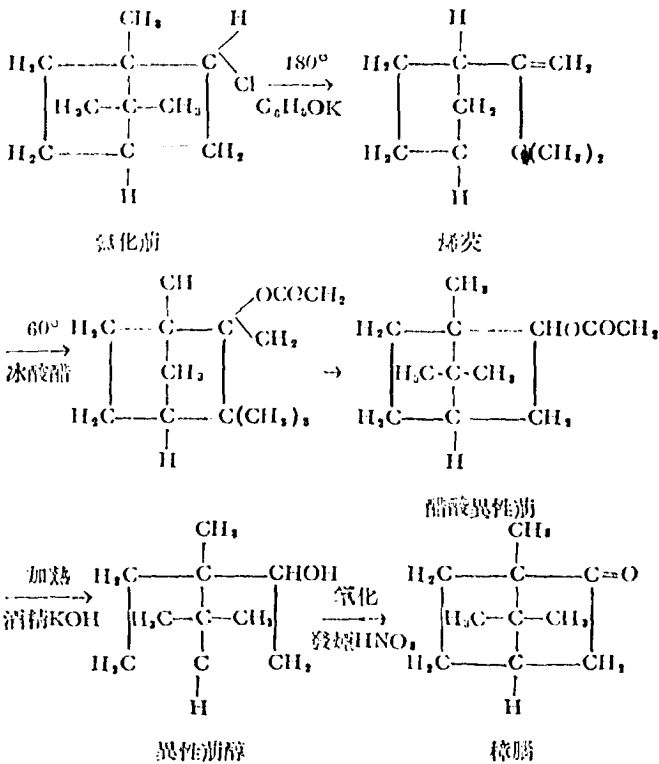
樟腦有兩種，是蒎的醇類 (南洋樟腦) 或酮類衍生物 (中國樟腦)。

中國樟腦 (Chinese Camphor) $C_{15}H_{14}O$ 是白色精品，

在 179° 融化的。他在平常溫度就能氧化。有右旋性。

工業上綜合樟腦，用蒎 (Pineno) 為原料。將新蒸餾的蒎用氯化氫氣在低溫度處理，變為氯化蒎 (Bornyl chloride)。這種產物的外觀及氣味極似樟腦，商名人造樟腦，實為假樟腦。真的人造樟腦的綜合反應如下：





樟腦分子中含有醇根。他和胺 (Hydroxylamine) 化合，生成樟腦脒 (Oxime)，用酒精和碲還原，變為蒎醇 (Borneol)。南洋羣島。蘇門答臘等處出產的樟腦，都是异性蒎醇。

醫院中用樟腦配製按摩劑。他的主要用途在於製造假象牙 (Celluloid)。醋酸纖維和樟腦在一起加熱，就變為假象牙。假象牙不保留有樟腦氣味，但易着火。所以他的用途不甚廣大。近年來用醋酸纖維等製造假象牙貨品却無這種缺點，他的用途日益廣大。

第三十六章

雜環化合物

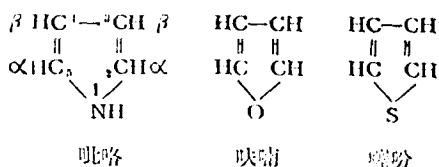
(HETEROCYCLIC COMPOUNDS)

苯，萘及蒽等的環完全為碳原子所構成，統稱為碳環化合物 (Carbo-cyclic compounds)。多種環狀化合物的環，除碳外，尚含有別種元素如氮，氧，硫等，統稱為雜環化合物 (Heterocyclic compounds)。我們今日對於此項研究尚未入室，所知的雜環化合物每類中只有數種。

五原環的化合物

前文已經說過五原環或六原環都是較穩定的結構。雜環的化合物亦都為五原子環及六原子環。吡咯 (Pyrolo)，呋喃 (Furan) 以及噻吩 (Thiophene) 都含有四個碳原子和一個別的原子。

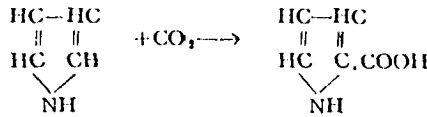
他們結構式如下：



吡咯 C₄H₄NH 蛋白質 (特別紅血球)，葉綠素以及種種生物酶都是吡咯的衍生物。他是構成動物產物的必需單位，因此他在生理化學中佔有極重要的地位。

純粹吡咯是無色液體，在 131° 沸騰。他似別種有機化合物，與光及空氣接觸，就變暗。不溶解於水。

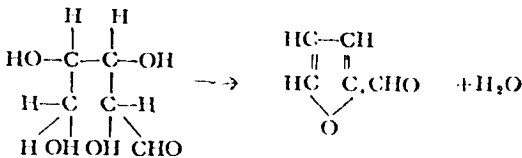
將骨乾餾，通出的蒸餾液俗稱狄波油 (Dippol oil) 含有吡咯。吡咯因含有 NH 根，似能顯出成鹼性，但在實際上，他似亞醯胺為中性化合物。他不似羧酸亞醯胺，不和氫氧化鉀化合，但能和金屬鉀化合，生成吡咯鉀。吡咯鉀被水解，又變回吡咯。他和二氧化碳加合，生成吡咯酸：



吡咯和氫，溴等不發生加合作用，但起替代反應。這種反應表明他有芳香族化合物的特性，吡咯不能和濃硝酸或濃硫酸，發生硝代或磺代作用。

呋喃 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ 呋喃 (Furan) 為拉丁文糠字 (Furfur) 之翻譯音。他是無色液體，在 36° 沸騰。呋喃本身無有重大用途。他的醛，通常稱為糠醛 (Furfural)，却很重要，特別對於研究碳水化合物化學有重大的關係。

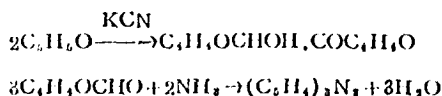
糠醛是無色液體，在 161.7° 沸騰。五碳糖或五碳膠等和濃鹽酸加熱，變為糠醛。



他的 α - 碳原子與羰基的相似，不含有氮原子。因此他和氫氧化鈉加熱，能發生坎察路反應 (Cannizzaro reaction)，生成糠醇 (Furfuryl alcohol) 和焦糠酸 (Pyromucic acid)：



如有氰化鉀在時，兩個糠醇分子自行化合，變為糠荊 (Furfuroin)。他和氮化合，變為糠荊胺 (Furfur amide)：



在 1922 年之前，糠醇的售價很高，並且不能一次購到多量，今日他已成為一種廢賤的糖。美國工廠將玉米蜀黍桿或麥殼用化學方法處理，每年得出一 35,000,000 - 100,000,000 噸糠醇。糠醇已用以作汽機燃料，去漆劑。製造人造脂以及製革等都能用糠醇替代糖醇。

焦結酸 (Pyromucic acid) $\text{C}_5\text{H}_5\text{OCOOH}$ 將黏酸 (Mucic acid) $\text{HOOC}(\text{CHOH})_2\text{COOH}$ 乾餾，製得焦結酸。他是白色結晶，在 133° 融。他能溶解於水。他在密封管裏加熱到 275° ，就分解為呋喃及二氧化碳氣。

噻吩 (Thiophene) $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ 噻吩含有硫。他的化學性質極似苯。噻吩是無色液體，在 85° 沸騰，有苯的氣味。

把煤膠分餾，噻吩跟着苯通出。將這蒸餾液和氧化錫以及醋酸煮沸，或和氧化錫以及硬脂酸在 80° 加熱許久，再加以蒸餾，都能與苯分開。噻吩能和氧化錫及硬脂酸化合為錯性化合物，停留在蒸餾瓶裏。粗苯和錫振動，亦能除去噻吩，不過收效較慢。他的環屬四原子似苯，可以鹵代，磺代及硝代。一硝代噻吩有硝代苯的氣味，被還原後，變為噻吩胺。噻吩胺不及苯胺穩定。

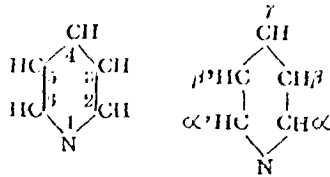
總而言之，上列各種化合物的化學性質多與苯的相似。

六原環的化合物

主要的六原子雜環的化合物為吡啶，及嘧啶。

吡啶 (Pyridine) $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 乾餾的骨油中含有吡啶。他是

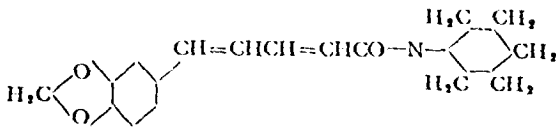
無色液體，在 115.3° 沸騰。他有特殊的氣味，甚似新拔的落花生根的氣味。他極易溶解於水。



吡啶水溶液呈弱鹼性反應，和酸化合，所成的鹽多能溶解於水。他和鹵素化合得很慢；與濃硫酸起反應，變為吡啶磺酸；與濃硝酸混合，就發生硝化作用。他的側鏈衍生物被氧化，變為羧酸。他的氣態衍生物有滷的特性；和三氯化鐵化合，發生暗紫色變化。

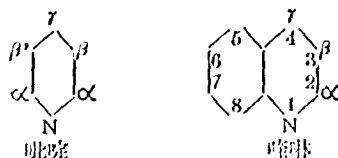
吡啶用氫化劑還原，得出常性五碳烷。倘加白金末及醋酸為觸媒，他能和氧氣化合，生成胡椒胺 (Piperidine) $C_5H_{11}NH$ 。

胡椒胺 $C_5H_{11}NH$ 胡椒胺是無色液體在 105.8° 沸騰。胡椒末含有胡椒精 (Piperine) $C_{17}H_{19}NO_3$ 。胡椒精是胡椒胺的酯衍生物，有下列結構式：



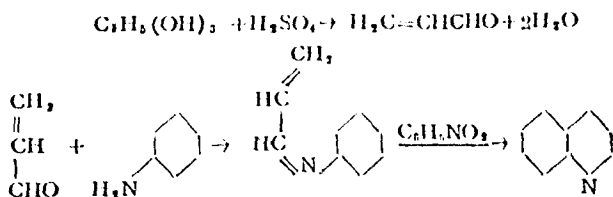
把胡椒精水解，生成胡椒酸 (Piperic acid)。胡椒酸用臭氧處理，再加以水解，生成胡椒醛 (Pipronal)。胡椒醛有美好香味。

喹啉 (Quinoline) 喹啉和吡啶在結構上的關係，與苯和吡啶的相同。他含有苯和吡啶的雜環。這種聯法雖有多種可能性，實驗結果證明喹啉為苯與吡啶的 α - 和 β - 的隣位聯環。



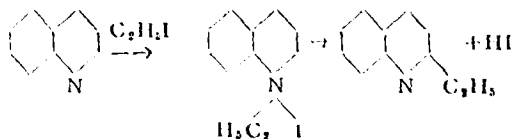
乾燥的甘油及煤焦的蒸餾液中都含有小量的喹啉。喹啉是無色液體，在 237.7° 沸騰。他的氣味與吡啶很相似。他有弱酸性，稍能溶解於水。

喹啉能用綜合反應製得。將甘油，苯胺以及濃硫酸和稍代苯在一起加熱，得出喹啉。這種反應叫做斯古羅卜反應 (Skraup synthesis)。甘油先和濃硫酸起反應，失去一個水分子，變為丙烯醛 (Acrolein)。丙烯醛立刻和苯胺化合，生成的產物被硝代苯氧化為喹啉。



倘用其他相類的化合物替代苯胺及甘油為反應物，能得出喹啉的多種同系物。

喹啉似吡啶，他的氮原子缺乏氫原子。因此他是第三級胺。喹啉和鹵代烷發生加合作用，生成的加合物立刻失去鹵化氫酸，變為喹啉鹵代物：



嘧啶和濃硫酸加熱，發生置代作用。生成的置代物和氫氧化鉀在一起熔化後，加酸處理，變為嘧啶醇。嘧啶置代酸和氫氧化鉀在一起熔化，產物是氫代嘧啶。把氫代嘧啶水解，生成嘧啶酸。上述各種反應可以表明嘧啶有芳香族化合物種種特性。

北戥 (Porcain) 北戥為嘧啶的複雜衍生物。他是白色固體，容易溶解於水。他有極強的局部麻醉功效。他的麻醉力比可戥 (Cocaine) 大十倍。醫院中施行大割治時，用他為麻醉劑。他亦有殺菌功效。

異性嘧啶 (Isoquinoline) 異性嘧啶的化學性質極似嘧啶。他在 23° 融化 243° 沸騰：



多種生物鹼都是異性嘧啶的衍生物。

習 題

1. 糠甾 (Puffuroin) 和過量的苯肼化合，生成糠甾苯肼 (Osazono)。寫出這種反應式。

2. 將黏酸加熱，得出焦黏酸。反應式？

3. 算出嘧啶置代酸中硫的百分量？

4. 將 2, 4-甲脒吡啶用高錳酸鉀和稀硫酸處理，變為吡啶酸。寫出這個等衡的反應式。

5. 胡椒酸 ($\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2$) = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}=\text{COOH}$ (Piperic acid) 用臭氣處理後，加以水解，生成何種產物？並說明這些產物的化學性質。

6. 依普蘭古羅卜綜合反應，須用若干公分置代苯，纔能製出 22 公分嘧啶？

第三十七章

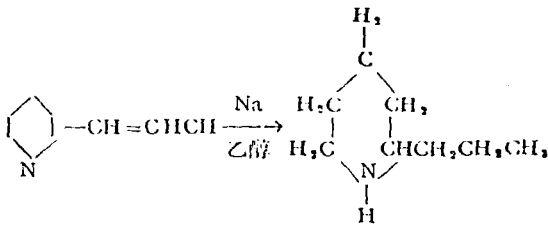
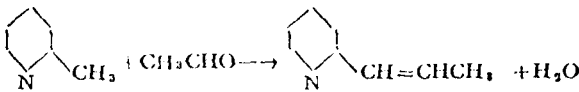
生物鹼

(ALKALOIDS)

生物鹼為毒性動植物產物，都含有氮，內服能發生顯著的生理反應。他們的成份很複雜，他們在自然界分佈甚廣，通常成蘋果酸鹽及草酸鹽等存在。少數的生物鹼為液體，多數的生成白色結晶，有左旋性。他們多不溶解於水，能用水和稀酸的混合液提取。提取出之後加入稀鹼溶液，就得出游離生物鹼。多種試劑如單寧酸，鉬氧磷酸 (Phospho-molybdic acid) 等和生物鹼混合，都能發生沉澱。所以這類試劑，統稱為生物鹼沉澱劑 (Alkaloidal precipitants)。

可寧 (Conine) $C_8H_{17}N$ 可寧產在母松 (Hemlock) 中，有猛毒。他是無色液體，在 166.5° 沸騰。古希臘政府曾用此藥毒死大哲學家蘇格拉底 (Socrates)。他能麻木神經中樞，今日醫院中有時用他安定癲狂之病。

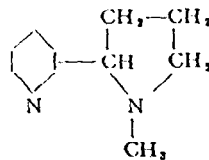
可寧是首先綜合的生物鹼。羅登植 (Ladenburg) 在 1885 年完成此種綜合反應。把 α -甲萆吡啶 (α -picoline) 和乙醯以及少量氯化鈣的混合物加熱，變為 α -丙萆吡啶 (α -propenylpyridine)。再用鎊和酒精處理，側鏈和吡啶環同時發生還原作用，生成 α -丙萆胡椒胺 (α -Propyl piperidine) 即可寧：



與側鏈相連的環氮原子是不對稱的。但所用的反應物都是不旋光的，所以產物是不旋光混合物。這種產物用酒石酸分離後，得出的右旋可寧，與自然產的完全相同。前文已經說過多數生物碱都有左旋性，可寧是一個例外。

尼古汀 (Nicotine) $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$ 煙葉中含有尼古汀蘋果酸鹽和尼古汀草酸鹽，通常為 2%，有達到 8% 之多的。他的存在量跟着時間而變異。由早向晚逐漸增多，由夜向早逐漸減少。據說他是煙葉蛋白質的直接分解物。

純粹的尼古汀是無色液體，在 247° 沸騰。他與光及空氣接觸，變橙黃，同時發生強烈的烟氣味。



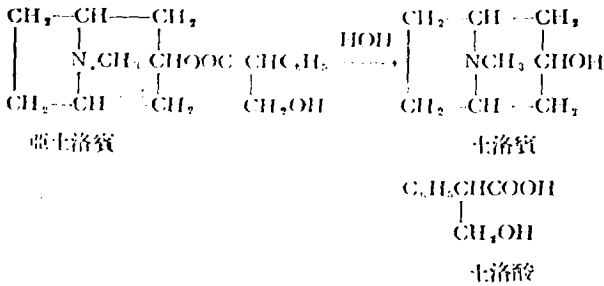
尼古汀含有兩個第三級胺的氮原子。他有毒。吃烟之人雖不易顯出中毒現象，他的神經已變弱，血中抵抗力已降低，心房發生不規則跳動，血壓高低不定，脈搏猛急。

農業上用尼古汀為噴霧劑，殺除農作物害蟲(蚜蟲)。

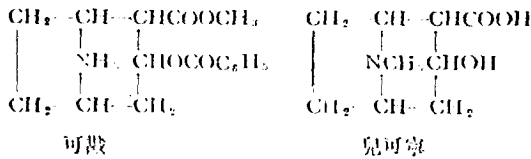
亞士洛賓 (Atropine) $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3$ 蘭羊花 (Atropa-

belladonna) 中含有亞士洛賓。亞士洛賓有毒，滴在眼睛中，能使瞳孔擴大。

亞士洛賓是士洛酸士洛賓酯。所以用稀酸或用稀鹼溶液水解，即變為士洛賓 (Tropine) 和士洛酸 (Tropic acid)



可戔 (Cocaine) $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ 可戔葉中含有可戔酯。把他水解，生成甲醇，苯甲酸及兒可寧 (Egonine)。



上列結構式表示可戔是兒可寧甲酯的苯甲酸酯。可戔是一種局部麻醉劑，環球各醫院的每年總銷耗量約為 10,000 公斤。但是久用能成癮，因此他的用途已被別種麻醉劑所排替。

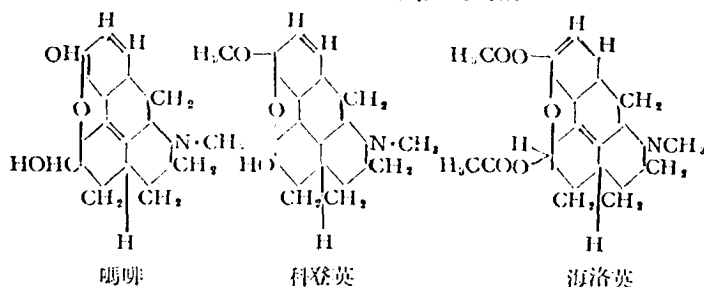
夕戔 (Psicaine) 為醋酸鹽—可戔酯，是一種綜合的局部麻醉劑。他的作用與可戔相似，但無成癮性。

嗎啡 (Morphine) 把罌粟煎煮，得出鴉片。鴉片的成份極複雜，含有不下二十種生物鹼。最重要的是嗎啡，約佔 10%。醫院中常用他為止痛劑，但有成癮性，因此用時須特別顯慮及此。

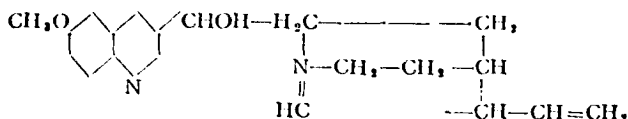
綜合的嗎啡今日尚為化學研究室的發明品，將來定能成為商品。環球各國每年銷耗 20,000 公斤嗎啡。

將嗎啡和銻末乾燥，得出菲（Phenanthrone）。菲為縮環碳氮化物。嗎啡分子的結構即由這個反應以及其他反應推測而出。

海洛英（Heroin）為二乙醌化嗎啡。科登英（Codeine）為嗎啡甲烷醚。科登英能緩和喉部刺激使咳嗽停止。



金雞那（Quinine） $C_{20}H_{24}N_2O_2$ 金雞納皮中含有多種生物鹼，統稱為金雞鹼（Cinchona alkaloids）。金雞那霜是白色結晶，在 117° 融化。他似別種生物鹼，是喹啉的衍生物。他的分子結構式如下：

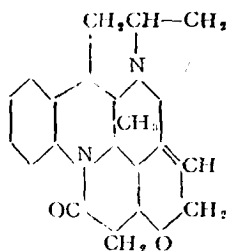


金雞那霜為療治瘧疾的聖藥，亦是一種退熱劑。全世界每年約銷耗 600,000 公斤金雞那霜。別種生物鹼的銷耗量都不能達到此數。

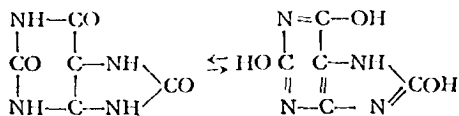
布盧辛（Bruceine） $C_{21}H_{28}N_2O_4$ 布盧辛生成白色結晶，含有四個氫水。無水布盧辛在 178° 融化。醫院中有時用他為強心劑。自然產的布盧辛有左旋性，可用以分離其他酸性旋光混合

物。

木鱉精 (Strychnine) $C_{34}H_{42}N_8O_2$ 木鱉草中含有木鱉精及布盧辛。木鱉精生成白色結晶，在 268° 鹼化。他是一種強心劑。全世界每年銷耗 40,000 公斤木鱉精。羅賓孫 (Robinson) 在 1930 年證明木鱉精的結構式如下：



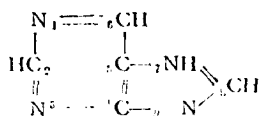
嘧啶組生物鹼 (Purine alkaloids) 前文所討論的生物鹼含有吡啶環，吡嗪環，嘧啶環或異性嘧啶環。本節中專討論嘧啶組生物鹼。他們都不含有上說的各環，但與尿酸的結構有直接的關係。



尿酸

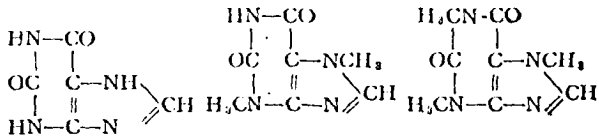
烯醇尿酸

將烯醇尿酸的羧基用氫原子替去，就變成嘧啶



曾辛 (Xanthine) $C_5H_4N_4O_2$ 人體中任何組織都含有曾辛。他是 2,6-二氧氧化嘧啶。他的 3,7-二甲基衍生物為茶奧素

(Theobromine)。茶臭素是白色固體，很難溶解於水，為可可的重要生物鹼。可可殼用石灰乳提取，就得出茶臭素。他是一種利尿劑。



會幸

茶臭素

茶精

茶精 (Caffeine) 茶精為會幸的 1,3,7, 三甲燒衍生物。他能溶解於水，但較易溶解於哥羅芳中，因此實驗室中常用哥羅芳從茶中提取茶精。茶精生成無色絲光的針狀結晶，咖啡及茶中都含有茶精。將茶葉和水煮沸，用氯化鎂處理後，加以哥羅芳提取，就得出茶精。茶臭素及茶精都有和緩的成癮性。茶精的興奮力比茶臭素的大。環球的茶精銷耗量每年約 350,000 公斤。他的銷耗量僅亞於金雞那霜。

第三十八章

動植物產物

荷孟素 (HORMONES)

我們常在多種實驗中，故意加入小量的特種物質為綱媒，使化學反應可以加快完畢。在生理作用中，亦有同樣的重要物質，叫做荷孟素。荷孟素不但能使生理反應加快發生，并能適應環境情形之需要，節制生理反應之速率。下文只敘述數種較重要的荷孟素。

副腎精 (Suprarenal hormone) 副腎精為副腎腺的分泌液，是強有力的止血劑 (Hemostatic agent)。他的綜合法及用法，前文已經談過，不必重述。副腎腺中另含有一種荷孟素，叫做可汀 (Cortin)。可汀對於療治貧血及枯黃病 (Addison disease) 有奇效。

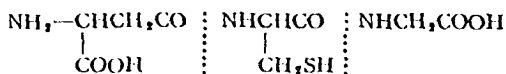
甲腺精 (Thyroxine) 甲腺精的成份及性質，在十九章中已經論過。他對於療治甲腺炎有特效。倘因甲腺的作用失常，發生他種疾病時，注射甲腺精亦能治愈。

腦垂精 (Pituitary hormone) 腦垂精為腦垂腺的分泌液。腦垂腺在大腦底部，體積甚小，但有極重要的作用。腦垂腺後部分泌多種荷孟素：其中一種能使血壓很快的增大。又一種能使子宮肌肉發生收縮作用，因此他是一種常用的催生藥。婦人懷孕時，腦垂腺前部又分泌一種荷孟素，流到血中；再由血排泄入尿中，能與特種蝶或試劑發生反應，已用以診斷該婦人已否得胎。

此外尚有一種荷孟素能節制生長作用，分泌太多，則生長過度，成爲巨人。

谷硫精 (Glutathione) $C_10H_{17}O_6N_3S$ 將酵母 (Yeast) 碾碎，用冷水和苯分別提取，得出谷硫精。他是白色針狀結晶，在 191° 融化。從每 4.5 公斤酵母中，能提取出 13 公分谷硫精。谷硫精能節制血中的氧化作用。多種研究結果證明癌病細胞 (Cancer cells) 比平常無癌病的細胞含有較多量的谷硫精。他對於細胞生活有顯著的影響。例如亞米巴 (Amoebae) 與他接觸，分裂作用立刻變快。

谷硫精含有硫。他的成份與蛋白質相類。他是一種三縮胺 (Tri-peptide)，水解時變爲 α -胺乙酸 (Glycine)，亞勝石酸 (Cysteine) 以及穀酸 (Glutamic acid)。結構式如下：



印素林 (Insulin)、十餘年前糖尿病爲一種不可救藥之病。醫學家早就知道他的起因與碳水化合物及油的代謝作用以及與腺體的特種部份，叫做蘭格罕腺 (Isles of Langerhans) 的失常或退化有密切關係。

朋德和麥克羅 (Banting and Meleod) 在 1922 年發現這種腺體分泌一種荷孟素，叫做印素林。將印素林注射入血裏，立刻減少血中糖量。今日各醫院中均用印素林處治糖尿病。亞培爾 (Abel) 曾分出印素林結晶。他的分子結構尚未確定，留待後人研究。

印素林大概屬於蛋白質類。把他水解，生成泰胺酸 (Tyrosine) 和亞勝石酸 (Cystine)。印素林分子中含有醇根。精密研究

表示他的奇異生理作用非關分子結構反常，但與各原子團的特異結合法有直接關係。

以上所說的不過寥寥數種最重要的荷蓋素。我們今日所知的都是初步知識，其中可以繼續研究之處甚多。

酵素 (Enzymes)

前文已經說過近今有機化學研究除探討新副羰外，亦趨重於用生物化學方法解決生理作用問題。酵素作用在生物化學中佔有一種極重要的地位。酵母 (Yeast) 中含有數種酵素。其中較重要的一種能使蔗糖轉化為葡萄糖和果糖，又一種能把這兩種轉變為酒精和二氧化碳氣。細菌，細菌以及其他下等動物亦都能分泌酵素。

前人以為酵素作用與動物性的生活作用不能脫離關係。樓恩乃爾 (Buchner 1860-1917) 把酵母和細紗襪成細末，濾開。這種濾液亦能顯出酵素作用。於是他就斷定發酵作用不由於有生命的細胞，但由於細胞的分泌液和別種物質發生作用而起的。

今日已知的酵素在百種以上。多數都是保持動物性生活的必需品。他的作用與無機劑 (Catalyst) 相似。以極小量的酵素就能使多量的他種物質發生化學轉變作用。大多數的酵素具有特殊性別，即是他們只能對於某種物質發生一種特殊的化學轉變作用。大體這兩種物質在化學結構上必有特殊的關係。因此德國化學家斐雪 (E. Fischer) 以為他們似鎖與鑰匙各有專司，就提出鎖鑰假說 (Lock and Key hypothesis)

本文因限於頁數只能簡單的敘述數種較普通的酵素及其特性並以各酵素所轉變的母體物質為命名根據。

澱粉酵素 (Amylase) 澱粉酵素能使澱粉水解為麥芽糖

。大麥芽中以及腺體分泌液中都含有此種酵素。他對於碳水化合物之消化作用有重要的功用。從腺體中分出的澱粉酵素用物理及化學方法提淨後，生成結晶。

麥粉酵素 (Diastase) 麥粉酵素是澱粉酵素的一種，存在於麥芽中。他能使澱粉轉變為麥芽糖。工業上製造酒精都要借助此種酵素。他的化學性質及成份與澱粉酵素的大致相似。

杏仁糖酵素 (Emulsase) 苦杏仁，杏仁，桃仁中都含有此種酵素。他不易溶解於水，但容易溶解於稀氫氧化鈉溶液，因此可用氫氧化鈉溶液提取杏仁糖酵素。他能水解 β - 間糖質。他和杏仁精 (Amygdalin) 發生水解作用時，生成葡萄糖，苯甲酸以及氰化氫酸。

轉化酵素 (Invertase) 轉化酵素亦為酵母所分泌的重要酵素。他對於蔗糖作用，在第二十章中已經說過，不必重述。生成的產物叫做轉化糖 (Invert Sugar)，含有等分子的葡萄糖和果糖。

油酵素 (Lipase) 除碳水化合物及蛋白質外，油亦為重要食物之一。腺體分泌的油酵素，能使油水解為甘油及肥皂。甘油及肥皂都能溶解於水，容易被血液吸收。血液的油酵素對於促進油的新陳代謝作用有重要的功用。

麥芽糖酵素 (Maltase) 麥芽中含有麥芽糖酵素。他能水解麥芽糖。麥芽糖和他混合，發生水解作用，生成葡萄糖。這個反應表示麥芽糖是一種 α - 間糖質。麥芽糖酵素與杏仁糖起作用，生成葡萄糖和孟達里 (Mandelonitrilo)。前文已經說過杏仁糖酵素和杏仁糖起作用，不生成此種產物。

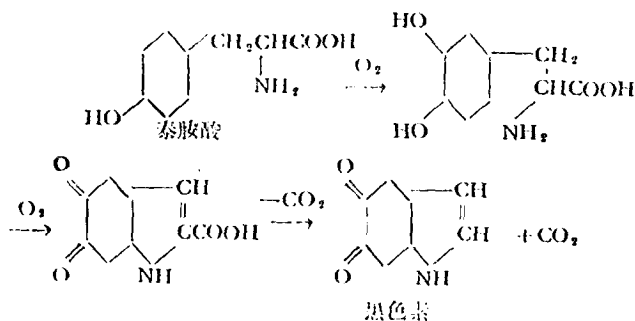
胃液素 (Pepsin) 胃液素是一種極重要的酵素。他能水

解蛋白質。胃膜先分泌母胃液素 (Pepsinogen)。母胃液素不能水解蛋白質，須和極稀鹽酸混合，變為胃液素後，纔能水解蛋白質。

唾液素 (Ptyalin) 唾液中含有多量的唾液素。他能使澱粉轉變為麥芽糖。所以麪包，蘇打餅等放在口中咀嚼甚久，不但口味變甜，同時逐漸溶解。

凝酪素 (Rennin) 牛乳，羊乳或人乳和酸混合，必起塊結作用 (Coagulation)。所成的沉澱粗大稠厚，不易消化。從牛羊胃中提取的凝酪素和酪素起作用時，生成較易消化的膠體產物。他是贊克藥餅 (Junket tablet) 的主要成份。

泰胺酵素 (Tyrosinase) 泰胺酵素富有討論興趣，因為他能發生奇異的生理作用。例如特種鳥的羽毛拔去後，皮膚逐漸變棕黑。這種棕黑色產物叫做黑色素 (Melanin)。據說泰胺酵素和皮膚蛋白的泰胺酸發生氧化作用，生成黑色素，棕色素或紫色素。



醣基結構是一種生色根。所以含有醣基根的色素都有色。

胰液素 (Trypsin) 胰腺分泌胰液素。他是一種重要的消化液，能消化蛋白質 (Proteose)。

尿素酵素 (Urease) 尿素酵素從大豆中提取出，能成結晶存在。他能水解尿素，生成氨和二氧化碳氣。分析化學中用他鑑定尿素。

葡萄糖酵素 (Zymase) 葡萄糖酵素在工業上有重要的用途，他能使葡萄糖分解為乙醇，是製酒及製造酒精的必需酵素。

酵素化學 酵素在化學中屬於何類化合物，尚是一種爭論。多種實驗結果表示酵素屬於蛋白質，但是反對此種結論者亦不乏其人。

有的酵素雖能成結晶存在，但是今日尚不能分出絕對純粹的酵素。他們大概都是膠體物，能吸着蛋白質。少數酵素對於蛋白質試劑，呈陰性反應。各種酵素各有各的特殊作用。這種作用在溶液中發生時，他的重量比用蛋白質試劑試驗約大一千倍。各種酵素的氮的百分量與純粹蛋白質的近乎相等。他們又似有生命物，容易中毒。蛋白質殺菌劑對於酵素的致毒性比二硫化碳，四氧化鐵的大。酵素不似蛋白質，有觸媒的效用。少量的酵素能使多量的他種物質發生水解或氧化作用。近年化學家能從胃液素中提取一種結晶蛋白質。他的消化力比胃液素大七倍。這種結果可以證明胃液素是一種蛋白質。化學家又從胰液素 (Trypsin) 中分出一種結晶，亦具有蛋白質的特性。

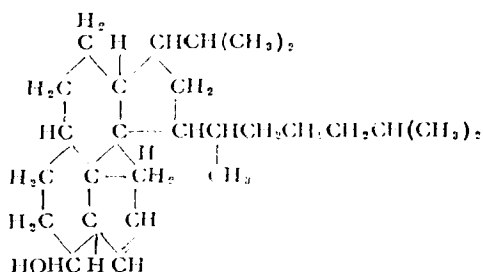
環醇 (Sterols)

環醇屬於高級醇，種類甚多。動物及植物細胞中都含有環醇如膽固醇，植醇等。

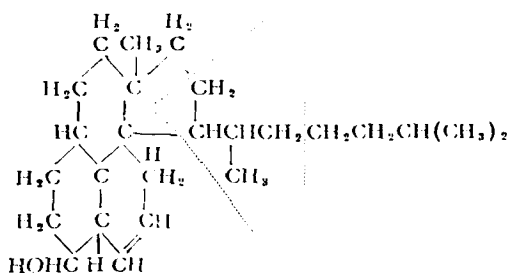
1. **膽固醇 (Cholesterol) $C_{27}H_{44}OH$** 動物組織中含有游離膽固醇，亦含有脂肪酸膽固醇。腦髓中含有大量的游離膽石

醇。腺分泌的油狀液體中含有脂肪酸膽石醇，可以防阻水汽及細菌之侵入。羊毛中含有羊毛脂（Lanolin）。羊毛脂是硬脂酸棕桐酸及油酸的膽石醇，魚肝油的不皂化物大半是游離膽石醇。

膽石醇有下列兩種可能的圖解式



植格爾式 (Ranger formula)



韋蘭式 (Wieland formula)

韋蘭式中四條點線表示三個異普單位 (Isoprene unit)。六碳與五碳的環中亦含有異普單位。這種圖解式可以表示膽石醇的化學地位結在油與碳水化合物之間。

麥角醇 (Ergosterol) $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{OH}$ 酵母，蕈菌，麥角菌中都含有麥角醇。實驗室中多用酵母為提取麥角醇的原料。麥角醇的化學反應表示他含有三個雙鍵結構。他和紫外光接觸後，其

有抗拘性。因此他的化學結構與丁種維生素 (Vitamin D) 必有接近的關係。

植醇醇 (Phytosterol) 植醇醇在植物界分佈甚廣，他的成份及性質與膽固醇的相似。他的結構式尚未決定，大概含有一個雙鍵結構和一個或兩個羥基。用紫外光處理後，就有丁種維生素的功用。

維生素 (Vitamins)

除掉碳水化合物，蛋白質，油以及礦物質以外，維生素亦為保持生命的必需品。當初馮克 (Funk) 研究這類物質時，以為他們有主宰生命的權威並都屬於胺類化合物，所以稱他們為『維他命』 (Vitamine)。近年研究結果表示他們只有保健功能，並非主宰生命權威，因此將原名『維他命』 (Vitamines) 改為維生素 (Vitamins)。普通言之，我們日常的完善膳食中都含有足量的維生素，不必格外加入。今日已知的維生素，共有六種，分為油溶 (Fat soluble) 及水溶 (Water soluble) 兩大類。至於每個名另冠以甲，乙，丙，丁，戊，己，庚，辛，壬，癸， (A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K etc) 等字以為區別。

甲種維生素 (Vitamin A) 甲種維生素能溶解於油，產在魚肝油，黃油，蛋黃，牛乳，洋奶乳 (Cheese) 以及菠菜，生菜，胡蘿蔔中。乾胡蘿蔔或乾生菜用花生油提取，得出很濃的甲種維生素提取液。缺乏甲種維生素時，動物生長就變遲緩，抵抗力減低。尤以鼻孔組織較易受細菌侵入，同時眼膜發炎，發生乾眼病。

含有甲種維生素的油溶液多呈黃色。他與三氯化鐵或三氯化砷混合，立刻起深藍色變化，大概生成分子化合物 (Molecular

compound)。甲種維生素與羅黃素 (Caroteno) 在植物界中常產在一起，都能溶解於油。也都有顏色反應。這三種相似性已使前人相信羅黃素為甲種維生素的變態物。最近研究表示羅黃素是甲種維生素的前身 (Precursor)。羅黃素在健康體中能變為甲種維生素。例如羅黃素用特種肝酵素處理，就變為甲種維生素。因此化學家把這種肝酵素叫做羅黃酵素 (Carotenase)。大概甲種維生素分子中含有羅黃素分子之一半，并在分裂之處生成羧基根。除羅黃素外，別種黃色素 (Carotenoid) 都沒有變成甲種維生素的特性。

乙種維生素 (Vitamin B) 乙種維生素原名水溶 B，當初以為只一種物質。後來較精密的研究證明他是已種維生素 (Vitamin F 或 B₁) 和庚種維生素 (Vitamin G 或 B₂) 的混合物。已種維生素，能預防腳氣病及神經炎等病。缺乏時，能減退食慾及發生關節風。他在自然界產佈甚廣。麥胚胎，穀糠，龍鬚菜以及豌豆中都含有多量的已種維生素。花生仁的紅衣比花生仁本身含有較多量的已種維生素。已種維生素的化學結構尚未確定。詹森和唐納 (Jensen and Donath) 用 300 公斤米糠僅提出 0.1 公分已種維生素的氯化物鹽。這種鹽在 250° 融化，具有這種分子式 C₁₂H₁₆ON₂.HCl。新近溫道思 (Windaus) 從酵母中用砒化汞及氯化金試劑又分出一種結晶，具有這種分子式 C₁₂H₁₇ON₂S。這種化合物呈酸性反應，有生物趨的特性。對於腳氣病的療治力，比詹氏和唐氏所發現的強四倍。這種結果可以暗示乙種維生素中至少尚含有兩種未知成份。

丙種維生素 (Vitamin C) 丙種維生素能溶解於水，能預防血痘病，因此又名抗血痘素。多種蔬菜及水果如西紅柿，洋白

菜，薯薯，橙，橘，檸檬，蘋果等都含有多量的丙種維生素。蘋果皮能防阻硬結；丙種維生素在蘋果皮中的含量比在蘋果肉中約多六倍。西紅柿的售價甚廉，甚富於丙種維生素為日常最適用的食品。其中所含的酸能保護丙種維生素，使不易消失。

含有丙種維生素的生果實中都含有那各汀 (Narcotine)。這類果實成熟時，那各汀逐漸消失，丙種維生素就增多。因此化學家相信那各汀在果實成熟期間中，發生去甲院作用 (Demethylation)，變為丙種維生素。

丁種維生素 (Vitamin D) 丁種維生素能溶解於油，產在魚肝油中。他能預防及療治嬰孩的佝僂病，所以又稱為抗佝僂素。平均計算，70—90% 嬰孩，因為營養不良，都患有佝僂病。丁種維生素之重要，於此可見。動植物油用氫氧化鉀溶液皂化後，剩下約 1% 不皂化物 (Unsaponifiable matter)。不皂化物的主要成份為環醇 (Sterols)。前文已經說過從動物油中得出的環醇，稱為膽固醇 (Cholesterol)；從植物油得出的，稱為植醇醇 (Phytosterol)。這類環醇用紫外光處理，都能轉變為丁種維生素，就中尤以麥角醇 (Ergosterol) 是最易轉變的。太陽光中含有紫外光，就能發生這種轉變作用，因此丁種維生素又稱為日光維生素 (Vitosterol or Sunshine Vitamin)。日光能使我們皮膚的麥角醇轉變為丁種維生素。

丁種維生素很穩定，不受熱分解。尋常煮熟的食品中仍富於這種維生素。這種特性，甚為重要。如果任何食品煮熟之後，缺乏丁種維生素，同時表明別種維生素都已消失。

由上文觀之，普通食品中缺乏丁種維生素時，可用人工設法補充。牛乳為含鈣最富的食品。尋常牛乳缺乏丁種維生素。倘若

不加入丁種維生素，牛乳的鈣不能被血吸收，但成爲廢物排泄去。多種實驗證明倘將含有酵母 (Yeast) 的飼料，先用紫外光處理；然後用他飼養牛羊，分泌的乳汁甚富於丁種維生素。他的含量比尋常牛乳約多 80%。我們却要注意丁種維生素不可內服太多，內服太多反能減小抵抗力，較易發生各種傳染性疾病。

丁種維生素有預防及治療佝僂病的功能，大概因爲他能節制骨的鈣化作用 (Calcification)。食物化學家多相信丁種維生素能使脂肪磷酸化物 (Phospholipides) 分解爲游離磷酸・游離磷酸在骨組織中和鈣化合，就起磷酸鈣沉澱。

除紫外光外，我們今日亦能用化學方法製得丁種維生素。例如把麥角醇 (Ergosterol) 溶解在甲醇或乙醚或醋酸乙酯中，在低溫度以及在氧氣或其他非氧氣空氣中用一氧化氮處理，於是麥角醇就轉變爲丁種維生素。

戊種維生素 (Vitamin E) 戊種維生素又稱抗不育素，產在黃色玉米胚，麥胚胎以及生菜中。倘若飼用缺乏戊種維生素的飼料飼養白鼠，二三代之後就失去生育機能。戊種維生素對於人類的生育機能畢竟有何影響，今日尙少實驗事實證明。他不屬於環醇類。他的分子式據說是 $C_{28}H_{44}O_2$ 。

庚種維生素 (Vitamin B₇ 或 Vitamin G) 庚種維生素能溶解於水。他亦有補助生長的功用。但他的主要功用在於預防皮膚病。因此又稱爲抗類皮素 (Antipellagra Vitamin, 簡稱 P.P.)。酵母，蛋黃，牛乳以及瘦肉中都含有此種維生素。但以鵝肝，豬肝，豬腎中的含量爲較富。尋常膳食中都含有充份的庚種維生素，不必格外加入。

前文已經說過庚種維生素原爲乙種維生素的一部份。大概庚

種維生素仍是一種混合物。精密的研究表明酵母中至少含有三種維生素：(1) 已種維生素 (Vitamin B 或 Vitamin B₁) 對熱不很穩定，(2) 庚種維生素對熱很穩定，(3) 除已種維生素及庚種維生素外，尚有一種未知維生素對熱不穩定。如要白鼠順常生長及發育，這三種維生素都是必需成份，不可缺乏任何一種。

總而言之，維生素的化學在今日尚是萬頃新開地，可以探討及批評之處甚多。有志研究者，不可不問津焉。

木質膠 (Lignin)

紙廠及人造絲工廠每年銷耗大宗木漿及木材。製造人造絲及優等紙都需要純粹的纖維素。木材的主要成份為木質膠纖維 (Lignocellulose)。有的化學家相信木質膠纖維是木質膠和纖維素的化合物，有的以為是混合物。木質膠不屬於碳水化合物。他是木材的重要成份。松柏木中含有 30% 木質膠。木材 (1) 用亞硫酸氫鈣溶液在壓力下加熱，(2) 用氫氧化鈉溶液在壓力下加熱，或 (3) 用 72% 硫酸或濃鹽酸處理，都能得出木質膠。由 (1) 得出的產物是硫酸酯，在 (2) 木質膠纖維發生局部水解作用，剩下木質膠，在 (3) 中，木質膠纖維發生強烈的分解作用，生成木質膠及草酸。

化學家多承認木質膠大概與纖維素僅成吸着態的結合。但是上列三種處理法亦可以表示他們在木材中似成化學結合。木質膠纖維不溶解於含氮鉍鹽溶液，亦不能和二硫化碳以及氫氧化鈉的混合液起反應。多種實驗結果證明木質膠纖維分子含有氫氧根，乙醯化根以及甲氧基 (Methoxyl group)。他亦含有酚根，醯根或醯酚兩根。所以他能和脘及苯胺起反應。他有未飽和性，能和臭氣及溴液發生加合作用。他的甲氧基已證明與苯環相連。把木

質膠和少量錐木在 400° 并在氮氣中乾餾，得出甲醇，丙酮，碎位苯二酚（Catechol）及幾格酚（Guaiacol） $C_6H_4(OH)(OCH_3)CH_2CH_2CH_3$ 1,2,4 等。酚類分解物可以達到 8% 之多，表示木質膠分子中含有多個芳香環。別種試驗表示他的側鏈結構是丙稀醛根 $-CH=CHCHO$ 。氫氧根羧基在側鏈，或全在環上，尚未證實。他能同時發生酚反應及醇反應表示他能成醇態及稀醇態的活動異構物存在。木質膠的子分子量甚大，結構式今日尚未確定，大概在最近將來就能完滿解決。美國的製紙業及人造絲為最發達。每年出產的木質膠不下數十噸，都成為廢物拋棄。深望將來工業上能找出相當用途，以資灌注。

橡皮 (Rubber)

橡皮在今日文明國中為發展多種新工業及增進愉快新生活的一種利器。從前橡皮是從野生橡皮樹取來。今日全球每年橡皮的產量約為 850,000 噸，多是從人工培植的橡皮樹中取得。英人，華人及荷蘭人的投資共佔 90%，美國人的約 3%。美國每年消耗產量百分之六十，約值美金 300,000,000 元。

橡皮樹 (*Hevea brasiliensis*) 分泌白色樹乳 (Latex)。這種樹乳中含有橡皮碳氫化合物。樹乳的功用在於保傷及縫合樹身傷口。他在橡皮樹中的貯蓄量在任何時都不很大。每棵樹一年能產四磅樹乳。

橡皮碳氫化合物的分子量甚大。他的實驗式是 $(C_8H_8)_n$ 。他在樹乳中佔百分之三十三。工業上用橡皮樹乳製造汽車胎，填塞防水糖物。他和澱粉，氫酸鎂，多硫化鎂以及蟻醛的混合物，已用以配製防水及防油紙。橡皮樹乳亦是水菓的一種防腐劑。橡皮在樹乳中成膠體物存在。通進電流，能起沉澱作用。這種特性已引

起他在工業上的多種新用途。

把液體有機酸加到樹乳中，樹乳立刻塊結。昔人利用烟肉の酸氣塊結他。但因這種塊結速率太慢，今日已改用醋酸、蟻酸、或明礬。工業上亦採用離心噴霧法 (Centrifugal Spraying) 塊結樹乳。倘用脂肪酸為塊結劑，後來對於他的硬化作用有特別的利益。脂肪酸和氧化鋅等所成的混都能溶解於橡皮。橡皮樹乳中更含有多種固醇 (Sterols)。他們是強烈的反氧化劑，使粗橡皮較易保藏，不至被空氣氧化。

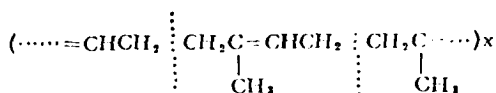
橡皮和硫等加熱，發生硬化作用。硬化粗橡皮是重要的工業原料及用品。可惜硬化原理，於今尚未明瞭把粗橡皮和硫等加熱硬化，就變黏而無定狀，冷則甚韌。硬化後，可以製成任何式樣的器具，在平常溫度，都不再起變化。硬化橡皮不但較難溶解於有機溶劑並且有強大的耐久性。含有 1.5—5.0% 硫的硬化橡皮，叫做軟橡皮 (Soft rubber)。含有 25—30% 硫的硬化橡皮，叫做硬橡皮 (Hard rubber)。薄片粗橡皮用一氯化硫 S_2Cl_2 處理，亦能硬化。在冷硬化法中，以硫化氫氣及二氧化硫氣為試劑。今日工業上另有一種硬化法，叫做冷硬化法。冷硬化法不需用水蒸汽，比熱硬化法經濟，並且染色不甚受影響。因此冷硬化法將來在工業上有大發展的希望。

橡皮用途之廣，任人皆知。新近製的橡皮膜僅厚 0.004mm。這種橡皮膜甚似羚羊皮 (Chamois)，有巨大的總表面，巨大的吸收力 (Absorbing power) 及巨大的吸音力 (Adsorbing power)。每一容積這種橡皮膜能吸着 60% 容積別種物質。商業上用他輸油於船的軸承 (Ships' bearing)。橡皮膜用染料處理，容易染色。彩色橡皮膜已用以糊貼牆壁使呈美觀。含硫甚多的

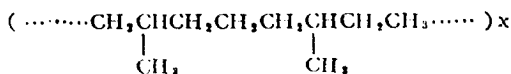
硬橡皮可以碾為橡皮粉。橡皮粉是空氣及水的一種良好過濾劑。

上文已經說過橡皮碳氫化合物在樹乳中成膠體物存在。他的分子量曾用多種方法鑑定，結果相差甚大。最簡單的化學式是 C_5H_8 ，即異薈。把和橡皮乾餾，得出異薈及重五烯。讓異薈聚合，得出橡皮似的產物。化學家就由此斷定橡皮是異薈等的聚合物。把橡皮分解，得出十碳環至二十五碳環的化合物。大概異薈在植物體中聚合為橡皮時，必起 1,4 的加合作用。所成的產物，倘非長鏈碳氫化合物，至少必為二十五碳環的碳氫化合物。

橡皮有未飽和性，能發生加合作用。他在哥羅芳溶液中和臭氧化合，生成的臭氧化物透明似玻璃，加以水解，變為 γ -酮戊醛 (Levulinic aldehyde) $CH_3COCH_2CH_2CHO$ 。這個反應表示橡皮分子中含有下列結構：



橡皮和溴液或游離硫加合，生成二溴化物 $(C_5H_6Br_2)_x$ 及一硫化物 $(C_5H_6S)_x$ 。這兩種產物都是無定形固體。倘用白金末為觸媒，他和氧氣在 $70^\circ-100^\circ$ 之間加合，變為二氧化物 $(C_5H_6O)_x$ 。二氧化物是無定形固體，有飽和碳氫化合物的種種特性。他的結構式大概如下：



橡皮極易和空氣中氧氧化合，但不受高錳酸鉀溶液侵蝕。濃硫酸能氧化橡皮，亦能使他發生聚合作用。橡皮和濃硝酸起反應後，用水稀釋，得出黃色鬆散沉澱。這種產物的成份甚複雜，大

概是硝代多環橡皮 (Nitropolycyclo rubber)。

美國不產橡皮樹，曾用別種樹乳試製橡皮。在所得的聚合物中，有些很似真橡皮。橡皮樹乳多積藏在根及木質部，大概是橡皮樹的儲蓄養料。長四年的橡皮樹，約含有 16% 樹乳（根據乾的樣品計算）。

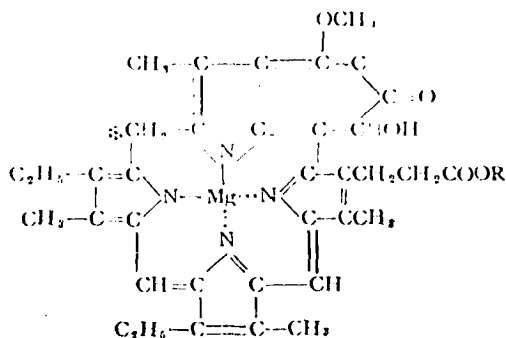
在 1930 年春，橡皮的售價極低，每磅只值美金一角四分，自無綜合之代價。但在 1910 年，每磅值美金三元，所以當日對於綜合橡皮的研究甚為踴躍。初步原料為異薈。異薈用酸或金屬鈉處理，所成的產物極似自然橡皮，但有差異之端。大概自然橡皮及人造橡皮都是異薈的聚合物。他們在生成時，碳原子和碳原子的結合法，必不完全相同。據說用四碳雙烯製得的橡皮，比用異薈製的為佳。前文已經說過碳化鈣和水化合，生成乙炔。把一碳燒，強熱亦生成乙炔。從乙炔能製出了雙烯。丁雙烯多而且廉。用它製造橡皮甚為成宜。石油或穀粉用化學方法處理，能得出純粹的戊烷及戊醇等。戊醇是製造異薈的原料。

多氯化丁雙烯 (1,3Dupreno) 的成份及綜合法在第五章中，已經討論過。他的性質與橡皮極相似。將來定能成為重要的商品。總而言之，倘若工業經濟不衰落，產品可以暢銷，無論自然燃氣，石油或各種植物或特種無機化合物都能成為製造人造橡皮的原料。

自然色素 (Natural pigments)

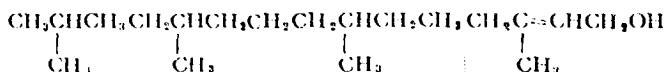
葉綠素 (Chlorophyll) 為產佈最廣的自然色素。任何綠色植物都含有兩種葉綠素，即是葉綠素 A $C_{55}H_{72}O_6N_4Mg$ 及葉綠素 B $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$ 。他們在綠色植物中的比率約為 3:1。葉綠素的成份極複雜。二十餘年之前，韋洛斯特耐 (Willstätter) 對

於葉綠素曾加以深切的研究。所得出的圖解式曾予後學者的研究以巨大的幫助。康能 (Conant) 新近根據多種研究結果以爲葉綠素的結構式如下：



其中氮原子以常二價與兩個吡咯環的氮原子結合，又以隱二價 (Partial valencies) 與另兩個氮原子結合。R 代表吡咤根 (Phytyl radical)。葉綠素 A 的甲撈根 (帶有*者) 在葉綠素 B 分子中變爲醇根。

葉綠素用強鹼溶液皂化，得吡咤醇 (Phytol)。吡咤醇 C₂₀H₄₀O 是無色油狀液體。吡咤的結構式曾經德國化學教授斐雪 (F.G. Fischer) 鑑定如下：

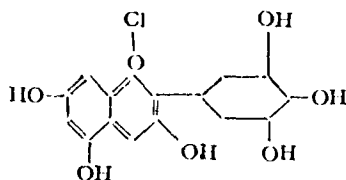
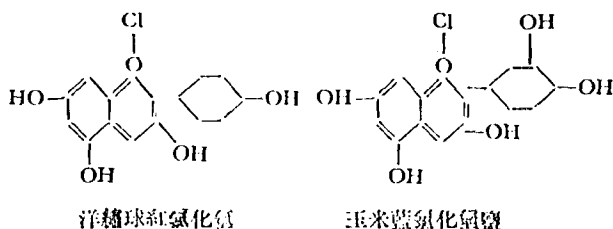


吡咤醇爲烯醇，含有四個異構單位。這個結構式又能證明異構爲構成動植物產物的一種重要單位。

各種草木的綠色深淺各不相同，因爲其中除掉葉綠素 A 及葉綠素 B 外，更含有兩種黃色素叫胡蘿蔔素 (Carotenes) 及葉

糖等化合，成間糖質存在。例如洋繡球花（*Pelargonium*）中含有洋繡紅間糖質，玉蜀黍稷中含有玉米間糖質。翠雀花（*Larkspur*）中含有翠雀紅間糖質。

這類間糖質被水解時，就分解為糖和花間素。稀鹽酸是常用的水解劑，各生成氯化氫鹽。洋繡球紅氯化氫鹽 $C_{15}H_{10}O_8 \cdot HCl$ （*Pelargonidine*）。玉米藍氯化氫鹽 $C_{15}H_{10}O_8 \cdot HCl$ （*Cyanidine*）以及翠雀紅氯化氫鹽 $C_{15}H_{10}O_7 \cdot HCl$ （*Delphinidine*）的結構式如下：

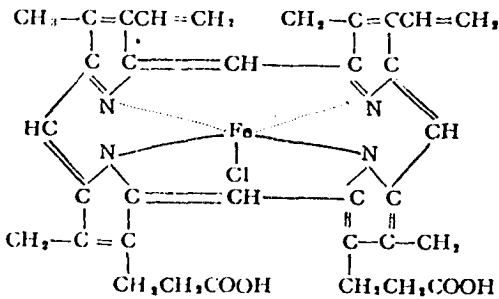


翠雀紅氯化氫鹽

上列是三種最重要的花間素。有的花間素在自然界成鹽的存在。任何花間素分子中都含有磷鎢結構。磷鎢根是一種生色根。與苯鎢根相連的鎢環，叫做吡嗪環（*Pyran ring*）。吡嗪的有四價氧原子。生成鎢鹽存在（*Oxonium salts*）。純粹的花間素在酸溶液中呈紅色，在鹼性溶液中呈藍色。但用於提取的花間素，加入鹼溶液中中和後，不呈藍色，但起綠色反應。大概生成的藍色

素與提取液中黃色素混合，所以呈綠色。

最後我們可以簡單的討論血鐵 (Hemin) 的成份及性質。血鐵是紅血蛋白 (Hemoglobin) 的重要配體根 (Prosthetic group)。斐雪爾 (Hans Fischer) 新近已用綜合反應製得血鐵。斐氏的這種研究在生物化學中有重大的貢獻：



氯化血鐵 (Hemin)

上列結構式表示動物血鐵與植物葉綠素在化學成份上有甚多的類似點。氯化血鐵原子為三價鐵。他以常三價與氮原子和氧原子結合，又以隱二價 (Partial valencies) 與其他兩個氮原子結合。四個雜環都是替代的吡咯環。



有機化學

定價 國幣 陸 圓

原著者 希羅博士，容禮博士

編譯者 余蘭蘭博士

發行者 北京大學工學院

印刷者

北京前外楊梅竹斜街丙九二號
聚珍閣印刷局
電話南局(三)零七三一號

版權所有
必究

