

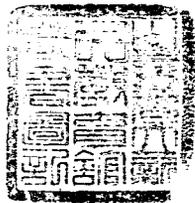
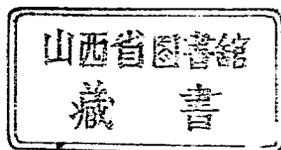
有機化學精義

松井元興著
薛德炯譯

商務印書館發行

有機化學精義

松井元興著
薛德炯譯



商務印書館發行

譯者贅語

譯書難，譯有機化學書尤難，以無確定之譯名也。我國化學界，在清季有江南製造局，譯印各書，如化學鑑原等，關於有機化學者，大都譯音；鎮海虞和欽氏，首先主張義譯，於民國初年發表有機化學命名草（文明書局版）自後鄭貞文氏在學藝第一卷發表化學命名說略，亦主採有系統之義譯，於是關於有機化學命名之討論，始引起國內化學界之興味，先後在科學，學藝等定期刊物發表者，數不在少。譯者於民國十五年，病後無聊，竊以各家所發表者，亦祇限於少數原則，不經實地使用，無以知其是否可通，乃決意從事翻譯篇幅較多之書，藉以試驗名詞意譯之結果若何，手頭適有日人松井元興氏著「有機化學講義」因即開始遂譯，同時除參考上舉二書外，尙有：

吳承洛：化學命名平議（科學附載）

科學名詞審查會：有機化學系統名詞

孔慶棻：化學集成第三編：有機化學（商務印書館版）

杜亞泉；鄭貞文：中等教科書有機化學（商務印書館版）

Chamberlain : Organic Chemistry (P. Blakiston's Son & Co. 版)

Smith : Richter's Organic Chemistry (同上)

等書，祇以職務所羈，輒譯輒輟，直至民國二十年初稿始成，自後屢加修改，終以未愜所懷，不敢問世。迨民國二十一年教育部公布化學命名原則，比對之下，竊喜與譯者所假擬者，出入不多，因盡半月之功，

通篇重加整治，稿成之日，因記其經過於此。

薛德炯

二十二年十二月三日

目次

緒論

1. 有機化學之意義.....	1	7. 分量之測定.....	11
2. 異構物.....	2	8. 定分析.....	15
3. 有機化合物之母體——同族系——同系物.....	3	9. 定分析—元素分析.....	17
4. 有機化合物之特性.....	5	10. 實驗式——分子式——結構式——示性式.....	22
5. 有機化合物之精製.....	6	11. 有化合物之分類.....	25
6. 融點及沸點之測定.....	10		

第一編 甲烷衍生物或脂肪族

第一章 碳化氫(烴)

12. 飽和鏈烴——烷系烴.....	27	A. 烯系鏈烴.....	31
13. 石油.....	30	B. 炔系鏈烴.....	35
14. 不飽和烴.....	31	C. 其他之不飽和烴.....	37

第二章 一元醇類

15. 甲醇.....	43	18. 其他之醇類.....	48
16. 乙醇.....	46	19. 高級醇類.....	51
17. 丙醇.....	47		

第三章 立體化學

20. 光學的異構.....	52	22. 不稱碳原子及異構物數.....	55
21. 分割.....	54	23. 幾何異構物.....	57

第四章 醛類及酮類

24. 醛類.....	59	26. 酮類.....	64
25. 甲醛及乙醛.....	63	27. 丙酮.....	67

第五章 不飽醇類, 醛類及酮類

28. 不飽醇類.....	69	30. 不飽酮類.....	71
29. 不飽醛類.....	70		

第六章 醇類之衍生物

31. 鹵化烷基.....	73	36. 烷基之氮化物.....	82
32. 硝酸脂及硫酸酯.....	74	37. 烷基之硫化合物.....	90
33. 碳酸酯及其衍生物.....	77	38. 烷基金屬化合物.....	92
34. 硫氰酸酯.....	79	39. 磷及砷之烷基化合物.....	97
35. 醚類.....	80		

第七章 醛類及酮類之衍生物

40. 鹵素取代物.....	101	42. 硫取代物.....	103
41. 原礆及原酮之醚類.....	102	43. 氮化合物.....	104

第八章 一鹽基羧酸

44. 甲酸.....	113	46. 不飽一鹽基酸.....	117
45. 乙酸.....	115		

第九章 一鹽基酸之衍生物

47. 酯類.....	123	52. 硫代酸類.....	133
48. 氯化酯類.....	125	53. 氮化合物.....	135
49. 氧化酯類即烷酐.....	126	54. 鹵素取代物.....	138
50. 酰胺類.....	127	55. 甲酸之關聯體.....	137
51. 腈類.....	129		

第十章 二元醇類及其氧化物

56. 二元醇類.....	141	59. 醇酸類.....	150
57. 甘醇之關聯體.....	146	60. 氨基酸類.....	154
58. 醇羰類, 二羰類, 二酮類等.....	147	61. 醛酸類及酮酸類.....	158

第十一章 炭酸及其衍生物

62. 炭酸酯.....	165	64. 胍.....	171
63. 脛胍衍生物.....	165		

第十二章 二鹽基羧酸

65. 乙二酸及其衍生物.....	175	68. 戊二酸及高級二鹽基酸.....	180
66. 丙二酸及其衍生物.....	176	69. 不飽二鹽基酸.....	181
67. 丁二酸及其衍生物.....	178		

第十三章 多元醇類及其氧化物

70. 三元醇類.....	184	73. 一羥二羧酸類.....	188
71. 丙三醇酯.....	186	74. 二羥二羧酸類.....	190
72. 四元醇, 五元醇, 六元醇等.....	187	75. 一羥三羧酸類.....	193

第十四章 醣類

76. 總論.....	195	79. 己醣酸類及四羥二羧酸類.....	205
77. 戊醣類.....	196	80. 貳醣類.....	209
78. 己醣類.....	199	81. 多醣類.....	210

第十五章 脲酸及其關聯體

82. 脲.....	214	84. 嘧啶及其衍生物.....	219
83. 貳脲.....	215		

第十六章 蛋白質類

85. 主要蛋白質.....	224		
----------------	-----	--	--

第二編 苯衍生物或芳香族

第一章 總論

86. 苯與其他碳環狀體之關係.....	227	90. 取代之法則.....	234
87. 倍原氏張力說.....	228	91. 芳香族化合物之特色.....	235
88. 苯之構造.....	229	92. 苯核之生成及破壞.....	236
89. 苯衍生物之異構物.....	232		

第二章 苯族環烴

93. 苯及石炭焦油.....	239	94. 苯之同系物.....	241
-----------------	-----	----------------	-----

第三章 一元酚類及其衍生物

95. 一元酚類.....	244	97. 硝基酚及亞硝基酚.....	247
96. 鹵代酚及醌醯.....	247	98. 氨基酚及偶氮酚.....	249

第四章 鹵代烴類

99. 鹵化苯基之生成法及性質.....	252
----------------------	-----

第五章 苯基之氮化合物

100. 硝基化合物.....	254	104. 重氮化合物.....	263
101. 亞硝基化合物.....	256	105. 偶氮氧化合物及偶氮化合物.....	263
102. 苯胺.....	257	106. 聯氮化合物.....	270
103. 芳香胺類.....	258	107. 異腈類異, 脲醯類等.....	271

第六章 苯基之硫化化合物

108. 硫酚類.....	273	109. 苯硫醯類.....	273
---------------	-----	----------------	-----

第七章 芳香族之金屬, 磷, 砷化合物

110. 苯基之金屬化合物.....	276	111. 磷及砷之苯基化合物.....	276
--------------------	-----	---------------------	-----

第八章 芳香族醇類及其氧化物

112. 芳香族醇類.....	278	115. 芳香族—羧酸.....	281
113. 芳香族醛類.....	279	116. 芳香族—羧酸之衍生物.....	283
114. 芳香族酮類.....	280	117. 芳香族—羧酸之核取代物.....	288

第九章 二元及多元酚類

118. 二元酚類.....	292	120. 醌型物.....	295
119. 醌類.....	294	121. 三元及多元酚類.....	298

第十章 酚醇及其氧化物

122. 酚醇及酚醌類.....	298	123. 酚羧酸類.....	301
------------------	-----	----------------	-----

第十一章 醇酸及其氧化物

124. 醇酸類.....	304	126. 芳基醇酸類.....	305
125. 芳香二羧酸類, 多羧酸類.....	305		

第十二章 芳香不飽和物

127. 芳基不飽和類.....	307	128. 芳基醇醇及其氧化物.....	309
------------------	-----	---------------------	-----

第十三章 二苯基, 三苯基化合物

129. 苯基及其衍生物.....	311	131. 三苯基甲烷及其衍生物.....	312
130. 二苯基甲烷及其氧化物.....	312	132. 二苯基甲烷之同系物及其氧化物.....	317

第十四章 氫化芳香族——香精類——香腦類

133. 概說.....	319	136. 松香精醇類及醌類.....	324
134. 香精族.....	320	137. 倍半香精及彈性樹脂.....	327
135. 香精族烴類.....	321		

第十五章 萘及其衍生物

138. 概說.....	329	140. 萘之取代物, 衍生物.....	333
139. 萘族烴類.....	331		

第十六章 蔥及其衍生物

141. 蔥	335	142. 蔥醌及蔥甾	336
--------	-----	------------	-----

第三編 雜環狀體

第一章 呋喃, 噻吩, 吡咯及其縮合物

143. 吡喃吡吩及吡咯類	339	145. 噻藍	344
144. 吡咯之苯縮合物	341	146. 類似噻藍之化合物	346

第二章 吡啶族

147. 吡啶鹽基	349	148. 吡啶之衍生物	352
-----------	-----	-------------	-----

第三章 喹啉族

149. 喹啉鹽基	356	150. 喹啉衍生物	358
-----------	-----	------------	-----

第四章 異喹啉族

151. 異喹啉鹽基	360	152. 異喹啉衍生物	361
------------	-----	-------------	-----

第五章 吲哚族及其他之雜環狀體

153. 吲哚	363	154. 其他之含氮雜環狀體	364
---------	-----	----------------	-----

第六章 生物鹼類

155. 生物鹼之意義	366	158. 喹啉族生物鹼類	371
156. 吡啶族生物鹼類	368	159. 異喹啉族生物鹼類	373
157. 顯茄醇族生物鹼類	369		

有機化學精義

緒論

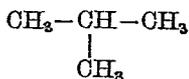
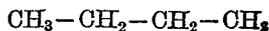
§1. 有機化學之意義 存在於動植界之物質曰有機物，存在於礦物界之物質曰無機物；有機化學為論究有機物之化學，乃對於論究無機物之無機化學而立之名稱也。究其所以有如是區別之由，蓋在化學尚未充分發達之時，人皆以為無機物得用人工製造，有機物則非人力所能合成，必待動植物體內生活力 (Vital force) 之經營，方得產出，故於無機物與有機物之間，誤認為有截然不同之區別。迨化學之究研，次第深廣，足以破除上述謬見之事實，遂得相繼發見。1828年味勒氏 (Wöhler)，用無機物之氰酸銨，製造尿素成功；於是足證有機物之生成，非必有待於生活力。惜在當時狃於舊有之觀念，以為是項發見，僅屬稀有之例外，而未加重視。迨夫合成化學漸次隆盛，類似之發見，踵接而起，有機物不能以人工合成之思想，一掃而空；因之前此所謂有機化學無機化學之區別，至是已無意義。然在今日，區分物質為有機與無機，已明知其為謬誤，而仍有所謂有機化學之分科

者，乃全爲記述上或研究上之便宜計耳。動植物界之產物，即所謂有機化合物者，其主成分，必含碳素，故燃燒之際多能碳化；且碳所形成之化合物，爲數至多，雅足分科記述；加之，其化合物之性質，較之他元素之化合物，自有殊異，別爲記述或別爲研究，其便利之點，亦屬不少，故仍保存有機化學之舊稱，而將碳化物之化學，獨立爲一分科也。

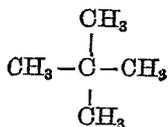
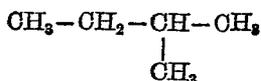
§2. 異構物 碳化物較諸他元素化合物，其數特多之原因，蓋在碳之連鎖性。所謂連鎖性者，乃同一元素之原子連結爲鏈狀而形成一化合物之性質，原非碳所獨有。如氧之二原子結合而生二氧化

二氫 $\text{HO}-\text{OH}$ ，三原子結合而成臭氧 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ 。然碳以外之元

素，所形成之連鎖體，其成鏈之原子，爲數至多不過二三，且其性質甚不安定。反之，成鏈之碳原子，其數自數個乃至數十，且性多安定。試觀其與氫之化合物，自含碳一原子之甲烷 CH_4 開始，有二原子連鎖體之乙烷 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ ，三原子之丙烷 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ，有四原子，五原子等之連鎖體，更進而有碳原子達六十個者，如六十碳烷 $\text{C}_{60}\text{H}_{122}$ 是。是類連鎖體之形成也，舍碳原子連結成一直線狀之外，復有種種側鏈以結成枝狀者，因是有組成同而結構全異之物質生，即所謂異構物 (Isomer) 也。此類異構物，在碳原子數之大者，其數量之多實至可驚。試就其與氫之化合物而檢之，如甲烷 CH_4 ，乙烷 CH_3-CH_3 ，丙烷 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 無異構物，丁烷 C_4H_{10} 卽有直鏈狀者與具側鏈者各一種，



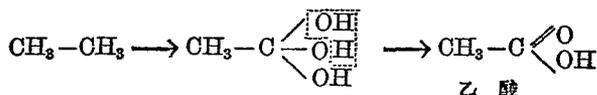
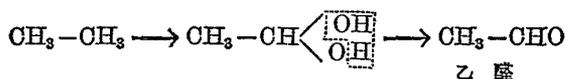
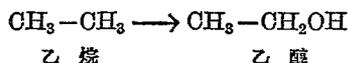
含五碳原子之戊烷 C_5H_{12} 有直鏈狀者，具一側鏈者，與具二側鏈者各一種，合共成立三種異構物。



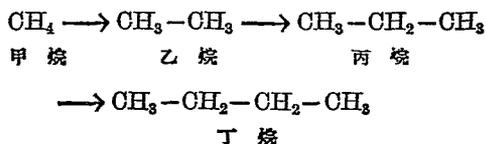
己烷 C_6H_{14} 有五種，庚烷 C_7H_{16} 有九種，辛烷有十八種，至於十三碳烷，則其異構物之數，理論上應有 802 種之多。且如是之異構物原非碳化氫所獨有，即與其他各種元素之化合物，亦無不皆然，準此以推，碳化合物為數之鉅，不難了然也。

§3. 有機化合物之母體—同族系—同系物 有機化合物之種類雖多，然皆可視為由碳化氫——即碳與氫之化合物，簡稱曰**烓**（讀若經）——所衍生者。由有機化合物存在之順序言之，原非先由**烓**，然後其他碳化合物由之而衍生者，惟因學習上之便宜，若以**烓**為一切碳化合物之母體，而以其他化合物皆認為由**烓**所衍化而生者，則一切有機化合物之配列，得整然有序，俾繁複之學，比較的可易於領悟。例如醇類作為**烓**之一氫原子為**氫氧基**——簡稱曰**羟基**（**烓**讀若經）——

所取代而生者，醛類作爲與同一碳原子化合之二氫爲羥基所取代而生者，酸類作爲與同一碳原子化合之三氫爲羥基所取代而生者；其他之有機化合物，莫不可由同一見地而視若烴之衍生物者。

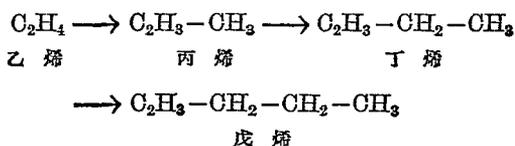


元素之可爲無機化合物之母體者，有數十種，而烴之可爲有機化合物之母體者，其種類亦不少，其中如甲烷 CH_4 ，乙烷 C_2H_6 ，丙烷 C_3H_8 ，丁烷 C_4H_{10} 等，其分子量雖當然不同，即比重，沸點，融點等物理的性質，雖亦皆互異，而其化學的性質，則互相類似，即其物理的性質，亦隨分子量之大小而次第變化。其分子量順次增加 $\text{CH}_2=14$ ，一若其間之關係，乃前一之烴，其一氫原子爲一價基 $-\text{CH}_3$ 所取代而生後一之烴者。



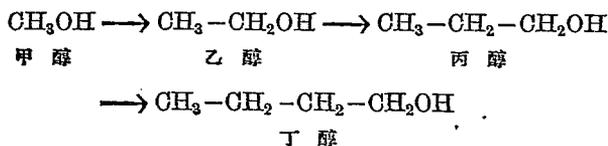
故上列之烴可用公式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 表示，如是成爲一系者曰同族系 (Homologous series)。同族系之化合物曰同系物 (Homologue)。即甲烷，乙烷等爲同系物，皆屬於 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 同族系。

由乙烯 C_2H_4 順次以 $-CH_2-$ 基取代其一氫原子，亦能如由甲烷之生成乙烷，丙烷等，生成一系之烴。

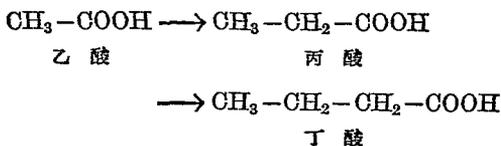


是類之烴，其分子量亦順次依 CH_2 增加，成爲以公式 C_nH_{2n} 表示之同族系。

烴以外之化合物亦有成爲同族系者，例如醇類，爲



等同系物，乃可用公式 $C_nH_{2n+1}OH$ 表示之同族系；其分子量亦依 CH_2 而增加。下列之酸類亦爲同系物，可用 $C_nH_{2n+1}COOH$ 式表示之同族系也。



§4. 有機化合物之特性 如 §1. 所述，有機物與無機物雖無截然之區別，細考其性質亦自有其不同之點；茲列舉其重要之差異如下：

(1) 有機化合物較諸無機化合物，其融點大概較低，多在 300° 以下熔融。無機化合物之融點大概較高，即比較的易融之鹼金屬鹽，

其融點尚在 900° 內外。

(2) 有機化合物之於熱，不若無機化合物之安定；故加熱之時，除易於揮發者外，常多分解而碳化。

(3) 對於溶媒之性質，有機物與無機物至不相同。無機物多能溶於水而不能溶於醇，醚及其他之有機溶媒。有機物大都能溶於有機溶媒，而難溶於水。然就溶解性而言，亦有許多屬於例外者；有機物中亦有如蔗糖，甘油等，善溶於水者，無機物中如硝酸鈣，氫氧化鉀，氯化氫等易溶於醇，如硫氰化鐵，三氯化鐵易溶於醚。此類除外之例，苟能記憶下述事實，則日常化學實驗之際，必多便利；即無機物之能溶於醇者，在空氣中多有潮解性，有機物之能溶於水者多含羥基。

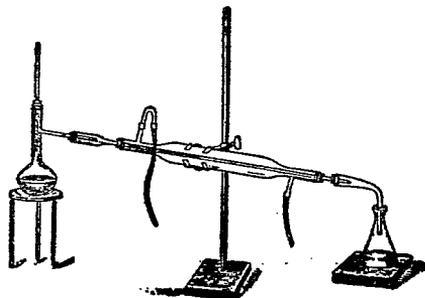
(4) 無機化合物，不論為酸，為鹽基，為鹽，溶於水，能電離，其溶液之反應皆為離子反應；而有機物多為非電解質，其相互之反應，在常溫時，不能若離子反應之迅速進行，且多有賴於高溫，高壓等外界之輔助。

(5) 如上所述，有機物多不起離子反應，故分析之法與無機物全異。即定性之時，專用物理的方法，如測定其融點或沸點，檢查其對於溶媒之溶解度等；定量之時採用所謂元素分析法，將有機物燃燒，俾碳成碳酸氣，氫成水，氮成淡氣，各元素各相分離，分別秤量，以定其間之比率。

§5. 有機化合物之精製 精製有機化合物，普通採用結晶法及蒸餾法。結晶法者，將物質溶解於適當之溶媒，使由其中結晶之謂；欲使物質除去雜質而變為完全純粹，實有反覆施行結晶法之必要；是

日再結晶法(Recrystallization)。結晶法所用之溶媒，以能隨溫度之高低而大異其溶解度者為宜。若採用如是之溶媒則先於高溫時（就水浴上加熱）將化合物溶於其中以製成飽和溶液，然後靜置而冷卻之。物質之難結晶者，每隨溶媒之蒸散，僅於器壁結成不完全之晶體，迨溶媒全部，蒸發完畢，亦無晶體析出；如遇此種情形，務須於高溫製成溶液，盛於口徑狹小之器，如圓錐形燒瓶之類，長時間靜置之。物質之融點低者，往往成爲油狀，不能立即結晶，是亦宜長時靜置，以俟其漸變晶體。時或有採用二種溶媒之混合物以使結晶者，是宜選擇對於物質具有不同溶解度之溶媒，一須極大，一則至小。先以欲使結晶之物質溶於溶解度之大者，然後以溶解度微小者加入，及其稍生白濁，即放置之而任其結晶。使用於此項目之二種溶媒，須能互相混溶。用減壓漏斗濾過晶體或傾瀉母液分出品體後，速宜置於濾紙或素燒瓦片上強抑之，以去除母液而使乾燥。若分離母液之操作過於遲緩，則因母液之蒸發，其中之雜質，每再混於晶體，精製之目的

第 一 圖



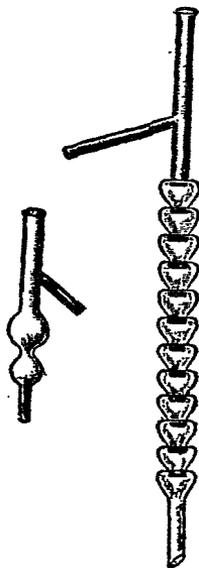
卽末由以達也。

用蒸餾法以精製物質，常用具有支管之燒瓶，如第一圖所示，附插溫度計而行蒸餾。餾出液成分一定之時，溫度計之示度亦一定不變，餾出物變化之際，沸點亦卽上昇。故液之有定沸點者，或其沸點附近者，得隨時凝集而與他質分離。沸點稍相接近之液體，其混合物欲令其分離時須附裝如第二圖之分餾管(Fractional distillation tube)於燒瓶以蒸餾。是項操作，名曰分餾(Fractional distillation)。

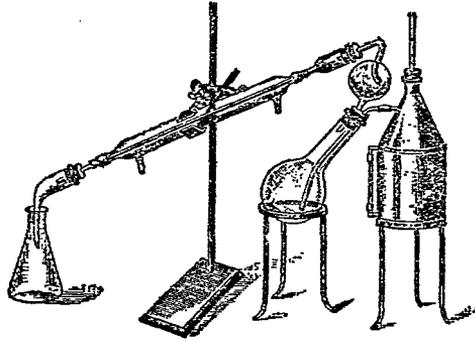
有機物有能與水蒸氣同時餾出者，如是之物質，用第三圖所示之裝置，隨通水蒸氣隨時蒸餾，則與水混合而移於受器，其不能與水蒸氣同時蒸發者，便易分離。是曰蒸氣蒸餾(Steam distillation)。

有機物有在常壓(一氣壓)之下熱至其沸點卽全部或一部分解者，是宜於減壓之下以蒸餾之。卽用第四圖之裝置，於盛液之燒瓶中，插入尖端延引成微管之玻管，管中置溫度計，用有支管之燒瓶爲受器，經測壓器連接於唧筒，就一定減壓之下以蒸餾。如是測得之沸點，與普通所謂沸點異，故同時須記載其氣壓；例如 20 托之氣壓下 125° 時餾得之液，其沸點記爲 125°_{20} 。

第 二 圖



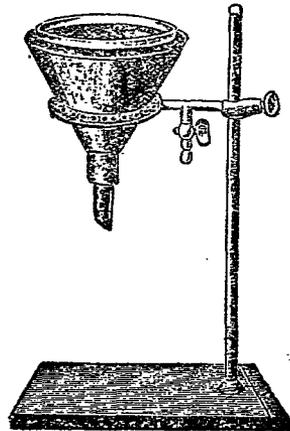
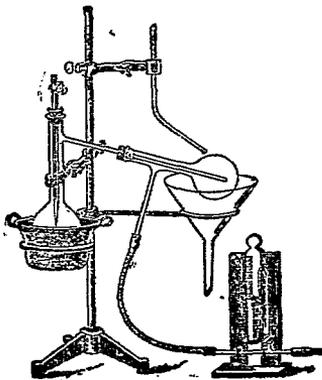
第 三 圖



溶解於有機溶媒之液，如醇溶液或醚溶液等，濾過時當然須用乾燥濾紙；溶液若係在高溫時飽和者，操作之時已在結晶，不能如意濾過，故宜使用高溫漏斗（第五圖）。即於普通漏斗之外，附加銅製外

第 四 圖

第 五 圖

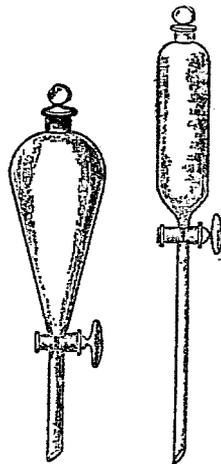


套，兩者之間，滿盛熱水，用小火焰隨時加熱而隨時過濾。

不相混之二液而混合時必自分成二層，分離時採用分液漏斗 (Separating funnel) (第六圖)；開放下部之活塞，流去下層液體之全部，即行關閉，則液自分離。

第 六 圖

水溶液中混有少許固態或液態有機物時 (例如蒸氣蒸餾時所得之蒸餾物等)，欲用濾過或分液漏斗等法以行分離，本屬難能，是宜加能溶有機物而不溶於水之有機溶媒，如醚，苯等類而振盪之，暫時靜置，用分液漏斗使有機溶媒層與水層分離；然後於有機溶媒液中加適當之乾燥劑 (如二氯化鈣，無水硫酸鈉等固態物) 以脫其水，乃將溶媒蒸發以收取有機物。

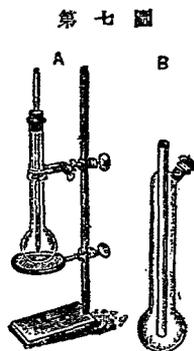


有機化合物間之反應，往往有種種之副反應隨之而生，因之所生成之物質，混有各種著色雜質；反覆施行再結晶法固可除去，亦有將溶液與獸炭共熱而濾，過即變純粹者。

§6. 融點及沸點之測定 有機化合物之融點或沸點，通常多低小，已如前述。且一物質之融點或沸點常一定，故其測定，實為決定何物為何質之重要輔助。而物質之融點，常因含有少許雜質而變低下，故測定之先，宜十分精製。若於其融點有所疑異，可將既知之同一物質混入，而再行測定。混入之物質與方測之物質若相同，則融點不致再

降，藉之即得判定未知物質與既知物質之是否相同也。

測定融點時用第七圖 A 之裝置，將物質先乾燥細研，置入細玻璃管，用鉛線或樹膠線繫於溫度計，插入濃硫酸或石蠟中，徐徐加熱，於是就細管內物質液化之瞬間，讀取溫度計之示度。附有細管之溫度計，不直接浸於濃硫酸或石蠟中，而插入如第七圖 B 二重管器之內管，將硫酸或石蠟盛於外管，以間接加熱於溫度計則更佳。不論用硫酸或用石蠟對於測定融點在 300° 以上者均不適宜。硫酸中若豫將硫酸鉀溶解於其內，則堪用於較高之測定。



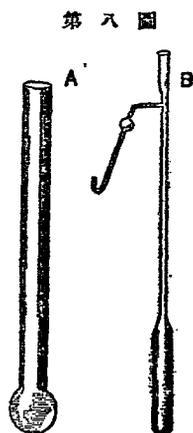
測定沸點時，用前節所述具有支管之燒瓶。融點因氣壓之大小而生之變化至微小，故無加補正之必要；而沸點則所受之影響極大，故同時須觀測氣壓。又在減壓下蒸餾時，尤應附記氣壓於沸點。

融點或沸點測定之際，溫度計之水銀若有露出管外之部分，則所讀之溫度，有加 $n(T - t) \times 0.000154$ 以補正之必要。 n 為露於管外水銀柱之長以度數表示者， T 為融點或沸點， t 為外氣之溫度， 0.000154 為玻璃管內水銀之膨脹率。因欲避免是項補正，有用短溫度計以行測定者，惟其刻度每 50° 度一段落，分成數支隨時擇用。

§7. 分子量之測定 研究有機化合物，往往有測定其分子量之必要。分子量之測定，用化學的方法，雖非必不可能，而通常則用物理之方法。易於氣化之液體，測定其氣體比重即可由之以計算分子

量。氣體比重測定法雖有種種，方法簡便而現今所廣用者為微克忒邁爾氏法 (Victor Meyer's method)。即取管徑稍粗一端成球狀之

玻管 A (第八圖)，球狀部中盛液體，其沸點須高於欲測氣體比重之液體。次取如 B 有支管之細管插入 A 中，支管沒入水槽中後，輕閉 B 之上口，然後加熱於 A 之液體而使沸騰。如是俟 B 之下部之溫度達一定時，將沒於水中之支管口，移置於滿水之刻度管下；速將秤定重量之液體連同小瓶，使落下 B 管之底部，而密閉 B 之上口；於是投入之液體立即氣化，壓出管中上部之空氣，使



入刻度管。俟支管氣體之流出終止，將刻度管移入深水槽，水管內外之水面齊一而讀其容積，同時并觀測溫度與氣壓。今假定用 g 克之液體換得空氣之容積為 V c.c.，其時之溫度與氣壓各為 t 與 p ，則零度一氣壓時之容積 V_0 應如下：

$$V_0 = V \times \frac{p-m}{760} \times \frac{273}{273+t}$$

式中 m 為 t 度時之水蒸氣張力。 V_0 既求得，則 $\frac{g}{V_0}$ 即為比重，比重既明，則對於一克分子所占之容積，即 22400 c.c.，之重量即易算出，是即分子量也。今設 M 為分子量，其值得計算之如下式：

$$M = \frac{g}{V_0} \times 22400$$

不易氣化之物質，其分子量普通用冰點下降法或沸點上昇法測定之。

〔冰點下降法〕 物質溶解於一種溶媒，則溶媒之冰點常下降，降下之度數單受其分子數之支配而與溶質之性質無關。例如純水之冰點為零度，若將蔗糖，甘油等溶於其中，則冰點降至零度以下，其降下之度數，所溶解之分子數相等者即相同，與溶質之為蔗糖，之為甘油無關也。今於一種溶媒 100 克中，溶解某溶質 p 克，測得冰點下降 t ，於是溶媒 100 克中溶有溶質 1 克所生之冰點下降為 $\frac{t}{p}$ ；設溶質之分子量為 M ，則溶媒 100 克中溶有溶質一克分子時所生之冰點下降為 $M \frac{t}{p}$ ，其值，不問溶質之為何，就一種溶媒而論，應常相等，乃為一常數。是項常數名曰某溶媒之分子下降。

$$M \frac{t}{p} = K(\text{分子下降})$$

茲就溶媒數種記 K 之值如次：

	K
水	18.9
乙酸	38.8
苯	53.0

由上舉之式可得

$$M = K \cdot \frac{p}{t}$$

故取溶媒 G 克，溶解溶質（即欲測其分子量者） g 克，觀測所生之冰點下降之度數 t ，溶媒 100 克中所有溶質之量，由 G 與 g 計算之，則因

K 爲已知之常數，故 M 自易求得也，即

$$p = \frac{g}{G} \times 100$$

故

$$M = \frac{K \cdot g \cdot 100}{G \cdot t}$$

〔裝置〕 裝置雖甚簡單，惟須用柏克曼氏(Beckmann) 溫度計，

即其刻度爲每度之百分之

一者。取有支管 A 之玻管

(第九圖) 盛一定量(15 克

許) 之溶媒，插入白金攪動

器與柏克曼氏溫度計，管

外附裝粗試管狀之外套 B，

沒入冷浴 C (內含食鹽冰)，

先單測溶媒之冰點；次取

一定量之溶質，由支管 A

投入，細加攪動，使其溶

解，再觀測其冰點。如第

九圖攪動器之上部附有鍍

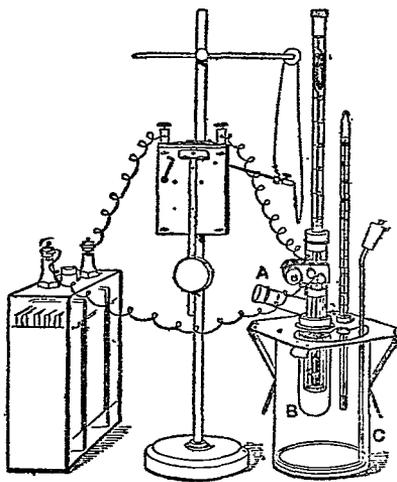
白金之鐵環，藉電磁力而得上下攪動者也。如是 A 管可非常密閉，溶媒吸收空氣中之水分可得而防止之矣。

〔沸點上昇法〕 溶媒之冰點因溶質而下降，而沸點則反上昇。

其上昇之度數，亦祇受溶質之分子數所支配與其性質無關，與冰點下

降相同。故設溶媒 100 克中溶有溶質 p 克，其沸點上昇 t 度，則溶質

第九圖



之分子量 K ，與冰點下降時完全相同，得由

$$M = K \cdot \frac{p}{t}$$

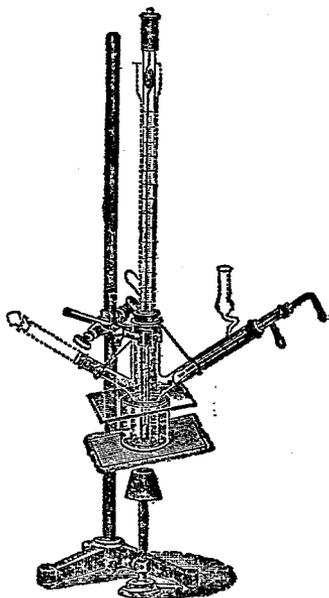
以計算之。茲就溶媒數種舉 M

之值如下：

	K
醚	21.1
三氯甲烷	36.6
乙酸	25.3

〔裝置〕 測定用之裝置有新舊各式，均屬大同小異；第十圖為最新式者，附裝冷卻器以防溶媒之蒸散，用玻筒為外套，俾溫度不生變化，管之底部可加小玻球或白金塊，藉免液體之過熱而得徐徐沸騰不致急驟。

第 十 圖



§8. 定性分析 取某有機化合物而精製之，測定其融點或沸點，以及其分子量，更考查其反應，則化合物為已知物時，大體不難決定；若為未知物則有先究其組成之必要。

有機化合物大多數成自碳，氫，氧三元素，含硫與氮者次之，含磷與鹵素者較少。

〔碳之定性〕 複雜的有機化合物，徐徐熱之，則起炭化作用，而碳遊離，故不難知其存在，惟其組成簡單者，富於揮發性而鮮有能炭

化者，故宜燃燒之，檢其能否發生碳酸氣以定性。斯時氫亦同時氧化而為水，故常因之以檢氫之有無存在。

〔氮之定性〕 氮化合物大都與蘇打石灰共同灼熱(用乾燥試管)則氮成氮而遊離；惟成硝基化合物(NO_2 化合物)而存在之氮不能變為氮。最普遍之定性法為柏林青反應；即以備檢之物質與鈉或鉀之細片就試管中加熱，於是起急遽之反應而生氰化鹼類，加水而濾過之，其濾液中滴加硫酸亞鐵及苛性鉀，稍加熱後加入過剩之鹽酸使帶酸性，若原料中含氮，則生柏林青之青色沈澱或青色溶液。氮化合物中，有與鈉或鉀共熱，而爆發者，是宜添加無水碳酸鈉而後加熱。

〔硫之定性〕 化合物之含硫者，與氫氧化鉀少許共熔，藉所生之硫化鉀將於銀幣之反應或對於硝基鐵氰化鈉之反應等以定性。或以原試料與硝石及碳酸鉀之混合物共熔，或與高錳酸鉀之鹼性溶液共熱而氧化，前者立即用鹽酸使帶酸性，後者須加濃鹽酸而熱之，以分解過剩之高錳酸鉀，并驅除所發生之綠氣後，用二氯化鉍以定硫酸之性。

〔鹵素之定性〕 檢定鹵素時，將銅網卷成細圓筒狀就火焰中燒之，至不發青色焰而止；冷後以備檢體置於網上再插入火焰中，斯時若含有鹵素，則焰必顯青色。此外尚有更銳敏之方法，即以備檢體置於確定不含鹵素之焦煤上而灼熱之，然後溶之於硝酸，用硝酸銀以定性。

〔磷之定性〕 磷之定性時，與上述硫之定性法類似，將化合物與硝石及碳酸鉀共熱，則磷氧化為磷酸，然後溶之於硝酸，用鉬酸鉍以

定磷酸之性，是最普通。

§9. 定量分析——元素分析 無機化合物之定量，可無需將其成分完全分離為元素，且非特無如是之必要，而就化合物中所有之根以定量，反多便利。例如分析一種硫酸鹽時無需將硫，氧，金屬等分別定量，祇須一面定金屬之量，一面定 SO_4 之量：是乃因 SO_4 根在水溶液中成為獨立之離子，而具有特獨之反應故也。然在有機化合物，如 §4 所述，多無離子化之傾向，故在定量上，具有如根之能顯特獨反應者甚少。是以行各成分之定量時，務須就各元素更行分別定量。以此關係，下列有機物之分析，得名曰元素分析 (Elementary analysis)。

〔碳及氫之定量〕 碳與氫可同時定量，即供試品與氧化劑共熱，碳完全氧化為碳酸氣，氫氧化而為水，分別捕集以秤其重量。鉻酸鉛雖有時用作氧化劑，普通則用氧化銅。因氧化銅用後，雖有一部分已被還元，祇須就養氣之氣流中加熱，仍得變為氧化銅，故有反覆使用於同一裝置之便利。

氧化反應就硬質玻璃管內行之，管長 60 釐，徑約 1 釐許，如第十一圖所示，先於 *ab* 間裝滿粒狀氧化銅，兩端用短銅網卷，輕輕壓入，以防粒狀氧化銅之動搖，*c* 為長銅網卷，乃先在空氣中加熱而表面已變

第 十 一 圖



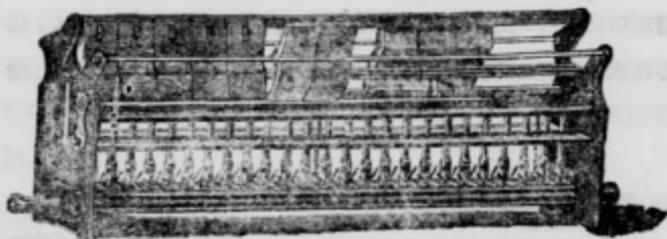
爲氧化銅者，*d* 爲鉛製或磁製之小船形皿，卽以盛供試品者。供試品若含氮時，有氮之氧化物發生，能與碳酸氣同被吸收於鹼類，欲防止之，須於 *e* 處添置銅網卷，并須預行加熱；供試品之不含氮者，此處可不置何物。燃燒管之準備既成，船形皿尙未置入 *d* 處前，管之內部須充分乾燥，因是置管於燃燒爐（第十三圖）上，管之左方聯結於乾燥裝置（第十二圖 A）。是項乾燥裝置之四個圓筒，中盛濃厚苛性鉀液，用備吸收空氣中之碳酸氣，上部中央之水平管，中置二氧化鈣，用以吸水；旋轉左方之活塞，得使二氧化鈣管與前方二圓筒或後方

第十二圖



二圓筒任意聯絡，先聯絡於一方，次將燃燒管之右方接於流水唧筒，徐徐導引空氣經過乾燥裝置以除去其碳酸氣與水分，俾流入燃燒管內，於是將燃燒爐點火而徐徐加熱，溫度漸高，燃燒管遂至被熱成暗

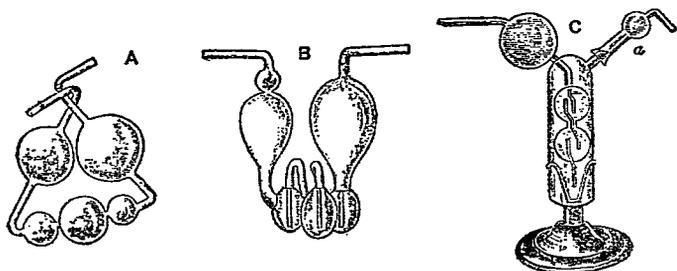
第十三圖



赤色。如是燃燒管既充分乾燥，可閉管之右方，滅火而使冷卻。時或有通養氣以代空氣而乾燥之者；因是以養氣貯藏器接於乾燥器（第十二圖 *b* 或 *b'*），旋轉活塞俾與二氯化鈣管聯絡，徐徐送入養氣而加熱於管即可。乾燥器所以備有 *b*, *b'* 二口者，一方便聯結於空氣，一方便連結於養氣，藉活塞之旋轉，得便宜使用。

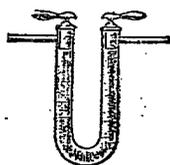
燃燒管逐漸放冷之際，應備吸收裝置。用作碳酸氣吸收管者，有如第十四圖，A 爲利比喜氏加里球（Liebig's kali-bulb），B 爲蓋司勒氏加里球（Geissler's kali-bulb），均爲從來所廣用者也；加里液

第 十 四 圖



中之水分恐其蒸散，特備 C 以捕集之，a 管中盛蘇打石灰。使用之時，任擇一種，中盛 40% 許之濃厚苛性鉀液；密閉其口，勿任吸收空氣中之碳酸氣，秤定後而置之。用作水吸收管者，普通之 U 字管即可，如用如第十五圖之具活塞者尤屬便利；其中滿裝二氯化鈣，上部并加脫脂棉以防其粉末之飛散，密閉其口而秤量之。市售之二氯化鈣，時含石灰，故恐吸有碳酸氣，是宜

第 十 五 圖



豫通乾燥之碳酸氣，並用乾燥空氣以驅除其過剩而用之。如是以此二氯化鈣管先聯結於燒燃管，再連之於加里球，因防空氣中之水分，碳酸氣等侵入，可再用一U字管，半裝二氯化鈣，半裝蘇打石灰，以裝二氯化鈣之一側連於加里球，末後再與流水唧筒相連。☉

如是嚴密準備既成，燃燒管亦既冷卻，可開管之左方，拔去 *c* (第十一圖) 之銅網，將船形皿盛已稱量之供試品置於 *d* 部，仍以 *c* 之銅網復舊，照舊密塞，徐徐用流水唧筒通入乾燥空氣，同時可檢查裝置之各部是否氣密。於是徐熱 *c* 部，待 *ab* 間變暗赤色時，徐徐於 *d* 下點火，最後至管之全部均呈暗赤色乃止。燃燒將終，可旋轉第十二圖所示乾燥裝置之活塞，以養氣代空氣而通入，再繼續燃燒若干時，俾有機物之氧化可以完全，同時既被還元之銅得再變為氧化銅。燃燒既終，卸取吸收裝置，分別密閉其口再行稱量，定其所增之重量。燃燒管可閉其右方，滅火而任其冷卻，則管內不致有水分，碳酸氣侵入，以備第二次可逕行使用。

加里球所增之重量為 CO_2 之重量，二氯化鈣管所增者為 H_2O 之重量，由此以計碳、氫之量，再對於所用供試品之重量，求其百分率。

供試品若含氮，則氮氧化時所生之酸性氧化物將被吸收於加里球，故應將已還元之銅網置於燃燒管右端之 *e* 部 (第十一圖)，並亦熱之，於是氮之氧化物，還元而為氮，不致為加里球所吸收矣。

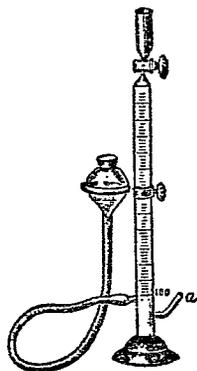
供試品中含鹵素時，則有鹵化銅發生，是物有揮發性，恐將與水同被吸收於二氯化鈣管，是宜於 *e* 部置螺線狀之銀板而輕熱之。

供試品中含硫者，燃燒時成二氧化硫，將為加里球所吸收，故宜熔融鉻酸鉛使成粒狀，以代氧化銅作氧化劑用。如是硫變為硫酸鉛，能固定於管內。

供試品之甚難氧化者，或含有鹼金屬，鹼土金屬者，應與鉻酸鉛粉末相混而使用；並用鉻酸鉛為氧化劑以行燃燒實驗即可。

〔氮之定量〕 氮之定量法雖有種種，而普通所用者為杜馬氏法 (Dumas method) 及克爾達爾氏法 (Kjeldahl's method)。杜馬氏法所用裝置與碳定量之所用者略同；所異者 *e* 部 (第十一圖) 置還元銅網，左方以發生碳酸氣之開普氏裝置代乾燥裝置，右方聯結於席夫氏氮定量器 (Schiff's nitrometer) 之 *a*。席夫氏定量器，*a* 管之底部裝水銀，以僅足閉塞為度，其上滿裝濃厚苛性鉀液 (約 33%)。

第十六圖



燃燒開始之前，通碳酸氣，以除去管內之空氣，次將開普氏裝置之聯絡中斷而燃燒。燃燒既終，再通碳酸氣，使殘留於管內之氣，全部送入定量器中，然後將定量器移入氣壓計室，暫時放置後，觀測其容積，氣壓，溫度，改算為零度一氣壓時之容積，更算出其重量。設零度一氣壓時之容積為 V_0 c.c., 則其重量 W 如下：

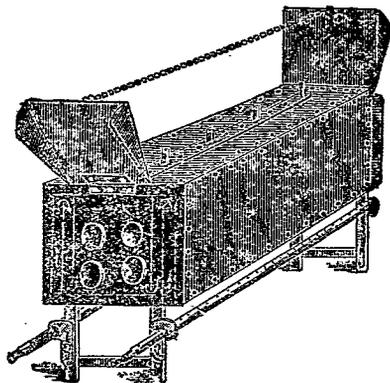
$$W = 0.0012506 V_0$$

克爾達爾氏法及其他氮定量法，可參閱其他分析化學書。

〔硫及磷之定量〕 磷及硫通常用卡立烏斯氏法 (Carius' method),

即於一端封閉之玻管內加入供試品與濃硝酸後，熔封為微管狀，置入如第十七圖之封管加熱爐，熱至 $150^{\circ} - 300^{\circ}$ 以使氧化。氧化既終，開啓微管，取出內容液，加鹽酸而蒸發一次，變為鹽酸溶液後，使硫成硫酸鉬以定量，磷使成焦磷酸鎂以定量。欲知其詳以及其他方法可參閱分析化學書。

第十七圖



〔鹵素之定量〕 鹵素定量時，將供試品與固態硝酸銀及濃硝酸，熔封於玻管，照硫定量法同樣加熱，所生成之銀鹽再施重量分析。

〔氧之定量〕 氧之定量無適當方法，通常俟其他各元素全部定量後，由其差額以計算之。

§10. 實驗式——分子式——結構式——示性式 元素分析之結果，各元素之百分率既明，則原化合物中各元素原子之比亦自明顯。今設某化合物成自碳，氫，氧三元素，經元素分析後，求得含碳 52.17%，氫 13.04%；由其差額得知氧之百分率為 34.79%。以各元

素之原子量除上列各數，得各元素原子數之比，即

$$\text{C} \dots \frac{52.17}{12} = 4.35$$

$$\text{H} \dots \frac{13.04}{1} = 13.04$$

$$\text{O} \dots \frac{34.79}{16} = 2.17$$

如是所得之三數，再以其中之最小者，即 2.17，除之，則得結果如下：

$$\text{C} \dots \frac{4.35}{2.17} = 2$$

$$\text{H} \dots \frac{13.04}{2.17} = 6$$

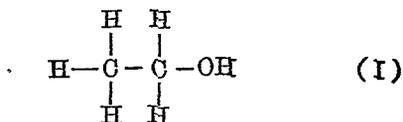
$$\text{O} \dots \frac{2.17}{2.17} = 1$$

由是可知原化合物中之三元素，其原子數之比，為碳二原子，氫六原子，氧一原子。即此化合物可用 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 式簡單表示；惟此式祇足表示原子數之比，若改寫為 $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_2$ 亦可，改寫為 $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_3$ 亦無不可。就表示原子數之比之目的言，無須強用複雜之式，故用開首所定之 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ，即已足矣。如是藉原子數之比，表示化合物之組成之式，曰實驗式 (Empirical formula)。

實驗式祇可表示化合物成分之比，與其分子量無關；故欲導之成分分子式，不可不行分子量之測定；即據 § 7 所述任一方法，測定其分子量，以決定 $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_n$ 之 n ，其值為 1，為 2，為 3 或究為幾何；假定所得之分子量為近於 46 之數，則 $n = 1$ ，故化合物之分子式為 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ，是時適與實驗式相同。由此一例，可知物質之實驗式既定

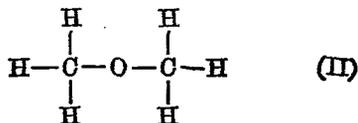
者，欲知其分子量，祇須求得其概數(就本例言，祇須決定為 46，或為 $46 \times 2 = 92$ ，或為 $46 \times 3 = 138$ 等)即可。

化合物經元素分析決定其成分之比，先得實驗式；次測定其分子量，得導之成分式，惟其分子內之原子結合之狀態仍沒由明悉。欲知原子結合之狀態，即分子之結構，主宜考查其化學反應，由其結果而歸納決定之；惟化合物之簡單者，得由元素之原子價，以定其結構之大體。例如以上所舉化合物之分子式 C_2H_6O ，假定其二碳原子為互相結合者，因碳原子之原子價為四價，故尚有六價未結合而殘留。設此六價皆結合於氫與氧，則因氫為一價，氧為二價，而氫有六，氧有一，合共有八價存在，結合以後應有二價多餘；故氧之一價不得不認為以氫補充者，即其結合狀態應如下式：



是種分子式可示分子內原子之結合狀態，亦即表示物質之結構者，曰結構式(Constitutional formula)。

對於分子式 C_2H_6O ，更有一種結構式可推想；即二碳原子經氧而互相結合，碳之原子價有六價多餘，而可與結合之氫有六，其原子價亦適有六價，故得下式：



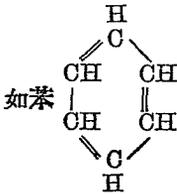
就事實而論，具有分子式 C_2H_6O 之化合物有乙醇與甲醚二種，二者之組成完全同一，即其實驗式，分子式亦無不同，惟其性質則全異，是即 §2 所謂異構物也。而此種異點非用結構式不足以表現，上述之 (I), (II) 兩式，一以表乙醇，一即以表甲醚；惟欲決定何式可表乙醇，何式可表甲醚，則舍推究其反應，以其反應與結構造式相參照，外無他法。例如乙醇作用於金屬鈉，其氫之六分之一變為氣體而發生，故知六氫原子中之一，其所處之狀況與他原子異；此種性質不能用 (II) 式表示，而在 (I) 式，其中有一氫原子經氧而始與碳連結，其狀況與其他五原子不同，故得決定 (I) 式為表示乙醇之結構式。

結構式一一明記不免過煩，且非必要，故常用之式僅示結構之主要部。例如乙醇乃乙基 C_2H_5 與羥基 OH 結合而成之氫氧化乙基，是為最重要之點，故以 C_2H_5OH 表之；又如甲醚乃二個甲基 CH_3 之氧化物，是為其主要性質，故用 $CH_3 \cdot O \cdot CH_3$ 或 $(CH_3)_2O$ 等式表之；如是之式曰示性式 (Rational formula)。

§11. 有機化合物之分類 有機化合物雖無一定之分類法，大別之得為鏈狀體與環狀體。鏈狀體 (Chain compound) 多可視為由甲烷 CH_4 之經衍化而得，故有名為甲烷衍生物 (Methane derivative) 者；自然界所見之脂肪類，皆屬此族之化合物，故又曰脂肪族 (Fatty compounds)。鏈狀體更可細別為飽和化合物與未飽和化合物。碳之四原子價皆飽和者曰飽和化合物 (Saturated compound)，碳之原子價一部分呈未飽和之狀態而碳原子間成雙鍵或叁鍵結合者，曰不飽和化合物 (Unsaturated compound)。

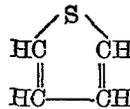
環狀體(Cyclic compound) 更可分為碳環狀體及多雜環狀體。

碳環狀體 (Carbo-cyclic compound) 乃僅碳一種元素結成環狀者，



類是；雜環狀體(Heterocyclic compound) 乃碳與

他元素之結成環狀者，如一硫二烯伍圓



之類是。

碳環狀體雖有環丙烷 $\begin{matrix} \diagup \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{matrix}$ 之衍生物，環丁烷 $\begin{matrix} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{matrix}$ 之

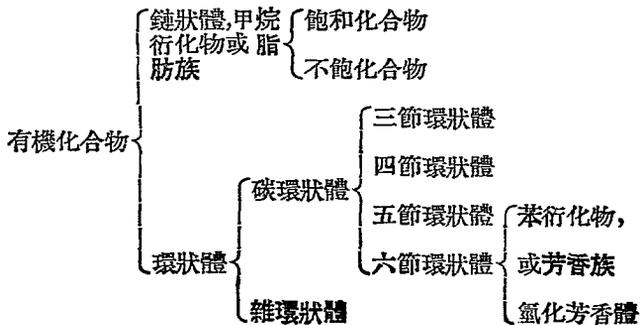
衍生物等存在，而最重要且存量最多者為爲環己烷 $\begin{matrix} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{matrix}$ 之

衍生物；香精類，香腦類等氫化芳香體(Hydro-aromatic compound)

皆屬之。所謂芳香族(Aromatic group)之化合物，非不可隸屬於此，

特以古來即將芳香族化合物視為苯類之氫之衍化物，與脂肪族並立為

有機化合物之二大分科，故分隸之。茲將以上所述，綜合而表示之如下：

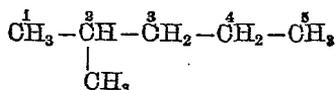


第一編 甲烷衍生物或脂肪族

第一章 碳化氫(烴)

§12. 飽和鏈烴——烷系烴 本系之烴,均可視為由其最低級之甲烷衍化而生,故曰烷系(Methane series or Alkanes),因其碳之原子價盡皆飽和,而結構相連如鏈,故亦曰飽和鏈烴(Saturated acyclic hydrocarbons),又因石蠟亦屬於本系之關係,故又有稱為石蠟族(Paraffins)者。

本系各質命名之法,以其皆得視為甲烷衍生物,故即以此為根據,如 CH_3-CH_3 為甲烷之一氫原子,以一價之甲烷基(Methyl)取代而成者,故曰甲基甲烷(Methyl methane); $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 為甲烷之二氫原子,以二個甲烷基取代而成者,故曰二甲基甲烷(Dimethyl methane);或視為甲烷之一氫原子,以乙烷基(Ethyl)—— C_2H_5 取代而成者,稱曰乙基甲烷(Ethyl methane)。至於高級者,則如 §2 所述,有種種之異構物;故命名之時,有并記烴基——烷基(Alkyl)——結合位置之必要。普通碳原子之成開鏈者,則自左方起附記 1, 2, 3 等數字以示成側鏈者之位置,例如



乃丙烷(Pentane $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)第2位之氫原子,以

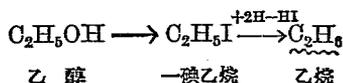
甲基取代而成者，故曰2-甲基丙烷(2-Methyl pentane)。

鏈烴各國命名均以(ane)結尾，如 CH_4 曰 Methane, C_2H_6 曰 Ethane, C_3H_8 曰 Propane, C_4H_{10} 曰 Butane 等是。

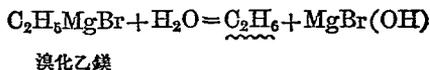
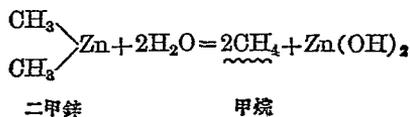
〔所在及生成〕 甲烷亦曰沼氣(Marsh gas)發生於有植物等腐敗之沼澤或炭礦；本系之高級者，成石油，石蠟等而存在於自然界，其量甚多。乾餾木材，石炭等時亦有多量發生，故自煤氣(甲烷占 30% 容積)，煤焦油等之中亦得檢出之。

生成之法有種種，今舉其主要者如下：

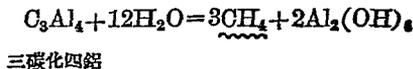
(1) 醇類還元雖可生成，惟因直接使其還元頗屬困難，故先變之爲鹵化烷基(Alkyl hydrides)，(參閱 §31) 而用鋅與鹽酸或鈉銻齊(Sodium amalgam)等還元之。



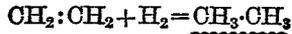
(2) 烴鎂類(烷基與金屬之化合物)，以水分解之



最低級之甲烷，可取鋁之碳化物 C_3Al_4 ，以水分解之而生。

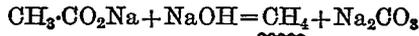


(3) 添加氫素於不飽鏈烴而生。

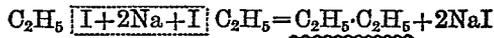


乙 烯

(4) 有時取脂肪酸之鹼金屬鹽與蘇打石灰 (Soda lime) 蒸餾而生；例如乙酸钠 (即醋酸鈉) 與蘇打石灰同熱，則生甲烷。



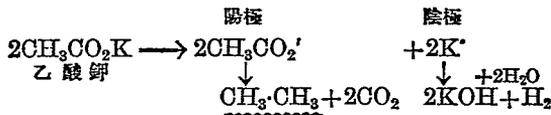
(5) 可用符次氏 (Würtz) 法合成之；即以金屬鈉作用於鹵化烷基。



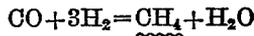
一碘乙烷

丁 烷

(6) 脂肪酸之鹼金屬鹽溶液，電解之際，設陽極上之電流密度大，則低溫度時常發生碳化氫；是曰科爾倍氏 (Kolbe) 反應。



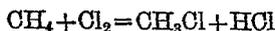
(7) 由碳素以合成甲烷，為理論上至妙之法，即先將碳素變為一氧化碳，然後以還元鎳 (Reduction nickel) 為觸媒，用氫以使其還元。



〔性質〕 低級者為氣體，至戊烷即為液體，碳原子數在十七以上者，則為固體。碳原子數相同之異構物，其成直鏈狀者——即正化合物 (Normal compound)——沸點最高。今就已烷五種，比較其沸點如下：

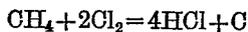
		沸點
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}_3$	正己烷	71°
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	3-甲基戊烷	64°
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-甲基戊烷	62°
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	2,3-二甲基丁烷	58°
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,2-二甲基丁烷	48°

烷類殆皆無色無臭，而不溶於水，低級者雖溶於醇·醚，而隨其分子量之增加其溶解度亦漸減。大都為安定的化合物，縱遇濃硝酸，鉻酸等，在常溫下，無被其氧化者；燃之於空氣中，則生碳酸及水。受氯，溴等作用時，則變成鹵素，取代其氫而得之化合物。



一氯甲烷

混有氯者，曝諸直射日光中，則起爆發而化合，其氫成氯化氫，而碳則遊離。



§13. 石油 石油 (Petroleum) 為產於地中之褐色油狀液體，其

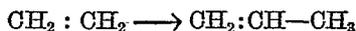
成分隨產地而異；美國產者大都成自烷系烴，分餾之，則因沸點之高低區分為各部分，而各與以名稱。即在 50° — 60° 間蒸得者，其比重約為 0.67，是曰石油醚 (Petroleum ether)，其主成分為戊烷與己烷。沸點為 70° — 90° ，比重為 0.68—0.72 之部分，曰輕油精 (Petroleum benzine)，其主成分為己烷與庚烷。沸點為 90° — 120° 之部分，曰輕散油 (Ligroine)，其主成分為庚烷與辛烷。其次蒸餾所得，沸點為 150° — 300° 者，曰燈用石油 (Lamp oil)，俗稱火油 (Kerosene)，有 0.78—0.82 之比重。沸點再高之部分，可作機械油 (Lubricating oil) 等用；其融點為 30° — 40° ，平常呈半固半液之狀者，曰礦脂 (Vaseline 即凡士林)。沸點在 300° 以上，融點為 45° — 70° ，外觀呈白色蠟狀之部分，常稱曰石蠟 (Paraffine)，乃各種碳化氫之混合物也；性甚安定，能抵抗諸多反應，惟受氧之作用，則其氫素常被置換。

§14. 不飽鏈烴 所謂不飽鏈烴 (Unsaturated acyclic hydrocarbons) 者，常以其未飽和之程度不同而分為數類，其主要者有二：一曰烯系 (Ethylene series or Alkens) 均具有一雙鍵結合；一曰炔系 (Acetylene series or Alkines)，均具有一叁鍵結合；此外尚有種種，如具二雙鍵者，具雙鍵，叁鍵各一個者等是也。

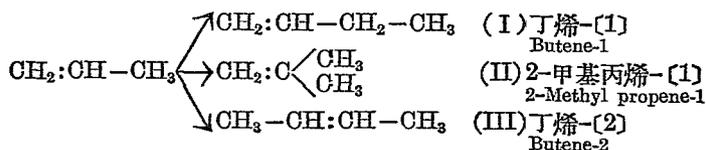
(A) 烯系鏈烴 C_nH_{2n} 烯系亦曰成油氣族 (Olefines)，屬於本系之烴，較烷系者少氫原子二，并有一雙鍵結合。國際命名法，則取相對應之烷基名，去其末尾之 yl 而代以 ene，普通命名法，則逕加 ene 於烷基名下。

烷 基	烯系碳化氫		
	國際名	普通名	中國名
Methyl CH_3	Methene	CH_2 Methylene(未知)	甲烯
Ethyl C_2H_5	Ethene	C_2H_4 Ethylene	乙烯
Propyl C_3H_7	Propene	C_3H_6 Propylene	丙烯

本系之最簡單者為乙烯；高於此者，均可視為由其低一級者，用烷基取代其一氫原子而生成；如由乙烯以生丙烯可如次：



同法，由丙烯可生丁烯(Butylene, [Butene])。



丁烯除上述三異構物外，而(III)之丁烯-(2)復有二種幾何的異構物(Geometrical isomer)或立體異構物(Stereo-isomer)存在，此種異構物，為碳素間有雙鍵之化合物中所常見者，普通如下法表示以明其差異。



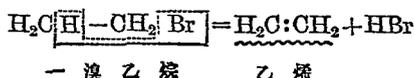
如(1)結合於碳素之相同原子(或基)在同傍者，曰順型(Cis-form)。

如(2)在對側者曰反型(Trans-form)。碳素間之結合為單鍵者，無立體異構物，是亦猶二球之貫於一軸，碳素得以其軸為中心而自由旋

轉，因之結合於此之他原子，其位置上不至生若何之關係；雙鍵之碳素則如球之貫於二軸，完全不能自由旋轉，必成一定不變之形，故生此種異構物。其他關於立體化學的說明，詳見本編第三章。

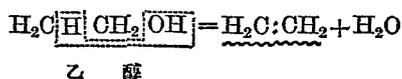
〔所在及生成〕 烯系烴，石油中亦有含之者，煤焦油或煤氣等之中亦常存在。茲舉其主要生成法如下：

(1) 鹵化烷基 (Alkyl halide)，以氫氧化鉀或氫氧化鈉之醇溶液處理時，則鹵化氫脫離而成乙烯。

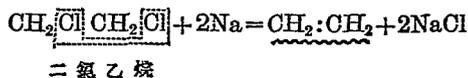


新時脫離之 HBr，則與氫氧化鉀或氫氧化鈉化合，可不待言。

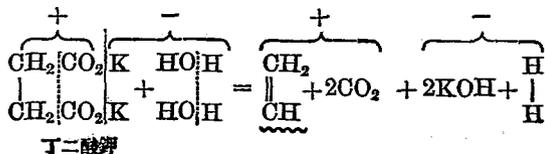
(2) 乙醇與硫酸，氯化鋅等脫水劑共熱時亦能生成。



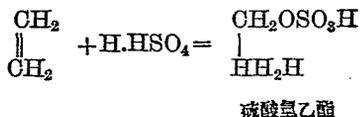
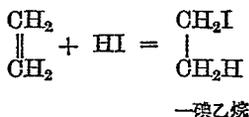
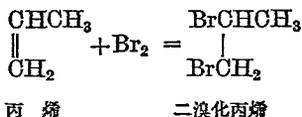
(3) 烷系烴之相隣二碳素被二鹵素取代者，作用於金屬以去其鹵素，亦可生成。



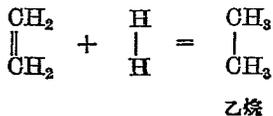
(4) 電解脂肪酸鹼金屬鹽之水溶液可生烷系烴，故電解飽和二元羧酸鹼之濃溶液(按讀若梭)，可生烯系烴。



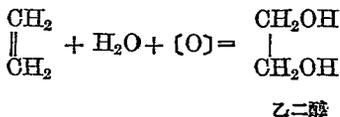
〔性質〕 與飽和鏈烴同，低級者為氣體，中位者為液體，高級者為固體。因具雙鍵結合，故其性質不若烷系之安定，易於添加鹵素或鹵化氫等；且易與濃硫酸化合而成硫酸酯。



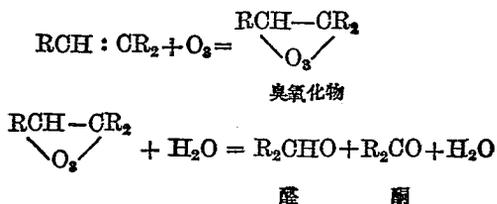
與方析氫(Nascent hydrogen)亦得化合而成飽和鏈烴。



烷類對於氧化劑雖甚安定，而烯類則易被氧化，由未飽和帶之部分分解，其雙鍵結合之碳素則變為羧基(Carboxyl group -COOH)，然若徐氧化之，則因添加 OH 而有成二元醇(Glycol [diol])者。



低溫時與臭氧化合成臭氧化物(Ozonide)，用水分解之則生醛與酮。



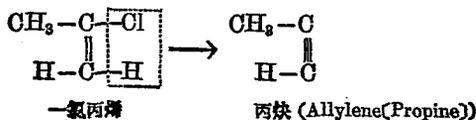
烯系因其雙鍵結合，易添加他質而成他種化合物，同時其自身復有與他分子化合而成複雜化合物之性，是種二分子以上自相結合，而成同分異量的化合物 (Polymeric compound) 之作用，曰聚合 (Polymeriation)。常藉稀硫酸，氯化鋅等之觸媒作用而促成之。

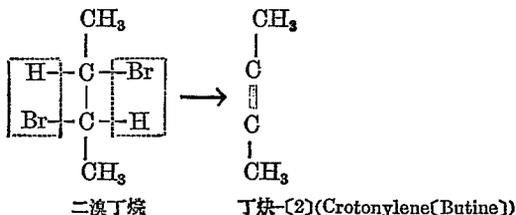
烯系煙燃燒於空氣中，亦與飽和鏈煙同，多生煤烟，因之其火焰富有光氣。

本系之最簡單者為乙烯 C_2H_4 ，俗名成油氣，此本系又稱成油氣族 (Olefines) 之所以也。

(B) 炔系鏈煙 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ 炔系亦曰電石氣族 (Acetylenes)，屬於本系之煙，因具有一個叁鍵結合，故較炔系更少二氫原子，亦即具有二個雙鍵之煙之異構物也。國際命名法，則與烯系相似，取相對應之烷基名，去其末尾之 yl 而代以 ine。

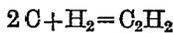
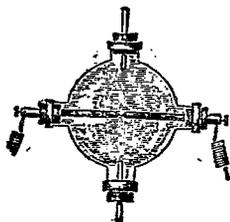
(生成) 烯類之氫為一鹵素所取代之外合物，或烯類之鹵素加成體，與氫氧化鉀之醇溶液共熱時可得生成；斯時炔系煙常有變其未飽和帶位置之性，故不可過於高熱。



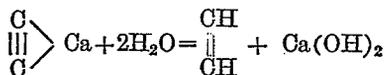


本系最低級之乙炔 (Acetylene [Ethyne]) 可如第十八圖，盛於球中，而使碳素電極間發火花，則碳、氫直接化合而生成；如是生成之乙炔，可充藉各種反應以生複雜有機物之母體，故上法實為一重要之例，藉此可證種種有機物，得由碳、氫間接合成，乃學術上至有興味之反應也。

第十八圖



碳化鈣(Calcium carbide 俗名電石)以水分解之，亦生乙炔。



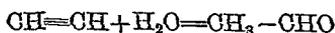
此種反應為製造多量乙炔時所常用。由碳化鈣所發生之乙炔，混有磷化氫等夾雜物，故發惡臭；若使通過鉻酸溶液，或鉻酸鉛中混入漂白粉者，則可除去之。

〔乙炔之性質〕 乙炔為毫無不快臭氣之氣體，水中雖稍溶解，但即中止，有機溶媒中則頗能溶解。燃燒之於空氣中則發多煤之焰，與氧混合者具強烈之爆發性。乙炔分解之際，能發多量之熱，故其自身

亦具爆發性，而尤以液化者為最危險。

乙炔及其同系物具有 $\equiv\text{CH}$ 基者，其氫原子可以金屬置換，故通入銀或銅之氨溶液中時，能生白色之 C_2Ag_2 沈澱，或赤色之 C_2Cu_2 沈澱；二者皆易爆發，其乾燥者尤屬危險。此外，就乙炔之氣流中以熱鈉，則成 C_2Na_2 或 C_2HNa 等。

乙炔乃不飽鏈烴中之特出者，易於添加鹵素。鹵化氫及氫等，又於硫酸溶液中添水而成乙醛 (Acetaldehyde [Ethanal])。



乙 醛

乙醛氧化則成乙酸 (即醋酸)，由乙炔以製乙酸之法，經種種研究，現已可應用於工業上矣。

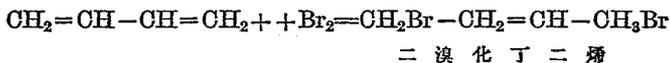
乙炔在赤熱時亦得聚合而成苯 (Benzene)，是為脂肪族變芳香族之反應，又為由元素合成複雜有機物之反應，至多興味。



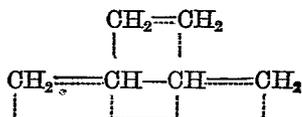
單 苯

乙炔可供燈用，俗稱水月電燈者，即點燃是氣者也。又可充高熱之熱源及各種合成反應之原料，應用至廣，且至重要。

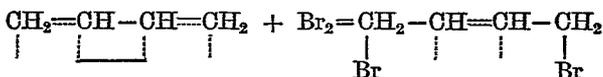
(C) 其他之不飽鏈烴 鏈烴中有二雙鍵與炔系有異構物之關係者，曰二烯系烴 (Diolefines)。國際命名法，於字尾加 di-ene 以表有二雙鍵；如 $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$ 曰丙二烯 (Propa-di-ene)， $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ 曰 1, 3-丁二烯 (Buta-1-3-di-ene)。本系中如丁二烯為隔二碳素而有二雙鍵者，其添加鹵素等時，常在 1, 4 之位置，而殘存之雙鍵則移於 1, 3 之間。



學者有謂：成雙鍵之原子價，不能全部飽和，而有一部殘存，上述事實即可本此而說明；蓋不飽和帶之添加性，即可謂為因有遊離原子價在；互想聯結之二雙鍵，其第 2, 3 位之遊離原子價皆互相飽和，惟在第 1, 4 位者則呈自由狀態，故添加作用先起於是處，而第 2, 3 位間新生雙鍵。茲以式表明之於下：



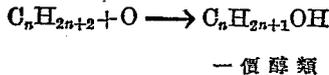
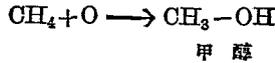
二雙鍵之聯結者，其起添加時，可表之如次：



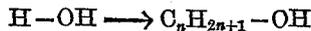
二烯系中之2-甲基-[1,3]-丁二烯(Isoprene[2-methyl buta-1-3di-ene]) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ 為在 35° 時沸騰之液體，乾餾彈膠(Caoutchouc 或 rubber) 可以生成，且易聚合復成彈膠；人造彈膠之製法，即受此反應之暗示者也。

第二章 一元醇類 $C_nH_{2n+1}OH$

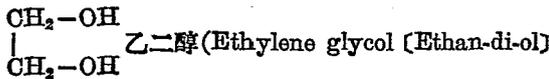
〔概說〕 醇 (Alcohols) 者鏈烴中之氫爲羥基(hydroxyl group)所取代而生成者也,故得視爲烴之初步氧化物。

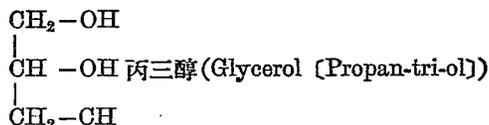


醇類所具之 $CH_3, C_2H_5, \dots, C_nH_{2n+1}$ 等一價烷基 (Alkyl), 已見前章,而所謂 Alkyl 者,蓋卽醇基(Alcoholic radical)之意也。醇類除視爲碳化氫之初步氧化物外,亦得視爲水之衍生物;卽水之一氫原子若以烷基置換之,結果卽成醇類也。

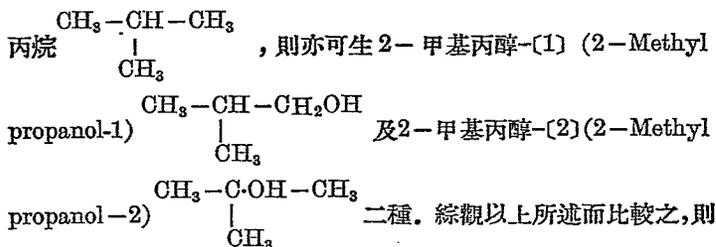


醇類之僅含一個羥基者,曰一元醇(Monatomic alcohols),如上所述者,是此外二元,三元等多元者亦均有之。二個以上之羥基結合於同一碳素者,多不安定,極易縮水而成與醇異類之化合物(參看醛,酮之部);故多元醇之羥基,皆結合於不同之碳素。如:





若以醇類為鏈上之氫為羥基所置換而生成者，則由同一之烴可生種種異構之醇。如由甲烷 CH_4 ，乙烷 $\text{OH}_3\text{-CH}_3$ 而生甲醇 $\text{CH}_3\text{-OH}$ ，乙醇 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}$ 固祇各成一種，然由丙烷 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ 則可生丙醇-[1] (Propanol-1) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ 及丙醇-[2] (Propanol-2) $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$ 二種，又由 2-甲基



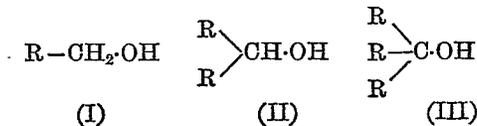
醇類得別為三種：

(第一) 羥基所結合之碳素，並結二氫以構成 CH_2OH 原子團者；

(第二) 羥基所結合之碳素，惟結一氫以構成 $\text{CH}\cdot\text{OH}$ 原子團者；

(第三) 羥基所結合之碳素，僅與他碳素化合，不再結氫而構成 $\text{C}\cdot\text{OH}$ 原子團者。

設以 R 代烷基，則此三種之醇可以式表之如次：

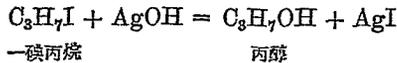


凡醇之構造如(I)者,曰第一醇 (Primary alcohols),如(II)者曰第二醇 (Secondary alcohols),如(III)者曰第三醇 (Tertiary alcohols)。

醇類之命名,普通以烷基之名冠於醇前,如 CH_3OH 曰 Methyl alcohol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 曰 Ethyl alcohol, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 曰 Propyl alcohol, 國際命名法,則於烴名之末附加 ol 而稱之,如 CH_3OH 曰 Methanol (甲醇), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 曰 Ethanol (乙醇), $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ 曰 Hexanol (己醇);若 OH 之位次易紛紜時,則用數字附記其位次以表明之,如 $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ 曰 propanol-2 (丙醇-[2]), $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ 曰 propanol-1 (丙醇-[1]) 是。

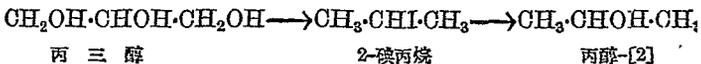
〔生成法〕 醇類之生成法其數甚多,茲擇其要者而言之於下:

(1) 鹵化烷基——碘化烷基最適——藉新沈澱之氧化銀作用變而為醇。



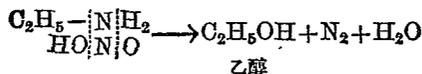
氧化銀之新沈澱者,其反應如氫氧化物;結合於碳之鹵素,有易為羥基取代之性,而尤以碘為最。

(2) 多元醇藉碘化氫而還元,其第二醇基之 OH 為碘所取代,其餘之 OH 全為氫所取代,結果生成一種碘化烷基;於是再如(1)之反應試之,可製成第二醇。

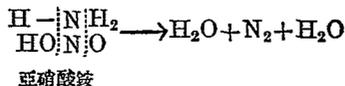


(3) 第一胺 (Primary amines) 受亞硝酸之作用,其氨基 NH_2

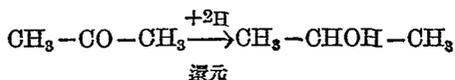
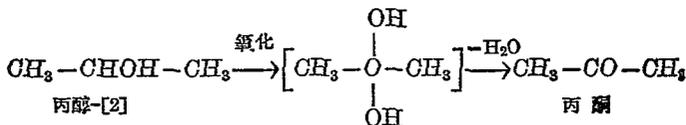
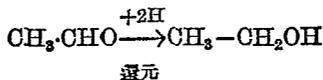
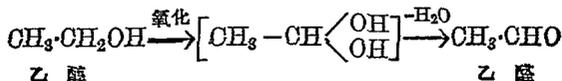
為羥基所代而成醇，氮則遊離。



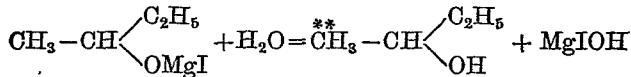
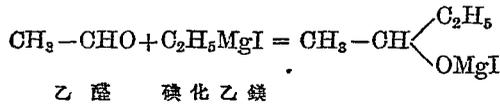
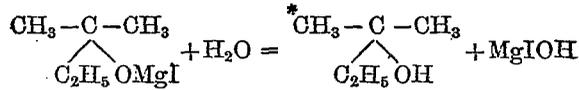
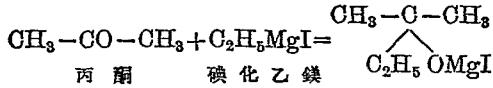
亞硝酸鉍加熱而製氮之反應，與此同軌。



(4) 如前所述，醇類可視為烴之初步氧化物，今若再進一步氧化，與同一碳素結合之二氫為羥基所取代，則得不安定之物，立即縮水而成醛或酮。易言之：醇類氧化則成醛或酮，故醛或酮還元則復成醇類；而由醛所生者為第一醇，由酮所生者為第二醇。

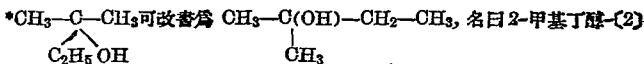
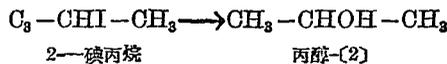
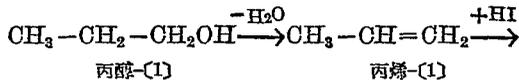


(5) 鹵化烷基鎂(Magnesium alkyl halide) 作用於醛或酮，以生加成物；若以酸性之水分解之，則由酮之加成物生第三醇，由醛之加成物生第二醇。



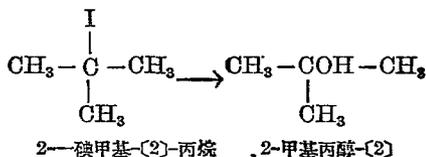
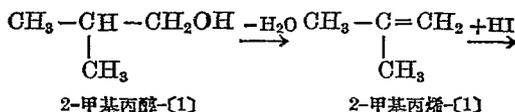
舊法用烷基化鋅 (Zinc alkyls), 如二乙鋅 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 等, 以代鎂化合物, 然其製法及處置等, 皆遠不及後者之便利。

(6) 用第一醇可生成第二, 第三醇。先取第一醇與硫酸, 磷酸, 氯化鋅等脫水劑共熱, 變為不飽和烴, 復使與碘化氫作用時, 則碘化氫添加於未飽和帶。且碘常添加於與氫結合最少之碳素, 故所生成之碘化物, 如依(1)法變之為醇, 則成第二或第三醇。

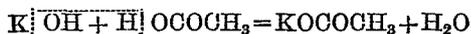
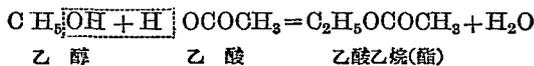


(Iso-tertiary amyl alcohol (2-Methyl butanol-2)).

**丁醇-(2) Normal secondary butyl alcohol (Butanol-2).

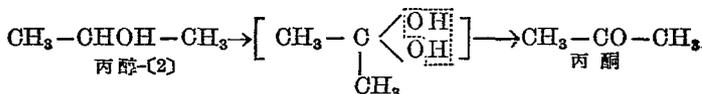


〔性質〕 醇類之低級者爲可動性液體，易溶於水，(含 OH 者多有溶解於水之性已見 §4) 具特異之香氣及富於刺激性之味；漸達高級，則對於水之溶解度亦漸減，而黏性漸增。更高則失其臭與味等而呈白色脂肪狀之外觀。碳原子數相同者，第一醇之沸點最高，第二醇次之，第三醇最小。試比較具有同種結構者之沸點，則可知隨 CH₂ 之增加，約昇高 20°，如 C₂H₅·OH 之沸點爲 78°，CH₃·CH₂·CH₂·OH 之沸點爲 97°，可知二者之差爲 19°。醇類雖爲氫氧化物，然無酸性亦無鹼性，完全爲中性化合物；金屬鉀或鈉作用於醇，則與水相同亦發生氫而成 C₂H₅OK 或 C₂H₅ONa 化合物，是曰醇鹽(Alcoholates)。與各種酸類相反應，則失水而成一種化合物，特稱之曰酯(Esters)；是與鹽基之作用於酸而生鹽之反應，實相類似。



乙 酸 鉀

然酸與鹽基之反應，二者均屬電離，而依

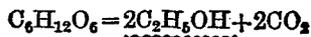


§15 甲醇(Methyl alcohol [Methanol]) CH_3OH 甲醇爲飽和一元醇之最簡單者，因乾餾木材等而生成，故俗稱木精(Wood spirit)；其第一醇基 CH_2OH 上復結氫素，故與其他高級醇不同。生成之法前已述其一般，欲製多量時，則用乾餾木材之溜出物，因其內除甲醇外尚含丙酮，乙酸，乙酸甲酯等，故加石灰以固定乙酸，而再蒸餾，於其溜出物中加乾氯化鈣，於是甲醇與之化合；乃濾過之而將附着之丙酮等蒸發，再和水而蒸餾，則起分解作用，而甲醇與水相混而溜出，復加石灰於其中，脫其水以精製。

甲醇具醇類特有之香氣與特有之味，爲可動性液體，與水可隨意溶和，沸點爲 67° ，比重爲 0.796 。醚中，乙醇中，亦頗溶解。與氯化鈣化合成 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ 結晶；藉鉑，或氧化銅等之接觸作用，易受氧化而成甲醛(俗名蟻醛 Formaldehyde [Methanal]。染料之合成，甲醛之製造均須應用；且可用作溶媒，並利用之以造假漆。

§16 乙醇(Ethyl alcohol [Ethanol]) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 乙醇爲最普通之醇，故可單稱曰醇(Alcohol)；因其爲各種酒類之主要成分，故又曰酒精(Spirits of wine)。

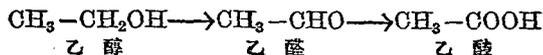
生成之法，前已述其梗概，製造多量時，則藉葡萄糖，果糖，麥芽糖等之酒精發酵(Alcoholic fermentation)；糖類受醱(即釀母)之作用而發酵，變爲乙醇，並生碳酐。



製造時多採馬鈴薯之澱粉爲原料，藉麥芽之作用先變之爲麥芽糖，然後再使之發酵，蓋取原料之價廉也。

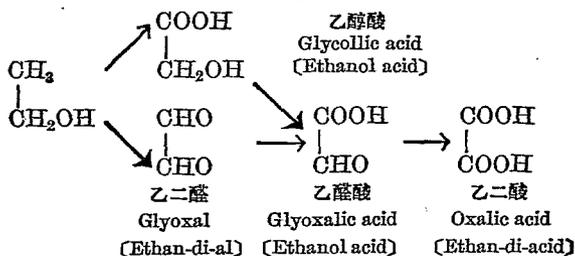
酏之作用，迨生成之酒精約達 14% 時，即被阻止，故單藉發酵不能得濃厚之酒精溶液；是以欲得純酒精，當再蒸餾之。其全不含水者，曰無水酒精 (Absolute alcohol)。

乙醇亦爲可動性液體，具特臭與味，沸點爲 78°，比重爲 0.97。與水，醚得隨意溶和，又與氯化鈣化合則結晶；氧化之則先成乙醛 (Acetaldehyde [Ethanol])，復變乙酸 (Acetic acid [Ethan-acid])，是爲第一醇之特性。



作用於漂白粉則生三氯甲烷 (Chloroform [Tri-chloro methane])，受碘及氫氧化鉀之作用則成三碘甲烷 (Iodoform [Tri-iodo methane])。

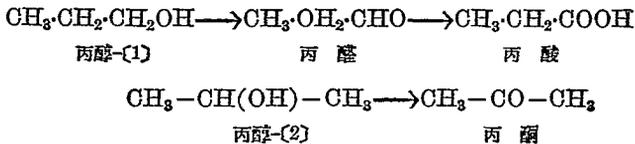
在適當條件下用硝酸使其氧化時，則被其氧化者，乃不結合 OH 之碳所結之氫，而生乙二醛等化合物。



酒精除大部用作飲料外，工業上之應用亦至廣，可作溶媒，可爲製造各種藥品之原料，且爲重要之燃料。

§17 丙醇 (Propyl alcohol [Propanol]) $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 理論上丙醇

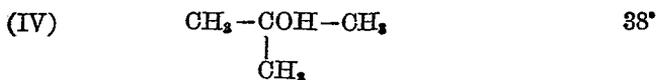
應有二種異構物，而事實上亦恰有二種存在，一為丙醇-[1] (Normal propyl alcohol [Propanol-1]) $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ ，一為丙醇-[2] (Secondary isopropyl alcohol [Propanol-2]) $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ 。前者存於酒精發酵時所生之雜醇油 (Fusel oil) 中，用分餾法得製出之。沸點為 97° ，比重為 0.804。後者之沸點為 83° ，比重為 0.789。丙醇-[1] 氧化後成丙醛 (Propyl aldehyde [Propanal]) 及丙酸 (Propionic acid [Propan-acid])；丙醇-[2] 則成丙酮 (Acetone [Propanone])。



§13 其值之醇類 丁醇 (Butyl alcohol [Butanol]) $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 在理論上應有四種異構物，事實上亦皆存在。今設丁醇為以 CH_3 取代丙醇中之一氫原子而生成者，則理論上應有之異構物當如次：

- (a) 由丙醇衍生而得者有三：
- | | | 沸點 |
|-------|--|-------------|
| (I) | $\text{CH}_3-\text{HC}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CHOH}}$ | 99° |
| | 丁醇-[2] (Secondary butyl alcohol [Butanol-2]) | |
| (II) | $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{OH}$ | 108° |
| | 2-甲基丙醇-[1] (Isobutyl alcohol [2-Methyl propanol-1]) | |
| (III) | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ | 117° |
| | 丁醇-[1] (Normal butyl alcohol [Butanol-1]) | |

(b) 由丙醇-(2) 衍生而得者有二：



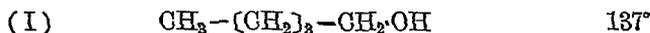
2-甲基丙醇-(2) (Tertiary butyl alcohol [2-Methyl propanol-2])



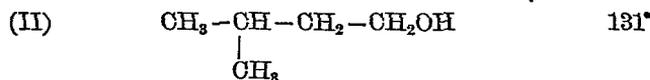
丁醇-(2) (Secondary butyl alcohol [Butanol-2])

此中 I 與 V 相同，故應存在之異構物有四。第(II)種以發酵丁醇 (Butyl alcohol of fermentation) 著名，存於酒精發酵時所生之雜醇油中。

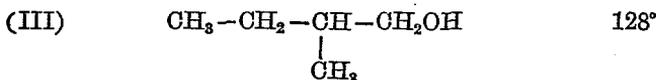
戊醇 (Amyl alcohol [Pentanol]) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ 理論應有八種異構物，皆存在，今列舉之如下：



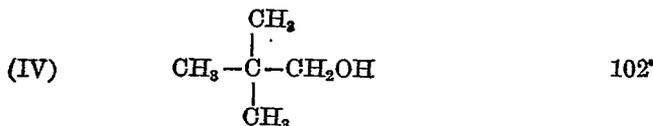
戊醇-(1) (Primary normal amyl alcohol [Pentanol-1])



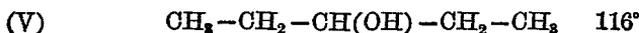
2-甲基丁醇-(4) (Primary α -isoamyl alcohol [2-Methyl butanol-4])



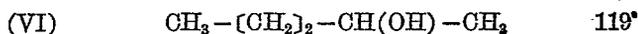
2-甲基丁醇(1) (Primary β -isoamyl alcohol [2-Methyl butanol-1])



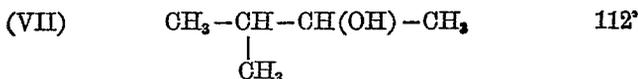
2,2-二甲基丙醇-(1) (Tertiary isoamyl alcohol [2,2-Di-methyl propanol-1])



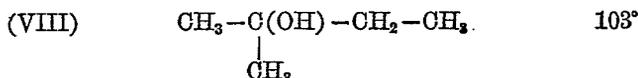
戊醇-(3) (β -secondary normal amyl alcohol [Pentanol-3])



戊醇-(2) (α -Secondary normal amyl alcohol [Pentanol-2])

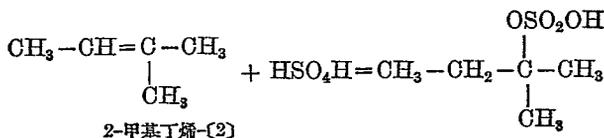


2-甲基丁醇-(3) (Secondary isoamyl alcohol [2-Methyl butanol-3])



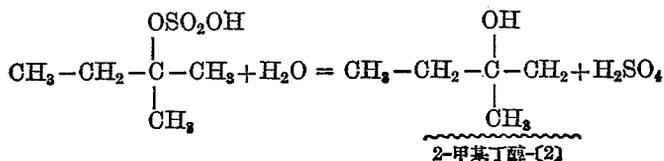
2-甲基丁醇-(2) (Tertiary isoamyl alcohol [2-Methyl butanol-2])

以上八醇中，(II)以發酵戊醇(Amyl alcohol of fermentation)著名，爲雜醇油在 $129^\circ - 132^\circ$ 時蒸餾所得部分之主成分，而雜醇油中含此以外，尙含丙醇-(1)，丙醇-(2)，2-甲基丙醇-(1)，及(III)之2-甲基丁醇-(1)等。(III)之沸點幾與(II)相似，故發酵戊醇中亦混有若干，因(III)具光學的活性(參看下章)，故發酵戊醇亦具之，而能左旋偏光面，不關(II)之無活性也。(VIII)屬第三醇，先將發酵戊醇與氯化鋅共熱變爲戊烯(Amylene [Pentene])，再於低溫時使添加濃硫酸，然後將添加物和水沸煮而製造之。



2-甲基丁烯-(2)

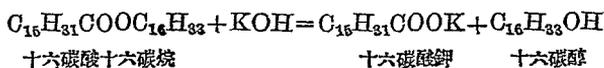
β -isoamylene [2-Methyl butene-2]



2-甲基丁醇-(2)

此醇之臭似樟腦，有催眠作用，故可製造多量以供實用。

§19 高級醇類 高級之醇主成酯類(Esters)而存在於生物界，如十六碳醇(Cetyl alcohol [Hexadecanol]) $C_{16}H_{33}OH$ ——融點 50° ——成十六碳酸(Palmitic acid [Hexadecan-acid])之酯，存於鯨蠟(Spermaceti)中；又三十碳醇(Myricyl alcohol [Triacontanol]) $C_{30}H_{61}OH$ ——融點 85° ——亦成十六碳酸之酯，而存於蜂蠟(Beeswax)中。由此諸酯以取醇類，則與氫氧化鉀之醇溶液共熱而使分解。

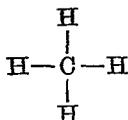


Cetyl palmitate [Hexadecyl hexadecanoate]

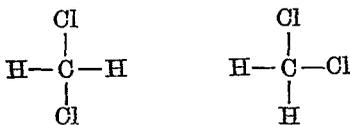
醇類之過屬高級者，有非與氫氧化鉀徐徐熔融不能分解者。上述反應中，與醇類同生之高級脂肪酸鹼類，即胰皂，是以此種分解反應與胰皂之生成反應實屬相同。故凡分解酯類而使變為醇與酸之反應，曰鹼化(Saponification)。

第三章 立體化學

§20 光學的異構 表示碳化合物通常用平面式,如



爲表甲烷之式;設與碳結合之各種原子皆在同一平面,則如二氯甲烷 CH_2Cl_2 , 碳所結合之四原子,若分二種,應有:



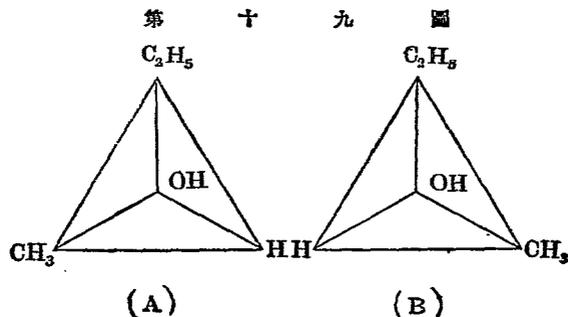
二種異構物;然事實上迄今未曾有發見之者。設以 $a, b, c \dots\dots$ 等代與碳結合原子之種類,則非特如 Ca_2b_2 之化合物無異構物,即如 Ca_2bc 或 Cab_2c 等化合物亦無異構物;惟與碳結合之四原子,或原子團,皆不同,而如 Cabed 者,始生一種異構物,如前章所述之 2-丁

醇, $\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}(\text{H})(\text{OH})-\text{CH}_3$ 即屬此種化合物,附記○號之碳所結合之四基

—— $\text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3, \text{H}, \text{OH}$ ——皆完全不同者也。且此醇有二異構物,一則偏光線之偏光面左旋,一則右旋。戊醇中之(III)亦有結合四異基—— $\text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3, \text{H}, \text{OH}$ ——之碳,故應有二異構物存在。此種

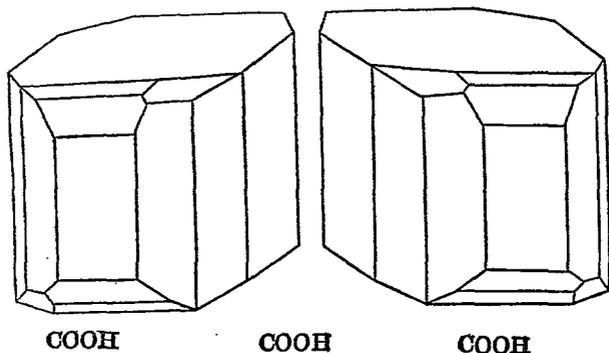
結合四異基之碳原子曰不稱碳原子 (Asymmetric carbon atom), 具不稱碳原子素之化合物, 有迴旋偏光面之性, 故曰具光學的活性 (Optical activity), 光學的相異之二異構物, 曰光學的異構物 (Optical isomer)。自然產出之不稱碳原子化合物雖多具活性, 而人工的合成者, 則左旋者與右旋者所生之量相同, 因之二者之光學的作用相殺, 一若不具活性者。若是之合成物, 可用適當之方法, 使具活性之左旋者與右旋者分離。是種分離作用特稱曰分割 (Mesotomism), 不能分割為活性體者曰混旋化合物 (Racemic compound), 前章所述之2-丁醇, 轉成硫酸酯, 再轉為木甞子鹼 (Brucine $C_{22}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$) 鹽, 可分割為活性體。偏光面右旋者曰右旋體 (Dextro-compounds), 以 *d* 表之, 左旋者曰左旋體 (Laevo-compounds), 以 *l* 表之。雜醇油中之2-甲基丁醇-[1] 為左旋體, 故有稱之曰 *l*-Amyl alcohol 者。

碳所結合之四原子或原子團, 祇在全不相同時, 始生異性體, 若用碳化合物之平面式, 實不能說明此事實, 故必採用立體式。試假想一正四面體, 置碳原子於其中心, 碳所結合之四原子或原子團於其



四角時，則如2-丁醇之有不稱碳原子者，可成二種相異之形，如第十九圖。二者之關係，恰如實物與鏡中之影，左右完全相反，故曰左右體 (Enantiomorph)；又若左右二掌，故又曰對掌體 (Antipode)。此種光學的對掌體，成具半完面 (Hemihedral face) 之結晶，左旋者與右旋者，其形之關係一若實物與鏡影，第二十圖為酒石酸銨鈉 (Sodium-ammonium tartrate) 具有光學的活性者之結晶形也。

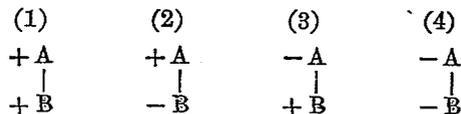
第 二 十 圖



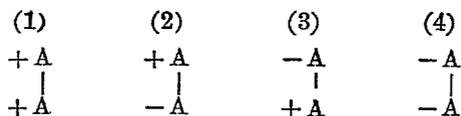
§21 分割 物之具有活性者，以其左右體按等分子量而混合，或使二者化合而成一化合物，則可成不活性體；惟僅屬機械的混合而不混雜結晶者，得用分別結晶法以分割之。時有於其溶液培養定種釀母，亦可達分割之目的，如混旋酒石酸銨之溶液中培養 *Penicillium glaucum* 釀母，則充分解其右旋者而殘餘左旋者；此種左右旋轉不特有光學的差異，即對於微生物之生理方面亦復不同。且如龍鬚菜素 (Asparagine) 之右旋者與左旋者，對於吾人之味感亦不同，前者味甘，後者無味。分割法中尚有為用甚廣者，即以混旋化合物使與具

活性之鹽基或酸化合，利用其化合物之溶解度不同，而使分別結晶。如前節所述之 2-丁醇，先變為硫酸酯，更變為活性生物鹼木鼈子鹼 (Brucine) 鹽而分割，即一最簡之例也。

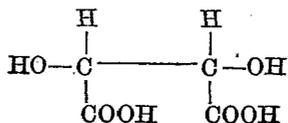
§22 不稱碳原子及異構物數 物之具有二個不稱碳原子而如 $abcC-Cdef$ 者，則所生之光學異性體為何如乎？茲於討論之前，先設 $abcC$ -基之迴旋為 $\pm A$ (+表右，-表左)， $-Cdef$ 基之迴旋為 $\pm B$ ，則此二基組合應生之迴旋，可得四種：



(1) 與 (4) 同，惟為迴旋度左右相反之異性體，(2) 與 (3) 亦然。若二碳原子所結合之基相同而成如 $abcC-Cabc$ 之化合物，則因 $A=B$ ，故其組合應如下：

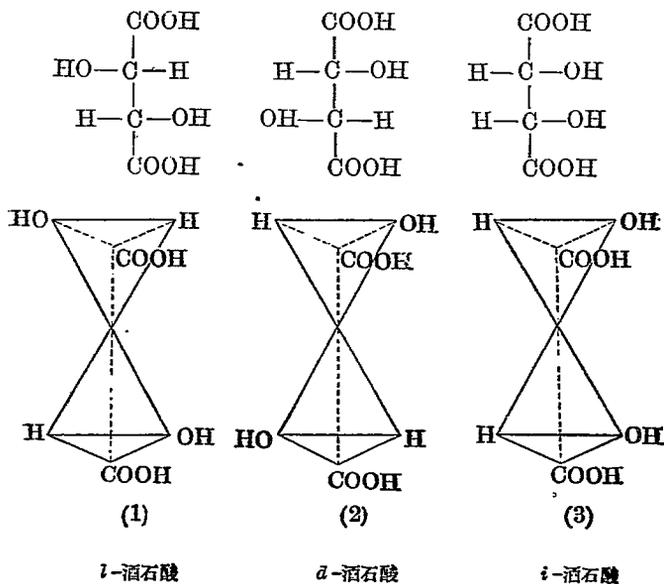


(2) 與 (3) 相等，然因二碳原子所生之迴旋度相同而左右相反，故外觀上成不活性，又因不活性之原因在乎分子間之結合，故為不能分割之物；(1) 與 (4) 為對掌體，此種化合物之例，以酒石酸為最適，其二碳原子所結合之基皆為 $H, OH, COOH$ 與式中之 a, b, c 相當，即



以四面體之立體式及其投射式表之，可得三式如第二十一圖，(1) 與 (2) 爲左右體，(3) 爲不可分割之不活性體；三者之外，若將(1)與(2)按等分子量而混合，應生可分割之不活性體，即泯旋酸 (Racemic acid)，按諸事實則與此推論全相符合，即左右旋體之外，實有泯旋酸及不旋酒石酸 (Meso-tartaric acid) 存在也。

第二十一圖



普通有 n 個不稱碳素，而 n 爲偶數，且如酒石酸之得分爲二相等部分者，

$$\text{異構物之數} = 2^{n-1} + 2^{\frac{n}{2}-1}$$

$$\text{左右體之數} = 2^{n-1}$$

$$\text{不分不旋體之數} = 2^{\frac{n-1}{2}}$$

n 爲奇數，除中央之碳原子，其餘由二相等部分而生成者，

$$\text{異構物之數} = 2^{n-1}$$

$$\text{左右體之數} = 2^{n-1} - 2^{\frac{n-1}{2}}$$

$$\text{不分不旋體之數} = 2^{\frac{n-1}{2}}$$

不問 n 之爲奇爲偶，其構造不能分爲二相等部分者，

$$\text{異構物之數} = 2^n$$

$$\text{左右體之數} = 2^n$$

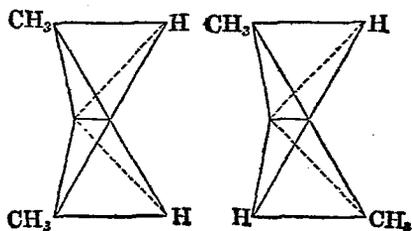
$$\text{不分不旋體之數} = 0$$

至於泯旋體，均爲左右體之數之半，可不待言也。

§23 幾何異構物 烯系烴之構造如 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ 者，即有順型，反型之幾何異構物，已於 §14 [A] 述其大要，茲此種異構物之成立，亦得作四面體觀，而就立體化學上說明之。

今設二個四面體相連於一公有之邊，碳原子位於四面體之中心，其價標分向角頂而作用，則上述之丁烯-(2)，成第二十二圖之形；其相

第 二 十 二 圖



同原子或原子團，一爲同側，一爲對側，前者爲順型，後者爲反型。此種化合物，因其四面體相連於一線，故不能各自隨意迴旋，因之其結構固定而成二種相異物質；然二碳原子惟以一原子價化合者；其四面體互相結合於一點，——卽角頂——如第二十一圖所示，二個四面體均得各自迴旋而不相關；是以無生順型反型幾何異構物之理由也。

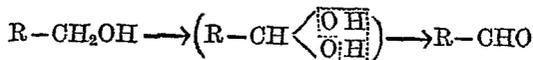
第四章 醛類及酮類

§24 醛類(Aldehydes) $C_nH_{2n}O$ 醇類氧化時，由第一醇可生醛。由第二醇可生酮，前已言之矣。醛與酮為氧化程度相同之物，二者均具原子團CO (是名羰基 Carbonyl group 羰讀若湯)。醛中之CO與碳及氫結合，酮中之CO則皆與碳結合。設以R代烷基，則二者之公式如下：



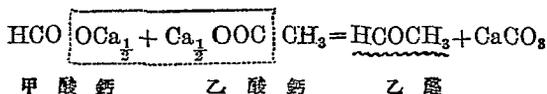
酮中之CO固與氫結合，故 $\begin{array}{c} -C-H \\ || \\ O \end{array}$ 為醛所特有之基，名曰醛元 (Aldehyde group)。國際命名法於含同數碳素之烴名之末加al，以為醛名，如 CH_3-CHO 曰 Ethanal (乙醛) 是。

〔生成法〕 (1) 氧化醇類而生成：惟所用之醇若為第二醇，則生酮類，故欲生成醛類，不可不用第一醇。

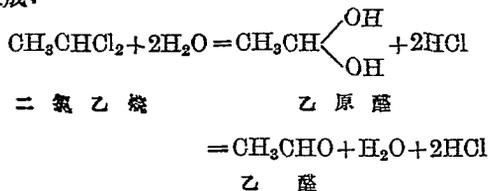


斯時中間所生者曰原醛 (Ortho-aldehyde)， $R-CH \begin{array}{l} OH \\ / \\ OH \end{array}$ 因立即縮水而變為普通之醛，故事實上不能存在；然OH之氫以烷基置換之則成醚。

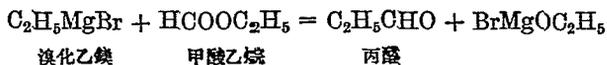
(2) 脂肪酸之鈣鹽與甲酸(蟻酸)鈣混和而乾餾之則生醛。



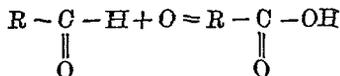
(3) 烴之同一碳素為二氯所取代者，與氧化鉛及水混和而加熱時亦能生成。



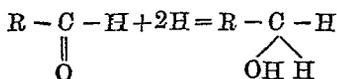
(4) 鹵化烷基鎂 (Magnesium alkyl halide) 使作用於甲酸酯時亦能生成。



〔性質〕 醛中之最低級者為氣體，隨其分子量之增加而成液體，高級者為固體；比諸同數碳素之醇，其沸點較低，對於水之溶解度亦小，而有易於參加化學反應之性質，是蓋因 CO 基之易起反應也。氧化時，醛元中之氫被氧化而成脂肪酸。

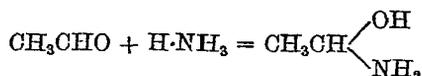
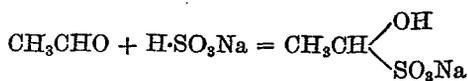


反之，還元時則氫添加於 CO 基而生第一醇。 ≡



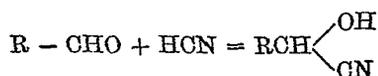
CO 基非惟可以添加氫，即與酸性亞硫酸鹼類，氨基化氫，鹵化烷基鎂

等，亦有形成添加物之性；是乃全因 CO 基之未飽和故也。

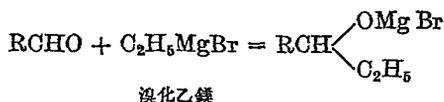


以上二式所表之添加體，均成結晶狀，遇稀酸則再分解而離遊離，故當利用之以精製或分離醛類。與氨化合物，通稱曰醛氨 (Aldehyde-ammonias)，能溶於水而不溶於醚，故可通氣於醛之醚溶液而製成之。

氰化氫添加於醛，則所成者通稱曰氰脛化物 (Cyanhydrin)。

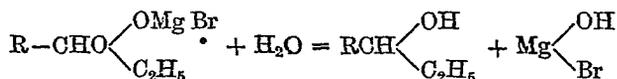


鹵化烷基鎂添加於醛時，則如下：



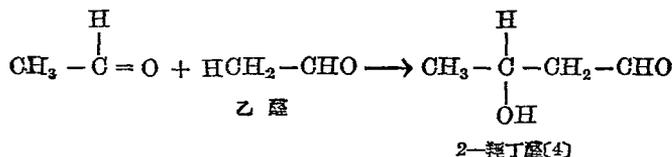
鹵化烷基鎂之反應，常於醚溶液而行之，其添加物隨生隨洗滌。

加水於洗滌則分解而生第二醇。



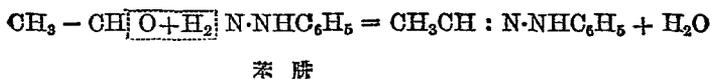
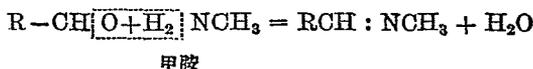
醛類因具有 C=O 原子團，故又有添加自身之他分子以成複雜的新化合物之性。普通二物質之添加，曰縮合 (Condensation)，是則為

同一物質之縮合，縮合之結果遂成所謂羧醛(Aldol 即 2-羧丁醛(4) 2-Hydroxy-butanal-4) 者；故此添加反應，又曰羧醛縮合(Aldol condensation)。



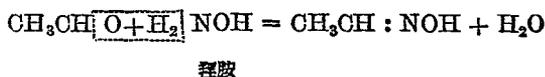
此種縮合可藉鹽酸，氯化鋅，氫氧化鉀，氰化鉀等之催化作用而促成之。

醛類尚有一重要反應，即其羰基中之氧與其他化合物之氫，化合成水而脫離，其殘餘之原子團相化合成新化合物，如胺類(Amines 胺讀如按)，肼類(Hydrazines 肼讀如井)皆易與反應者也。



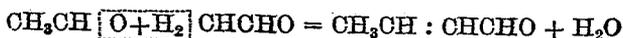
如是生成之化合物，曰肼 (Hydrazones 肼讀如宗)。

羧胺(Hydroxyl amine)亦能生相同反應而生羧肼(Aldoximes 肼讀如握)。



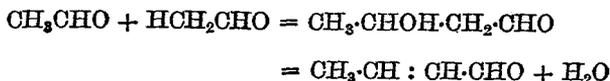
上述反應，於醛類之檢出，分離等，皆至重要。

又羧醛縮合，亦有常縮其水而成不飽化合物者。



丁烯醛—(2) [Buten-al-2]

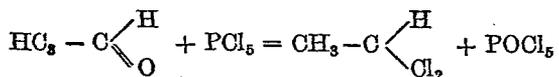
是種反應因欲與羧醛縮合區別，有稱為烯醛縮合 (Croton-condensation) 者，實則反應之種類完全無異，烯醛縮合不外羧醛縮合之更進一步者耳。茲以式示之如下：



丁烯醛—(2)

醛類受鹼類之作用，有變成樹脂狀物質之性；是亦因縮合而成更形複雜之物也。

化合物之含有 CO 基如醛類者，受五氯化磷之作用，則 CO 基中之 O 為氯所取代。



(偏)二氯乙烷 氯化磷基

醛類中烷基之氫，較輕易為鹵素所取代。

§25 甲醛及乙醛 甲醛 [Methanal] $\text{H}-\text{CHO}$ 俗名蟻醛 (Formaldehyde)，為有刺激性臭之氣體，沸點為 -21° ；其 40% 之水溶液曰蟻醛液 (Formalin)，可供殺菌及防腐之用。甲醛藉過量之鹼類而縮合，結果可生乙醛糖 (Glycolic aldehyde —— 甘醇醛) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ，戊醛糖 (Arabinose —— 阿刺伯膠糖) $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{H}_6$ ，己酮糖 (α -Acrose —— 混旋果糖) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 等糖類，是種反應至堪尋味，碳酸之藉植物而起同化

作用，恐亦不外此也。

甲醛有聚合體二，一為三分子聚合者，今名之曰三聚甲醛（英名 Metaformaldehyde） $(\text{CH}_2\text{O})_3$ 為在 171° 融熔之白色固體，水，醇，醚中均不能溶解，熱之則變為原物，冷則復行聚合。若加些微濃硫酸而加熱則成 α 形之異構物，其融點為 61° 。他一聚合甲醛，（英名 Paraformaldehyde）能溶於水，恐為二分子所聚合者，尚未確定，故其式為 $(\text{CH}_2\text{O})_n$ 。

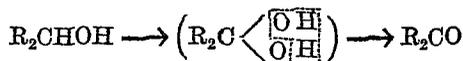
乙醛 [Ethanal] CH_3-CHO 俗名醋醛 (Acetaldehyde)，為沸點 21° 之液體，易溶於水，醇與醚。受鹽酸或氯化鋅等之作用，易成三分子聚合體，名之曰三聚乙醛（英名 Paraldehyde） $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3$ 為 124° 時沸騰之無色液體，對於水之溶解度，遙小於普通之乙醛；加硫酸而蒸餾時則復變原物；可供催眠之用。在零下溫度聚合時，成不溶於水之白色結晶，英名 Metaldehyde $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$ 。熱之則大部昇華，餘則復成乙醛。

§26 酮類 [Ketones] $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ 飽和酮類由第二醇氧化而成，亦猶醛類之成於第一醇氧化也。二者均具 CO 基，惟醛類之 CO 基必結合一氫原子，故 $\text{C}_n\text{H}_n\text{CHO}$ 為醛所特有之原子團；酮類之 CO 基乃結合二烴基，故 CO 即為酮所特有之原子團是以又名酮元 (Keto-group)。酮類之命名法普通以 CO 所結合之烴基名冠於其上，如 $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ 曰 Methyl ethyl ketone, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$ 曰 Di-ethyl ketone；國際命名法則於合同數碳素之烴名末，加 on 以稱之，如 $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2$ 曰 Propanon (丙酮) $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ 曰 Butanon (丁酮) 等是。

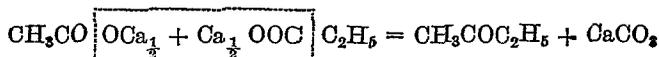
酮類之 CO 基所結合之二烴基有同異之別,同者曰單一酮(Simple ketones),異者曰混成酮(Mixed ketones)。

〔生成法〕 酮之生成法,大都與醛略同。

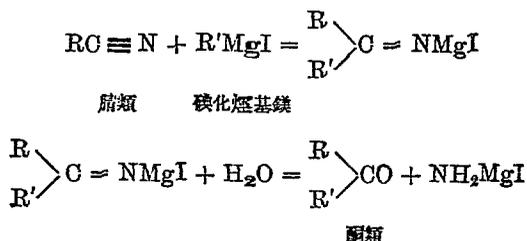
(1) 由第二醇之氧化而生。



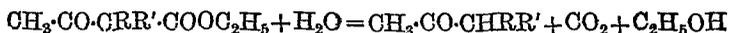
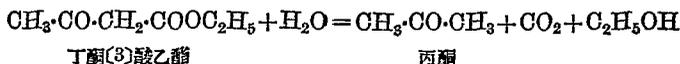
(2) 脂肪酸或脂肪酸混合物之鈣鹽乾縮時可以生成。



(3) 以鹵化烴基鎂使與腈類(Nitriles 腈讀如進)作用,取其生成物加水而分解之。



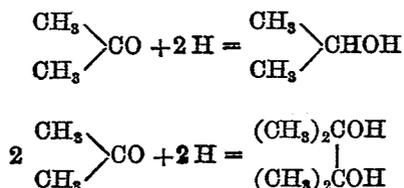
(4) 由丁酮(3)酸(Aceto-acetic acid [Butanon acid]) 酯或其烷基衍生物之分解而生成。



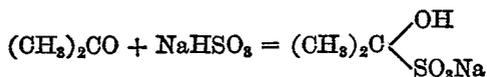
〔性質〕 酮之低級者為液體,高級者為固體;對於氧化之性質頗

與醛異，醛被氧化，成脂肪酸，酮則不易氧化；強使氧化，則由羰基之部分分解，成碳原子數較少之脂肪酸。

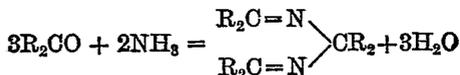
酮類因亦具羰基，故所生之各種添加物，一如醛類。例如還元時因添加氫而成第二醇，或



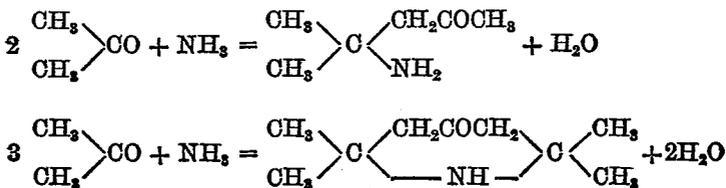
又添加酸性硫酸鈉時亦與醛類同，生同種化合物。



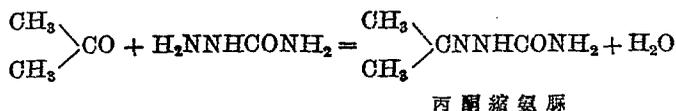
對於脛胺，聯胺之反應全與醛類相同，惟對於氮之反應則迥異，茲表之如下：



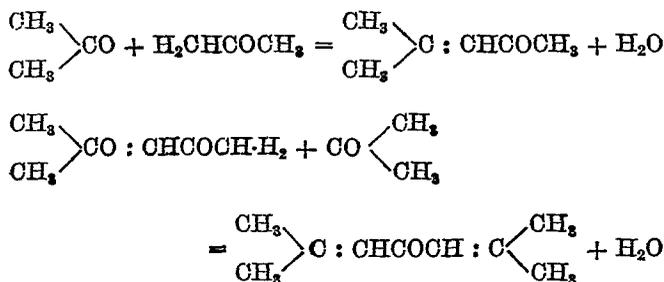
最低級之丙酮(Acetone [Propanon])，其反應之狀況與上稍異，而生成二丙酮胺，三丙酮胺等。



酮類受氨基脲 (Semicarbazides) 之作用而生縮氨基脲 (Semicarbazones) 之反應, 因其生成物 Carbazone 之易於結晶, 故常應用於酮類之定性及分離等。



酮類亦能如醛類之起烯醛縮合, 因鹽酸, 硫酸, 氯化鋅等之催化作用縮水而生 1,1-二甲基丁烯(3)酮 (Mesityl oxide) 或 1,1-二甲基(5,5)-二甲基戊二烯(1,4)酮等不飽化合物。



受鹼類之作用能成六碳環狀體, 因之易變為樹脂狀物質。

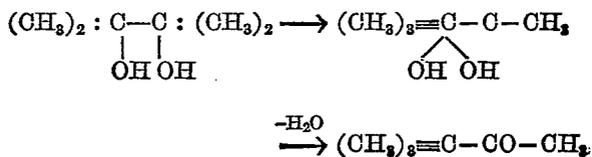
受五氯化磷之作用, 羰基之氧為氯所取代, 而生烷系之二氯取代物, 與醛類同。



§27 丙酮 (Acetone [Propanon]) CH_3COCH_3 丙酮為酮類中之最低級者, 為沸點 57° 之液體, 存於木材乾餾液中, 故得由之製出之。能溶於水, 醇或醚, 除用作有機物之溶劑外, 復為製造三碘甲烷,

三氯甲烷, 磺醛(Sulphonal)等藥品之重要原料。

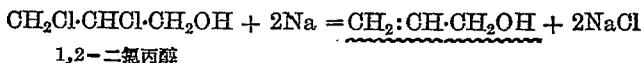
丙酮之同系物中之三甲基丙酮 (Pinacolone 扁片醇油醛) $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ 乃由丙酮還元所生之四甲基乙二醇 (扁片醇 Pinacone) 脫水而生成; 斯時甲烷基之位置, 可視為與羥基適相轉移, 故曰三甲基丙酮轉位 (Pinacolone rearrangement)。



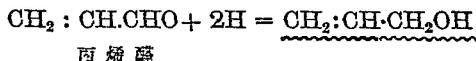
第五章 不飽醇類醛類及酮類

§28 不飽醇類 不飽醇類，可視為不飽鏈烴之氫為羥基所取代而生成者，其分子式含羥基及不飽和帶，故既具醇類之特性，復有不飽和物之特性——如添加性。今以其主要者記述一二如下：

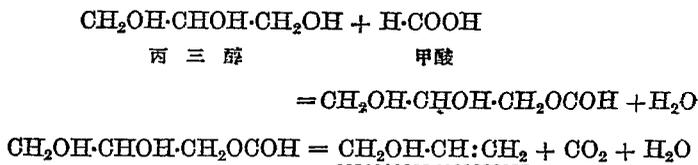
(1) 丙烯醇(3) (Allyl alcohol [Propenol-3]) $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ 以鈉作用於丙醇之二氯取代物，即 1,2-二氯丙醇(Dichlor-hydrine)，去其氯而生成。



或將丙烯醛(Acrolein [Propenal])還元而生成。



製造之時，可用丙三醇 (Glycerine (Propan-triol)俗名甘油)與甲酸共熱，使成酯而分解。



丙烯醇(3)為可動性液體，具刺激性臭氣，沸點為 96°，能溶於水。存在於植物界之硫化物，硫氰化物中有可視為此醇之衍生物者。飽和醇類強於抵抗還元反應，而丙烯醇(3)因具不飽和帶，故時或變為丙

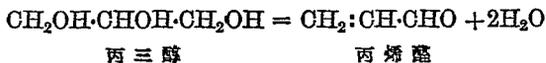
醇，又或變為丙烯。徐徐氧化之，則成對應之醛（丙烯醛）與飽和醇類同，再進雖可成丙烯酸（Acrylic acid [Propen-acid]） $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{COOH}$ ，惟強氧化時，則由不飽和帶分解而生甲酸，是乃不飽和物之特性也。

(2) 丙炔醇(3) (Propargyl alcohol [Propinol-3]) $\text{CH}:\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$,

是醇可視為炔系烴之氫為羥基所取代而生成者，含叁鍵帶及羥基，其 $\equiv\text{CH}$ 之氫有為銀或銅取代之性與炔同；乃在 114° 時沸騰之可動性液體也。

§29 不飽醛類 不飽醛乃由對應的不飽醇之氧化而生者，兼有醛類不飽和物之特性。

(1) 丙烯醛 (Acrolein [Propenal]) $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CHO}$ 是醛為脂肪受熱分解而生，丙三醇和酸性硫酸鉀而蒸餾時可取得之。



為 52° 時沸騰之液體，具不快之臭，在空氣中自能氧化而成丙烯酸 (Acrylic acid [Propen-acid]) $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{COOH}$ ，還元時則成丙烯醇(3)。

丙烯醛亦能自相聚合成三聚丙烯醛 (英名 Metacrolein) $(\text{C}_3\text{H}_4\text{O})_3$ ，與飽和醛同；亦有易於加入各種反應之性。

(2) 丁烯醛(2) (Crotonaldehyde [Butenal-2]) $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CHO}$

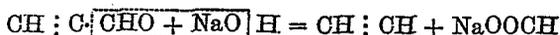
如前 §24 末所述，將乙醛和鹽酸，氯化鋅或乙酸鈉等熱至 100° 時則成丁烯醛(2)。

丁烯醛(2)為沸點 104° 之液體，具刺激之臭，能溶於水。在空

氣中自能氧化爲丁烯酸-(2)(Crotonic acid [Buten-acid-2]),還元時則變爲丁烯醇-(2)(Croton-alcohol [Butenol-2]) $\text{CH}_3\text{·CH:CH·CH}_2\text{·OH}$

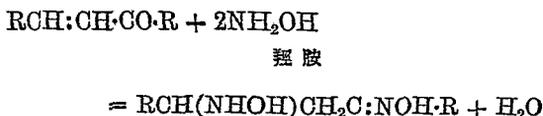
(3)丙炔醛 (Propargylic aldehyde [Propinal]) CH: C-CHO

丙炔醛爲可動性液體,在 59° 時沸騰,眼受其刺激,至易流淚。可用以造爆發性之銀化合物;遇鹼類則立即分解而遊離乙炔。

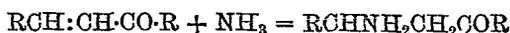


乙炔 甲酸鈉

§30 不飽酮類 不飽酮類中,以酮元與不飽和帶相隣接者爲最普通,其不飽和帶亦若酮元,著於添加性,如因羥胺(Hydroxylamine)之作用而生肟(Oxime),同時羥胺之一分子復添加於肟。

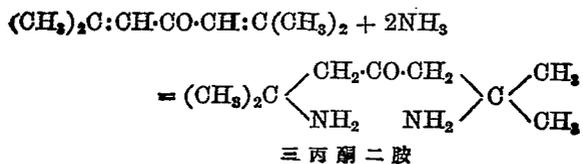
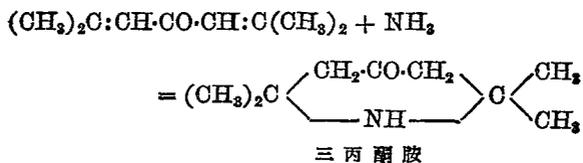
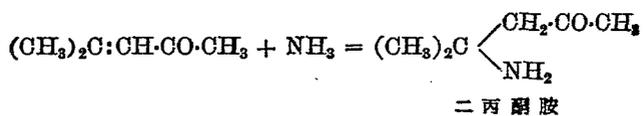


遇氮則未及作用於酮元,即先成添加物。



此類添加之際,氫常結合於近 CO 之碳素。

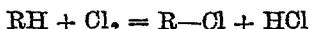
(1) 1,1-二甲基丁烯(3)酮 $(\text{CH}_3)_2\text{C:CH·CO·CH}_3$ (Mesityloxide) 是酮由丙酮之縮合,與 1,1-二甲基-5,5-二甲基戊二烯 [1,4] 酮 (Phorone) $(\text{CH}_3)_2\text{C:CH·CO·CH:C}(\text{CH}_3)_2$ 同時生成。縮合之法,先將丙酮冷卻,飽和鹽酸,用鹼類分解生成物而蒸餾之。前者爲沸點 130° 之液體,後者爲融點 28° 之固體。二者均有添加氮,羥胺於其不飽和帶之性。



第六章 醇類之衍生物

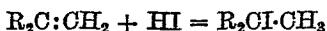
本章將論直接關聯於醇類之化合物，即醇類之羥基，為烴基以外之原子團，如鹵素，硝基，氨基等所取代者也。此種化合物，亦可視為烴之一氫原子，為他原子或原子團所取代而成者，通常以 RX 表之。 R 代烴基，即指烷基(Alkyl)而言也(參閱第二章)。

§31 鹵化烴基 鹵化烴基乃烴之一氫原子為鹵素所取代者；以鹵素直接作用於烴固可生成，即由醇類與氫鹵酸作用亦得生成，故可視之為氫鹵酸酯。



〔生成法〕 鹵素作同於烴，其所成者大都於一鹵化物外常有多鹵化物混雜，茲舉可以利用為生成法之反應如次，至其生成之目的，姑不具論。

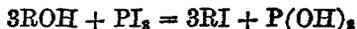
(A) 由於烯系烴與鹵化氫之添加；此種添加尤以碘化氫最易進行，且碘常添加於結氫最少之碳素。



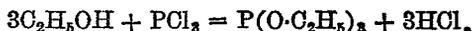
(B) 由五氯化磷，三溴化磷，三碘化磷作用於醇之反應而生。



亞磷酸



若用三氯化磷則生成亞磷酸酯，如：



(G) 由醇類與鹵化烷基之酯化反應(Esterification)而生成。

此種反應亦如前所述(第45頁)之可逆反應，而有皂化之逆反應相隨伴，故必採一定方法以防止之；普通則加硫酸或氯化鋅等脫水劑。用鹵化氫類之碘化氫時，雖多價醇亦常有成碘化烷基者，如以碘化氫使反應於兩三醇時則如下：



〔性質〕 鹵化烷基，雖多為具有快臭之液體，而一氯甲烷(Monochloro methane)，一氯乙烷(Monochloro ethane)，一溴甲烷(Monobromo methane)常溫時為氣體，不溶於水而易溶於醇，醚，鹵化烷基(如碘化烷基)，作用於他化合物，能以烷基取代其中之金屬或氫，以此之故，化學研究上廣應用之，是種反應曰烷化(Alkylation)，如碘化烷基之能使他物烷化者曰烷化劑(Alkylating agent)。

鹵化烷基中，普通所常用者如一氯甲烷 CH_3Cl (沸點 -24°)，一氯乙烷 C_2H_5Cl (沸點 12.5°)，一碘甲烷(Mono-iodo methane) CH_3I (沸點 43°)，一碘乙烷(Mono-iodo ethane) C_2H_5I (沸點 72°)等是也。此中氯化物，可用甲醇和硫酸及食鹽加熱而製成，碘化物可用碘反應於乙醇與赤磷之混合物而製之。

§32 硝酸脂及硫酸酯 此等酯類乃酸中之氫為烷基所取代者，其烷基皆經氧而結合於酸根。如亞硝酸酯具 $R-O-NO$ 之結構，烷基

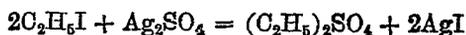
經氧而與氮化合，所謂硝基烷類 (Nitroparaffins) 者，為亞硝酸酯之異

構物，其烷基則直接結合於氮而有如 $R-N \begin{matrix} \diagup O \\ | \\ \diagdown O \end{matrix}$ 之構造式。二者之

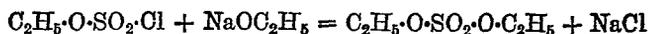
差異，可由其各種之反應而確證之，例如以之與鹼類共熱而皂化時，亞硝酸酯分解為醇類及亞硝酸，而硝基化物則不起此種變化；又使之還元時，硝基化物變為氨基化物 $R-NH_2$ ，而亞硝酸酯則僅被皂化而止。

硝酸酯多為有爆發性之液體，而實用上鮮有重要者；亞硝酸酯中之亞硝酸戊酯 (Amyl nitrite) $(CH_3)_2 : CH-CH_2-CH_2-ONO$ 為沸點 96° 之黃色液體，由發酵戊醇 (2-甲基丁醇-[4]) 與亞硝酸之反應而生可供醫藥用。

硫酸酯亦若硫酸鹽之有酸性鹽，中性鹽二種可分，中性酯由碘化烷基反應於硫酸銀，或鈉之醇錫作用於氯磺酸 (Chloro-sulphonic acid) 酯之法而製成之。



硫酸二乙酯

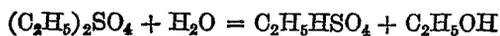


氯磺酸乙酯

乙醇鈉

硫酸二乙酯

中性硫酸酯為不溶於水之液體，然與水接觸過久，則漸起水析作用而成酸性酯。

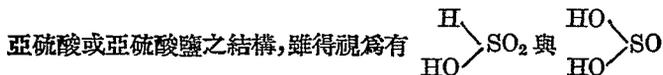
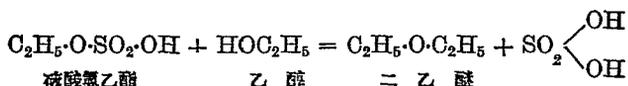


硫酸氫乙酯

中性酯中之硫酸二甲酯 $(CH_3)_2SO_4$ (Dimethyl sulphate) 能起輸

入甲基於其他各種化合物之作用，故如一碘甲烷，廣用為甲烷化劑 (Methylating agent) 乃沸點 188° 之液體，雖無刺激性，而易被皮膚吸收，甚至呈有毒作用，故宜注意不可吸入，並不可染着於皮膚衣服等。

酸性硫酸酯由濃硫酸與醇類之作用而生，為濃密而不可蒸餾之液體，雖能溶於水而不溶於醚。具強酸性反應，其鹼金屬鹽亦有輸入烷基於他化合物之性，故亦重用為烷化劑；與水共熱則徐徐分解而成硫酸與醇，又與醇共熱則生醚；普通製醚之時即用此反應。

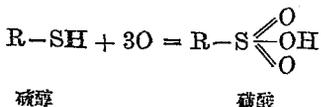
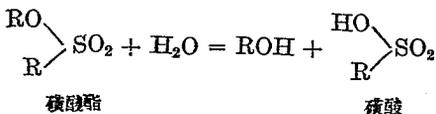
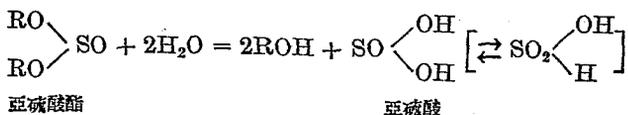


二種，而實際上仍祇有一種；惟其酯類則有合於此二結構式之相異物

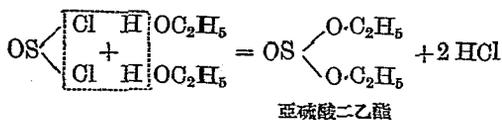
存在；其中可認為亞硫酸酯者，具有 $\begin{array}{l} \text{RO} \\ \text{RO} \end{array} \text{SO}$ 式，二個烷基均結合於

氧；若有一烷基直接結合於硫而成 $\begin{array}{l} \text{R} \\ \text{RO} \end{array} \text{SO}_2$ 式者，乃磺酸 (Sulphonic

acid) $\text{R}-\text{SO}_2\cdot\text{OH}$ 之酯，非亞硫酸酯也。二者結構上之異點，得由種種反應而明之，如亞硫酸酯皂化時，分解為酸類與亞硫酸，而磺酸酯則成醇類與磺酸，且因磺酸由硫醇 (Mercaptan) 之氧化而生，故其烷基之直接結合於硫，可無疑義也。

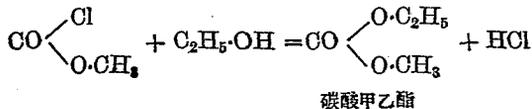


又亞硫酸酯得以氯化磺基(Thionyl chloride) SOCl_2 作用於醇類而生，則其烷基之結合於氧也明矣。



硼酸，磷酸，矽酸，砷酸等亦能生酯類。硼酸與酒精相混，再加濃硫酸而點火，可作硼酸之定性法，斯時舉青焰而燃者為硼酸三乙酯 (Triethyl borate) $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ，其沸點為 119° 。

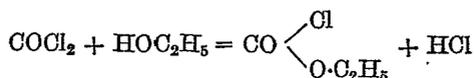
§33 碳酸酯及其衍生物 碳酸酯在理論上亦應有中性酯及酸性酯二種，惟其酸性酯不安定，故祇知其有成為酯類者。中性酯為有醚香之液體，以醇類作用於氯碳酸 [Chlor-carbonic acid 即氯甲酸 (Monochloro formic acid) $\text{CClO}\cdot\text{OH}$] 之酯而製之。



碳酸酯中尚有原碳酸(Ortho-carbonic acid) $C(OH)_4$ 之酯,亦爲醚香之液體,有 $C(OR)_4$ 之組成。

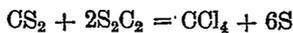
物之可視爲上述碳酸酯類之衍生物者有種種,今記其主要者如下:

(1) 氯碳酸酯($ClCO-OR$) 是酯爲醇類作用於二氯化碳基 $COCl_2$ 而製之。



(2) 二氯化碳基(Phosgene 卽 Carbonyl chloride) $COCl_2$ 是物由一氧化碳與氯化合而生,其化合也,乃藉太陽光線之作用;工業上則藉碳之催化作用而化合之。是物爲沸點 8° 之無色液體,作用於水易分解爲碳酸及鹽酸,作用於乙醇則成氯碳酸酯,作用於氮則生尿素(Urea),故爲易起種種反應之化合物,合成化學上常應用之。

(3) 四氯甲烷(Tetra-chloro methane) CCl_4 四氯甲烷,一名四氯化碳(Carbon tetrachloride),由二硫化碳與氯化硫 S_2Cl_2 藉鐵之催化作用而成。



爲沸點 79° 之液體,性不引火,故常用爲溶劑。

(4) 硝基三氯甲烷(Trichloro-nitro-methane 卽 Chloropicrin) $C(NO_2)Cl_3$ 由漂白粉作用於苦味酸(Picric acid)而製之,爲沸點 112° 之液體,有刺激性,急熱之則爆發。有用以爲殺蟲劑者。

(5) 二硫化碳(Carbon disulphide) CS_2 二硫化碳由硫作用於

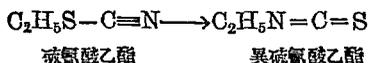
灼熱之碳而製之，為沸點 47° 之無色液體，有毒，頗能折射光線，市上所售者有臭氣。雖不溶於水，而易溶於醇，醚等。可作油，樹膠，硫，磷等之溶劑，又有用作殺蟲劑者。

§34 硫氰酸酯 氰酸可作有二異構物觀，硫氰酸亦如是，故有如下式之二異構物：

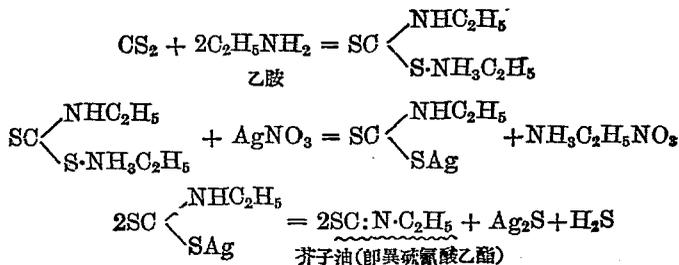


遊離之硫氰酸及其鹽類相當於第一式，無相當於第二式之異構物；其酯類則有如第一式者，亦有如第二式者，故特名相當於第二式者曰異硫氰酸 (Isothiocyanic acid)。酯類之中，亦以異硫氰酸酯較為重要，通常稱之曰芥子油類 (Mustard oils)。

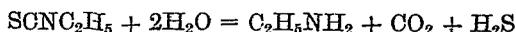
芥子油類可以普通之硫氰酸酯熱至 200° 附近時而生成。



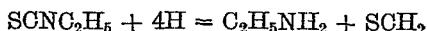
又第一胺與二硫化碳之化合物，其水溶液中加硝酸銀而生之沈澱，與水共煮至沸則成芥子油；此種反應曰霍夫曼 (Hofmann) 氏之芥子油反應，應用於第一胺之檢出。



是種油類爲不溶於水之液體，有刺激性，於眼尤甚；加酸而熱之，則起水析作用而生胺類。



使之還元亦復成胺類，同時並生甲硫醛(Thio-formaldehyde)。

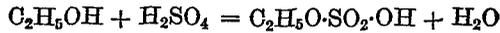


與氨或胺類化合，則成硫脲 (Thio-urea) $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 之烷基衍生物。

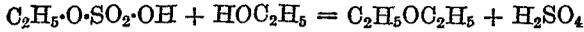
異硫氰酸丙烯酯(Allyl isothiocyanic ester) $\text{SC}:\text{N}:\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$ 又名葱芥油 (Allyl mustard oil) 爲普通芥子油中之主成分，得以一碘丙烯 (Allyl iodide [Mono-iodo-propene]) 與硫氰酸鉀蒸餾而製之，殆不溶於水，皮膚觸之即生炎症。

§35 醚類 (Ethers) $\text{R}-\text{OR}$ 醚類可視爲醇類之羥基，其氫爲烷基所取代而成者；又若以醇類爲烷基之氫氧化物，則亦可以醚類爲烷基之氧化物即由醇類脫水所生成者。形成醚類之二個烷基，若相同者曰單一醚 (Simple ethers)，不相同者曰混成醚 (Mixed ethers)。命名之法，普通以結合於氧之烷基名冠於醚前；如 $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ 曰 Ethyl ether (二乙醚)， $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ 曰 Methyl ethyl ether (甲乙醚)；國際命名法則以 'oxy' 置於所結烷基之名間以稱之，如謂二乙醚曰 Ethane-oxy-ethane，謂甲乙醚曰 Methane-oxy-ethane。今名前者曰乙氧基乙烷，後者曰甲氧基乙烷，此外類推。

〔生成法〕(a) 由醇類與硫酸之作用而生；是項反應分二步而進行，先起酯化反應變成硫酸烷酯，然後再作用於醇類而成醚。



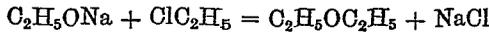
磺酸乙酯



乙氧基乙烷

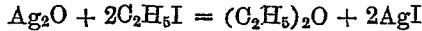
若用二種醇類之混合物，則除單一醚外，同時亦生混成醚。

(b) 將醇錫用鹵化烷基使起烷化，亦得生成。

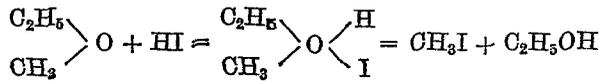


乙氧鈉 一氯乙烷

(c) 氧化銀起烷化時亦生醚。

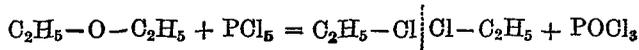


〔性質〕 醚類之最低級者為氣體，隨其分子量之增加而漸為液體，為固體。較諸醇類，則僅進一步烷化，其沸點常低於醇類。具中性反應，殆不溶於水；其化學的性質，較醇安定，故加入各種反應者至少。易溶各種有機物，故為溶劑中之極重要者。與鹵素，鹵化氫等成添加物時，則氧變為四價，如：



甲氧基乙烷

此種添加物至不安定，故多立即分解。受五氯化磷之作用，則如醇類，酮類等氧化物，其氧為氯所取代。

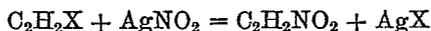


醚類之最低級者曰甲氧基甲烷 (Methyl ether [Methane-oxy-methane]) $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ ，氣體也，沸點為 -23° 。其最普通而為用最

要者，曰乙氧基乙烷 (Ethyl ether [Ethane-oxy-ethane]，略稱曰醚 (Ether)，由乙醇與硫酸之反應而生成，已如前述，惟其間之硫酸殆不被消耗，故達一定溫度，——140°許——若乙醇不絕添加，即可連續製造之。醚為可動性液體，沸點為 35°，極易蒸發，僅稍溶於水而易與乙醇混和。廣用為溶劑又用為麻醉劑。性易引火，故處置上至需注意。

§36 烷基之氮化物

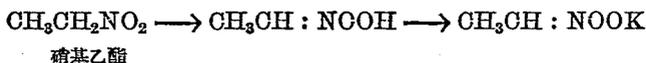
(1) 硝基烷類 (Nitro-paraffin) RNO_2 硝基取代物乃經上之氫為硝基 (Nitro group, $-NO_2$) 所取代而成，含有二個以上之硝基者亦有之，芳香族經受硝酸，發煙硝酸等作用雖易輸入硝基，而在脂肪族，則多用間接法以製成之：如以亞硝酸銀作用於鹵化烷基是。



由亞硝基 (Nitroso group, $-NO$) 取代物之氧化，亦有生成硝基取代物者。

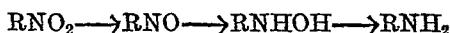


硝基烷類為有一種快臭之液體，不溶於水。與前述之亞硝酸酯雖有異構物之關係，而性質則全相異；大都無爆發性，亦不能以鹼類皂化之；還元之時則硝基變為氨基成氮衍生物中之胺類。硝基烷類雖不溶於水，而能溶於鹼類以成鹽，斯時硝基取代物先變其結構，鹼金屬即結合於氧，有如下式：

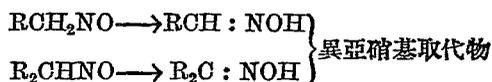


烯系經，與烷系同，亦有硝基取代物，惟無足當記述者。

硝基取代物還元之時，最後生成胺類，而其中間生成者有亞硝基取代物及羥胺。



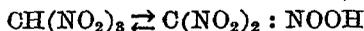
亞硝基化合之碳結合於氫時，亞硝基取代物立即轉位而成異亞硝基取代物，故不安定，若無結合於碳之氫時，即無轉位之餘地，結果遂得遊離亞硝基化物。



是類異亞硝基取代物，即醛類及酮類之肟(Oximes)也。

亞硝基取代物多成無色之晶體，富於揮發性，熔融之時或變為溶液時，多呈濃青色。無色者為二分子體，青色者則因解離而成之一分子體也。

數個硝基結合於同一碳素時，則碳素所結合之氫，電解為氫游子，呈強酸反應，故易得以金屬取代之。如是生成之鹽，與遊離硝基取代物異其結構，與一硝基取代物之鹽同；今以三硝基甲烷 (Trinitromethane 或 Nitroform) $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$ 為例以說明之。三硝基甲烷為無色固體，融點為 15° ，溶於有機溶劑雖仍為無色，而溶於水時，則稍帶黃色，其鹼類鹽溶液呈濃黃色。由是觀之，其成遊離狀者，在水溶液中，保持

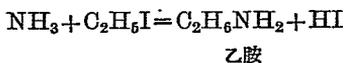


之平衡，不得不認其一部成 $\text{C}(\text{NO}_2)_2 : \text{NOOH}$ 而存在。是物有酸之作用而其色黃，加鹼類時，則保持上述平衡之 $\text{C}(\text{NO}_2)_3 : \text{NOOH}$

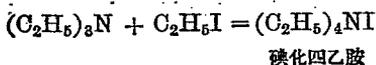
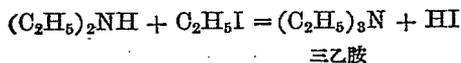
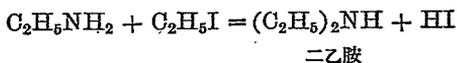
變而為鹽，終至 $\text{CH}(\text{NO}_2)_2$ 全部成 $\text{C}(\text{NO}_2)_2 : \text{NOOH}$ ，而變為如 $\text{C}(\text{NO}_2)_2 : \text{NOOK}$ 之鹽；此即所以呈濃黃色之理由也。物之如 $\text{C}(\text{NO}_2)_2 : \text{NOOK}$ 者，曰酸型(Acid-form)硝基取代物。

(2)胺類(Amines) $\text{RNH}_2, \text{R}_2\text{NH}, \text{R}_3\text{N}$ 氮之氫為烴基所取代者曰胺類，取代一氫原子而成 RNH_2 型者曰第一胺(Primary amines)，取代二氫原子而成 R_2NH 型者曰第二胺(Secundary amines)，取代三氫原子而成 R_3N 型者曰第三胺(Tertiary amines)。取代之烴基有皆相同者，亦有各異者，前者曰單一胺(Simple amines)後者曰混成胺(Mixed amines)，恰與醚類同。氮之加水物 NH_4OH 祇能存在於溶液而不能遊離，而胺類中之 R_4NOH 則能成遊離狀態而存在，是曰氫氧化第四烴基銨(Quaternary alkyl ammonium hydroxide)。

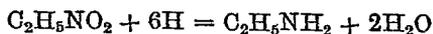
〔生成法〕(a) 用鹵化烴基將氮烷化而生成，生成之時先造氮之醇溶液，加鹵化烴基於其中，置於密閉管中而熱之達 100° 。



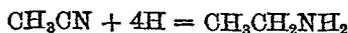
同時所生之碘化氫與多餘之氮化氫合成碘化銨，則不待言；除上述反應外，亦有復起如下之三種反應者：



(b) 由硝基烷類之還元而生。

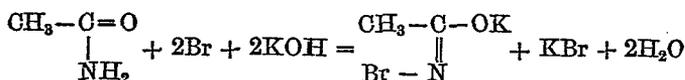


(c) 由腈類 (Nitriles 亦名氰化烷基 Alkyl cyanides) 之還元而生。

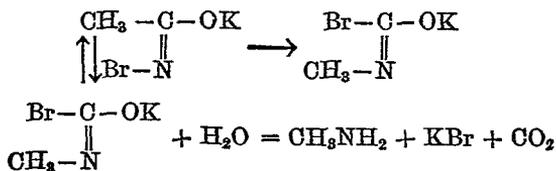


乙腈

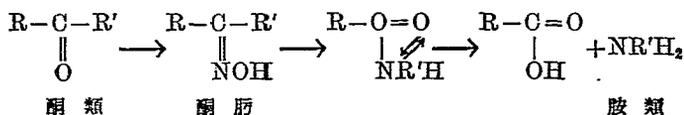
(d) 脂肪醯胺用溴與氫氧化鉀處理之而生成。是項反應為將原與碳素結合之烷，變其位置以移轉於氮，乃學術上至有趣味者也，通常稱之曰霍夫曼氏反應 (Hofmann's reaction)。關於是項反應之經路，雖其說不一，要可考之如下：溴先取代氨基之氫，以取代所成者作為酸，而與鹼類中和以成鹽。此種鹽類其金屬結合於氧，有如下之結構：



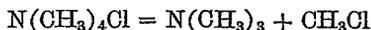
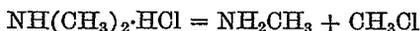
如是生成之化合物，其溴素與烷基交換位置，更因鹼類而被分解生成胺類。



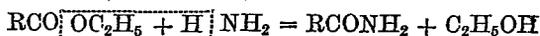
與霍夫曼氏反應類似之反應，所謂培克曼氏轉位 (Beckmann's rearrangement) 者，亦得生成第一胺。即酮肟，藉五氯化磷等之催化作用而轉位，結果成醯胺類 (acid amides)，更藉之以生胺類。



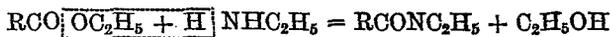
〔性質〕 胺類之性質，亦若其組成，極與氮類似，低級者為有氨臭之氣體，易溶於水而成鹼性溶液，隨其分子量之增加而為液體，更為固體，對於水之溶解度亦漸減少。氮之氫氧化物，祇能存在於水溶液中，不能遊離，而胺類之氫氧化物，多能成油狀體而存在。與鹽酸等酸類化合成類似銨鹽之鹽類，故集取低級之胺類時，通常均導之入鹽酸中，然後蒸發其溶液，俾成鹽類而取得之。胺類之鹽酸鹽，與氯化銨異，雖能溶於純酒精而易被分離；惟其與鉑之形成複鹽 $(\text{RNH}_2 \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$ 則與氯化銨同，因其醇溶液易結晶析出，故行胺類定量分析時，屢製之。胺類之鹽 $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$, $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HCl}$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{HCl}$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$ 等混合物與苛性鹼類混合而加熱時，則前三者被分解，遊離第一，第二，第三胺類，惟第四烴基銨鹽則因不被分解而殘存，故蒸餾而出者祇為已分解之胺類。又不加鹼類而加熱蒸餾時則胺類之鹽解離為胺類及鹵化烴基（亦猶氯化銨之解離為鹽酸與氮）而生第一，第二，第三氮類之混合物。



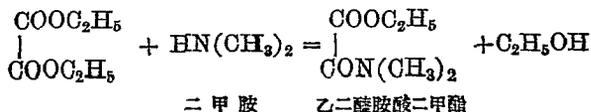
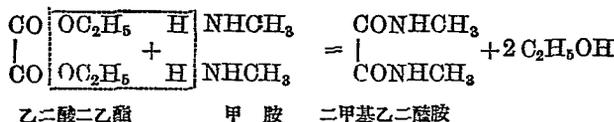
氮與脂肪酸酯反應之成醯胺也如次：



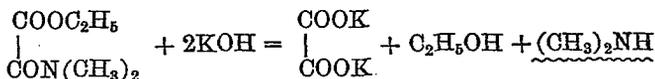
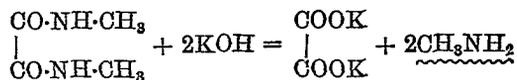
胺類亦能作用於脂肪酸酯而成醯胺。



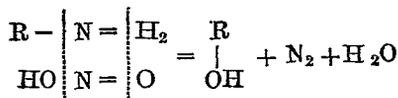
是項醯胺生成反應隨胺類之不同而自異，故利用其差異而得行第一，第二，第三胺類之分離；如使三種胺類之混合物反應於乙二酸(草酸)酯時，第一胺成醯胺，第二胺成氨基酸酯，第三胺不起變化，故蒸餾反應後生成物，則僅有第三胺餾出，而第一，第二殘存於後。



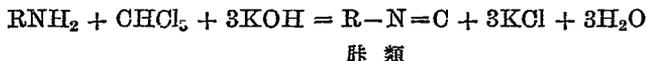
殘留物中之二甲基乙二醯胺(Dimethyl-oxamide) 雖能溶於水，而可用熱水提出以與氨基酸酯分離，再各用氫氧化鉀使之分解後而蒸餾之。



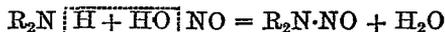
第一胺又有起種種特殊反應之性，例如受亞硝酸之作用，則成醇類而氣遊離。



又與三氯甲烷及氫氧化鉀之醇溶液共熱，則氨基之氫為碳所取代，而成具有一種特臭之異腈類(Isonitriles) 特名曰肱類(Carbylamines)，故常用此反應以行第一胺之定性。



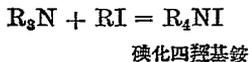
第二胺作用於亞硝酸不成醇類而成亞硝基胺類(Nitroso-amines)，且不起肱類反應。



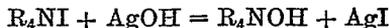
第三胺則不發生上述諸反應。

胺類之最低級者曰甲胺(Methylamine) $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$ 發生於動植物體腐敗分解之時與氨同，為沸點 -6° 之氣體，有氨臭，在空氣中可燃燒。乙胺(Ethylamine) $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ 為沸點 18° 之液體，其性與甲胺多類似。

第三胺類中之三甲胺(Trimethylamine) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 與他物質化合存在於動植物界，沸點 3.5° 氣體也。第三胺雖皆不與醇類直接化合，然與鹵化烷基化合，則成第四氫基銨化物。

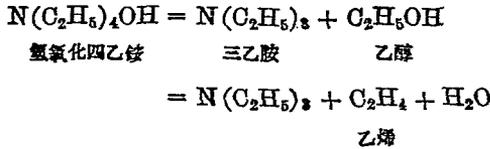


以新沈澱之氧化銀作用於此氫基銨鹽則成氫氧化氫基銨。



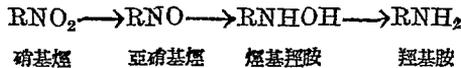
是種氫氧化四氫基銨均為強鹼，可與氫氧化鉀，氫氧化鈉相匹敵。為無色晶體，在空氣中能潮解，中和酸類則成種種之鹽，遇熱則分解為

第三胺與醇類：與斯時之醇類每更能分解。

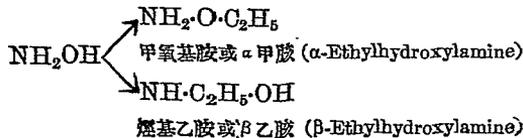


不飽胺類中之氫氧化三甲基乙烯胺 (Trimethyl-vinyl ammonium hydroxide) $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ 普通名神經素 (Neurine)，廣存於蛋白質或動物體中；膽素 (Choline) 等腐敗分解之際，常能生成。

(3) 脛胺類 (Hydroxylamines) 及 聯胺類 (Hydrazines) 脛胺 NH_2OH 之脛基衍生物，特稱曰脛 (脛讀如亥)。聯胺 $\text{NH}_2\cdot\text{NH}_2$ 之脛基衍生物，特稱曰脛 (脛讀如井)。脛胺或聯脛之氫，亦猶氨之氫，為脛基所取代而生脛類，有可視為脛基所取代而成之化合物。前者即硝基化合物之還元變為脛類時所生之中間體也。



脛胺有二種不同之氫，故其脛基取代物亦生二種異構物，取代 OH 之氫而生者曰 α 化合物，取代 NH_2 之氫而生者曰 β 化合物。



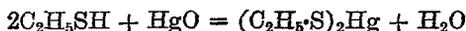
脛胺類及聯脛類除皆由 NH_2OH ， $\text{NH}_2\cdot\text{NH}_2$ 烷化而生外，尚有種種生成法當於芳香族之部再述之。

§37 烷基之硫化物

(1) 硫醇類 (Mercaptans) RSH 硫醇可視為醇類之氧為硫所取代之化合物(故英名 Thio-alcohols) 亦可視為硫化氫之氫為烷基所取代而生成者。

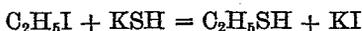


醇類祇能與鹼金屬化合而成醇鹽，而 -SH 之氫則除鹼金屬外，各種重金屬亦易取代之，而尤易反應於氧化汞以成汞化合物。此原名 Mercaptans (Mercurium captans = 奪汞)之所由來也。



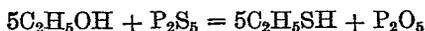
乙硫醇

〔生成法〕(a) 氫硫化鉀(Potassium sulphhydrate)受烷化而生成。



乙硫醇

(b) 乙醇用五硫化二磷處理，俾其中之氧為硫所取代。



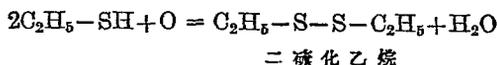
(c) 磺酸之氯化物還元時亦能生成。是項反應即所以示磺酸之硫直接結於烷基者也。



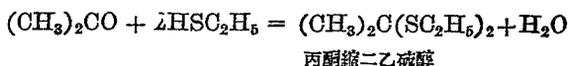
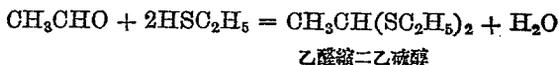
氯磺基乙烷

〔性質〕 硫醇為具不快臭氣之液體，不溶於水。硫醇氧化時與醇類不同，醇類之氧化在 CH_2OH 或 $CHOH$ 之碳所結合之氫，硫醇

則在硫所結合之氫。或用碘為氧化劑，或電解之而使氧化，則成二硫化物；若用硝酸則成磺酸。

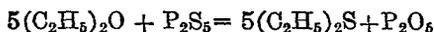
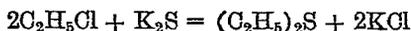


硫醇與醛縮合時成醛縮硫醇 (Mercaptals)，又與酮縮合時成酮縮硫醇 (Mercaptols)。

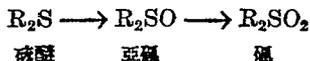


硫醇之最低級者，曰甲硫醇 (Methyl mercaptan) $\text{CH}_3\cdot\text{SH}$ ，沸點為 6° 之氣體也；其次曰乙硫醇 (Ethyl mercaptan) $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SH}$ ，為是類之最普通者，故可簡曰硫醇 (Mercaptan)，沸點為 36° ，具不快臭氣之液體也，反應於氧化銀，成乙硫醇汞 (Mercury mercaptide) $-(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S})_2\text{Hg}$ 。硫醇為製造催眠劑 'Sulphonal' 之原料。

(2) 硫醚類 (Thio-ethers) R_2S 硫醚類又名硫化烷基 (Allyl sulphides)，乃醚類之氧為硫所取代者；由硫化鉀之烷化，或醚類受五硫化二磷之處理而生成。



硫醚，為不溶於水之液體，與硫醇同，其不純者有不快之臭。氧化時亦如硫醇，其硫先被氧化成亞磺 (Sulphoxides)，然後成磺 (Sulphones)——(磺讀如風)。

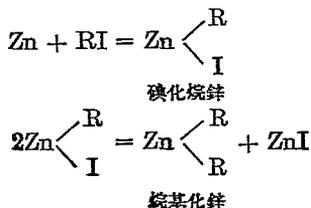


硫醚類中，無甚重要者。不飽硫醚中之硫化二丙烯 (Allyl sulphide) $(CH_2=CH-CH_2)_2S$ 以其存在於蒜類之中，故較為吾人所熟知，為有不快臭氣之油狀體，沸點為 140° ，反應於二氯化汞之醇溶液，則成結晶性之化合物，復以之與硫氰酸鉀作用，則生芥子油 (Mustard oil 即異硫氰酸酯)。

歐洲戰役所用之毒氣，有名芥油氣 (Mustard gas) 者，亦屬一硫化物 ($\beta\beta$ Dichloro-diethyl sulphide) $ClCH_2CH_2-S-CH_2CH_2Cl$ ，乃極毒之氣體也。

§38 烷基金屬化合物 金屬與烷基及其他烴基之化合物，曰有機性金屬化合物 (Organo-metallic compounds)。其為吾人自古夙知者為鋅之化合物，雖其性多不安定，而在合成化學上有重要作用，故曾經精詳之研究。迨夫近時，發見鎂化合物使用至便，鋅化合物之用途，始驟形減少。

(1) 烷基鋅化合物 (Zinc alkyl compounds) 烷基化鋅可由金屬鋅與碘化烷基作用，取其所生之碘化乙鋅，就二氧化碳氣流中加熱而製之；其反應如次：



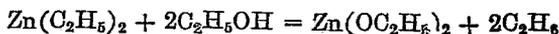
烷基化鋅爲液體，有不快臭氣，露於空氣中則發煙，且易發火，觸及皮膚則生火傷，至屬劇苦。故製造及處置均需十分注意。

烷基化鋅多爲極不安定之化合物，對於各種物質易起反應。遇水則急激分解，發生碳化氫及氫氧化鋅。



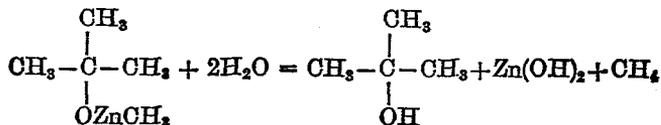
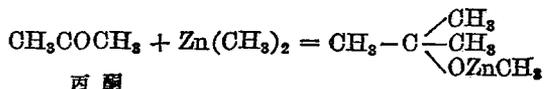
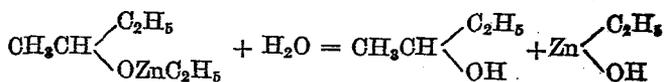
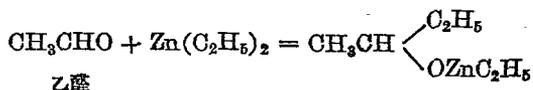
二乙鋅

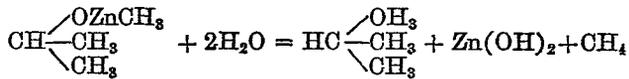
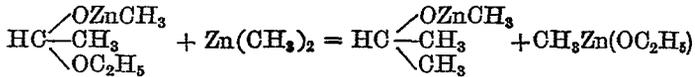
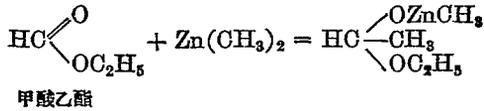
遇乙醇亦生碳化氫，其反應與水類似。



乙醇鋅

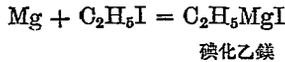
作用於醛，酮及甲酸酯等，則烷基化鋅先添加於羰基 (CO)，然後遇水而分解，生成醇類。





二甲鋅 (Zinc methide) $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ 及二乙鋅 (Zinc ethide) $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 均為無色液體，前者之沸點為 46° ，後者為 118° ；在空氣中能自發火，遇水分即起分解，故宜存貯於密封管中。

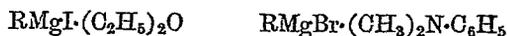
(2) 烷基鎂化合物 鹵化烷基之醚溶液中，加金屬鎂，則與鋅同；生成鹵化烷基鎂。



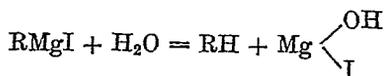
將碘化烷基鋅，就碳酸氣流中加熱而製成之烷基化鋅 R_2Zn ，可應用於種種之合成，而碘化烷基鎂之變為烷基化鎂 R_2Mg ，手續上至為繁瑣，惟得竟以 $\text{R}-\text{Mg}-\text{I}$ 用之於合成，故以金屬鎂溶於鹵化烷基之醚溶液，製成格利那爾特氏試藥 (Grignard's reagent) 以應用於合成化學。

鹵化烷基中之碘化物，溴化物，易與鎂起反應；氯化物則至微弱。鹵化烷基與鎂之反應，最易起於醚溶液中，若在三氯甲烷，及苯等溶液中則毫無反應可見，是乃因醚之有催化作用也。如第三胺類中之

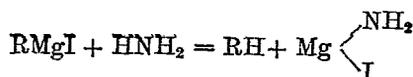
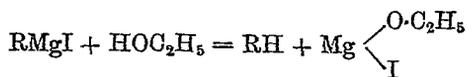
二甲苯胺 (Dimethyl amine) $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$, 亦有如醚之催化作用, 故若有用單烴等為溶劑之必要時, 則加此類催化劑, 溶劑蒸散後, 此類催化劑與鹵化烷基鎂化合而成下列化合物等以殘留。



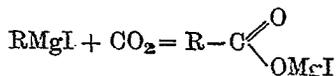
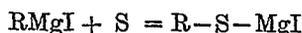
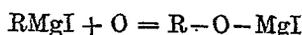
〔性質〕 鹵化烷基鎂為白色固體, 溶於醚則富有易於加入各種反應之性。作用於水, 則鎂為氫所取代而成碳化氫。



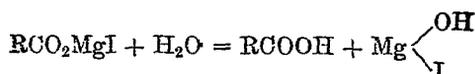
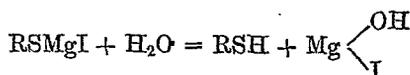
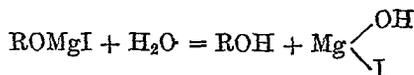
作用於醇, 氨, 胺等, 亦與水同, 成碳化氫。



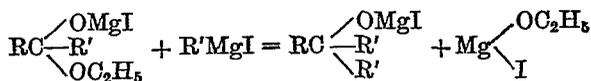
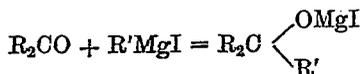
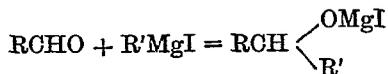
氧, 硫, 二氧化碳等, 則添加於烷基金屬之間。



是種添加物皆可因水析而成醇類, 硫醇類, 脂肪酸類。

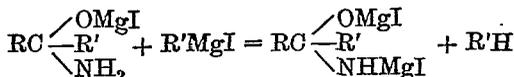
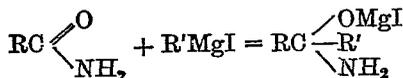
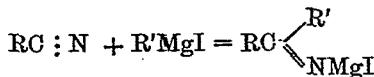


如醛, 酮, 酯等之有羰基(CO)者, 則起添加時與烷基化鋅同。

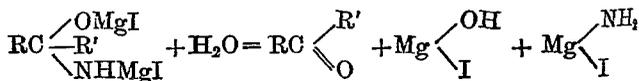
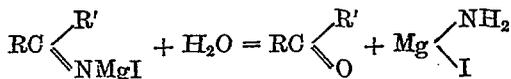


是類添加物起水析而變為醇類時, 亦與烷基化鋅之添加物無異。

又與腈(Nitriles), 醯胺(acid amides)亦能起添加。



以上諸添加物因水析之結果均成酮類。



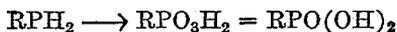
如上所述，可知鹵化烷基鎂，於醇類，酮類，碳化氫，及其他種種有機化合物之合成，有重要之作用，且自發見以來，為所合成之新化合物，其數至多，此其所以有格利那爾特氏試藥之名見稱於世也。

(3) 其他之烷基金屬化合物 汞，鉛，錳，鋁等亦有烷基化合物存在，惟不若鋅，鎂之化合物，均能應用於實際耳。就中之鋁多以四價與烷基等反應而成 R_4Pb 或 R_3PbI 等化合物，而其無機化合物則祇以二價反應於他質，試就以上二者而對比之，亦至有趣味之事實也。

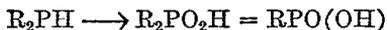
錫，鉍，銻，砷等亦如鋅，鎂，能成烷基化合物，惟其性質漸傾向於非金屬方面，而各成他種化合物；如錫除生成四乙錫 $Sn(C_2H_5)_4$ 外，復生亞錫酸之衍生物 CH_3SnO_2K 。至於磷，砷等非金屬，其與烷基化合物之物，與氮之成為胺類相似，可視為膾 (Arsine) 或膾 (Phosphine) 中之氫為烷基所取代者，故亦得如胺類，名之曰烷基膾 (Alkyl arsines) 及烷基膾 (Alkyl phosphines)。

§39 磷及砷之烷基化合物

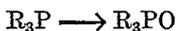
(1) 磷之有機化合物 烷基取代膾中之氫可成三種膾類 (Phosphines) RP_3 , R_2PH , R_3P ；一若取代氮中之氫而成胺類也。膾類極易氧化，與胺類異，在空氣中每自然發火。用硝酸平和氧化之，則第一膾類變為烷基膾酸 (Alkyl phosphonic acid)，第二膾類變為烷基次膾酸 (Alkyl phosphinic acid)，第三膾類變為烷基膾氧化物 (Alkyl phosphine oxides)。



烷基磷酸



烷基次磷酸



磷氧化烷基

第三磷類 R_3P ，亦如第三胺類，可以添加鹵化烷基而成四烷基磷化合物 (Tetra-alkyl phosphonium compound)，用水溼之氧化銀處理之，成有強鹼性之氫氧化四烷磷，亦與胺類同。



碘化四烷磷

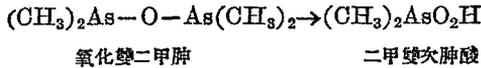
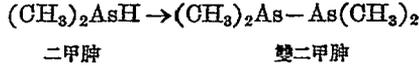
氫氧化四烷磷

(2) 砷之有機化合物 砷之有機化合物，除與胺類相同之三種肺類 (Arsines) RAsH_2 , R_2AsH , R_3As 外，又有如 R_2AsCl 之鹵化烷基，類似有機性金屬化合物，復有肺類之氧化物，如甲砷酸 (Methyl arsonic acid) $\text{CH}_3\cdot\text{AsO}(\text{OH})_2$ ，砷氧化甲烷 (Methyl arsenoxide) $\text{CH}_3\cdot\text{AsO}$ 等，類似磷類。是以砷素之性質，實介於金屬與非金屬之間，故其有機化合物，有類似非金屬氮與磷之性質，復有類似金屬鋅與鎂之性質。砷之有機化合物之屬於芳香體者，因有關於醫藥，而細經研究，結果發見新化合物不少。

第一肺類 (Primary arsines) RAsH_2 多為無色有毒之液體，氧化之則成砷氧化烷基 (Alkyl arsenoxide), RAsO ，烷基砷酸 (Alkyl arsonic acid) 等，與磷類相似。由烷基砷酸之還元，可製成之。

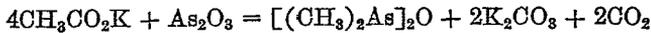
第二肺類 (Secondary arsines) R_2AsH 亦多為無色液體，自能發

火,氧化之則成雙二甲胂(Cacodyl),氧化雙二甲胂(Cacodyl oxide),二甲次胂酸(Cacodylic acid)等。



雙二甲胂 (Cacodyl) $(\text{CH}_3)_2\text{As}\cdot\text{As}(\text{CH}_3)_2$ **二甲胂基 (Cacodyl group)** 又曰臭胂基 $(\text{CH}_3)_2\text{As}$ 。雙二甲胂基,即二個二甲胂基聯結而成飽和分子者,用鋅粉使氯化二甲胂 $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$ 還元而生成;可視為與聯胺 $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ 同種之化合物。是物為無色液體,有不快臭氣,能自然發火而成亞砷酐 As_2O_3 (白砒),與氯化合復生氣化二甲胂。

氧化雙二甲胂 (Cacodyl oxide) $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{O}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ 由乙酸鉀與亞砷酸加熱而生。



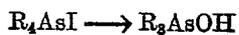
是為砷之有機化合物中,發見最早者,亦為有不快臭氣之液體,以之作用於氯化氫,則成氯化二甲胂 $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$,又氧化之則成二甲次胂酸 $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$ 。

第三胂類 (Tertiary arsines) R_3As 由三氯化砷作用於烷基化鋅而生;亦為有不快臭氣之液體,氧化之成氧化物 R_3AsO ,添加鹵化烷基成四烷基砷化合物 (Tetra-alkyl arsonium compound)。



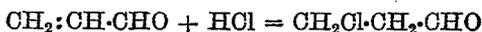
碘化四烷基錫

此四烷基錫化合物，受新氧化銀之作用，成強鹼性之氫氧化物，與氮或磷之化合物同。



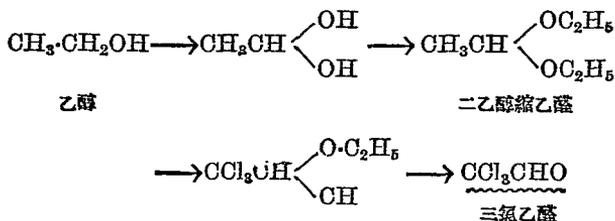
第七章 醛類及酮類之衍生物

§40 鹵素取代物 酮類中之丙酮，作用於鹵素，易生取代物如 $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ 等；而醛類之鹵素取代物，則常以鹵素作用於縮醛(Acetal)而生成。鹵化氫添加於烯系之醛，酮，亦能生成烷系醛，酮之鹵素取代物。



此時對於 CO，氫素取 α 之位置，鹵素取 β 之位置。

醛類之鹵素取代物中最重要者為三氯乙醛 (Trichloroacetaldehyde) CCl_3CHO 及其水化物。三氯乙醛通稱曰氯醛 (Chloral)，以氯作用於乙醇而製之。是項反應亦係乙醇先被氧化變成二乙醇縮乙醛，然後再使受氯化而生成之。其程序如下：



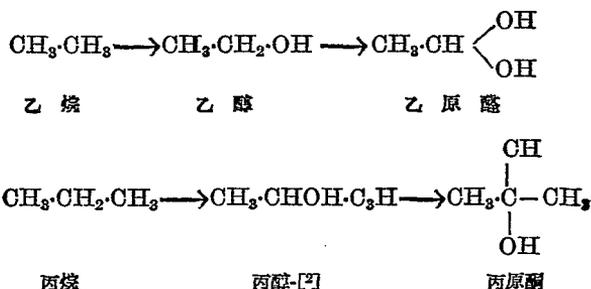
是物為有強臭之油狀液體，在 97° 沸騰，易與水化合而成結晶狀之水化氯醛。

水化氯醛 (Chloral hydrate) $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ 即三氯乙原醛，在

57° 熔融，熱至 97° 則解離為水與氯醛。氯醛有易於聚合而變化之性，而水化氯醛則因無醛元存在，不起此種變化，故甚安定。因其有催眠的生理作用，醫藥上常用之為安眠劑，故普通名之為安眠冰。

酮類之鹵素取代物，多具至強之刺激性，而最易刺激眼之黏膜，戰場上有用作毒氣者，外此無甚重要者足資記述，故從略。

§41 原醛及原酮之醚類 醛類及酮類皆由醇類之氧化而生，而烴中之氫若以羥基取代其一即為醇類，取代其二即為醚類或酮類，前已備述，茲復以式示之如下：



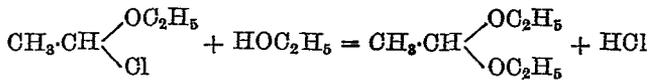
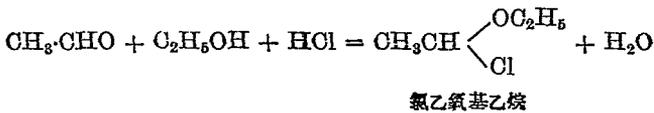
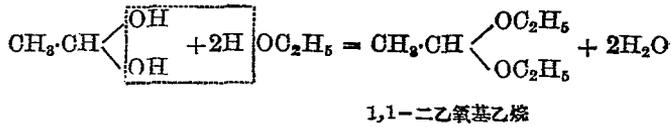
然同一碳素結合二羥基者，除特別者（如水化氯醛）外，多不安定，故立縮其水而不成立。若其羥基之氫為烷基取代而成醚類，即無由縮去

其水，是以成為安定之化合物。此種假想的物質，其式如 $\text{RCH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$

者名曰原醛 (Ortho-aldehyde)，如 $\text{R}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$ 者曰原酮 (Ortho-

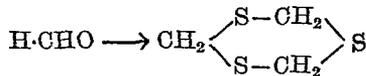
ketone)；原醛之醚特名曰縮醛 (Acetals)，原酮之醚特名。曰縮酮 (Ketacetals)。

縮醛類 (Acetals) 用二氧化錳及硫酸氧化醇類，或通氯化氫於醇與醛之混合物而製之。前者醇類之氧化與醚化同時進行，後者則先成氯醚 (Chlor-ether) 而後成醚類。

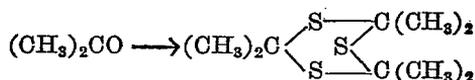


縮醛類之最簡單者曰二甲氧基甲烷 (Methylene-dimethyl ether 或 Methylal) $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ ，為沸點 24° 之液體。其最普通者曰 1,1-二乙氧基乙烷 (Ethidene-diethyl ether) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 為乙原醛之醚，故可簡稱為乙縮醛 (Acetal) 乃沸點 104° 之液體也。

§42 硫取代物 有機化合物之 CO 基，其氧常藉五硫化二磷之作用而為硫所取代；簡單之醛類及酮類，則藉硫化氫及氯化氫之共同作用變成硫化物，同時復成三分子聚合之環狀體，而不生單獨之硫醛或硫酮。



環三硫甲醛 (Trithioformaldehyde)

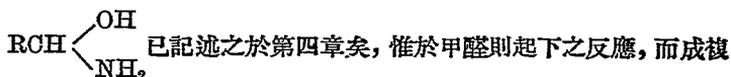


環三硫丙酮 (Trithioacetone)

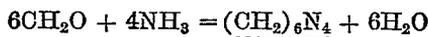
是曰三硫醛類(Trithio-aldehydes)及三硫酮類 (Trithio-ketones)。是類化合物氧化時，與硫醇同，其硫先受氧化而成 SO_2 基；氧化所成之化合物曰磺類 (Sulphones)。醛縮硫醇 (Mercaptal) 類〔如 $\text{CH}_2(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ 甲醛縮二乙硫醇〕，酮縮硫醇 (Mercaptol) 類〔如 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 丙酮縮二乙硫醇〕，亦皆為一種之硫醚 (Thio-ether) 由氯化氫作用硫醇與酮或醛之混合物而生成，若氧化之，亦成磺類。

酮磺 (Sulphonal 或 Acetone diethyl sulphone) $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 即丙酮二乙磺，以高錳酸鉀氧化丙酮縮硫醇 (Aceton mercaptol 丙酮縮二乙硫醇) $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 而生，為融點 126° 之固體，可作催眠劑用，至屬有效。

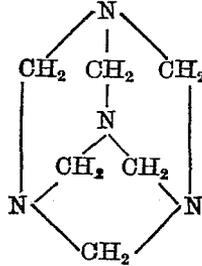
§43 氮化合物 通氮入醛類之醚溶液中，則相化合而生醛氮



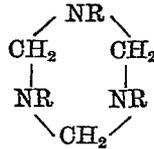
雜的環狀體；



是曰六甲烯四胺(Hexamethylene tetramine)。其結構式如下：

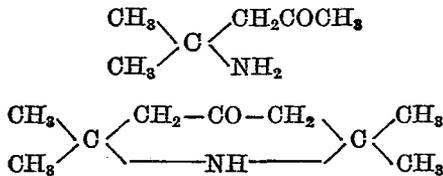


是物可用作尿酸溶解劑(故有 Urotropine 或 Formin 之特名),爲能溶解於水與酒精之結晶質,熱之則昇華。若用第一胺類以代氮,則生三分子之聚合體如下:



醛類之高級者則失聚合性,而成單純之化合物,如 $\text{RCH}=\text{NCH}_3$ 。

至於酮類,雖丙酮亦能與氮化合而生二丙酮胺(Diacetonamine),或三丙酮胺(Triacetonamine);



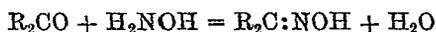
而稍高級者則成如 $\text{R}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{N:CR}_2 \\ \text{N:CR}_2 \end{array}$ 之化合物。

醛類與酮類,對於脛胺 (Hydroxylamine) 均起同類反應而生脛

類(Oximes),其由醛類而生者曰**醛肟**(Aldoximes),由酮類而生者曰**酮肟**(Ketoximes)。

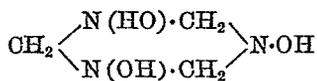


醛肟

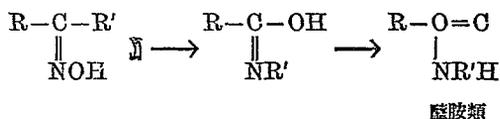


酮肟

醛肟類與酸共熱,則變為原來之醛類及羥胺;其低級者能溶於水之液體也。**甲醛肟**(Formaldoxime) HCH:NOH 為沸點 84° 之液體,而易起三分子聚合而成**叁甲醛肟**(Triformaldoximes)。

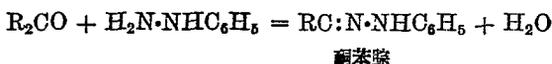
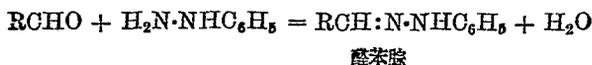


酮肟類雖與醛肟類為極相類似之化合物,而其最著之異點,則在藉鹽酸等之催化作用,起培克曼氏轉位,結合於碳之烴基中,其分子量較大者離碳而移於氮,變為**醯胺類**。



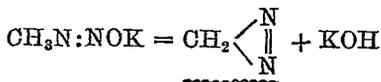
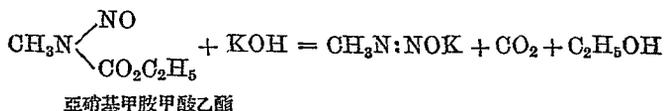
酮肟之最簡者曰**丙酮肟**($\text{CH}_3)_2\text{C:NOH}$ (Acetoxime),為融點 59° 之固體,極易溶解於水,醇,醚等。

醛類及酮類反應於苯肼所生之物質,曰**腙類**(Hydrazones 腙讀如宗),其由醛類所生者曰**醛腙**(Aldehydrazone),由酮類所生者曰**酮腙**(Ketonehydrazone)。茲示其生成反應如次:



脒類均為易於結晶之固體，以欲由他物分離醛類或酮類，或定其性時而製成之。又酮類在常溫時與脒脒 (Semicarbazide) $\text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ 相反應，亦生易於結晶之縮脒脒 (Semicarbazone) $\text{R}_2\text{C:N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ ，故多利用之以行酮類之分離，及定性者。

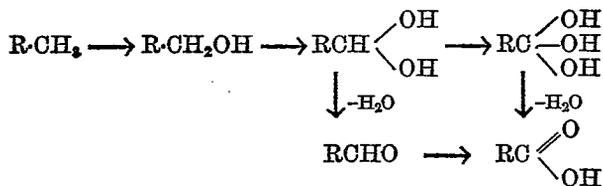
又有重氮甲烷 (Diazomethane) $\text{CH}_2\begin{matrix} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \end{matrix}$ ，雖非醛類之直接衍生物，然可視為甲醛之氧為 $-\text{N}=\text{N}-$ 團所置換者；由亞硝基甲胺甲酸酯 (Nitroso methyl urethane) 為脒類分解而生成。



是物為黃色有毒氣體，能腐蝕皮膚黏膜；性易加入反應而使種種有機物烷化，例如作用於酸則變之成甲基化酯，作用於水則生甲醇，故合成化學上每取其醚溶液而利用之。

第八章 一鹽基羧酸

〔概說〕 烴之一氫原子爲羟基所取代則爲醇，同一碳素之氫更爲一羟基所取代則爲醛或酮，前已屢述之矣。若醛類之醛元(aldehyde group) 其中之氫更爲羟基所取代，則成具有羧基 (Carboxyl group 羧讀如梭) COOH 之羧酸 (Carboxylic acid)。故羧酸可視爲烴之同一碳素上之三氫原子，爲羟基所取代而成者。



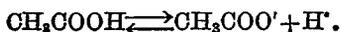
同一碳素化合二羟基者多不安定故不能存在，化合三羟基者亦然，

是以立縮其水而成 $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ 基；卽三羟基結合於同一碳素而有如

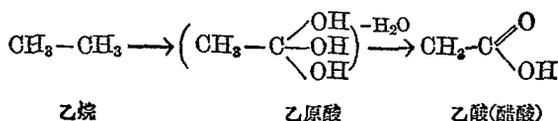
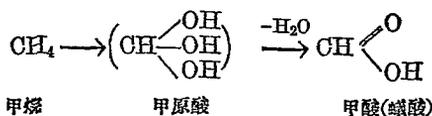
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ 之結構者，乃屬假想的物質，祇有成爲酯者存在，茲名之

曰原酸(Ortho-acid)。羧基 $-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ 爲有機酸特有之原子團，因其

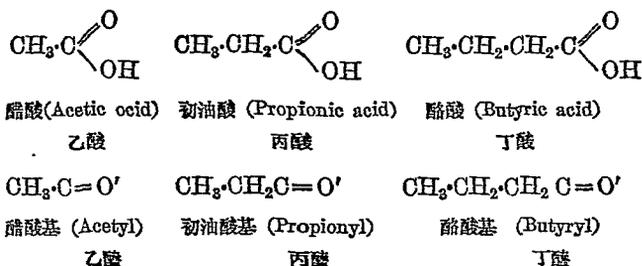
低級者能電離而生氫游子，故能亦變青色石蕊，顯有酸性反應。如乙酸(醋酸)之稀溶液(約1%) 則電離如下式：



普通所知之羧酸，從來皆各以特名稱之，如 HCO_2H 曰蟻酸 (Formic acid)， $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 曰醋酸 (Acetic acid)， $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO}_2\text{H}$ 曰軟脂酸 (Palmitic acid) 等。國際命名法則於含同數碳素之烴名附加酸字以名之。如蟻酸含有一碳素可視為由甲烷以生成者，故曰 Methanic acid (甲酸)，醋酸含有二碳素可視為由乙烷衍生而得者，故曰 Ethanic acid (乙酸)，此外類推。



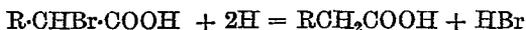
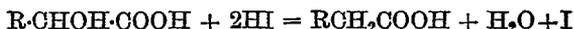
羧酸之 OH 所結合之 $\text{RC}=\text{O}$ 原子團，曰酸基 (Acid radical 或 Acyl)；通常將酸名之末尾變為 yl 以稱之，今特稱曰醯，而冠以酸名以命其名。



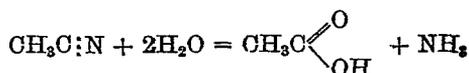
〔生成法〕(a) 由第一醇類或醛類之氧化而生成。

(b) 以碘化氫使醇酸，即含羥之酸，還元或以鈉汞齊 (Sodium

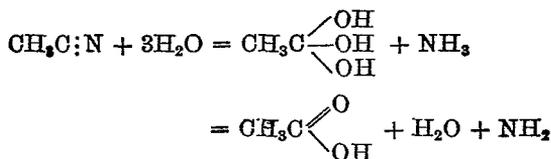
amalgam)使鹵素酸還元而生成。



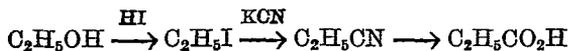
(c) 腈類(Nitriles), 卽腈化烷基, 與鹼或酸共熱, 而起水析時亦能生成。



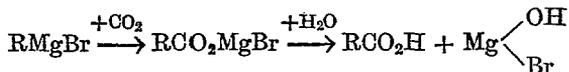
上列生成反應, 其進行也, 可視若下式:



利用上之反應可由一種之醇以製成多一碳素之羧酸。



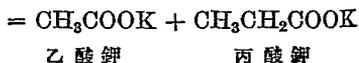
(d) 通二氧化碳於格利那爾特氏試藥, 取其生成物就低溫時用硫酸分解之。



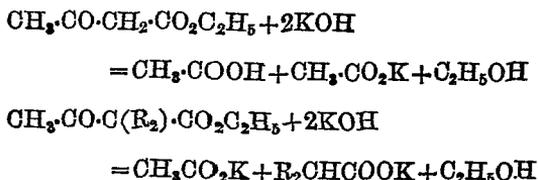
(e) 氧化不飽羧酸或與氫氧化鉀共熔融時亦能生成。



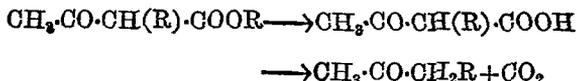
反2-甲基丁烯酸鉀(白芷酸鉀)



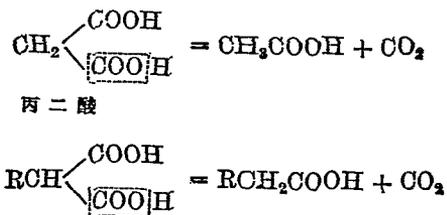
(f) 丁酮酸(Aceto-acetic acid)酯,或其烷基衍生物,與濃厚氫氧化鉀之醇溶液共熱時亦能生成。



此最後之反應常與下列酮類生成反應並起:

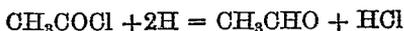


(g) 丙二酸(Malonic acid [Propan-diacid])及其烷基衍生物加熱時亦能生成。

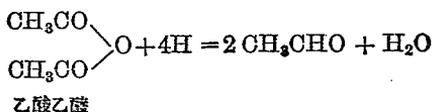


〔性質〕 烷系之一鹽基酸 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ 曰烷酸,普通亦曰脂肪酸(Fatty acid),是乃因形成脂肪之酸主爲此系之酸也。低級者爲有刺激性臭之液體,能溶於水;漸達高級漸爲固體,而對於水之溶解度亦漸減小。就正(Normal)酸之構造而比較之,則每增分子量 CH_2 沸點約上昇 19° 。低級者溶於水則成酸性溶液,而此酸性亦漸達高級漸行減少,其外觀亦漸至若脂肪。

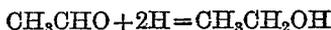
烷酸爲比較的安定化合物，不易起氧化與還元，而尤善抵抗氧化；高級者用碘化氫使其還元則成石蠟，是足證明脂肪酸實爲石蠟族烴之氧化體。能生與無機酸相同之鹽類，又能生酯類。鹽與酯乃羧基之氫爲金屬或烷基所取代者，而羧基之羥基爲種種之基所取代而成之化合物，亦屬不少；如爲鹵素所取代而成之 RCOCl ，及爲氨基所取代而成之 RCONH_2 等皆是也。脂肪酸可視爲醇或醛之氧化體，已如前述，而事實上難得藉氧化以生成，然欲使其還元以復成醇或醛，則稍困難；若不用直接之法，而先變酸類爲氯化醯 (Acyl chloride)，或變爲酐 (Anhydride)，然後用鈉汞齊以還元之，則易達目的。



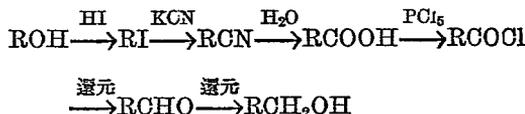
氯化乙醯 乙 醛



若還元作用再進一步，即成醇類。



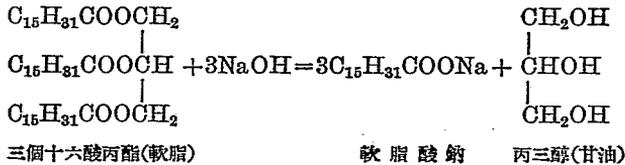
上述反應與腈類反應並用，則可由一種之醇製成多一碳素之高級醇，其變化如下式：



烷酸之鈣鹽與甲酸鈣混和而蒸餾，則成醛類；又與他一烷酸之鈣鹽混和而蒸餾，則成酮類；前已備述之矣。

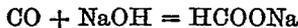
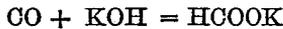
此外脂肪酸之高級者，藉碘化氫之還元作用，則成烷系烴；鈣鹽與蘇打石灰(Soda-lime)乾餾，或將鹼類鹽電解亦變為石蠟。

脂肪酸之低級者或作溶劑，或作製造藥品之原料，有極大之需要；而高級者為製造胰皂之重要原料，不可或缺：所謂胰皂者，乃高級脂肪酸之鈉鹽，用氫氧化鈉使脂肪起水析而製成之。脂肪之主成分，為軟脂酸，硬脂酸之丙三醇基酯，加水分解後生成脂肪酸之鈉鹽及丙三醇。



凡如上之變化而成之酯，因加水分解而變為酸類與醇類之反應；通稱曰皂化(Saponification)。

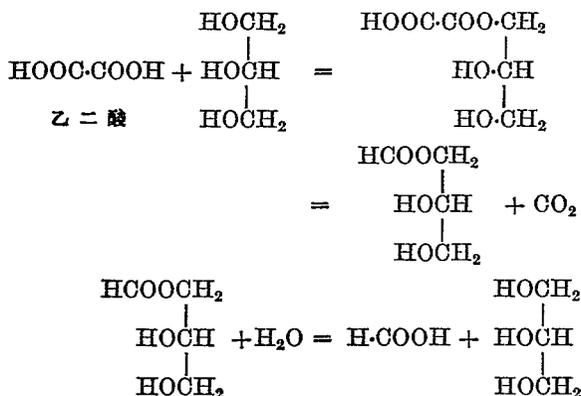
§44 甲酸 [Methanic acid] $\text{H}\cdot\text{COOH}$ 甲酸即蟻酸 (Formic acid)，為烷酸中之最簡單者，存於蟻類之體內；由甲醇之氧化，氰化氫(可作甲腈觀)之水析，或三氯甲烷與氫氧化鉀之醇溶液煮沸時等而生成。理論上至有興味之生成法，為一氧化碳，在 100° 時作用於濃厚氫氧化鉀液，或於 200° 附近作用於蘇打石灰之法。



細察以上反應，可知一氧化碳有可視為無水蟻酸(甲酰)之關係。

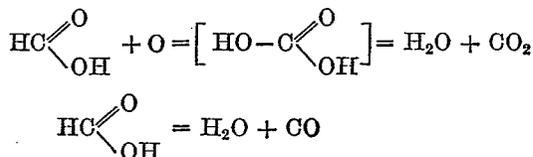
甲酸以外之脂肪酸，其羧基皆結合於烴基，而甲酸則結合於氫，

故其生成法亦與烷酸之一般生成法多異點。普通所用之製法，以丙三醇混於乙二酸（草酸），加熱至 110° ，於是先生乙二酸之丙三醇酯，再分解為甲酸酯，藉甲酸之結晶水起水析而遊離甲酸。



欲製甲酸之全無水者，至費手續，故市上所售皆為水溶液。無水甲酸即甲酐，為液體，沸點 100° ，有刺激性之臭，觸及皮膚則起至劇之炎症。

甲酸，如前所述，其羧基與氫結合，故得視若醛元 HCO 與氫基之化合物。於是因含醛元故有還元性，極易使銀鹽還元而遊離其銀，同時為二氧化碳所氧化。在空氣中強熱之亦自行氧化而分解為二氧化碳與水，若與濃硫酸混和而平和加熱，分解為一氧化碳與水。



§45 乙酸 [Ethanic acid] CH_3COOH 乙酸通名曰醋酸 (Acetic acid) 爲所知脂肪酸中之最古者；古來以含有酒精之液，使起醋酸發酵而製成之，乾餾木材，糖類等時亦能生成；且成種種醇類之酯而存在於植物界。

乙酸之生成法，已詳於脂肪酸之一般生成法，無待贅述。製造之法：有酒精液藉醋母菌 (*Bacterium aceti*) 而起之醋酸發酵，木材之乾餾，及由乙炔之合成等。

用發酵法而製造之時，先以醋濕飽屑，滿裝於大桶內，桶底有多孔；然後由其上部注入 10% 許之酒精溶液，則一部分變爲醋酸而流至底部；於是再集合之，復自上部注入，以完成其發酵。

木材之乾餾液中含有多量醋酸及木精，木酮等，故用石灰中和之而蒸發乾涸，約熱至 250° ，其中之有機性雜質可盡餾出，於是取其殘滓加硫酸而蒸餾之。

近來碳化鈣製造業日趨隆盛，製取乙炔所費亦廉，故用爲原料以製醋酸之法亦漸通行。乙炔通入硫酸，藉氧化汞之催化作用而添加水，則成乙醛。



故同時若用適宜之操作而氧化之，則可將乙炔直接變之成醋酸。

醋酸爲液體，有強刺激性之臭氣，冷卻之亦結晶，融點 $16-17^\circ$ ，沸點 118° ，混有水者雖冷之亦不冰結，故其純粹者曰冰醋酸 (Glacial acetic acid)。普通作爲食醋用者，乃 10% 以下之稀溶液也。

醋酸爲弱酸，可生各種鹽類及酯類；對於氧化劑抵抗甚強，其純

粹者不能脫高錳酸鉀之色，故利用之以為決定醋酸品質之反應。

醋酸可為各種藥品之製造原料，可為溶劑，此外復可供食用；惟就消費方面言，則於前二者為量最多。

醋酸之次為丙酸 [Propan-acid] $C_2H_5\cdot COOH$ ，通名曰初油酸 (Propionic acid)， 140° 時沸騰。復次為丁酸 [Butan-acid] $C_3H_7\cdot COOH$ ，通名曰酪酸 (Butyric acid)，有異構物二，其正構者 $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$ ，以蔗糖，澱粉等藉枯草菌 (*Bacillus subtilis*) 等作用，使起酪酸發酵而生成。存在於生物界者有為遊離狀態，有為丙三醇酯類等；通常為油狀液體，其水溶液中飽和無機鹽時則分離。戊酸 [Pentan-acid] $C_4H_9\cdot COOH$ 通名曰纈草酸 (Valeric acid)，有異構物四，其成直鏈狀者單稱戊酸 (通名正纈草酸 *n*-Valeric acid)。普物市場上所謂纈草酸者，乃藉發酵戊醇之氧化而生成者，3- 甲基丁酸 (異纈草酸 Isovaleric acid [3 Methylbutanacid]) $(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot COOH$ 與 2- 甲基丁酸 [2-Methyl-butan-acid] $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH\cdot COOH \\ \diagdown \\ C_2H_5 \end{matrix}$ 之混合物也。後者含非稱碳原子而具轉偏性。故市場上之纈草酸亦具轉偏性。沸點約為 175° 。

高級者多成丙三醇酯類而存於牛酪，脂肪等中，其最普通者為十六碳酸 [Hexadecan-acid] $C_{15}H_{31}COOH$ ，十八酸 [Octadecan-acid]，前者通名曰硬脂酸 (Palmitic acid)，後者曰硬脂酸 (Stearic acid)，與不飽油酸 (Oleic acid) 同成丙三醇酯而形成種種脂肪。其融點前者為 62° ，後者為 69° ；外觀與脂肪相類似，皆為直鏈的正化合物

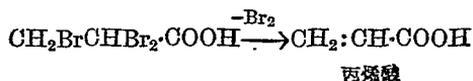
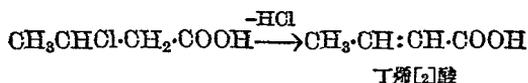
也。據最近之研究，高級烷酸，可將石蠟等高級碳化氫就高壓（400 氣壓許）下加熱而氧化之，亦能生成；惟若是生成之酸如十七酸 [Heptadecan-acid] $C_{16}H_{33}COOH$ 等，其烷基之碳原子數為偶數，而十六酸，十八酸等之烷基，其碳原子數為奇數，試就此事實而對比之，亦至耐尋味者也。

§46 不飽一鹽基酸

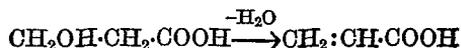
1. 油酸類 $C_nH_{2n-1}COOH$ 不飽一鹽基酸中，有可視烯系之炷 C_nH_{2n} 之一氫原子，為羧基所取代而成者是曰烯酸，亦曰油酸類 (Olefine monocarboxylic acid)。普通之油酸，即屬此類。

〔生成法〕(a) 與飽和酸同，由其對應之醇類或醛類之氧化而生成。

〔b〕脂肪酸之一鹵取代物與氫氧化鉀之醇溶液共熱以除去鹵化氫時，或二鹵取代物還元，或與碘化鉀液共熱以除去鹵素時，皆得生成。



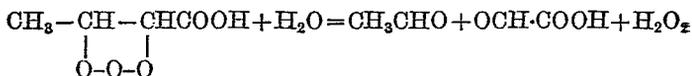
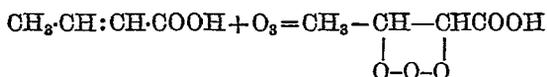
(c) 醇酸脫水亦能生成。



〔b〕,〔c〕二法以 β 衍生物最易反應。

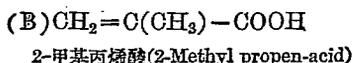
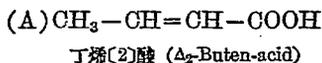
(d) 其他由腈類(Nitriles)之加水分解,丙二酸 (Malonic acid) 之熱分解,及格利那爾特氏反應等生成之法,皆與飽和酸同。

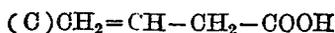
〔性質〕 烯酸之性質,大都與烷酸無異;惟因具不飽和帶,故如烯系烴具有添加性。低級者為液體,能溶於水,漸至高級漸成固體,對於水之溶解度亦漸減小。易於加入各種化學反應,較諸烷酸至不穩定,是乃不飽和物之特性;例如還元之時則添加氫而成烷酸,添加鹵素,鹵化氫則成烷酸之取代物,與鹼類之水溶液共熱則添加水而成醇酸;又如添加臭氧 (Ozone) 則成臭氧化物 (Ozonide),因其分解而生醛等則與烯系烴無異。



烷酸善抵抗氧化,而烯酸則易受氧化,由不飽和帶而分解;故可本此反應以為二者定性的區別,或利用於由不飽和酸以分離精製烷酸。

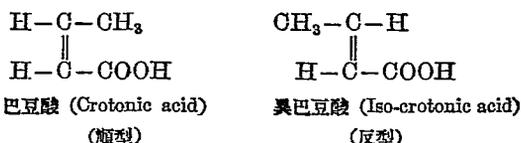
烯酸因具不飽和帶,故所生之異構物多於烷酸;例如含四碳之飽和酸,僅有二異構物,一為丁酸 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, 一為 2-甲基丙酸 $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{COOH}$; 而含同數碳素之烯酸,除下列二異構物





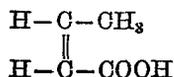
丁烯(1)酸 (A_1 -Buten-acid)

外,其具(A)之結構者,復有順,反兩型之立體異構物。

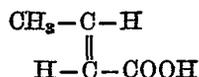


丙烯酸 [Propen-acid] $CH_2=CH-COOH$ 通名曰敗油酸 (Acrylic acid), 得依上述之一般生成法而製之, 最通用者為丙烯 (2) 醛 (Acrolein) 之氧化。通常為液體, 有類似乙酸之臭, 141° 沸騰, 能溶於水, 久放置之則聚合而成固狀體。與鹼類共熔則由不飽和帶分解而生甲酸及乙酸。

丁烯(2)酸 [Buten-acid] $CH_3-CH=CH-COOH$ 通名曰巴豆酸 (Crotonic acid), 有異構物三, 立體異構物一; 立體異構物中, 具順型者,

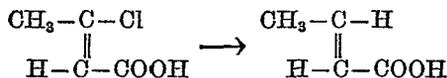


單稱巴豆酸; 其具反型者,



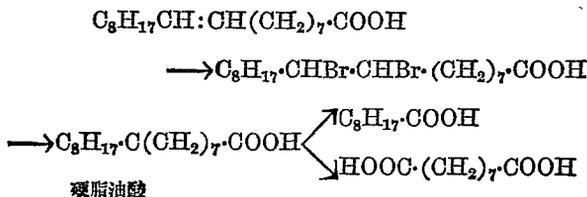
曰異巴豆酸。前者之融點為 72° , 後者為 15° 。

普通據生成法而製成者, 為順型巴豆酸, 反型者乃因 β -氯異巴豆酸之還元而生成。

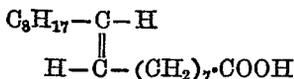


異巴豆酸之鈉鹽，較諸巴豆酸鹽，易溶於酒精而易分離，置於閉管中加熱至 170—180°，則成普通之巴豆酸。

高級烯酸中最普通而最重要者曰十八烯(9)酸 (Δ_9 -Octadecenoic acid) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ，通名曰油酸(Oleic acid)，是屬反型，其屬順型者曰亞油酸(Elaidic acid)，其雙鍵在碳素數之中央，此種事實可以下列明之；即以二溴添加劑，與氫氧化鉀之醇溶液共熱而成硬脂油酸(Stearolic acid)，再氧化之，則生含有同數碳素之杜鵑花酸(Azelaic acid) $\text{C}_7\text{H}_{14}(\text{COOH})_2$ 與天竺葵酸(Pelargonie acid) $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$ 。



故油酸之結構，可以



表之。

油酸之丙三醇酯與軟脂酸酯，硬脂酸酯相混而為脂肪之主要成分。油酸之融點為 14°，沸點為 223°，其純粹者雖無臭，露置空氣中則吸氧而著色，同時即發一種臭氣。

油酸所含碳素與硬脂酸同，故使其還元而添加二原子之氫則成硬脂酸。還元之法，雖有藉鈀 Pd 等之催化作用而用電解法者，近時則用薩巴替爾 (Sabatier) 氏法，藉鎳粉之催化作用，以使氫直接添加，而變油狀酸為固態之烷酸，已廣行於工業界，是曰油之硬化法。

凝油酸為油酸之立體異構物，其融點為 51° ，沸點為 225° 。

橄欖油 (Olive oil)，扁桃油 (Almond oil) 等含油酸之丙三醇酯，在空氣中多不乾燥；而亞麻仁油 (Linseed oil)，桐油等類似油酸，吸收空氣中之氧而固化，所謂乾性油 (Drying oil) 也；其中尚含有亞麻油酸 (Linolic acid) $C_{18}H_{32}O_2$ 或蓖麻油酸 (Ricinoleic acid) $C_{18}H_{34}O_3$ 之丙三醇酯。

2. 炔酸類及二烯酸類 $C_nH_{2n-2}COOH$ 炔系烴之一氫為羧基所取代者，曰炔酸類 (Acetylene carboxylic acids) 具有一個叁鍵；二烯酸類 (Diolenic carboxylic acids) 則有二個雙鍵，二者互為異構物。

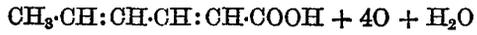
炔酸類之最簡單者曰丙炔酸 [Propin acid] 英名 Propiolic acid 亦名 Propargyl acid) $CH_2=C-COOH$ ，由二溴加丙烯酸脫去溴化氫而生成。



144° 時沸騰，為有類似醋臭之液體，易溶於水及酒精，能還元銀，鉍等，藉光線之作用而聚合。

二烯酸類中之最普通者曰己二烯 [2.4] 酸 [$\Delta_{2,4}$ Hexadion acid] (英名 Sorbic acid) $CH_3 \cdot CH=CH \cdot CH=CH \cdot COOH$ ，其衍生物存於

植物界,以高錳酸鉀氧化之則生乙醛及泯旋酸(Racemic acid)。

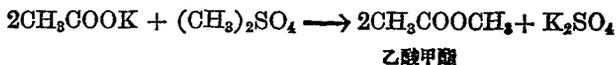
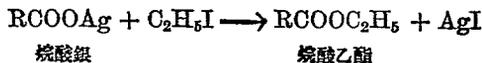


第九章 一鹽基酸之衍生物

§47 酯類 酯為酸中羧基之氫為烷基所取代而成之化合物，已如前述，乃因酸與醇反應而生，亦猶酸與鹽基作用而生鹽也。是種生成反應，曰酯化 (Esterification)。酯化反應不屬游子反應 (Ionization)，故反應之進行不特遲緩，抑且有逆反應——即酯類起加水分解而成酸與醇，所謂皂化 (Saponification) ——相伴，終至正逆兩反應達於平衡，不能有定量的進行，而如中和後生鹽之反應也。用硫酸鹽，酸等強酸為催化劑，頗有促進酯化速度之功用。

〔生成法〕(a) 酸或其鹽類與醇類混和，加濃硫酸少許而熱之。

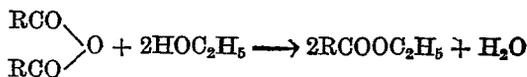
(b) 鹽類用鹵化烷基或硫酸烷基等烷化之，亦可



(c) 氯化醯反應與醇類亦生酯類。



酸酐亦能反應於醇類而生酯類與氯化醯同。



〔性質〕 酯類多為揮發性液體，不溶於水，存在於成熟果物之中而有快臭，故工業上多量製出以為人造香料。和水共熱則一部分皂

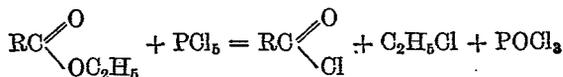
化而分解為酸與醇，加鹼類而熱之，則能速其皂化反應而達完全之域。



氮屢用以作用於酯類而生醃氮。

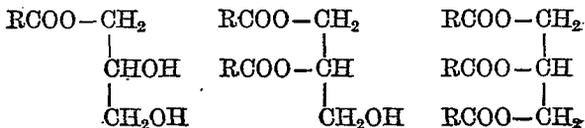


五氯化磷作用於酯類，則其中之氧常謂為氯所取代，而生氯化醃及鹵化烷基。



由高級之酸與醇所成之酯而存在於自然界者，有鯨蠟 (Spermaceti)，存在類於鯨之頭部，其主要成分為十六酸十六酯 (Cetyl palmitic ester) $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ 通常為白色結晶狀固體， 49° 時熔融。凡由高級之酸與醇所成固形之酯而如鯨蠟者，通稱曰蠟 (Wax)；蜂蠟 (Bees' wax)，蟲白蠟 (Schinesisches wax)，皆此類也。蜂蠟之主成分為十六酸十六烷 $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_{30}\text{H}_{61}$ ，蟲白蠟之主成分為二十六酸二十六烷 $\text{C}_{26}\text{H}_{51}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_{26}\text{H}_{53}$ 。

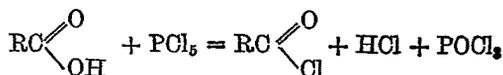
脂肪雖為與蠟類似之同種化合物，而均屬丙三醇酯；即此點而論則與蠟不同。普通之脂肪，乃硬脂酸，硬脂酸，油酸等之丙三醇酯。因丙三醇為三價，故生下列三種酯類：



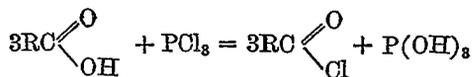
其由硬脂酸而成者，曰硬脂 (Palmitin)；由硬脂酸而成者，曰硬脂 (Stearin)；由油酸而成者曰油脂 (Olein)。若為酸之一分子所化合者，前冠壹 (Mono-) 字，二分子所化合者冠貳 (Di-) 字，三分子所化合者冠叁 (Tri-) 字，如壹硬脂，(Mono-palmitin) 貳硬脂 (Di-palmitin) 等。脂肪者，乃叁硬脂 (Tri-palmitin) 叁硬脂 (Tri-stearin) 叁油脂 (Tri-olein) 等混合而成者也。凡此丙三醇酯，用氫氧化鈉鹼化之，則成石鹼 (肥皂)，若用氫氧化鉀則生鉀肥皂，又通以過熱蒸氣而鹼化之則起加水分解而成遊離之丙三醇及烷酸。如是遊離之烷酸，與油酸相混，其融點甚低，故得壓榨之以去油酸，再與石蠟或蠟類混和以製蠟燭。日本之所謂木蠟 (Japan wax) 乃硬脂酸之丙三醇酯，脂肪也，非蠟也。

§48 氯化醯類 (Acyl chlorides) RCOCl 。

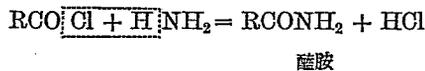
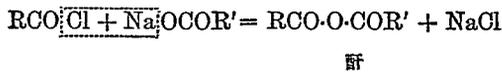
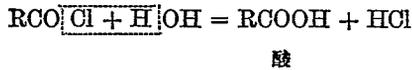
〔生成法〕 由酸受五氯化磷之作用而生。



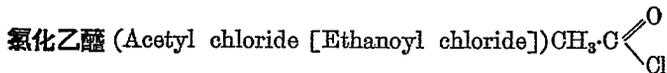
三氯化磷亦起近似之反應。



〔性質〕 氯化醯類多具刺激性臭，乃有毒之液體，在空氣中能發烟，遇水則分解。普通性易加入各種反應，作用於醇類則成酯，反應於烷酸鹽則成酐，若遇氨則成醯胺。因能以醯基 RCO' 取代各種原子團中之氫，故廣用為醯基輸入劑。



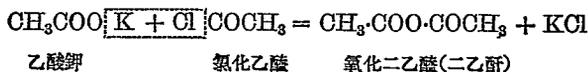
氯化醃類中，市場上較多而應用較廣者為氯化乙醃，及屬於芳香族之氯化苯甲醃(Benzoyl chloride)。



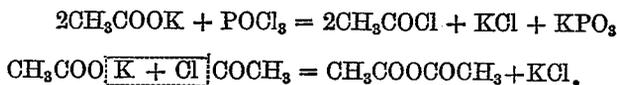
普通由三氯化磷與乙酸之反應而製之，為無色液體，55°時沸騰，遇水起激急之反應而分解，乃輸入乙醃 $\text{CH}_3\text{CO}'$ 於他化合物之重要試藥也。

§49 氧化醃類即烷酐(Acid anhydrides) $\text{RCO}\cdot\text{O}\cdot\text{COR}$ 。

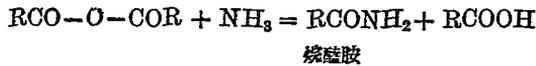
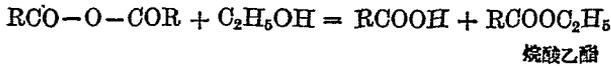
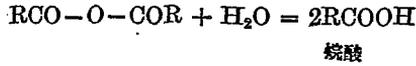
〔生成法〕(a) 以氯化醇反應於烷酸之鹼金屬鹽。



(b) 以氯化磷氧基(氧氯化磷)作用於烷酸鹽。



〔性質〕 氧化醃為無色氣體或液體，有易於加入各種反應之性。作用於水則成酸，作用於醇則生酸與酯，反應於氮則成酸與醃胺。

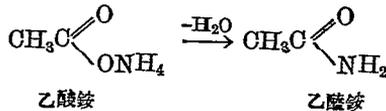


烷酐之鹽基有相同者，有相異者，最普通者曰乙酐 (Acetic anhydride [Ethan-acid anhydrid]) 其沸點為 137°

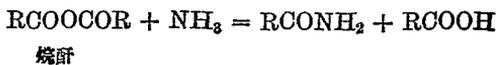
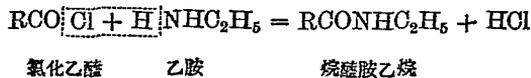
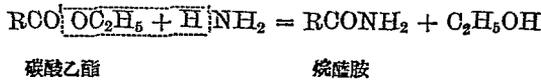
§50 醯胺類 (Acid Amides) RCONH_2 醯胺亦與胺類同，有第一，第二，第三三種，如下式：



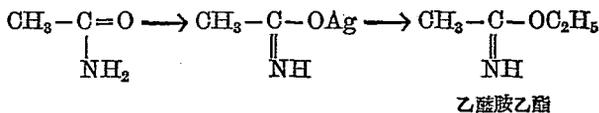
〔生成法〕(a) 由鈹鹽之乾餾而生成。



(b) 以氨或胺類作用於酯，氯化醯，或烷酐時而生成。



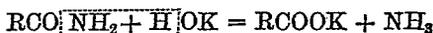
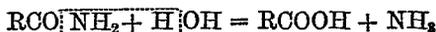
〔性質〕 最低級之甲酰胺(Formamide)爲液體,其他多爲固體,能溶於醇與醚,低級者且易溶於水。因有鹽基性之氨基,故能與酸結合而成化合物,如 $\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$; 但其鹼性甚弱,故至不安定。不特如此,即胺基之氫,因有醯基存在,得爲金屬所取代一如酸類。是種金屬化合物中,如銀之化合物,其銀不結合於氮而與氧化合;試以碘化烷基作用於銀化物,使烷基化入時,則烷基與氧結合而生亞胺醯(Imido-ester),可爲例證也。



由上述之關係,對於醯胺之結構除普通之式外,復得視若亞氨基化物(Imidohydrin)。



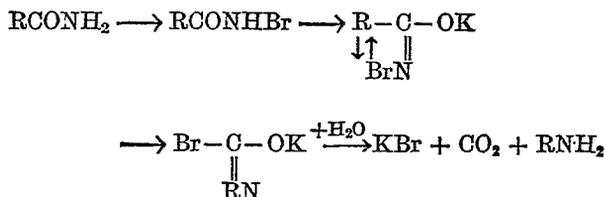
醯胺與酸或鹼類共熱,則失氮而變爲酸。時或與水共熱,亦能起相同之分解。



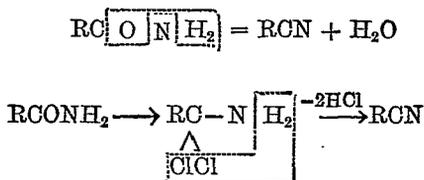
是種反應類似醯類之皂化,故亦有稱爲皂化者。

醯胺與溴及氫氧化鉀液共熱時,則其烷基由碳而移於氮以生胺類是曰霍夫曼氏反應。反應之際,溴先取代氨基之氫,俾成亞氨基化

物式之鉀鹽，然後烷基與溴發生轉位，而再分解。



酰胺與五氧化二磷五氯化磷共熱，則生成氰化烷基。五氧化二磷之作用在脫水，而五氯化磷則先以氯取代其氧，然後失去氯化氫而變為氰化烷基。



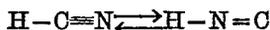
酰胺之最簡單者曰甲酰胺 (Formamide [Methanamide])
 HCONH_2 為無色黏稠之液體，沸點為 90° ，能溶於水，醇與醚。與三氯乙醛化合則成氯醛甲酰胺 (Chloral formamide) $\text{CCl}_2\text{CH}(\text{OH})\text{NHCHO}$ 可作安眠劑用，其融點為 115° 。

乙酰胺 (Acetamide [Ethanamide]) $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ 成長針狀之結晶，融點為 82° ，沸點為 222° ，能溶於水與醇。

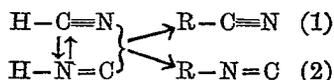
高級之酰胺無可特記者，故從略。

§51. 腈類(Nitrites) RCN 亦曰氰化烷基 (Alkyl cyanide) 可視為一鹽基烷酸羧基上之 $=\text{O}$ 及 $-\text{OH}$ ，被三價之氮所取代而成之

化合物，亦得視為烷基之氰化物。其最低級之甲腈 (Formonitrile [Methan-nitrile])，即氰化氫 (Hydrogen cyanide)，論其結構可作 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ ，亦可作 $\text{H}-\text{N}=\text{C}$ ，故或可視若二者之互變體 (Tautomer) 如下式：

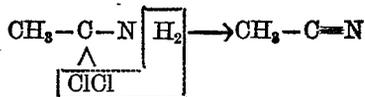
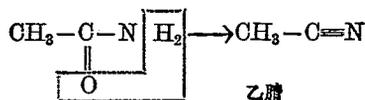


然據各種反應，以烷基代其氫時，則所成之烷基化合物，二者完全獨立，各不相同。

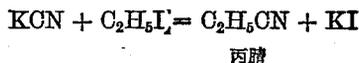


烷基與碳化合者 (1) 為腈類；與氮結合者 (2) 為異腈類 (Isonitrile)，腈屬之異構物也。

〔生成法〕(a) 由醯胺之脫水而生成；普通用五氧化二磷，五氯化磷等為脫水劑。



(b) 以氰化鉀與鹵化烷基作用而製之。

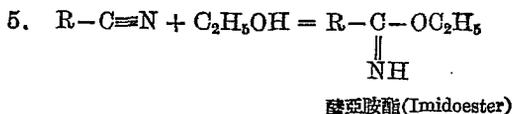
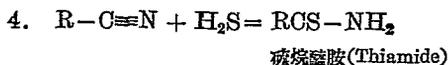
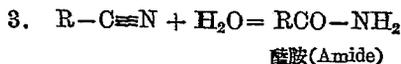
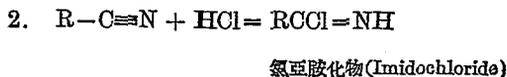
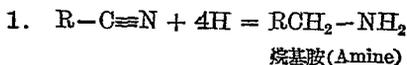


(c) 高熱異腈類時，則其烷基由氮移於碳而成腈類。

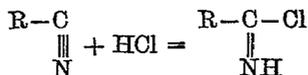


由此反應可知腈與異腈間自有至密之關係。

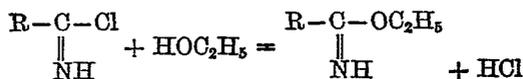
〔性質〕 腈類中之甲腈(Formonitrile)，即氰化氫，因其氰基不結合於烷基而化合於氫，故與其他之腈大異其性質。例如腈類普通皆具醚臭，多為中性，俱不溶於水，而甲腈則為具不快臭氣之有毒氣體，易溶於水而呈酸性，且能形成各種之鹽。腈類具有叁鍵之不飽和帶，故易起各種添加反應，即添加於方析氫(Nascent hydrogen)而成烷基胺，添加於鹵化氫而成鹵亞胺化物，添加於水，硫化氫，醇，而各成醯胺，硫烷醯胺，醯亞胺酯等。



就中(3)之反應藉濃硫酸之作用等而誘起，(5)之反應以鹽酸通於其混合物而發生，即先由(2)之反應生成氯亞胺化物，然後與醇作用而變為醯亞胺酯，其式如下：

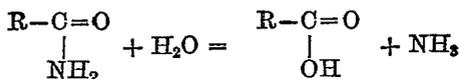
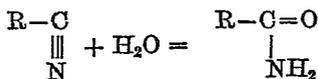


氯亞胺化物

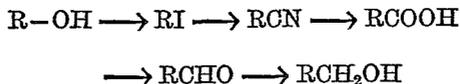


酯亞胺酯

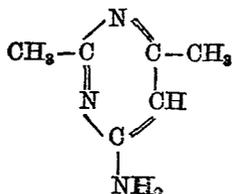
腈類與水共熱，則先添加水而成醯胺如 (3) 之反應，更起水析作用而遊離酸類；是種反應因與酯類之皂化相類似，故亦有稱為皂化者。



是種皂化反應易起於腈類與酸或鹼共熱之時，故將一有機化物，變為多一碳原子之高級物時，屢利用之；茲以式示其變化如下：



甲腈，即氰化氫，普通均載入無機化學，茲姑從略。乙腈 (Acetonitrile [Ethan-nitrile]) CH_3CN 為沸點 82° 之液體，具有一種快臭，與鈉共熱至 150° 時，則三分子聚合而生三聚乙腈 (Cyanmethine)

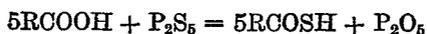


§52 硫代酸類 (Thio-acid) 一價烷酸存有二氧，若以硫取代之則可得三種硫代酸如下：

1. $\text{RC} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{SH} \end{array}$ (Thio-acids [Thiolic Acids 硫羧酸類])
2. $\text{RC} \begin{array}{l} \text{S} \\ // \\ \text{SH} \end{array}$ (Dithionic Acids [Thionthiolic Acids 硫羧巰酸類])
3. $\text{RC} \begin{array}{l} \text{S} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$ [Thionic Acids 硫羧酸類]

第一種，羧基中 OH 基之氧為硫所代，故稱硫羧酸類，乃硫代酸類中之最普通者；第二種，羧基中之氧完全被代，名曰硫羧巰酸類；第三種，羧基中 CO 基之氧被代，名曰硫羧酸類，乃最近所發見者。

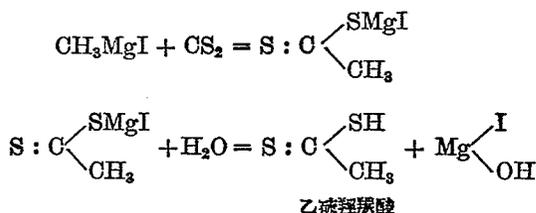
硫羧酸類 $\text{R} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{SH} \end{array}$ 由五硫化二磷作用於烷酸而生成。



硫醇酸類中之最普通者曰乙硫羧酸，即硫醋酸 (Thiacetic Acid [Ethaniol-acid])，沸點 93° 之液體也。其臭半似乙酸，半似硫化氫。其能生酯類，鹽類，酸酐等均無異於乙酸；重金屬鹽多不安定，熱之則

分離硫化金屬，故定性分析上每用之以代硫化氫。

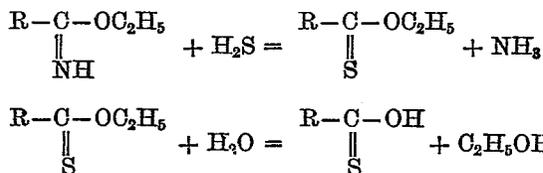
硫羧酸類 RCSSH 以鹵化烷基鎂作用於二硫化碳而生，其反應如次：



乙硫羧酸 [Ethanionthiol-acid] 為黃紅色之液體，具不快之臭，易

於氧化而成二硫化物 $\text{CH}_3\overset{\text{S}}{\parallel}\text{C}-\text{S}-\text{S}-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{CCH}_3$ 。

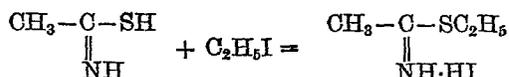
硫羧酸類 RCSOH 硫亞胺酯之醚溶液中，通入硫化氫，取其生成之酯用氫氧化鉀皂化之而製成。



為黃色液體，有類似乙酸之臭。是種酯類之醇溶液，以氨作用之，則生硫代噻胺(Thiamide RCSNH_2)。硫代噻胺又可以五硫化二磷作用於普通之噻胺，或以硫化氫添加於腈類而生成。噻胺除 RCONH_2 式

外，復可反應如 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ 已如前述而硫代噻胺則更多反應如 $\text{R}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{SH}$

者。例如使其烷化之時，烷基與硫化合而生硫代醯亞胺酯 (Thioimidoesters)。



§53 氮化合物 醯胺之 CO 基之氧，代以亞氨基 =NH 而成

$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{NH} \end{array}$ 式之化合物，名曰亞氨基脛胺特稱曰脛 (Amidines 脛

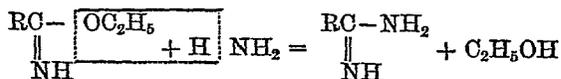
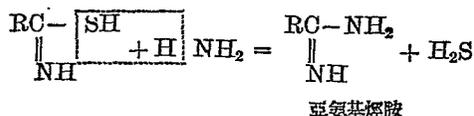
讀如米)。羧酸之羧基之氧，代以 =NOH 而成 $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NOH} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$ 式之

化合物，名曰脛脛酸 (Hydroxamic Acids)。醯胺之羧基之氧，代以

=NOH 而成 $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N}\cdot\text{OH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$ 式之化合物，名曰脛脛 (Amidoximes

or Oxamidines)。

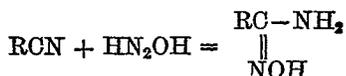
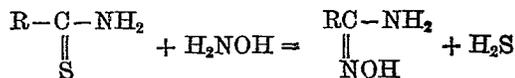
亞氨基脛胺 以氨作用於醯亞胺酯或硫代醯胺而生成。



為強鹼性之物質，比較的不安定，其亞氨基易為氧所代而使氮分離。

脛脛酸以脛胺作用於酯類，醯胺等而生成。因為酸類，故有生金屬鹽之反應。

胺胏以羥胺作用於硫代醯胺或腓類而生成。



爲結晶狀之化合物，性不安定，易於分離羥胺。

§54 鹵素取代物 烷酸之烷基上之氫，爲鹵素所取代而成之酸，其數甚多。

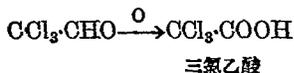
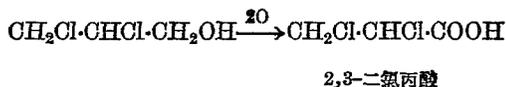
〔生成法〕(a) 通氯於烷酸而曝諸日光，則直接取代其氫；溴在
高溫時亦能起同一反應。不用烷酸而用氯化醯，酸酐時則反應更易。

(b) 添加鹵化氫於烯酸而生成；而鹵素所添加者，必爲離羧基
較遠之基，卽不飽和帶 α, β 間之 β 上。

(c) 以五氯化磷作用於醇酸而生成。



(d) 將氯代醇類或醛類(Chlorinated alcohols or aldehydes)
氧化之時亦能生成。



〔性質〕 鹵素代烷酸之酸性，普通較烷酸大；其加入各種反應
也，亦較烷酸易。藉方析氫而變爲原酸；因水，鹼類等之作用，得以羥

基代鹵素而成醇酸；因氮之作用而成氨基酸；作用於氰化鉀而成氰脂肪酸(Cyan-fatty acids)等，均與鹵化烷基相似。

乙酸之氯取代物，如一氯乙酸 (Monochloroacetic acid) $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{COOH}$ 為融點 62° 之固體，二氯乙酸 (Dichloroacetic acid) $\text{CHCl}_2\cdot\text{COOH}$ 為沸點 191° 之液體，三氯乙酸 (Trichloroacetic acid) $\text{CCl}_3\cdot\text{COOH}$ 為融點 55° 之固體。是類之酸亦能生成酯類，酰胺，以及其他種種之關聯體，與烷酸同。

§55 甲酸之關聯體 甲酸與其他烷酸不同，其 CO 基不與碳化合而結合於氫，已如前述；故其關聯體亦有與其他烷酸之關聯體不同者。茲就特殊者述其二三如下：

(1) 三碘甲烷 (Iodoform) 三溴甲烷 (Bromoform) 三氯甲烷 (Chloroform) 三氯甲烷，三溴甲烷，三碘甲烷為甲烷之三鹵素取代物，又得視為甲原酸 (Ortho-formic acid) $\text{CH}(\text{OH})_3$ 之三羟基以鹵素取代者。三氯甲烷與醇鈉置於醇溶液而熱之，則成甲原酸酯。

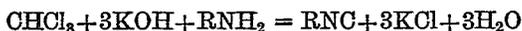
〔生成法〕 取含有甲基之有機物，如乙醇，丙酮等，用鹵素及鹼類處理時而生成。此種反應先生三鹵素醛或丙酮，由此再藉鹼類分解而成三氯甲烷等。

工業上製造三氯甲烷時，取乙醇或丙酮用漂白粉處理之；欲製純品時則以鹼類分解三氯乙醛亦可。

三溴甲烷，三碘甲烷普通用氫氧化鉀及鹵素處理乙醇，丙酮等而製之。近時有用電解法製造三碘甲烷者，即以乙醇或丙酮混入碘化鉀水溶液，加碳酸鈉若干，而以鉑為陽極以電解之。

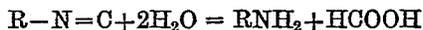
〔性質〕 三氯甲烷，三溴甲烷皆為無色液體，前者之沸點為 62° ，後者為 151° ，而融點為 8° 。三碘甲烷為融點 120° 之黃色結晶體，具有一種特臭。三者皆不溶於水，且非十分安定之化合物，遇空氣中之氧及日光，則三氯甲烷一部分變為二氯化羰基 (Phosgen) COCl_2 ，三碘甲烷則遊離其碘而生二氧化碳，一氧化碳。

三氯甲烷與鹼類共熱則變甲酸；與第一胺及氫氧化鉀之醇溶液共熱則成異腓，即肱 (Carbylamine)。肱具特臭，故易察出其生成，因而得用此反應以行第一胺之定性分析。



(2) 異腓或肱類 (Isonitrile or Carbylamine) $\text{R}-\text{N}=\text{C}$ 異腓與腓不同，其烷基不與碳化合而結合於氮，故為腓之異構物。特名曰肱 (肱讀如卡)。

第一胺與三氯甲烷混合，加氫氧化鉀之醇溶液而加熱則生肱；又氰化銀烷化時亦能生成。為無色之液體，具極不快之臭，不溶於水。腓與稀酸共熱，則因加水分解而生烷酸，然肱則生第一胺及甲酸如下式：



又強熱之，則碳與氮互易其位置而成腓。

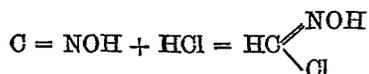


故氰化鉀之烷化，行於低溫時主成肱，高溫時主成腓。

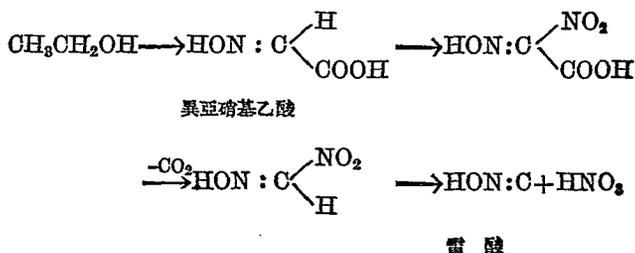
甲肱 (Methyl carbylamine) 即異乙腓 (Iso-acetonitrile)，

$C_3H-N=C$ 亦名異氰化甲基 (Methyl isocyanide), 爲沸點 59° 之液體, 乙脒 (Ethyl carbylamine) C_2H_5NC 爲 79° 之液體。

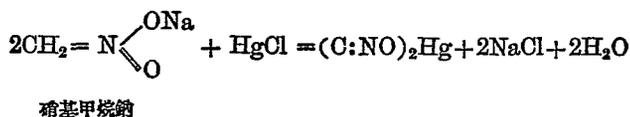
(3) 雷酸 (Fulminic acid) $C=NOH$ 卽脒脒 (Carbyloxime), 爲對應於一氧化碳之脒, 具酸性, 能生金屬鹽, 然亦能與強酸化合。如與鹽酸化合則成甲醴氯脒 (Formyl chloridoxime)。



金屬鹽中之最重要者爲汞鹽 $(C:NO)_2Hg \cdot \frac{1}{2}H_2O$, 以水銀溶於過分硝酸, 復以酒精作用之而生成。或以二氯化汞 (昇汞) 液作用於硝基甲烷鈉 (Sodium nitromethane) 亦能生成。在第一反應, 酒精先氧化爲異亞硝基乙酸, 然後變爲雷酸。



第二反應如次:



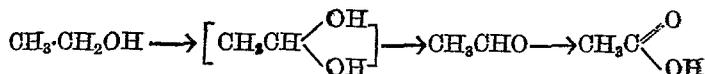
雷酸汞 (Mercury Fulminate) 爲有光澤之白色針狀晶體, 能溶

於熱水。性不安定，受熱或受打擊，則起猛烈爆發；遇濃硫酸亦能生同一變化。以強鹽酸處理之則分解為脛胺及甲酸。

雷酸銀 (Silver Fulminate) $C : NOAg$ 亦為白色針狀晶，爆發性更富於汞鹽。

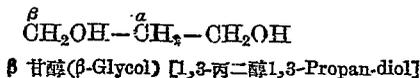
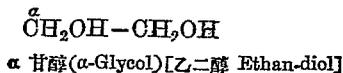
第十章 二元醇類及其氧化物

§56 二元醇類(Dihydric Alcohols) 即甘醇類(Glycols) 視若經初步氧化之醇,若更氧化時,則其作用仍起於既受氧化之碳素,結果生醛類或酮類,然後成烷酸;而其烷基不變。茲以乙醇為例,示其變化如次。



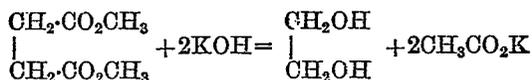
若欲氧化一元醇類之烷基而輸入羥基以成 $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$,則不能用直接氧化法,不得不採取他法。

如是相異二碳素各具羥基之化合物,曰二元醇類,亦曰甘醇類。二羥基有相鄰接者,有隔一碳素或數碳素者,均以一羥基為基點而用 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 等區別碳素之位置以命其名。

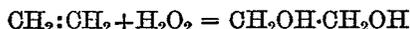


國際命名法則於合同數碳素之烴名加 -di-ol 於其後以名之。例如 $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ 曰 Ethan-diol (乙二醇)。

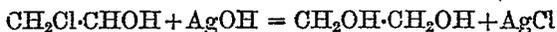
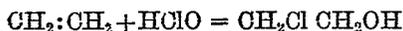
(生成法)(a) 以乙酸銀處理鹵素化烯類而成乙酸酯,再用鹼類皂化之。



(b) 烯系經用二氧化二氫氧化之亦能生成。

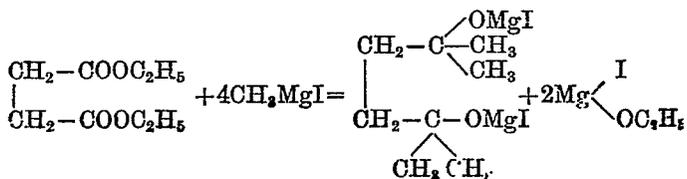
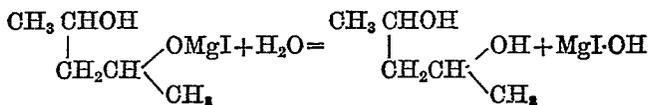
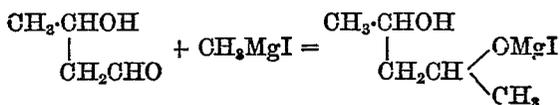


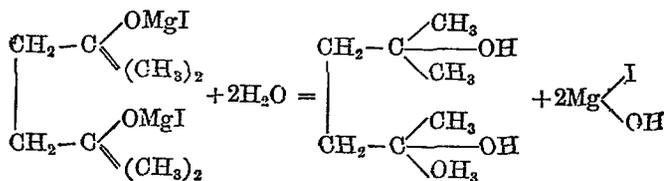
(c) 添加次氯酸於烯類所成之氯氫化物 (Chlorhydrin) 用氧化銀處理之。



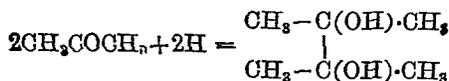
(d) 如一元醇類，以對應的醛類，醇類，二酮類等還元，亦能生成。

(e) 醛醇類，二羧酸酯等藉格利那爾特氏試藥之反應以生成。

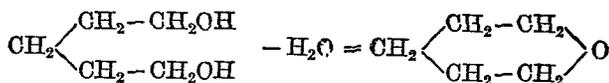
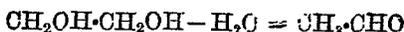




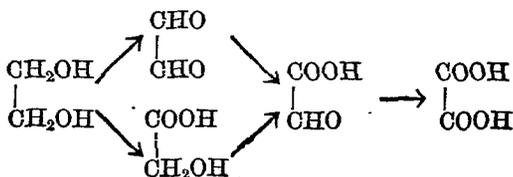
(d) 甘醇類中之扁片醇(Pinacone)因丙酮之還元而生成。



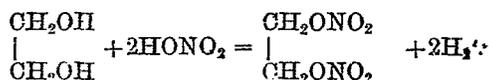
〔性質〕 甘醇類與醇類異，多為濃厚之液體而有甘味。對於水之溶解度隨羥基之增加而增加，對於醚則隨之而減少。甘醇類中之含第一醇基者，因氧化而變為醛類，烷酸，雖與醇類同，而含其他之醇基者則分解。對於脫水劑，α 甘醇類雖能生醛類，而 γ β 甘醇類則成氧化物。



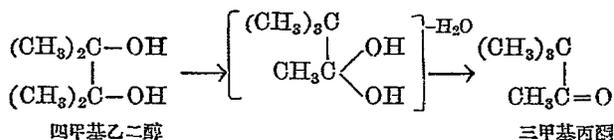
乙二醇(Ethylene glycol [Ethan-diol]) $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ 為甘醇類之最簡單者，故可單稱為甘醇。沸點 198°之濃厚液體也。以硝酸氧化之，則隨氧化之程度而生種種之化合物。



用硫酸與硝酸之混合物處理之，則成硝酸酯，如一元醇類。

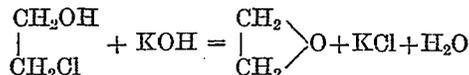


扁片醇 (Pinacone, 即四甲基乙二醇 (Tetramethyl ethylene glycol) $(\text{CH}_3)_2\text{COH}\cdot\text{COH}(\text{CH}_3)_2$ 含六分子之結晶水, '由水溶液而結晶, 露於空氣則風化; 融點為 42° 。是物可由丙酮還元而生成, 以稀酸處理之則其分子內部發生轉位, 同時縮水而成一種酮類。名曰三甲基丙酮 (Methyl Tertiary Butyl Keton) 亦曰扁片醇油爾 (Pinacolone) 是種性質, 名曰扁片醇油轉位 (Pinacolone rearrangement)。



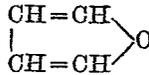
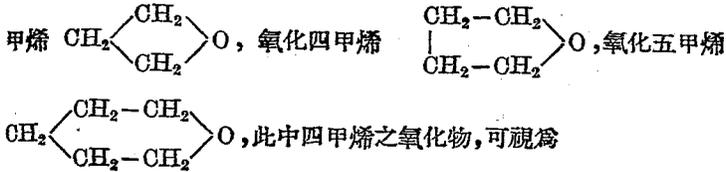
氧化乙烯 (Ethylene oxide) $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{O}$ 為應對於乙二醇之無水

物, 以氫氧化鉀處理氯羥化物而生成。



此為是類氧化物中之最簡單者, 在 13° 沸騰之液體也。性如不飽和體, 故可添加各種物質, 例如與水化合而成乙二醇, 與氨化合而成 2-氨基乙醇 $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\text{OH}$; 與鹵化氫作用而生鹵羥化物 (Halohydrin); 與方析氫作用而生乙醇。

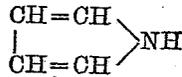
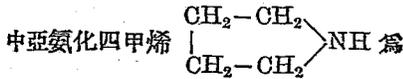
氧化乙烯爲氧化多甲烯 (Polymethylene oxide) 之最簡單者，故得稱曰氧化二甲烯 (CH₂ 曰甲烯 Methylene)。其次，有氧化三



—氧二烯伍圈 (Furfurane 呋喃)

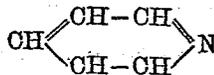
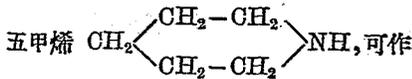
之氫化物，而名之曰四氫化呋喃 (Tetrahydro-furane)。

上述氧化物之氧，亦得代以二價之亞氨基 NH 而成化合物。其



—氮二烯伍圈 (Pyrrol 吡咯)

之四氫化物，名曰四氫化吡咯 (Tetrahydro-pyrrol)。同理，亞氮化

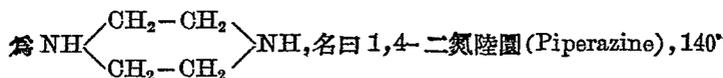


—氮三烯陸圈 (Pyridin 吡啶)

之六氫化物觀，名曰六氫化吡啶 (Hexahydro-pyridin)；現今得藉氧

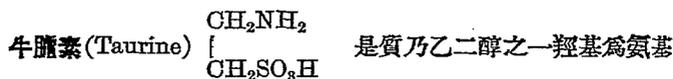
化與還元而使其相互變化。

與是類化合物至相似者，有含二亞氨基之雙亞氮化四甲烯，其式

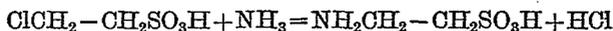


熔融之鹼性化合物也。與尿酸化合所生之鹽，性易溶於水，故醫藥上使用之。

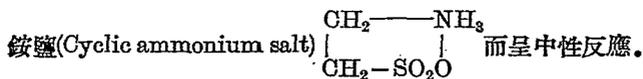
§57 甘醇之關聯體 甘醇類亦能生各種化合物與醇類同，今避列舉之煩，擇其重要者記述一二於下：



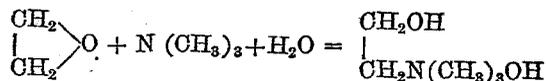
所取代，他—羥基爲磺基所取代而成者，學名氨基乙磺酸 (Amidoethyl Sulphonic Acid)；大都存於動物之膽汁中——牛膽尤甚，可用氨作用於氯乙磺酸而合成之。



晶體頗大，易溶於熱水， 240° 熔融而分解。或者其分子內形成環



膽素 (Choline) $\text{HOCH}_2 - \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ 存在於動物之腦，及成卵黃素 (Lecithin) 之化合物，而存於卵黃之中；又在植物界忽布 (Hop) 中亦有之，故得由啤酒中察出。膽素之合成的製法，將三甲胺反應於氧化乙烯之濃厚水溶液而成。



具強鹼性，在空氣中則潮解。與鹵化氫化合則成銨鹽；與重土水 (baryta water) 共熱，或自行腐敗，則成神經素 (Neurine) $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{N}(\text{CH}_2)_3\cdot\text{OH}$ 。此外，蛋白質腐敗時，亦隨之而生成。膽素雖屬無害物質，而神經素則具至劇之毒性。

§58 醇醛類，二醛類，二酮類等 氧化二元醇類時，隨氧化之程度不同而生醇醛及其他之氧化物。

(1) 醇醛類 (Hydroxy-aldehyde) 醇醛類為含有醛元與羥基之化合物，即二元醇類初步之氧化物也。如乙二醇以過氧化氫氧化之，則其一醇元為所氧化而成醛，以生乙醇醛 (Glycolyl aldehyde) $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHO}$ (2- 羥乙醛) 是類中之最普通者，為 3- 羥丁醛 (Aldol) 由乙醛縮合而成者也。3- 羥丁醛 $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$ 為無色無臭之液體，能溶於水，其化學的反應多與醛類相似，能還元銀液。貯之過久，則聚合，在常壓蒸餾之，則縮水而成丁烯(2)醛。

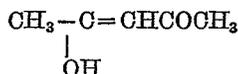
(2) 二醛類 (Dialdehydes) 是類之最簡單者為乙二醛 (Glyoxal [Ethandiol]) $\text{CHO}\cdot\text{CHO}$ 由乙二醇之氧化而生，為黃色晶體，15° 時熔融。亦具醛類之特性，有聚合之傾向；能還元銀液，且能添加亞硫酸氫鈉。加入鹼類則氧化與還元同起而生乙醇酸 (Glycolic acid [Ethanol acid]) $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{COOH}$ 。

(3) 二酮類 (Diketones) 為含二酮元之化合物，其相鄰接者曰 α 類，隔一碳素者曰 β 類等。

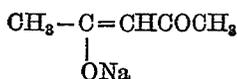
α -二酮類即 1,2-二酮類,最普通者為丁二酮 (Diacetyl[Butandion]) $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$; β -二酮類即 1,3-二酮類,最普通者為 2,4-戊二酮 (Acetylacetone [2,4-Pentan-dion]) $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ γ -二酮類,即 1,4-二酮類,最普通者為 2,5-己二酮 (Acetylacetone [2,5-Hexan-dion]) $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ 等。

丁二酮為黃色液體,沸點為 88° ,其臭若苯二酮(Quinone);遇鹽酸則三分子聚合而成晶狀物。

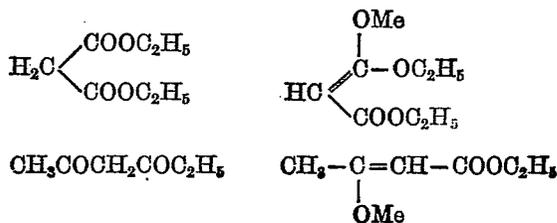
2,4-戊二酮為在 137° 沸騰之液體,能與金屬化合而生鹽;其與二羰基化合之碳上之氫,普通有易為金屬所代之性;一如丁酮酸之 CH_2 之氫,或丙二酸之 CH_2 之氫。如是為金屬所取代而成之化合物,性如鹽類;其結構式有二種,例如 2,4-戊二酮除普通之式外,有如



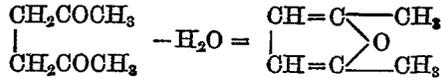
之結構,其羥基之氫得以金屬取代,故如鈉鹽之式當如下:



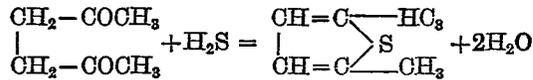
丁酮酸酯及丙二酸酯之金屬鹽亦然。



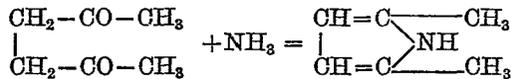
2,5-己二酮 爲在 194° 沸騰之液體，水，醇，醚中皆能溶解，與脫水劑——二氯化鋅，五氧化二磷——共熱，則成二甲基呋喃 (Dimethyl furfurane)。



與五硫化二磷共熱，則既脫其水而其氧復爲硫所取代，而成二甲基噻吩 (Dimethyl thiophene)。



又與氨之醇溶液，則成二甲基吡咯 (Dimethyl pyrrol)。



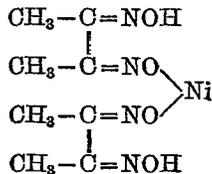
以上三反應，爲 γ -二酮類所同具，故用以生成呋喃，噻吩，吡咯等之衍生物。

2,3-丁二脞 (Dimethyl glyoxime [Butan-dioxime])

$\text{CH}_3-\text{C}(\text{NOH})=\text{C}(\text{NOH})-\text{CH}_3$ 上述之醇醛，二醛，二酮等，皆有相對應之脞，

就中對應於二酮之脞名曰二脞類 (Glyoximes or Dioximes)；與鎳，

鈷，鐵，銅等化合，有形成着色化合物之性。式「丁二脞」鎳，其組成如



殆不溶於水；鎳鹽溶液中加二胛之醇溶液，則成赤色結晶而沈澱，故鎳之分析賞用之、丁二胛為白色晶體，融點為 234°，雖不溶於水，而在酒精中則能溶解 1% 餘。

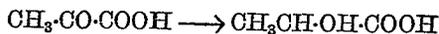
§59 醇酸類 (Alcohol- or Oxy-acid) $C_n H_{2n} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ 醇酸者，

如其名所示，除含有羧基能顯酸之作用外，復合羥基能顯醇之性質者也。亦可視為酸之烷基之氫，為羥所取代，而成羥代烷酸 (Oxy-fatty acid)。國際命名法於烷酸名之煙名末加 ol 以名之，如 $CH_2(OH) \cdot COOH$ 曰 Ethanol Acid (羥乙酸)。

〔生成法〕 將至少含有一個第一醇基之二元醇，用稀硝酸氧化之。



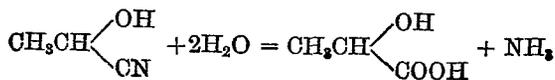
因醛酸，酮酸等之還元亦能生成。



鹵代烷酸用氧化銀處理之，或氨基酸用亞硝酸分解之亦得製成。



將羥化物 (Cyanhydrin) —— 醛與氫化靖之添加體 —— 水析之亦能生成。



由上法所生成者，限於 α 醇酸，可不待言。

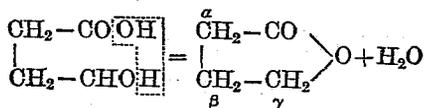
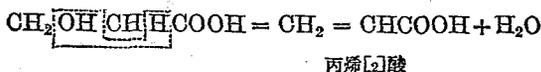
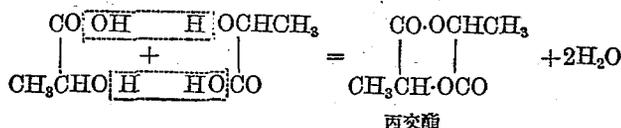
〔性質〕 醇酸較諸同數碳素之烷酸，短於揮發性，因含有羥基故對於水之溶解度變大，而於醚則減少。其化學的性質兼有酸與醇之所具，而不若烷之安定，即蒸餾之時多不能完全餾出而分解。或因其含有羥基，故抵抗氧化作用之力變弱，直即變成醛酸，酮酸等，甚或分解。又有交酯(Lactide)及內酯(Lactone)生成反應，是乃因羥基與羧基之共同作用而衍生者；即單熱醇酸時或與稀硫酸共熱時，縮其水，而由

α 醇酸生交酯，

β 醇酸生不飽酸。

γ, δ 醇酸生內酯。

而 γ 及 δ 化合物尤易縮水，縱在常溫時其溶液每變為內酯。

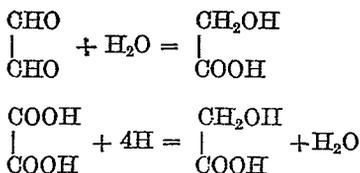


丁內酯[Butanolid](γ -Butyrolactone)

凡環狀體以五碳環及六碳環為最安定，其他多不安定，縱能一旦

生成亦易分解；反之，如直鏈狀化合物，凡有適於生成五碳環及六碳環之組成者，每自變為環狀體； γ 或 δ 醇酸之變成內酯，即此理也。

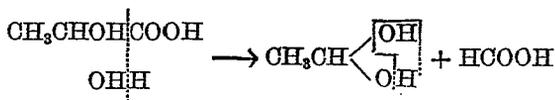
羥乙酸 [Ethanol acid] $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{COOH}$ 普通稱甘醇酸 (Glycolic acid) 常存於植物界，如未熟之葡萄等中。以鹼類作用於乙二醛時，則還元與氧化並行，變成羥乙酸；又可將乙二酸還元而製之。



羥乙酸為無色晶體，融點為 80° ，能溶於水及醇。

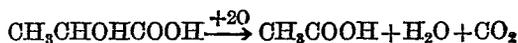
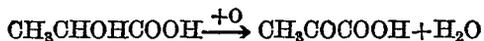
2-羥丙酸 [2-Propanol acid] $\text{CH}_3\text{CHOH}\cdot\text{COOH}$ 普通稱乳酸 (Lactic acid) 牛乳等腐敗時，蔗糖，乳糖等起乳酸發酵 (Lactic fermentation) 時均能生成。乳酸發酵起於乳酸菌 (Bacillus acidilactici) 作用於糖類溶液時；桿菌間殘存所生之酸，至屬不利，故常加碳酸鈣以中和之。其他之生成法，得由一般生成法所述而推知之。

2-羥丙酸如糖漿，能溶於水，醇，醚等，雖具非稱碳原子而無轉偏極面性，蓋為左右體之等量混合物也。蒸餾時能縮水而成交酯，與稀硫酸共熱則分解為乙醛及甲酸。



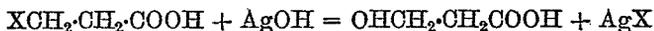
因氧化或還元均易生變化：徐氧化之則成酮酸，強氧化之則發二氧化碳

成而乙成酸；又用碘化氫使還元則生丙酸。



2-羥丙酸又名發酵乳酸 (Lactic acid of fermentation) 得用番木龍鹼 (Strychnine) 或嗎啡 (Morphine) 鹽等分割為左右二旋光體，其中右旋乳酸 (Dextralactic acid) 存在於肉汁中，為 26° 熔融之潮解性固體，左旋乳酸 (Lævolactic acid) 除轉偏性外，其性質與右旋者略同。

2-羥丙酸之異構物，有稱為 3-羥丙酸 [3-Propanol acid] $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{COOH}$ 者，(英名 Ethylene lactic acid, 因之 2-羥丙酸名曰 Ethylidene lactic acid) 以氧化銀處理 β 鹵代丙酸，或以丙烯酸與氫氧化鈉共熱至 100° 時而生成。

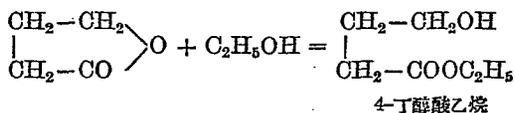


為濃厚糖漿狀之液體，熱之則縮水而成丙烯酸；用硝酸氧化之則生乙二酸。

γ -醇酸因羥基與羧基之作用，縮水而生內酯——同一分子內之酯——之傾向頗強，故有酸方生成而即變生內酯者。是類內酯遇碳酸鹼類或苛性鹼類而成鹼類之醇酸鹽。

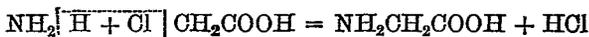
γ 或 δ 內酯多為能溶於水，醇、醚之液體，得由其水溶液用碳酸鹼類分離之。與水共熱，則一部分成醇酸；用苛性鹼類處理即開鏈而生

醇酸鹽，若用碳酸鹼類則較緩徐。與硫酸之醇溶液共熱，亦成開鏈狀之醇酸酯。



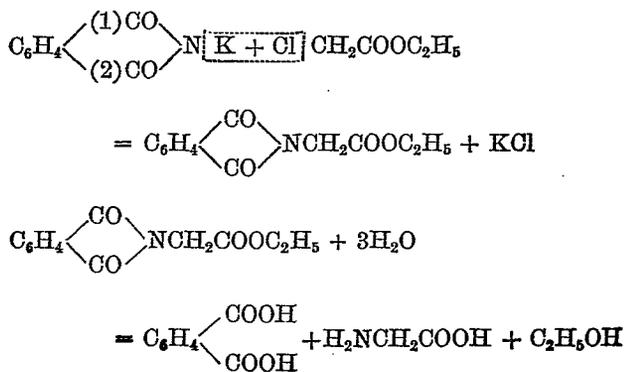
§ 60. 氨基酸類 (Amido- or Amino-fatty Acids) 氨基酸為羧酸之烷基之氫被 NH_2 所取代之化合物。因氨基之位置 (對於 COOH) 而別為 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 等類，與醇酸同。廣存於生物界。蛋白質分解時能生成之。

(生成法)(a) 鹵代酸類與氨共熱得製成之。

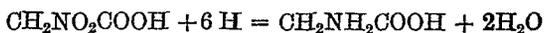


氨基乙酸

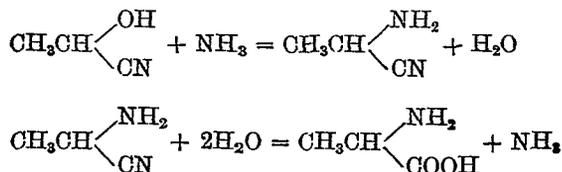
時或以苯二甲酰亞胺鉀 (Potassium phthalimide) 代氯，反應於鹵代羧酸酯，取其生成物與酸共熱，使起加水分解而製成之。



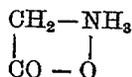
(b) 硝基羧酸還元時亦可。



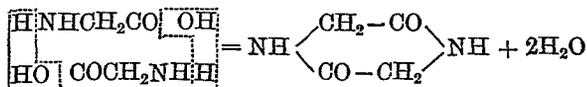
(c) 以氮作用於氰羧化物製成氨基酸之腓然後皂化之。



〔性質〕 氨基酸多為結晶性固體，雖不溶於醇，醚而能溶於水，因其性質多與鹽相似，故氨基與羧基得視若化合而成銨基者；即氨基乙酸之式，與其謂為 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ，不若謂為

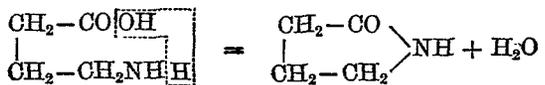


之一致於事實。氨基酸除能成鹽類或酯類外，因具有氨基故復能與其他強酸化合而成銨鹽。對於脫水作用，與醇酸類似，由 α 氨基酸二分子得生類於內酯之縮水物。



(二) 氨基乙醯酐

又 γ 或 δ 氨基酸能成與內酯相似之縮水物，名曰環胺 (Lactam)。



4-氨基丁酸

環4-氨基丁酐 (γ -Butyrolactam).

氨基乙酸 (Amido-acetic Acid [Amino-ethan Acid] $\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2\cdot$

COOH 或 $\begin{array}{c} \text{NH}_3-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{CO} \end{array}$ 通稱甘膠 (Glycocoll or Glycin) 製法如一般生成法所述, 爲 235° 熔融之晶體, 溶於水有甘味, 熔融時即分解。

反應於三氯化鐵則呈深紅色。

是酸氨基之氫爲甲基所代, 成甲氨基乙酸 (Methyl Glycocoll),

通稱曰肉素 (Sarcosine) $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{NH}(\text{CH}_3) \\ \text{COOH} \end{array}$, 卽肉中察出之肌肉素

(Creatine) $\text{NH}:\text{C} \begin{array}{l} \text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$, 分解生成物之一也。以咖

啡素 (Caffeine) 與重土水共熱時亦能生成, 爲在 215° 附近熔融之晶體, 善溶於水。

化合於氮之三氫, 皆爲甲基所代, 則成三甲氨基乙酸 (Trimethyl Glycocoll), 通稱曰甜菜素 (Betaine), 其構造式普通採環狀式

$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3 \\ | \quad | \\ \text{CO} \quad \text{O} \end{array}$, 存在於甜菜, 棉實等之中, 293° 時熔融而分解。

2-氨基丙酸 (α -Amidopropionic Acid [2-Amino-propan Acid])

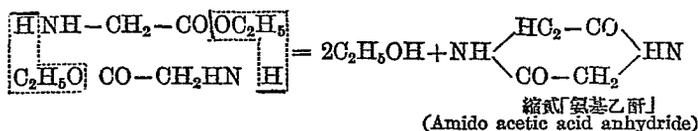
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ 通名阿拉寧 (Alanine), 因含非稱碳原子, 故具轉偏極面性。右旋 2-氨基丙酸各種蛋白質分解時能生成, 297° 分解之晶體也。

高級氨基酸中, 2-氨基 4-甲基戊酸 (α -Amido-isocaproic Acid)

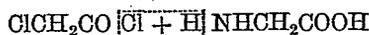
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ 通名閃白素 (Leucine), 存在

於動物體，或由蛋白質等之分解而生成。

多縮氨酸(Polypeptide) 蛋白質受水析作用能生各種氨基酸，故聚合氨基酸可得類似蛋白質之化合物。α氨基酸酯溶於水而放置之，則起縮合作用，而一部分復成類似交酯之環胺。



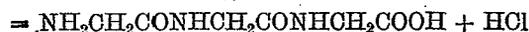
是項環酐乃一縮式「氨基乙酸」(Glycyl glycine or Amino aceto amino acetic acid) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{NHCH}_2\text{COOH}$ 之縮水物，如是凡由二個氨基醯(Amido-acyl) 縮合者曰二縮氨酸(Dipeptide)，由三個氨基醯縮合者曰三縮氨酸(Tripeptide)，由三醯以上縮合者曰多縮氨酸(Polypeptide)。多縮氨酸之製法，先以氯化鹵代醯作用於氨基酸，取其生成物使與氨反應。



氯化氨基乙醯



一縮式「氨基乙酸」



二縮式「氨基乙酸」

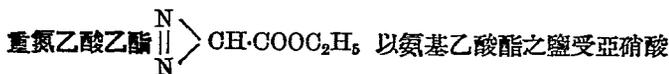
用其他之氨基酸，亦得如上述之法製成種種之多縮氨酸。

多縮氨酸多能溶於水，其鹼性溶液如蛋白質，遇硫酸銅則呈赤色以至紫色，所謂**貳縮脲反應** (Biuret reaction) 也。遇酸起加水分解而生氨基酸，亦與蛋白質同。

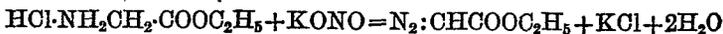
§ 61. 醛酸類及酮酸類

(1) **醛酸類** (Aldehyde-acids) 醛酸為含醛元與羧基之酸，甲酸(蟻酸)雖可視為最簡單之醛酸，惟其醛元與羧基合一碳素；其不合一碳而最簡者曰**乙醛酸** (Glyoxylic acid [Ethanal acid]) $\text{OCH}\cdot\text{COOH}$ 由乙醇，乙醛，或乙二醇等之氧化而生成；或以二氯乙酸與水共熱，或以乙二酸還元而製之。多存於未熟之果實中，為濃厚之液體，久置於乾燥器中則結晶，其組成為 $\text{OCH}\cdot\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。與水蒸汽同時蒸餾。

醛酸之醛元之氧以二氮取代之，得成一種化合物，是曰**重氮酸類** (Diazo-acids) 芳香族中所有重氮化合物為數頗多，皆成 $-\text{N}=\text{N}-$ 形而結合二個其他之基，例如重氮苯類其式為 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{X}$ 。脂肪族中者與此不同，重氮皆與同一碳素化合。其最普通者曰**重氮乙酸** (Diazo-acetic acid)，化學合成上廣用之。

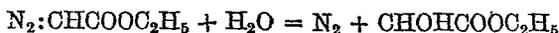


鉀之作用而製成之。



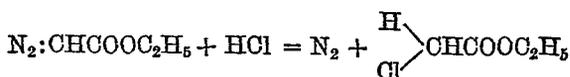
雙氮乙酸乙酯

是為黃色液體，富於揮發性，不溶於水，而溶於醇，醚。其氮易遊離，且易結合二他原子或原子團以代其氮而生新化合物。例如與水共熱則成乙醇酸酯。



乙醇酸乙酯

又作用於鹵化氫，則生鹵代烷酸。

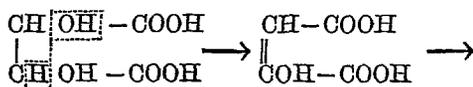


氯乙酸乙酯

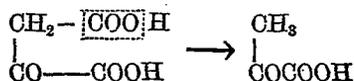
遊離狀之重氮乙酸，性不安定，易分解而發氮。

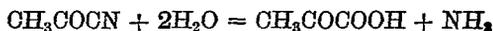
(2) 酮酸類 (Ketonic Acids) 酮酸為含酮元與羧基之化合物，因二者位置不同而有 α , β , γ 等類之別。就中， α , γ 類性較安定，而 β 類則至不安定，惟有成為酯類方得永存。

α -酮酸中普通有丙酮酸 [Propanon acid] CH_3COCOOH 通名焦葡萄糖酸或焦混旋酸 (Pyroracemic or Pyruvic Acid)，由 2,3-二羧丁二酸 (酒石酸) 之乾餾而生，又以濃鹽酸作用於氰化乙醚使起水解作用時亦能生成。



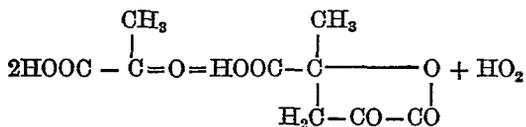
2,3-二羧丁二酸





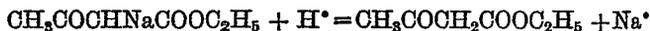
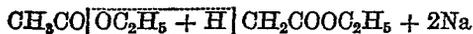
氰化乙脞

爲無色液體，有醋臭，在 168° 內外沸騰而分解。性不安定，貯之過久，或以鹽酸作用之，則二分子縮合而成環酸。



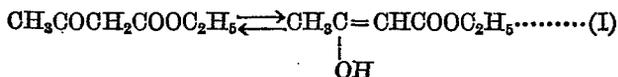
使銀之氨溶液還元則生乙酸。

β -酮酸中最普通而最重要者，曰丁酮[3]酸 (Aceto-acetic acid [Butanon acid]) $\text{CH}_3\text{COCH}_2 - \text{COOH}$ ，多造成酯形而用之。酯之製法，以金屬鈉作用於乙酸酯，斯時乙酸酯二分子縮合，而 3-丁酮酸酯則成鈉化合物，故用乙酸使帶酸性而蒸餾之。

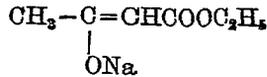


3-丁酮酸乙酯

是酯不溶於水；與巔基化合之 CH_2 ，其氫可爲金屬所取代已如上述，故其反應若酸類，推其所以如是者，或因成酮酸之互變體，卽不飽醇酸，而有羥基存在故也。卽是酯之成遊離狀者保有如下式之平衡：

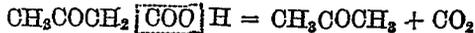


而為二互變體 (Tautomer) 之混合物, 以鹼類作用之, 則成不飽醇酸鹽, 其式如



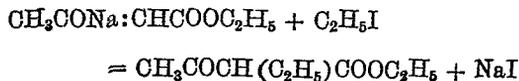
故若破壞 (I) 之平衡, 則酮型 (Ketone form) 之物全部變為烯醇型 (Enol form) 致生鹽類。凡能成酮與醇之互變體, 如 3-丁酮酸者, 曰酮烯醇互變 (Keto-enol tautomer)。

加硫酸於 3-丁酮酸酯使帶酸性, 用醚抽出之, 則可得遊離酸。為濃厚酸性液, 能溶於水; 稍加以熱, 即遊離碳酐而成丙酮。

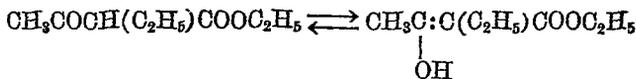


3-丁酮酸酯為沸點 180° 之液體, 與水蒸汽同時餾出。加三氯化鐵則呈濃紫色; 與鹼類共熱則生丙酮, 與遊離酸同。

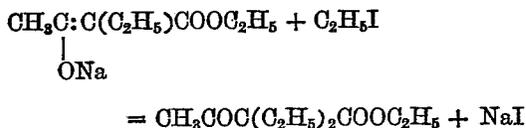
以鈉或醇鈉作用於 3-丁酮酸酯則生鈉化合物, 已如前述。若以碘化烷基作用之, 則可得 2-烷基 3-丁酮酸酯 (Dialkyl acetoacetic ester)。



如斯之酯類亦為互變異構物, 保有

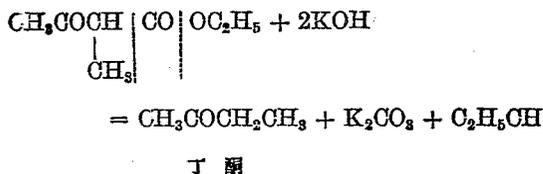
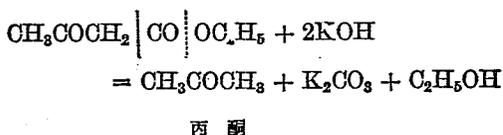


之平衡, 若再以鈉或乙醇鈉作用之, 則生金屬化合物, 以所生之物與碘化烷基作用, 亦可得 2-二烷基 3-丁酮酸酯如下式:

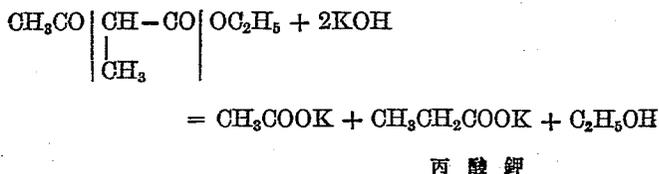
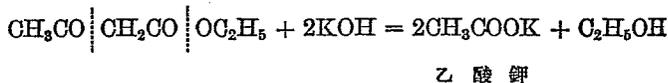


如斯之已輸入二烷基者，不復有酸之作用，其結構亦祇有酮型存在。

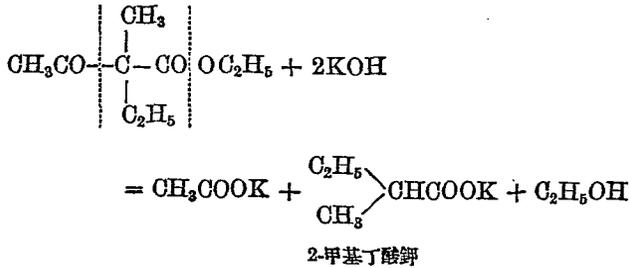
3-丁酮酸酯及其烷基衍生物遇鹼類稀水溶液，或醇溶液，則起所謂酮分解 (Ketone decomposition) 而生酮類。



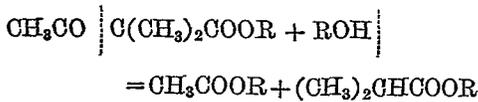
若用鹼類之濃醇溶液，則主起酸分解 (Acid decomposition) 而生烷酸類。



二烷基之取代物，其變化亦同。

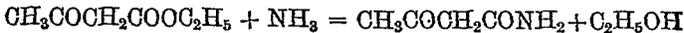
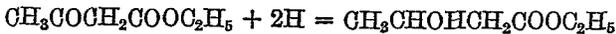


2-烷基 3-丁酮酸酯與乙醇鈉溶液共煮至沸，則起所謂酯分解 (Ester decomposition) 而生烷酸酯。

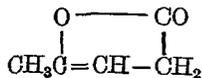


上述各反應，合成化學上採為酮，酸，酯等之生成法，為用至屬重要。

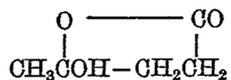
此外，3-丁酮酸酯之反應，一方可為酮，一方可為酯；例如使其還元則酮基變為第二醇基，斯時生成醇酸酯，或受氨之作用則成醯胺類。



γ -酮酸以 4 戊酮酸 [4-Pentanone acid] 為最普通；通名果糖酸 (Lævulinic acid) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 。 β -酮酸加熱，易失羰基而成酮； γ -酮酸則縮水而生不飽內酯。



欲說明此種變化，則 γ -酮酸之結構當如下：



4-戊酮酸，以蔗糖或澱粉與鹽酸共熱時得生成，為熔點 33° 之固體，能溶於水，醇，醚，以碘化氫及磷還元之，則成丁酸（正纈草酸），若用鈉汞齊(Sodium amalgam) 則生4-戊醇酸 (γ -Oxyvaleric acid [4-Pentanol acid])。

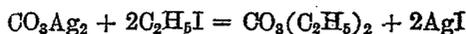
第十一章 碳酸及其衍生物

碳酸具 $\text{HO}\cdot\text{COOH}$ 之結構，可視為甲醇酸而非所謂醇酸，雖為二鹽基酸而又非所謂二元羧酸，此本書之所以特開一章以論之也。碳酸及其鹽類，普通無機化學書多詳載，故本章僅述其衍生物。

§62. 碳酸酯 (Carbonic ester) 碳酸酯中之安定者為中性酯，

其式如 $\text{OC} \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{cases}$ 由碳酸銀之烷化，或氯碳酸酯反應於醇類而生

成。



碳酸二乙酯



碳酸二甲酯

碳酸酯為有特臭之液體，能作用於氮而成醯胺，與其他之酯類同。其半部變為醯胺者為碳醯胺酸 (Carbamic acid) 之酯，全部變為醯胺者曰碳醯二胺 (Carbamide)，通名曰尿素 (Urea)。特稱曰脲。

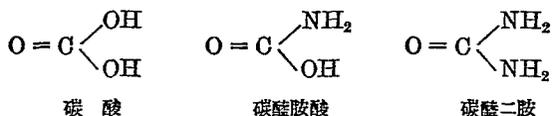


碳醯胺酸

碳醯二胺

碳酸二甲酯，碳酸二乙酯均為液體，前者之沸點為 91° ，後者為 126° 。

§63. 醯胺衍生物 醯胺衍生物，如上所述共有二種，一曰碳醯胺酸，一曰碳醯二胺。

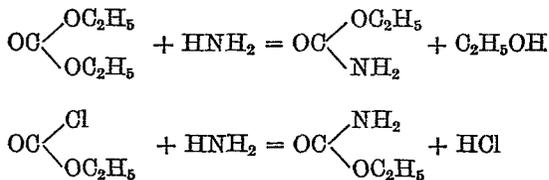


此種關係，其他二元羧酸亦有之；例如乙二酸之衍生醯胺（元）乙酸（Oxamic acid）及乙二醯胺（Oxamide）是。

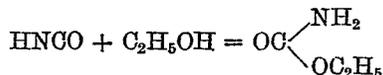


碳醯胺酸雖由碳酸與氨之作用而生，遊離狀者至不安定，故成銨鹽而存在，普通之碳酸銨中似常含之。是酸之酯由碳酸酯受氨之作用而生，名曰碳醯胺酸酯（Urethane）。

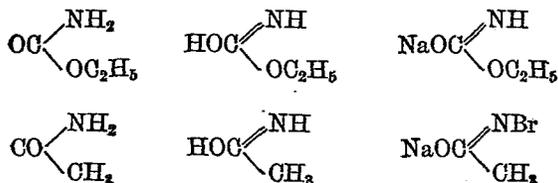
碳醯胺酸酯，以氨作用於碳酸酯或氯碳酸酯而製之。



或由氰酸添加乙醇而生成。



為能溶於水，醇，醯之結晶性化合物，以鈉作用於其醯溶液，則發生氫而成鈉鹽。此種之鹽其式與普通之碳醯胺酸異，而頗與溴醯胺之銨鹽相同。

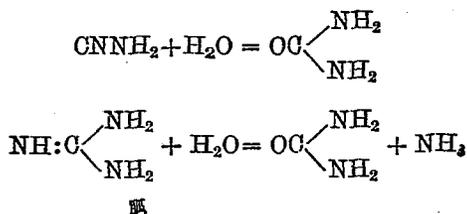


普通 $\text{O}=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NH}_2$ 式原子團，往往變為 $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\text{C}}=\text{NH}$ 式而反應，如互變異構物。

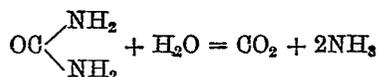
碳酸胺酸酯中，以乙酯 $\text{NH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ 為最普通，可單稱之曰 Urethane，為大片狀晶體， 50° 時熔融。

碳酸二胺 (Carbamide) $\text{OC} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$ 即尿素 (Urea) 特稱曰脲。

存於哺乳動物之尿中，蒸發氰酸銨之水溶液時能生成。將尿蒸之使濃，加入硝酸則脲成硝酸鹽而沈澱。外此，以少許之酸處理氰胺 $\text{CN}\cdot\text{NH}_2$ ，或以胍 (Guanidine 亞氨基甲二胺之特稱，胍讀如瓜) 與稀硫酸或重土水沸煮，亦能生成。



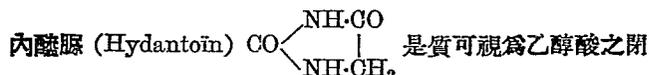
脲為柱狀晶體，能溶於水與醇而不溶於醚；高熱之則分解，與水，酸或鹼共煮至沸，則起水析而生氮及碳酰，普通尿腐敗時之發生氮，其作用與此同。



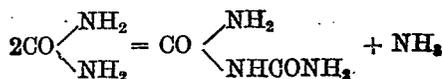
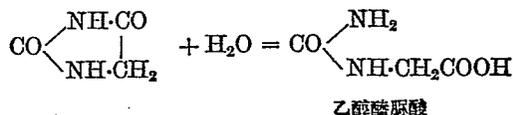
脲能形成酸類與鹽類，其中如硝酸鹽難溶於硝酸。

脲之氨基上之氫，得以各種之烷基或酰取而代之；其中以有機酰所取代而成之衍生物，特稱曰酰脲 (Ureide)；如 $\text{OC} \begin{array}{l} \text{NH}\cdot\text{COH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$

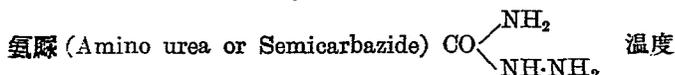
曰甲酰脲 (Formyl urea) 是。今擇脲之主要衍生物記述於下：



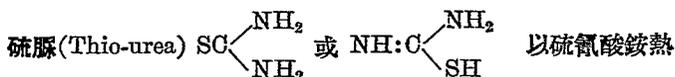
鏈酰脲，故又名羥乙酰脲 (Glycolyl urea)，以碘化氫使脲酸之氧化物——乙醛酰二脲 (Glyoxylyl di-urea or Allantoin)，二羥丙二酰脲 (Mesoxalyl urea or Allozan) 等——還元而生成；或以脲作用於 2,3-四羥丁二酸 (Dioxytartaric acid) 而生成。為熔點 216° 之固體，與重土水共煮至沸，則起水析而成乙醇酰脲酸 (Glycoluric or Hydantoinic acid)。



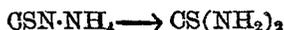
含結晶水一分子而結晶，無水者在 190° 熔融，能溶於水與醇，熱之則分解為氨及三聚氰酸 (Cyanuric acid)。其水溶液中加氫氧化鉀者，遇硫酸銅溶液則呈紫赤色，是曰貳縮脲反應 (Biuret reaction)。



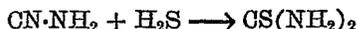
100° 時以脲作用於聯氨 (Hydrazine) 時能生成，為熔點 96° 之固體，易與醛或酮反應，且能造成易於結晶之物質，故於其定性等廣用之。



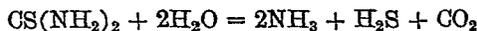
至 170° — 180° 則生硫脲，亦猶由氰酸銨之生脲也。



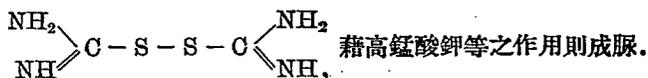
或以硫化氫添加於氰胺而生成。



為熔點 172° 之柱狀晶體，能溶於水與熱醇，而難溶於醚。和水熱至 140° 許，則起上述生成反應之逆反應，而成硫氰酸銨；遇酸或鹼則起水析而生氨，與脲同。



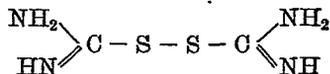
與氧化汞等共熱，則縮硫化氫而成氰胺，徐氧化之則成二硫化物



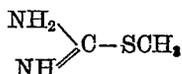
脲與他物之反應，時有如 $\text{HO}-\text{C} \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \end{cases}$ 之結構而作用者，而硫

脲亦常有如 $\text{HS}-\text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \end{array}$ 之結構以反應。例如以硝酸氧化之，或通

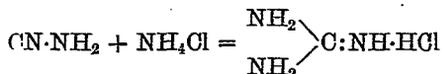
電流於其硝酸溶液以氧化之，則成二硫化物



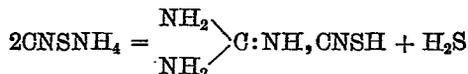
又以碘化烷基處理之，則成烷基硫脲如下式：



脲 (Guanidine) $\text{NH}:\text{C}(\text{NH}_2)_2$ 即亞氨基甲二胺之特名，又名亞氨基脲 (Imino urea)，以存於鳥糞石 (Guano) 中之鳥尿素 (Guanine) 氧化之而生成。通常取氰胺及氯化銨溶於醇，加熱至 100° 而生成。



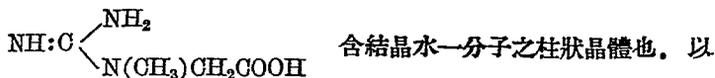
又取硫氰酸銨久熱之至 $180^\circ-190^\circ$ 亦能生成；斯時先生硫脲而後成脲。



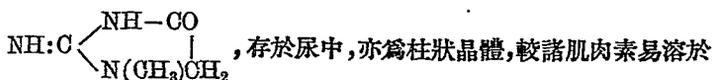
其所成者為脲之硫氰酸鹽。

脲呈強鹼性，在空氣中則潮解，且能吸收碳酐，易溶於水與醇，可成各種鹽類，就中如硝酸鹽難溶於水。

脲之衍生物存在於自然界者頗不少；例如肉汁之肌肉素 (Creatine)，為甲基脲基乙酸 (Methylguanidine acetic acid)，其結構為

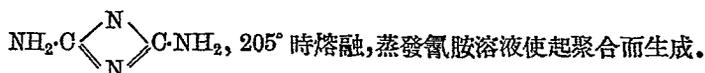
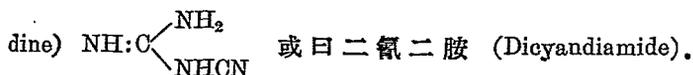


之與酸共熱，則縮水而成縮肌肉素 (Creatinine)，具環狀結構式如



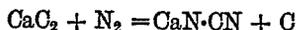
水與醇。呈強鹼性，可製各種之鹽。

胍之氨基上之氫以氰基取代而成之化合物，曰氰胍 (Cyanguanidine)

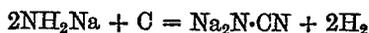


§64. 氰氨 (Cyanamide) $\text{CN}\cdot\text{NH}_2$ 氰胺爲碳酰胺酸之腈類，時有若成碳二亞胺 (Carbodiimide) HN:C:NH 而作用者。

〔生成法〕 高熱碳化鈣與氯化鈣時，吸收空氣中之氮而生氰胺之鈣鹽。

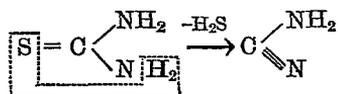


是法採用爲工業的製法。取鈉胺 (Sodium amide) NH_2Na 和碳共熱，至 500° 附近則成鈉鹽，名曰鈉氰胺 $\text{Na}_2\text{N}\cdot\text{CN}$ 。



此類之金屬鹽皆能作用於酸而遊離氰胺。

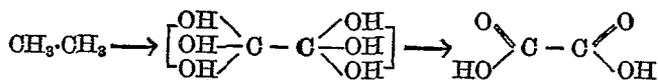
硫脲與氯化汞或氧化鉛作用，則失硫化氫而成氰胺。



〔性質〕 氰胺爲無色晶體，40° 時熔融，能溶於水，醇，與醚。除能與金屬版成鹽類如上所述外，復能與強酸作用而成鹽，惟性不安定，遇水即分解。藉硫酸或鹽酸之作用與水化合而成脲；又與氮化合而生胍。

第十二章 二鹽基羧酸

〔概說〕 鏈烴上之氫，以一羧基取代其一而成之酸，曰一鹽基羧酸；以二羧基取代其二而成者，曰二鹽基羧酸。其最簡單者為乙二酸（草酸） $\text{HOOC}-\text{COOH}$ ，得視為乙烷 $\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ 之二甲基皆氧化為羧基者。



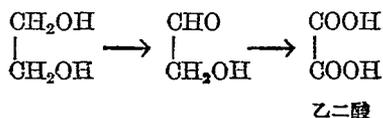
其次為丙二酸，其二羧基間含有一碳素，即 $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ 。本系之酸其二羧基間之碳素，皆如此漸增其數，



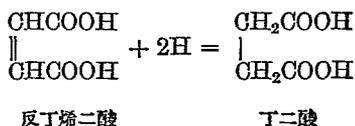
此外尚有具側鏈之種種異構物，茲從略。

二鹽基羧酸多有特名， $\text{HOOC}\cdot\text{COOH}$ 曰草酸 (Oxalic acid)
 $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ 曰蘋果裔酸 (Malonic acid), $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ 曰琥珀酸 (Succinic acid), $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ 曰正焦酒石酸 (Glutaric acid), $\text{HOOC}\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{COOH}$ 曰肥酸 (Adipic acid)。國際命名法則於同數碳素之烴名末加 diacid 以名之，如草酸曰 Ethan-diacid (乙二酸) 是。

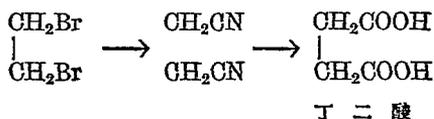
(生成法) (a) 將含有第一醇基之二元醇或醛醇等氧化之得變爲二鹽基羧酸；亦猶氧化醇，醛等之變爲一鹽基羧酸也。



(d) 將不飽二元酸還元時亦能生成。



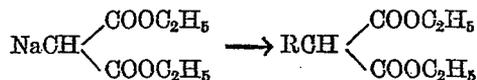
(e) 二鹵化乙烯變爲氰化物後而鹼化之。



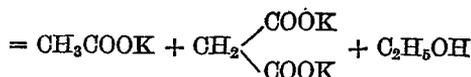
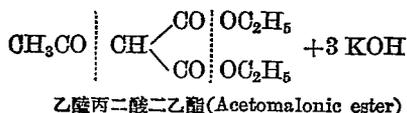
將一鹵脂肪酸變爲氰脂肪酸後而鹼化之亦可。



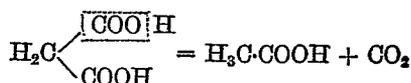
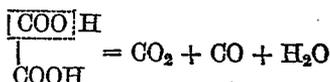
(d) 丙二酸有 CH_2 結合於二羧基，故此 CH_2 基之氫，以如鎂等金屬取代之，更以烷基取代之，則成高級二鹽基羧酸。



(e) 二鹽基酸酯之 β - 酮類衍生物，用濃厚之氫氧化鉀使起酸分解時，則生二鹽基酸鹽；亦猶 β -丁酮酸酯之因酸分解而生一鹽基酸也。



〔性質〕 二鹽基羧酸自最低級之乙二酸始，皆為固體，可製各種衍生物如酯類，醯胺等，一若一鹽基酸；惟因其二羧基故易縮其水而成酸酐，復生對應於酐之衍生物。二羧基互相接近者，遇熱多不安定，易發碳酐而分解，如乙二酸之生二氧化碳及一氧化碳，蘋果裔酸之成二氧化碳及乙酸是。

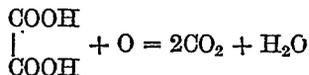


§65. 乙二酸 [Ethan-diacid] 及其衍生物 通名草酸 (Oxalic acid) $\text{HOOC}\cdot\text{COOH}$ 亦名蓆酸。常成鉀鹽而存在於植物界。如澱粉，纖維素等醣類，大都可氧化之以生乙二酸，故古來以鋸屑和氫氧化鉀熱至 200° 時以造成之。又甲酸鈉中，加氫氧化鈉或氫氧化鉀，熱至 360° 易生乙二酸鈉，是為合成法中之有趣味者。

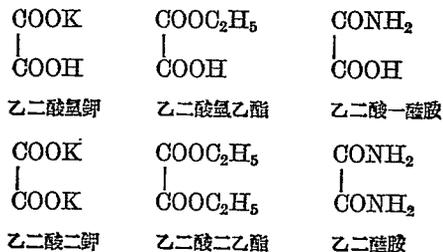


乙二酸含結晶水二分子而結晶，雖能溶於水與醇，而不溶於醚。無水者在 189° 熔融，高熱之則分解而生二氧化碳及一氧化碳。加濃

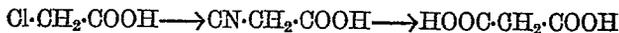
硫酸而熱之，則更易分解。對於氧化劑性不安定，如以高錳酸鉀作用於其酸性溶液，常溫時亦能變為碳酸。



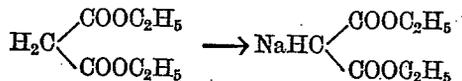
因屬二鹽基酸，故衍生之醯胺，鹽類，酯類等皆有二種。



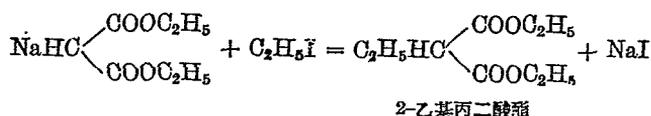
§66. 丙二酸 [Propan-diacid] 及其衍生物 丙二酸通名蘋果酸 (Malonic acid) $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ ，常成鈣鹽而存於甜菜 (Sugar beet) 之中。以一氯乙酸作用於氰化鉀以造氰乙酸，復用鹽酸鹼化之即成；是乃生成法中之採為製造法者。



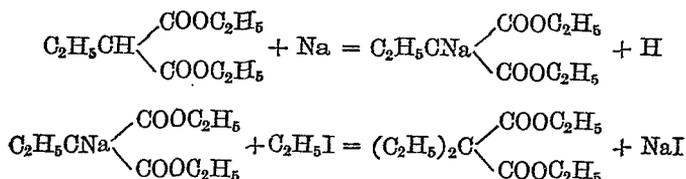
丙二酸為無色晶體， 132° 時熔融，易溶於水與醇；熱至其熔點以上，則分解而生二氧化碳及乙酸。因有 CH_2 基化合於二羰基，故具可用金屬取代其氫之性；如以乙醇鈉作用於丙二酸酯之醇溶液，或以金屬鈉作用於其醚溶液，則 CH_2 基之二氫為鈉所代。



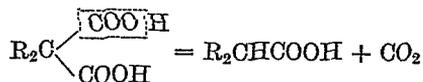
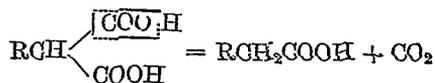
以鹵化烷基作用於是種鈉化合物，則鈉為烷基所取代而成丙二酸之高級酸。



如是而輸入一烷基者，若按同一操作反復為之，則更得輸入第二烷基：



將此類烷基丙二酸酯鹼化而得之遊離酸，熱之達熔點以上，則均發二氧化碳而成一鹽基酸，與丙二酸同；故丙二酸在一鹽基羧酸之合成上，至屬重要者也。



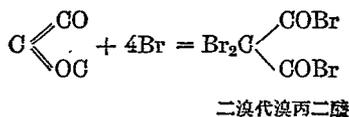
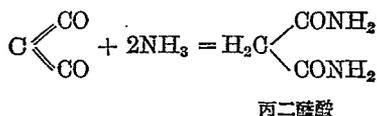
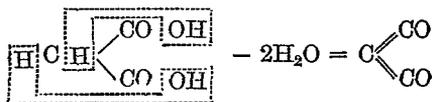
烷基丙二酸中之 2-甲基丙二酸 (Methyl malonic acid [Methyl

propan diacid]) 為丁二酸之異構物，其式為 $\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array}$ 故

又名異琥珀酸 (Isosuccinic acid or Ethidene succinic acid)，在 130° 熔融而分解。

丙二酸雖不生若 $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{O}$ 之酐，然藉五氧化二磷之作用，

縮水二分子而成二氧化三碳 (Carbon suboxide) C_3O_2 ，為不安定之液體，沸點為 7° ，常溫時能起聚合而成暗赤色之固體；與水，氨，氯化氫，或溴等能起添加作用以成丙二酸或其衍生物。

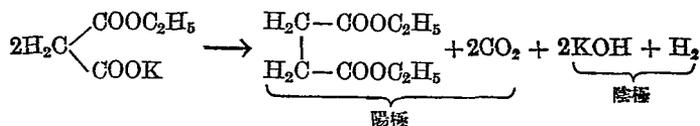


此種二溴代溴丙二醯，在醚溶液中以鋅作用之，則失其溴而復成氧化物如原狀。

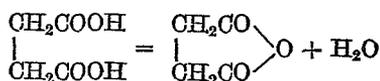
§67. 丁二酸 [Butan-diacid] 及其衍生物 丁二酸通名琥珀酸

(Succinic acid) $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$ 存於琥珀，褐炭等之中，而醋類起酒

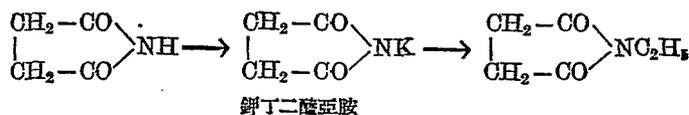
精發酵時亦能生成，故酒中亦常含之。對於異琥珀酸 (Ethidene succinic acid) 而言，亦稱乙烯琥珀酸 (Ethylene succinic acid)，除由前述一般生成法生成外，可將鉀丙二酸乙酯電解而生成。



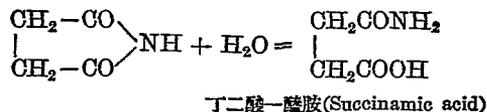
為柱狀或片狀晶體，185° 時熔融，更高熱之則於 235° 沸騰而分解，成丁二酐(Succinic anhydride)。



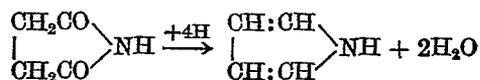
丁二酐為熔點 120° 之固體，就氮氣流中而熱之，則成丁二醯亞胺 (Succinimide) $\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array} \text{NH}$ 。此種亞胺普通含結晶水一分子而結晶，126° 時熔融。其亞氮基因與二巯基化合，故其上之氫有可用金屬取代之性質，一如酸類。而此種金屬化合物得用鹵化烷基以烷化之。



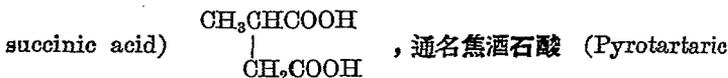
丁二醯亞胺對於鹼類性不安定，易起水析而成醯胺。



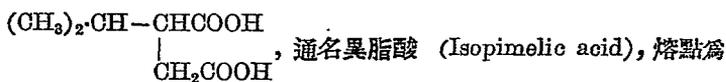
又與鋅粉混和而蒸餾之，則成吡咯(Pyrrrol)。



丁二酸亦有種種同系物之酸，其中如 2-甲基丁二酸 (Methyl

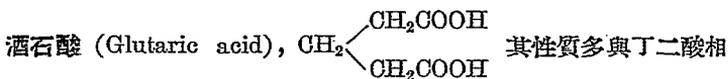


acid)，熔點為 112°，又如 2-丙基丁二酸 (Isopropyl succinic acid)



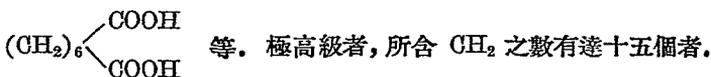
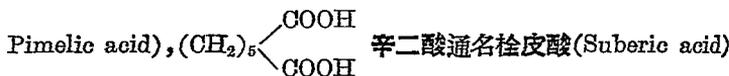
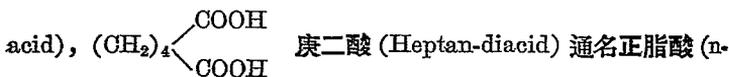
115°。

§68. 戊二酸 (Pentan-diacid) 及高級二鹽基酸 戊二酸通名正焦

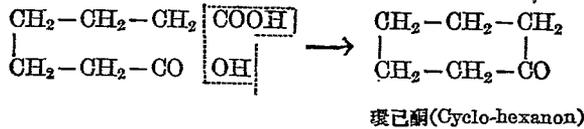
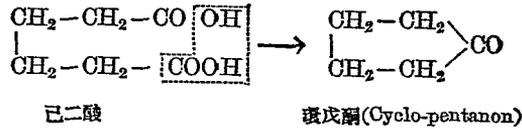


似，熔點為 97°，熱至其沸點 (303°) 不甚分解，與氯化乙醚之類共熱則縮水而成戊二酐 (Glutaric anhydride)。戊二酐之成亞胺及各種烷基衍生物等，多與丁二酐無異。

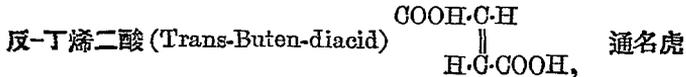
戊二酸上位之酸，有己二酸 (Hexan-diacid) 通名肥酸 (Adipic



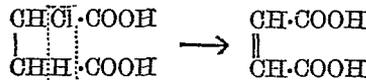
己二酸以上之酸，製成鈣鹽而乾餾時，有生環酮之特性；亦猶羧酸鈣蒸餾時之生酮類也。



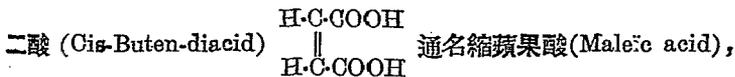
§69. 不飽二鹽基酸 不飽二鹽基酸雖有種種，如具雙鍵者，具叁鍵者，及具二個雙鍵者等，本節所述，僅就具有一個雙鍵結合者言之。



鴉草酸 (Fumaric acid)，為烯系二鹽基酸之最低級者，存在於多種植物中，如虎鴉草 (Fumaria officinalis) 及蕈類，菌類等。以一鹵丁二酸之水溶液沸煮而生成。



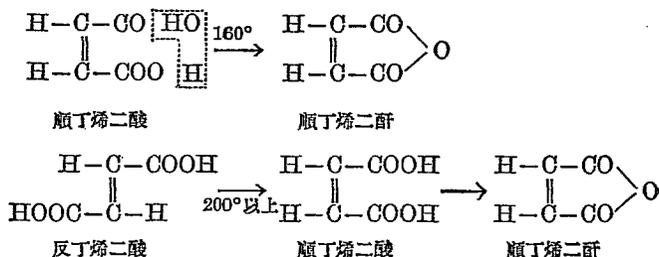
與反-丁烯二酸組成全同，而有立體異構關係之酸，曰順-丁烯



急熱 2-羥丁二酸 (蘋果酸) 或以五氯化磷作用之而生成。

縮蘋果酸熱至其沸點 160°，雖能縮水而成酐，而虎鴉草酸熱至

200° 以上，則縮一部之水亦成縮蘋果酐不成虎鴉草酐。由是觀之，縮蘋果酸之為順型，虎鴉草酸之為反型至屬明顯；即虎鴉草酸之二羧基不在同側而在對側，故沒由縮水，熱至 200° 以上，變為順型之縮蘋果酸，於是二羧基始相接近，乃縮水而成酐也。



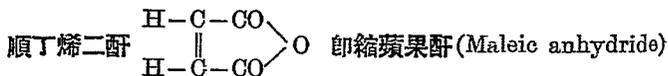
茲就二者之性質比較之如下：

反丁烯二酸

1. 針狀晶體。
2. 難溶於冷水。
3. 在 200° 時昇華。
4. 味非不快。
5. 不能成酐。
6. 因 PCl_5 等之作用而成順丁烯二酐。
7. 存在於自然界。

順丁烯二酸

1. 柱狀或片狀晶體。
2. 能溶於冷水。
3. 融點：185°。
4. 有毒且有不快之味。
5. 能成酐。
6. 就閉管中熱至 200° 則成反丁烯二酸。
7. 無。



由順型或反型之丁烯二酸而生成，已如前述；為柱狀或針狀晶體，熔點 53°，沸點 202°，與水化合成順丁烯二酸。

反丁烯二酸與順丁烯二酸之生異構物也，因其碳素間有雙鍵故：

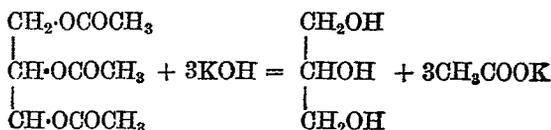
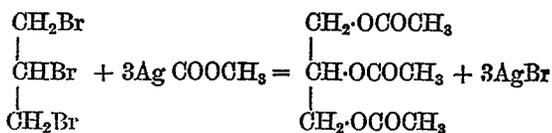
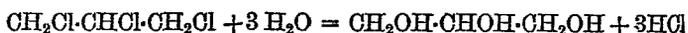
是以前同系物，亦能生相同之立體異構物，例如順-附子酸(Citraconic acid) 為縮蘋果酸型 (Maleinoid)，反-附子酸 (Mesaconic acid) 為虎鴉草酸型 (Fumaroid)，二者之組成均為 $\text{CH}_3(\text{COOH})\text{C}=\text{C}(\text{COOH})\text{H}$ (即戊烯二酸)。

第十三章 多元醇類及其氧化物

二羥基化合於同一碳素者，多不安定，皆即縮水而變為醛類，酮類或羧酸等，前已屢言之矣。故本章所述多元醇類，其羥基皆化合於異碳素者。

§70. 三元醇類 (Trihydric alcohols) 三元醇類之最低級者曰丙三醇 [Propantriol] $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ ，含有二個第一醇基一個第二醇基，通名曰甘油 (Glycerine or Glycerol)，乃三元醇之最普通而最重要者也。

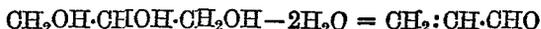
丙三醇在蔗糖類起酒精發酵時能生成，故各種酒中多存有少許。在自然界多與羧酸化合而成酯，即所謂脂肪者是也。合成之法，取 1,2,3-三氯丙烷 (Trichloropropane) $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ 和水共熱至 160° ，或取 1,2,3-三溴丙烷 (Tribromopropane) $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ 作用於乙酸銀以變丙三醇三乙醯酯 (Triacetin)，然後用鹼類鹼化之。



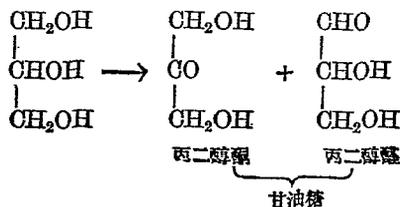
工業上取脂肪或油類等鹼化之，以製羧酸或羧酸鹽，同時即得製成丙三醇。又取蔗糖製成水溶液，加亞硫酸鈉，硫酸銨，磷酸鈉等，并加釀母俾起發酵，則多量丙三醇與乙醇同時生成。是法為歐戰時德國因缺乏脂肪而研究所得，應用之月產丙三醇千噸云。

丙三醇為油狀濃厚液體，沸點 290° ，在 0° 下凝固成白色晶體， 17° 時熔融，比重 1.265，有甘味，具吸濕性，不溶於醚，而與水或醇可任意混溶。與一鹽基酸化合，能生三種酯類，如 $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ 曰丙三醇乙醯酯 (Monoacetin)， $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{OCOCH}_3\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ 曰丙三醇二乙醯酯 (Diacetin)， $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{OCOCH}_3\cdot\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ 曰丙三醇三乙醯酯 (Triacetin)。

丙三醇單獨高熱時，或與如硫酸氫鉀之脫水劑同蒸餾時，則縮水而生丙烯(2)醛(見§29)。



丙三醇氧化時則生種種氧化物，即第二醇基變為酮元者，及第一醇基變為醛元或羧基者等。徐氧化之，主變第二醇基為酮元而成丙二醇酮 (Glycerol ketone [Propandiolon])，惟有一部分變第一醇基為醛元而成丙二醇醛 (Glyceraldehyde [Propandiolal]) 是項混合物，通名曰甘油糖 (Glycerose)。

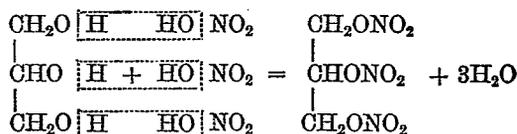


丙三醇可用作醫藥，而用為製造三硝酸丙三醇酯之原料，其量尤多。

§71. 丙三醇酯 (Glycerol esters) 丙三醇與羧酸作用，可生三種酯類，已如前述；而與無機酸作用亦有成酯之性，就中重要者為硝酸及磷酸酯，茲特述之於下：

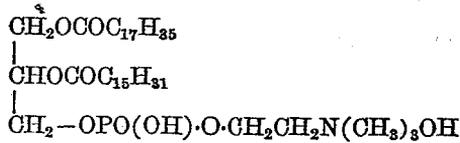
三硝酸丙三醇酯 (Glycerol nitrate) 通名硝基甘油，惟其硝基隔氧而化合於碳，非與碳直接化合者，故決不能謂為硝基化合物也。

製造之法，取濃硝酸與硫酸等容(積)混和而冷卻，徐徐滴入丙三醇而攪拌，至丙三醇不能再溶時乃取水注入，於是三硝酸丙三醇酯成油狀而分離，用水淨洗而乾燥之。



為有甘味之液體，比重 1.6，不溶於水，亦不甚溶於醇，惟能溶於醚及甲醇。急熱之或打擊之，則起激烈爆發。因屬酯類，故作用於鹼類則鹼化為丙三醇及硝酸。與矽藻土 (Kieselguhr) 混和，以製炸藥 (Dynamite)，又與硝酸纖維混和以製無煙火藥。

丙三醇之磷酸酯，在生理化學上為重要之化合物，如腦，神經，血球，卵黃，或植物之種子等重要部分，皆得檢出所謂卵黃素 (Lecithine) 者，即此酯也。卵黃素用酸或重土水鹼化之，能遊離磷酸丙三醇酯，同時且有軟脂酸，硬脂酸及膽素 (參看 §57) 生成，故得視為有下式之結構。



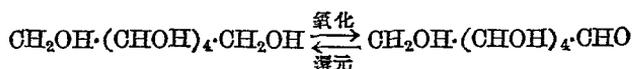
§72. 四元醇, 五元醇, 六元醇等。四元醇 (Tetrahydric alcohols) 中普通所熟知者為丁四醇 [1-2-3-4-Butan-tetr-ol], 通名原藻醇 (Erythrol or Erythrite), 其結構為 $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, 因含二個非稱碳原子故生四立體異構物, 即右旋丁四醇 (d-Erythrol), 左旋丁四醇 (l-Erythrol), 泯旋丁四醇 ([d+l]-Erythrol) 及不旋丁四醇 (i-Erythrol) 是也。存在於自然界之四元醇為不旋丁四醇, 海藻等中含之, 乃熔點 126° 之固體也。化學的性質極與丙三醇相似, 氧化之則生種種氧化物; 又能成酯類及其他衍生物。其硝酸酯曰四硝酸丁四醇酯, 通名硝基原藻醇 (Nitro-erythrite) $\text{C}_4\text{H}_6(\text{ONO}_2)_4$, 乃 62° 熔融之固體也, 擊之則起激烈之爆發。

五元醇 (Pentahydric alcohols) 中具 $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ 之結構者, 因含二非稱碳原子, 且其結構不能分為二相等部分, 故理論上 (參看 §22) 應生五種轉偏性異構物; 而事實上亦有五種。即: 各種戊五醇 [1-2-3-4-5-Pentan-pent-ol].

1. 右旋樹膠醇 (d-Arabite or Arabitol) 熔點: 102°
2. 左旋樹膠醇 (l-Arabite or Arabitol) 同上
3. 泯旋樹膠醇 ([d+l]-Arabite or Arabitol) 熔點 106°
4. 木糖醇 (Xylite or Xylitol) (糖漿狀)
5. 側金盞花醇 (Adonite or Adonitol) 熔點 102°

最後二種爲不可分割之不旋性物；其中側金盞花醇存在於自然界。又左旋樹膠醇通常由阿刺伯膠糖(Arabinose)之還元而生成，故爲五價醇中之最普通者。

六元醇(Hexahydric alcohols)與所謂醣類有密切關係，氧化之則成己醣類(Hexoses)之糖，故由己醣類之還元得生成之。



真正結構者，亦有非稱碳原子四，故應生多種立體異構物。事實上既知者亦已不少，茲述其主要者如下：

己六醇(Hexan-hex-ol)中如右旋甘露醇(d-Mannite or Mannitol)以產於甘露(Manna)中故名，植物中含之者甚多，昆布類中亦不少。人工的製法，將右旋甘露糖或果糖等醣類用鈉汞齊還元而生成。爲柱狀或針狀晶體，熔點：166°，富有甘味。其性多與己醣類相似，所異者爲不能將 Fehling 氏液還元，及不受釀母之作用而發酵。甘露醇除右旋者外尚有左旋，混旋二種。

右旋薔薇醇(d-Sorbite or Sorbitol)亦存在於自然界，含結晶水一分子，75° 時熔融。

乳糖醇(Dulcite or Dulcitol)亦多存於植物界，人工的製法，將乳糖還元而生成。爲熔點 188° 之晶體，有甘味，而無轉偏極面性。

多元醇之七元，八元者亦已發見，以無當於特別記述，故從略。

§73. 一羥二羧酸類(Monoxydicarboxylic acids) 物之可視爲多元醇之氧化物者不少，其中第一醇基之變爲醛元者，或第二醇基之

變爲酮元者，詳述於醣類之部，以下各節單就二個第一醇基之皆變爲
 接基者，即經二接酸類(Oxy-dicarboxylic acids)，而記述之。

2-羥丙二酸 [Propanol diacid] $\text{CHOH} \cdot (\text{COOH})_2$ 通名酒石窩酸
 (Tarttronic acid) 取丙三醇用高錳酸鉀氧化之，可生成少許，又取二

羥丙二酸 $\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{HO} \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array}$ 用鈉汞齊還元之時亦能生成。又取二

羥丁二酸(酒石酸)與硝酸及磷酐混和之物同放置之，亦易生成。

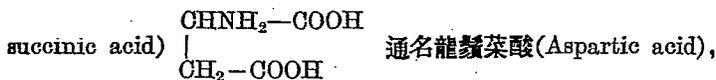
2-羥丙二酸爲大柱狀晶體，在 184° 熔融而分解，發生二氧化碳。
 能溶於水與醇，而難溶於醚。

3-羥丁二酸 [Butanol diacid] $\text{COOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ 通名
 蘋果酸(Malic acid) 含有一個非稱碳原子故生轉偏性異構物，其中
 左旋體存於植物界；即未熟之蘋果，葡萄等中，得檢出其遊離狀態者。
 其他有成鈣鹽或鉀鹽而存於植物之葉等中者。合成之法，取碘化鉍
 使二羥丁二酸還元，或取亞硝酸分解氨基丁二酸(龍鬚菜酸)而生成。
 二羥丁二酸或氨基丁二酸之右旋者，成右旋羥丁二酸，左旋者成左旋
 羥丁二酸，泯旋羥丁二酸或不旋氨基丁二酸成不旋羥丁二酸。[d+]
 羥丁二酸成金雞寧鹽，則可分割爲轉偏性體。

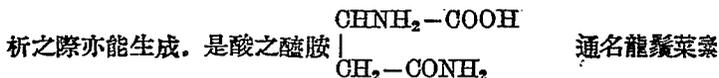
1-羥丁二酸爲針狀晶體， 100° 時熔融，露於空氣中則潮解。還元
 之成丁二酸，氧化之成丁酮二酸(Oxalacetic acid[Butanon diacid])，

$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CO} \cdot \text{COOH} \end{array}$ 熱至 $140^\circ - 150^\circ$ 則縮水成反丁烯二酸。其形成酯類，鹽

類也，與他酸無稍異。其羥基爲氨基所取代成氨基丁二酸 (Amino-



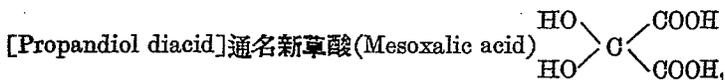
因含非稱碳原子故亦具轉偏性。其左旋體存於植物界，蛋白質類水



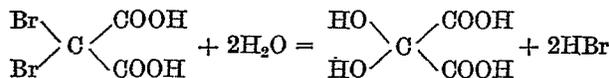
(Asparagine)，亦具轉偏極面性。其左旋體存於龍鬚菜 (Asparagus officinalis) 及各種植物中，是為龍鬚菜素之最普通者。左右旋體均為菱形晶體；能溶於熱水，而難溶於醇與醚。

與氨基丁二酸為同系物之氨基酸，普通所知者尚有氨基戊二酸通名穀氨酸 (Glutaminic acid) $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHNH}_2\cdot\text{COOH}$ 亦具轉偏極面性，其右旋體存於植物界，又能由蛋白質之水析而生成，為菱形晶體， 202° 時熔融而分解。此酸之鈉鹽，日本稱為「味之素」，市場上發賣之調味品也。

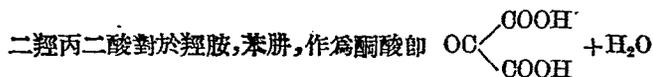
§74. 二羥二羧酸類 (Dioxydicarboxylic acids) 二羥丙二酸



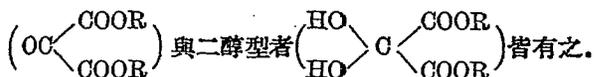
將二溴丙二酸與鹼類或氧化銀同煮至沸而生成。



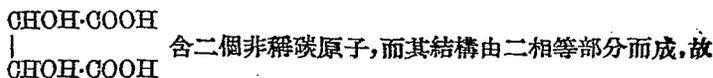
又以硝酸等氧化丙三醇時亦能生成。為有潮解性之柱狀晶體，熔點 115° ，熱至其熔點以上則起分解，與丙二酸同，失二氧化碳而成乙醯酸；蒸發其水溶液則生一氧化碳而變為乙二酸。



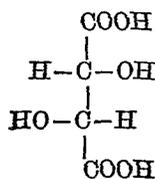
而反應。又能添加亞硫酸氫鉀。而其結晶水不若他結晶水之易於分離, 故可認為結合於羥基而成二醇酸形。其衍生物中之酯類, 酮型者



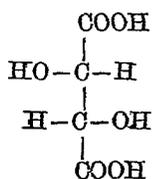
二羥丁二酸 [Butandiol diacid], 通名酒石酸 (Tartaric acid)



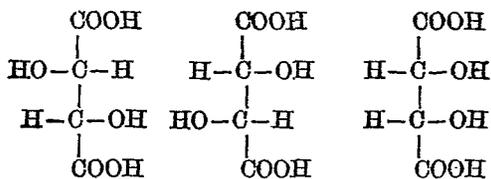
如§22 所述, 能生四種轉偏性異構物; 即右旋體, 左旋體, 泯旋體, 及不旋體是也。普通所謂酒石酸為右旋體, 即d-酒石酸; [d+1]-酒石酸特名泯旋酸 (Racemic acid), 無轉偏性而不可分割之 i-酒石酸, 通名新酒石酸 (Anti- or Meso-tartaric acid)。茲並記其結構式如下:



d-酒石酸



l-酒石酸

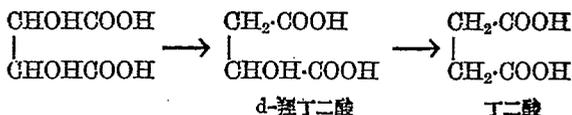


(d+l)酒石酸或泯旋酸

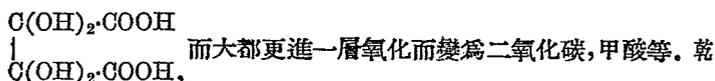
i-酒石酸

d-酒石酸爲酒石酸之最普通者，廣存於植物界而葡萄中含之特多。釀造葡萄酒之際，成爲酒石 (Cream of tartar) 而沈澱者，卽此酒石酸之酸性鉀鹽也。以硝酸氧化乳糖，甲基丁糖 (Methyl tetrose) 等時亦能生成。

d-酒石酸爲大柱狀晶體，在 169° 熔融，能溶於水與醇，其水溶液能右旋偏極面。與水共熱至 165°—175°，則起分子結構之變化，或成 i-酒石酸，或成氾旋酸。其濃厚溶液與 l-酒石酸之溶液混，則變爲氾旋酸。用碘化氫以還元之，則先變爲 d-羥丁二酸，然後變爲丁二酸。

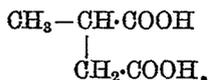


徐氧化之雖能成四羥丁二酸 (二羥酒石酸 Dioxytartaric acid)——



餾之時，則發一種不快之臭而成丙酮酸 (焦氾旋酸 Pyroracemic acid)

$\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$ ，及 2-甲基丁二酸 (焦酒石酸 Pyrotartaric acid)



酒石酸固可應種種需要，而其鉀鈉鹽 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} + 4\text{H}_2\text{O}$ 俗名洛瑟爾鹽 (Rochelle salt)，鉀銻基鹽俗名吐酒石 (Tartar emetic)，市場上亦有出售。

l-酒石酸，其性質大都與右旋體無異，惟其旋轉偏極面之方向相

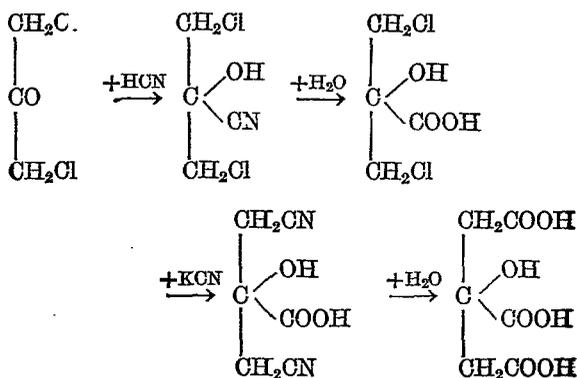
反而已；其鹽之晶形與右旋體鹽之晶形成對掌體。

i-酒石酸，由普通之酒石酸與水共熱至 165° 時而生成；又以硝酸氧化 i-丁四醇時亦能生成；含結晶水一分子而結晶。

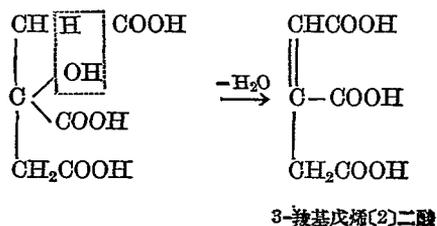
(d+l)-酒石酸，即泯旋酸，亦含結晶水一分子而結晶，其無水者 206° 時熔融。d-酒石酸與水共熱至 175° 所生成者，主為是酸；左右旋體之濃厚溶液混合時亦能生成。又合成化學上合成酒石酸時所得之生成物，多為泯旋體。

§ 75. 三羧酸類 (Oxytricarboxylic acid) 茲以枸橼酸為例述之如下：

3-羧3-羧基戊二酸 (Oxytricarballic acid)，通名枸橼酸或檸檬酸 (Citric acid) $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OH})\text{COOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ ，存在於橙類及其他種種之植物中。合成之法，以氰化氫添加於二氯丙酮使成氰羥化物 (Cyanhydrin) 再鹼化之而成二氯 2-甲基 2-羥丙酸，復以氰化鉀處理之，使變為二氰化物，然後再鹼化之而成。



為大塊晶體，熔點：153°，能溶於水與醇而難溶於醚，其水溶液遇石灰水雖不生沈澱，然加熱後則成鈣鹽而析出。與濃厚之硫酸共熱，或用高錳酸鉀氧化之，則成戊酮二酸 (Acetone dicarboxylic acid) $\text{CO}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ ；用硝酸氧化之，則變為乙酸，乙二酸等；又徐熱之至 175° 許則縮水一分子而成 3-羧基戊烯〔2〕二酸，通名附子酸 (Aconitic acid)，更強熱之，復起複雜的分解。



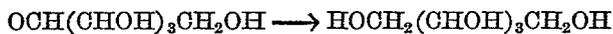
用以供清涼飲料等之製造，或作媒染劑。

第十四章 醣類

§76. 總論 醣類 (Saccharoses) 由碳, 氫, 氧三元素而成, 而其所含氫氧之比與水之成分之比同, 形式上若碳與水化合而成者, 故又有碳水化合物 (Carbohydrate) 之稱。多元醇氧化時, 一個第一醇基變為醛基者, 或一個第二醇基變為酮基者, 其氧與氫為 $H_2:O$ 之比, 故皆屬醣類。是類化合物命名, 可於「醣」字之前冠以碳素之數 (英名以 -ose 為尾), 如羥乙醛 $OCH \cdot CH_2OH$ 曰乙醣 (Diose), 二羥丙醛 $OCH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$ 曰丙醣 (Triose), 三羥丁醛 $OCH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$ 曰丁醣 (Tetrose), 四羥戊醛 $OCH \cdot (CHOH)_3 \cdot CH_2OH$ 曰戊醣 (Pentose); 五羥己醛 $OCH \cdot (CHOH)_4 \cdot CH_2OH$ 曰己醣 (Hexose)。多元醇之一個第二醇基變為酮基者與此同。慣例以己醣為最簡單之糖類 (Sugars), 此外尚有複雜者, 如蔗糖是。水析蔗糖, 得由一分子生己醣二分子, 如是之醣稱為貳醣類 (Disaccharides or Disaccharoses), 因之己醣稱為單醣類 (Monosaccharides or Monosaccharoses), 其由一分子可生己醣三分子者, 稱為參醣類 (Trisaccharides or Trisaccharoses), 澱粉, 糊精, 纖維素等其分子量雖未明, 而知其較大於參醣類, 是等化合物雖本非醣類, 而因水析時能生己醣之關係, 特稱為多醣類 (Polysaccharides or Polysaccharoses)。是以醣類中包有乙醣, 丙醣, 丁醣, 戊醣, 己醣 (單醣), 庚醣 (Heptose), 辛醣 (Octose), 壬醣 (Nonose), 二醣類, 三醣類, 多醣

類等。乙醣，丙醣，丁醣等已詳於前章，茲就戊醣以上之醣類，述其較重要者於下：

§77. 戊醣類(Pentoses) $C_5H_{10}O_5$ 戊醣為五元醇之初步氧化物，即一個第一醇基變為醛基者也。一般的組成為 $OCH \cdot CHO \cdot H \cdot CHO \cdot H \cdot CHO \cdot H \cdot CH_2OH$ ，其性質，反應等頗與單醣類之己醣相似。因其為醇醣之一種，故其化學反應可為醛，亦可為醇，如以鈉汞齊使之還元，則成五元醇類之戊五醇 (Pentite [Pentan-pentol])，以硝酸氧化之先成四羥一羧酸 (Tetraoxy-monocarboxylic acid)，然後成三羥二羧酸 (Trioxy-tricarboxylic acid)。



四羥戊醣或戊醣醇

戊五醇



四羥戊酸



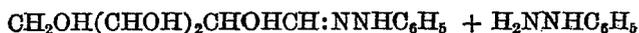
三羥戊二酸

他如反應於羥胺而成脒，作用於苯肼而成脞 (Hydrazones)，與醣類無以異也。戊醣，己醣等作用於苯肼所生之脞，復因苯肼而氧化，其初鄰接於醛基之第二醇基變為酮基，於是更反應於苯肼而生所謂脞 (Osazone or Dihydrazone 脞讀如薩)者。

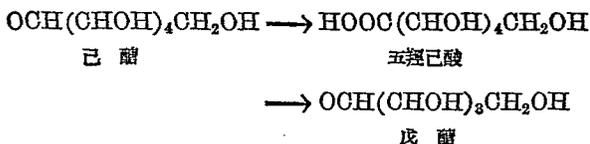


四羥戊醣

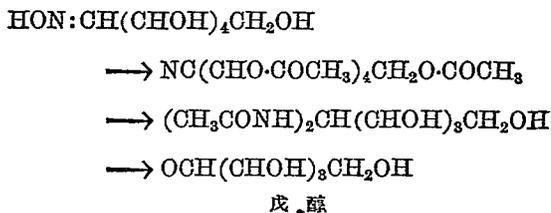
苯肼



存在之際，用二氧化氫氧化之。

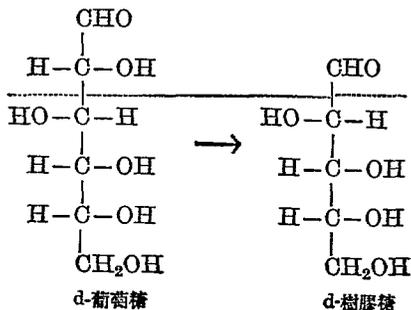


或將己醇變而成脲，而以乙酸鈉及乙酐處理之，則成五乙醯己糖酸 (Penta-acetylhexonic acid) 之脲；復以氧化銀之氨溶液處理之，則失氰化氫而成戊醇之二乙醯胺，因而鹼化之以製戊醇，其反應如下：



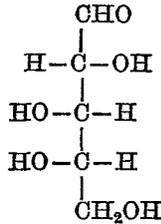
戊醇含非稱碳原子三，所生之轉偏性異構物甚多；茲記其二三主要者於下：

樹膠糖 (Arabinose) 有 d-, l-, [d+l]-三種，就中 d-樹膠糖 可依下節 d-葡萄糖前所述方法而生成，故知其結構如下：



d-樹膠糖雖為左旋偏極面之左旋體，特以與 d-葡萄糖有上述關係，稱為 d-樹膠糖。

l-樹膠糖為 d-種之對掌體，故其結構為



由各種樹膠質 (Gum) 與稀硫酸共煮至沸而生成，為熔點 160° 之固體，乃右旋體也。

[d+1]-樹膠糖由二活性體混合而生，熔點 164° ，時或於人尿中檢得之。

l-木糖 (l-Xylose) 俗名木糖 (Wood sugar) 亦由種種樹膠質之水析而生成，因可由 l-副葡萄糖酸 (l-Gulonic acid) 衍生，故雖為右旋體而稱為 l-木糖，熔點 143° 之固體也。

此外尚有副樹膠糖 (Ribose) 鼠李糖 (Rhamnose) 等類。

氧化戊醣時，先得具 $\text{HOOC}(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$ 組成之一羧酸，是曰戊糖酸類 (Pentonic acids)，如由樹膠糖所生者曰樹膠糖酸 (Arabonic acid) 由鼠李糖所生者曰鼠李糖酸 (Rhammonic acid)。

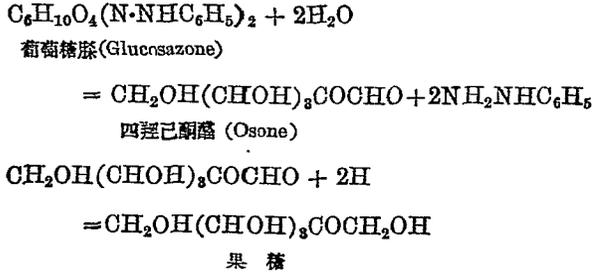
§78. 己糖類 (Hexoses) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 己醣為五羥己醛 $\text{H}(\text{OCH}_2(\text{CHOH})_4\text{CHO}$ ，或五羥己酮 $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ ，乃六元醇類之己六醇 (Hexite) 初步之氧化物也。因為所謂糖類 (Sugars)

之最簡單者，名曰單醣類 (Monosaccharide)，已如前述；葡萄糖，果糖等皆屬此類。廣存於植物界，有成遊離狀態者，有成爲酯類或配醣物類 (Glucosides) 等形者。得由式醣類，多醣類等之水析而生成。已糖之中，如葡萄糖之具醛元者，曰己醛糖 (Aldo-hexose)，如果糖之具酮元者，曰己酮糖 (Keto-hexose)。

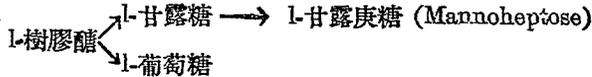
己醣除由式醣類，多醣類，配醣物類等之水析而生成外，亦得由己六醇之氧化，五羥一羧酸之還元等而生成。而最有深味者，爲甲醛或甘油糖 (Glycerose) 縮合而生 α -澱臭糖 (α -Acrose)，即 [d+1]-果糖 ([d+1]-Fructose)。是種果糖更可使變爲甘露糖 (Mannose)，副葡萄糖 (Gulose) 等他種己醣，故得自簡單的甲醛開始，以行種種己醣之合成。

己醣類皆爲有甘味之結晶性物質，能溶於水而難溶於醇。其存在於自然界者多具轉偏極面性。因含五個羥基，故有作爲醇類以加入各種反應之性；即羥基之氫易爲金屬，酸基(如 CH_3CO)等所取代，又能如丙三醇等，作用於硝酸與硫酸之混合物而成俗名硝基化物之硝酸酯。易受氧化作用而成己醣酸 (Hexonic acid)，能使 Fehling 氏液還元，俾其中之銅鹽成氧化亞銅 Cu_2O 而沈澱。此種反應常利用於己醣之定量，定性，如葡萄糖等。己醣酸更受氧化，其第一醇基變爲羧基而成四羥二羧酸。此外因還元而變爲六元醇類之己六醇，作用於羥胺，苯肼而生脞，脞等皆無異於戊醣。醣類雖具結晶性而因含不純物之溶液頗難使其結晶，斯時可使作用於苯肼以變爲脞。是項化合物呈黃色，不溶於水，對於醇之溶解度亦甚小而易結晶析出。

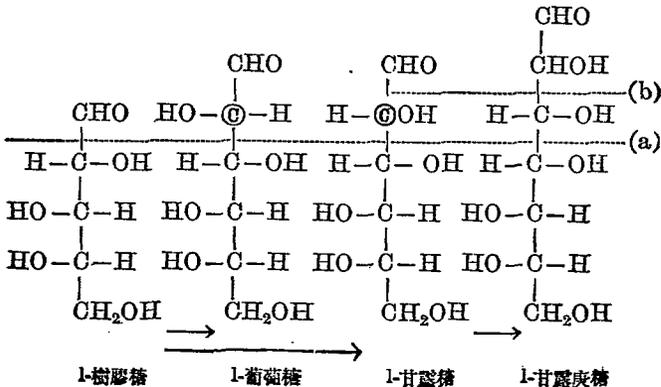
由此脘類雖不能直接回復原來之醛醣(Aldose)，然與濃鹽酸共熱，則成所謂酮醣 (Osone)之化合物；例如由葡萄糖以生果糖，其變化如次：



使戊醣與氰化氫化合而成氰氫化物，復鹼化之以生一羧酸內酯，更還元之則生己醣，已如前述。採用同法得由己醣合成庚醣，由庚醣而辛醣，由辛醣而壬醣。



上項變化可用立體化學式之投射式表之如下：



試觀上記各式，點線(a)以上為新加入之部分，線以下之結構與最初所用之 l-樹膠糖相同，可不待論。l-葡萄糖與 l-甘露糖式中，附有 O 號之碳素部分乃因新合成而加入者，其所結合之 H 與 OH 如無特項理由，則寫作 H-C-OH，或寫作 OH-C-H 均無不可，故斯時有生成二種新己醣之可能；而事實上亦有 l-葡萄糖與 l-甘露糖二種，其結構上之異點，惟在結合於醛基之碳素上之 H 與 OH，反對其位置而已。l-甘露糖由 l-甘露糖而合成者，點線(b)以下之結構相同，亦易明矣。

己醣類中如 d-葡萄糖，d-甘露糖，d-副乳糖，d-果糖等，受釀母之作用，皆有起酒精發酵之性；蔗糖則非先水析為己醣類，不受釀母之作用。

今就主要之己醣類，記其性質如下：

(1) 葡萄糖 (Glucose) 有左，右旋體及派旋體三種轉偏性異構物，就中 d-葡萄糖可單稱葡萄糖 (Grape sugar)，或稱右旋糖 (Dextrose)，多存於果實中，時或混於病人之尿中而排泄，得水析蔗糖，澱粉，纖維素等以生成之。

d-葡萄糖在常溫時結晶，合結晶水一分子，其熔點為 86°；在 30°-35° 時結晶則不含水，其熔點為 146°。甜味較遜於蔗糖。右旋體也。

受還元作用則成六元醇類之薔薇醇 (Sorbitol)；以硝酸氧化之，則先成 d-葡萄糖酸 (d-Gluconic acid)，然後成二羧酸類之 d-砂糖酸 (d-Saccharic acid)。作用於苯肼，則成脞 (Hydrazone) 及脞

(Osazone)各二種,均以 α, β 區別之; α d-葡萄糖脛(α d-Glucosazone) 145° 時熔融, β 種 205° 時熔融,二者均屬左旋體,而其前冠d-字者所以明其與母體之關係也。至於能使 Fehling 氏液還元,及能發酵等,前已備述之矣。

1- 種及[d+1]- 種無足特記者,故略之。

(2)甘露糖(Mannose) 亦有三種轉偏性異構物,就中d-甘露糖將d-甘露醇(d-Mannite)注意氧化時,與d-果糖(d-Fructose)同生,為熔點136°之晶體,能還元Fehling氏液,受釀母之作用則發酵;右旋體也。

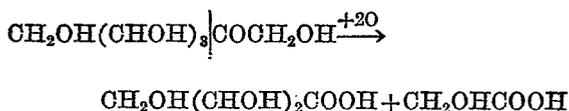
1- 種及[d+1]- 種亦無足特記之性質,故略之。

(3)副乳糖(Galactose) 亦有三種轉偏性異構物,其中d-副乳糖在乳糖(Milk sugar)水析之際,能與d-葡萄糖同生。使之還元則成六元醇類之乳糖醇(Dulcitol);氧化之則成副乳糖酸(Galactonic acid),復變為黏液酸(Mucic acid),為熔點166°之晶體,能起發酵。

(4)果糖(Fructose) 上述己醣類均為醇醣類,果糖為醇醣,故屬己醣醣類(Ketohexoses)。是糖亦有轉偏性異構物三種,其最普通者為d-果糖,可單稱果糖(Fruit sugar),或曰左旋糖(Lævulose)。與葡萄糖共存於多種果實中,熔點為95°,難於結晶。因與d-葡萄糖有結構上之關係,而名為d-種,實則左旋體也。其向左旋轉度數較d-葡萄糖之右旋度大,故右旋體之蔗糖受水析而變為葡萄糖與果糖也,同時變為左旋體。如是隨光學的性質之變化而起之蔗

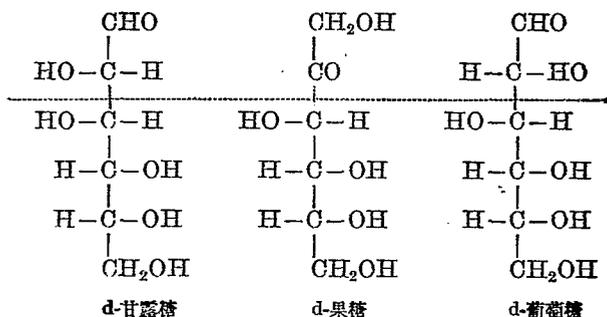
糖水析曰轉化 (Inversion)，由水析而生成之糖曰轉化糖 (Invert sugar)。

使果糖還元，則成屬於六元醇類之 d-甘露醇及 d-薔薇醇，氧化之，則分解為 d-原薔薇糖酸 (d-Erythronic acid) 與乙醇酸 (Glycollic acid)。

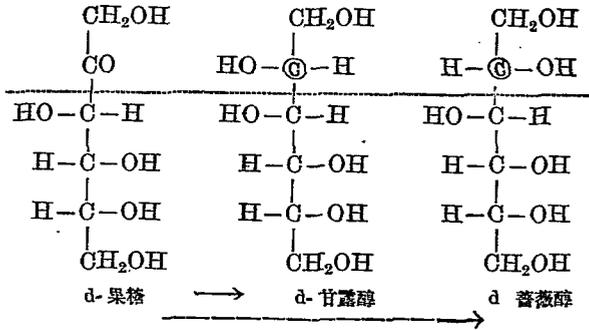


此種因氧化而分解為碳數較少之酸之性質，乃己酮醣與己醛醣不同之顯著點也。

果糖可由 d-甘露醇之氧化，與 d-甘露糖同生，又可由 d-葡萄糖脛 (由 d-葡萄糖或 d-甘露糖而生者) 之分解而生，參閱 (第 177 頁) 故綜合以上事實得明其立體化學的結構如下：



其因還元而變而 d-甘露醇及 d-薔薇醇也，可表之如下：



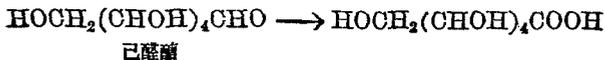
斯時因還元而新生之第二醇基，即碳素上加○號之部分，點線以下之結構三者所共通者；且新加入之第二醇基，其氫之添加寫作 HO-C-H 可，寫作 H-C-OH 亦可，故可期成立二種五元醇；而事實上亦有 d-甘露醇與 d-薔薇醇。

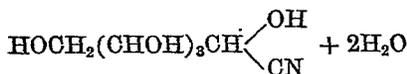
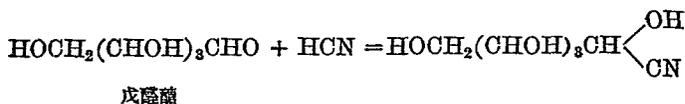
[d+1]-果糖，亦曰 α-銳臭糖 (α-Acrose)，以重土水處理二溴化丙烯醛 (Acrolein dibromide)，或由甘油糖 (Glycerose)——丙三醇之氧化物——之縮合而生成；且可用之以合成各種醣類，故為學術上至有趣味之物質。

己醣除上述之果糖外，尚有薔薇糖 (Sobinose or Sarbose)。

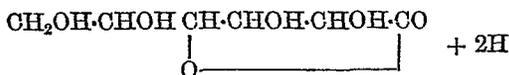
關於己醣類之立體化學，雖至耐尋味，祇以本書篇幅有限，不能詳述，故從略。

§79. 己醣酸類及四羥二羧酸類 己醣酸類 (Hexonic acid) 為五羥一羧酸，藉鹵素氧化己醣 (Aldohexose or Aldose) 而生成；或水析戊醣之氰化氫添加體而製之。





醇酸之爲酸也，性不安定，立即縮水而成內酯，有多種異構物，且多具轉偏極面性。其內酯，因還元而爲己醯類；有乙酸鐵存在時，可用二氧化氫氧化之，俾放出碳酸酐及水而成戊醯類。



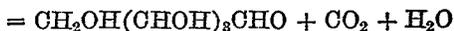
d-葡萄糖酸內酯



d-葡萄糖

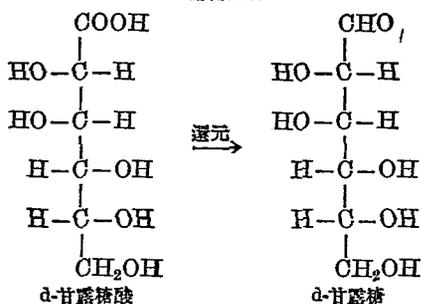
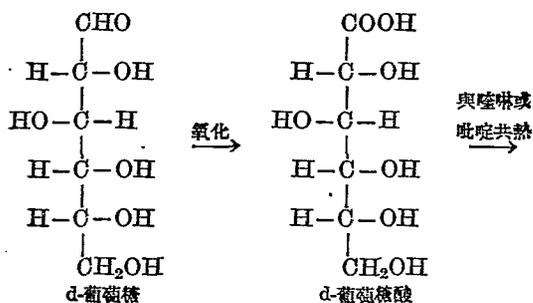


d-葡萄糖酸



d-樹膠糖

與喹啉(Quinoline)或吡啶(Pyridine)相混，約熱至 140° 時，直接結合於羧基之第二醇基，其H與OH轉換其位置，變爲立體異構物，是乃最重要而富有趣味之反應，可用作由一己糖變爲他一己糖之方法。且此變化爲可逆的，故所用之酸若未及全部變化則能生二種異構物之混合物。



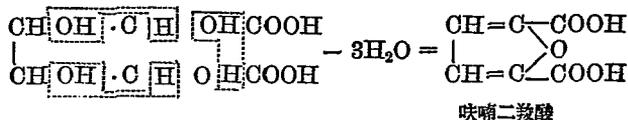
己醣酸類之主要者，有由葡萄糖之氧化而生之葡萄糖酸(Gluconic acid)，由甘露糖而生之甘露糖酸 (Mannonic acid)，由副葡萄糖而生之副葡萄糖酸 (Gulonic acid)，由副乳糖而生之副乳糖酸 (Galactonic acid)等，且均有 d-, l-, [d+l]-, 三種轉偏性異構物。

四羧二羧酸類(Tetraoxydicarboxylic acid)為以硝酸氧化己醣酸類而生成者；由葡萄糖酸以生成者曰砂糖酸 (Saccharic acid)，由甘露糖酸以生成者曰甘露砂糖酸(Mannosaccharic acid)，由副乳糖酸以生成者，曰粘液酸 (Mucic acid)；前二者有轉偏性異構物。

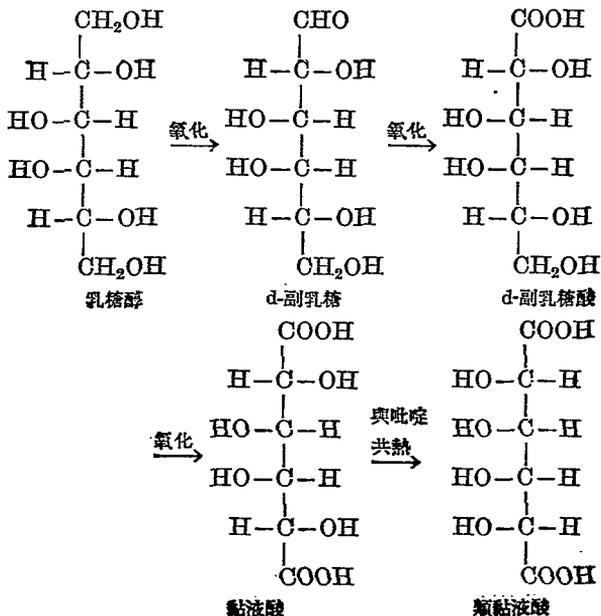
普通之所謂砂糖酸者，為 d-砂糖酸，以硝酸氧化蔗糖，葡萄糖等而製之，為有潮解性之塊狀體，易溶於醇，放置之則漸縮水而成內酯

酸(Lactonic acid), $C_6H_8O_7$, 為熔點 131° 之晶體。

黏液酸由乳糖之氧化而製成, 又可由五元醇類之乳糖醇(Dulcitol)或各種彈膠(Gum)質之氧化而生成。其結構如下文所示, 因上下相對稱故無轉偏極面性。為結晶性粉末, 殆不溶於水與醇, 熔點為 210° 。與水共煮至沸, 則成可溶於水之內酯酸; 又與吡啶(Pyridine)共熱至 140° , 則成類粘液酸(Allomucic acid); 與濃鹽酸共熱則縮水而成呋喃二羧酸(Furfurane dicarboxylic acid)。



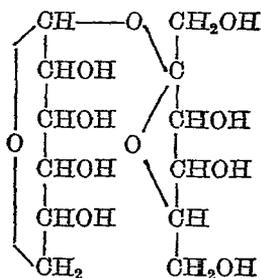
其立體結構式如下:



§80. 貳醣類 (Disaccharides or Disaccharoses) 貳醣類可視為己醣類二分子之縮合體，水析之則變為己醣類二分子，故有是名。由己醣類二分子縮水一分子，雖可以下式表示，



然二個己醣結合之狀態，隨貳醣類之種類而不同，若所起之結合為



則羰基與酮基皆消滅，其性質與己醣顯然不同，不能使 Fehling 氏液還元，亦無與苯肼形成脎類之性質，水析以後始現是類之性。至於水析，除用稀酸誘引之外，亦可用化糖素 (Diastase) 等酵素 (Enzyme)。茲就主要貳醣類記述一二於下：

(1) 蔗糖 (Cane sugar or Saccharose) $C_{12}H_{22}O_{11}$ 為醣類中之最重要者，各種植物中多含之，而甘蔗，甜菜等之中所含尤多，故工業上由是類植物採取之。

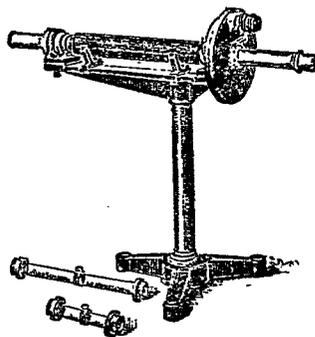
蔗糖為單斜系之柱狀大晶體， 160° 時熔融，易溶於水而難溶於醇，熱至 200° 附近則成褐色之塊，俗名焦糖 (Caramel)。具轉偏極面性，右旋體也。

蔗糖與各種鹽基，如氧化鈣，氧化鋇，或氧化鋇，化合，則成對於

水溶解度較小之化合物；作用於乙酐則能與乙醚八個化合。與稀酸共熱至沸，則起水析而成 d-葡萄糖與 d-果糖，前已備述。不能使 Fehling 氏液還元；以硝酸氧化之則成 d-矽糖酸，i-酒石酸，草酸等；遇濃硫酸則脫水而遊離碳素。

蔗糖定量之時，有觀測其溶液之極偏角，或測定其比重等法。藉測定比重以定量時，用量糖計 (Saccharometer)。觀測極偏角時，用偏極計 (Polarimeter)。

第二十三圖



(2) 麥芽糖 (Malt sugar or Maltose) $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ 是糖為澱粉受麥芽之作用與糊精同生成；色白，呈塊狀而有結晶性，為右旋體；且有直接發酵之性，又能還元 Fehling 氏液，與稀酸共煮至沸，則成 d-葡萄糖，以硝酸氧化之則成 d-矽糖酸。

(3) 乳糖 (Milk sugar or Lactose) $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ 存於哺乳動物之乳中，為斜方柱晶體，熱至 140° 脫水， 205° 熔融而分解，甘味殊弱，較諸蔗糖等遠難溶於水，為右旋體，熱之能還元 Fehling 氏液，稍能發酵，與酸共熱使起水析則成 d-葡萄糖及副乳糖，以硝酸氧化之則成 d-矽糖酸及黏液酸。

§81. 多醣類 (Polysaccharides or Polysaccharoses) 多醣類中如棧糖 (Raffinose) $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ 由三分子之已醣而成，自

屬叁醣類；而澱粉，糊精，纖維素等成自若干分子之己醣尚未明瞭（故其分子式通常以 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 表之。叁糖類尚有結晶性，惟如澱粉等分子量較大之醣類，皆為無定形而不結晶；用稀酸水析之，多能變為己醣。

(1) 澱粉 (Starch) $(C_6H_{10}O_5)_n$ 澱粉多成粒狀，而存於植物細胞中，雖不溶於冷水及酒精，然與水共熱，則一部分能溶解；其溶液具右旋性，加以酒精則可溶性之粉末沈澱於白色之水。是種能溶於水之部分，曰澱粉粒素 (Granulose)，不能溶者曰澱粉纖維素 (Starch cellulose)。和稀酸共煮至沸，則二者均先成糊精，然後成葡萄糖。又藉麥芽之作用，能成糊精，麥芽糖等，所謂飴 (Amè) 者是也。

澱粉溶液作用於碘，有形成藍色化合物之特性。是項反應至銳敏，故常用於碘之檢驗；此種藍色化合物遇熱則脫色，冷則復顯。

(2) 肝糖 (Glykogen) $(C_6H_{10}O_5)_n$ 是為動物肝臟中檢得之醣類，用稀酸分解之則成 d-葡萄糖，受酵素之作用則成麥芽糖。

(3) 糊精 (Dextrine) $(C_6H_{10}O_5)_n$ 澱粉與稀硫酸共熱，則糊精與麥芽糖同時生成，一如上述；又單以澱粉熱至 $160^\circ - 200^\circ$ 時亦能生成。為黏膠狀之無定形塊體，溶於水則成右旋性之溶液；不能使 Fehling 氏液還元，亦不能直接發酵；與稀酸共煮，或以化糖素作用之則成 d-葡萄糖。多量製造之時，將澱粉先用 2% 硝酸潤濕，露置於空氣中，俟其乾燥後加熱至 110° 而製成之。

(4) 亞刺伯膠 (Gum Arabic) 為多種樹木之分泌物，露於空氣中，固凝為無定形之塊體，透明若玻璃，能溶於水。是質有由一種之

鉀鹽或鈣鹽而成者，其水溶液中先加鹽酸，然後用酒精洗滌之，則生純粹的醣類，為無色無定形之塊體，其組成為 $(C_6H_{10}O_5)_2 + H_2O$ ；能與多數鹽基化合而成如鹽類之化合物。以之與稀硫酸共煮至沸，主成副乳糖；氧化之以硝酸，則成黏液酸。

亞刺伯膠之外，尚有多數物質，外觀頗類黏膠，其物理的性質亦頗相似。水析之結果，有能生成 l-樹膠糖，木糖等戊醣類者，惟以硝酸氧化之不能成黏液酸。

(5)纖維素 (Cellulose or Lignose) $(C_{12}H_{20}O_{10})_n$ 纖維素為形成植物細胞壁之主成分，濾紙之佳良者殆為純粹的纖維素；植物之纖維除纖維素外尚含有種種雜質，可順次以稀鹼，鹽酸，水，醇，醚等洗滌而精製之。

纖維素成塊狀，色白，無定形，不能溶於普通溶劑，祇能溶於氧化銅之氨溶液；加酸於此種溶液可得膠狀沈澱，用酒精洗滌之則變為白色粉末。又溶解於濃硫酸而成糊狀，加之以水則成澱粉狀物而沈澱，是曰擬澱粉 (Amyloid)；遇碘亦能變藍色，與澱粉同。作用於硫酸，時間較長，則纖維素全部變為糊精；又將硫酸溶液用水稀釋而煮沸則成葡萄糖。所謂硫酸紙或羊皮紙 (Parchment paper) 者，即以未經裁剪之濾紙，浸於稀硫酸（用水二分之一容稀釋），少時即清洗以水，而乾燥之即成。

纖維素以濃硫酸與乙酐之混合物處理時，則成結晶性之纖維素乙醣 (Cellobiose) 及與八個乙醣化合之酯。又以硝酸及硫酸之混合物處理之，則與其他之多元醇，醣類同，能生硝酸酯，所謂硝化纖維素

(Nitro-cellulose)者即是。但所生之硝化纖維素，其成分隨所用酸類之濃淡，反應時間之長短，溫度之高低等而有差異。取硝酸一分，硫酸二，三分混和，而使作用於棉，經數分鐘則成火棉(Gun-cotton)，不溶於醇，醚或二者之混合物，加以打擊則能強烈爆發，就空氣中點火，能盛燃而無爆發作用。若硝化時，用硝石二分濃硫酸三分混和，浸入纖維素，為時較長，溫度較高，則所生之硝化纖維素，能溶於混有酒精少許之醚。其醇醚溶液曰膠棉(Collodion)。溶劑蒸散則成透明之塊體，不溶於水。所以相異若此者，全因硝化程度之不同；故有爆發性之火棉，其硝化程度較高。大約有爆發性者為六硝酸酯(Cellulose hexa-nitrate) $C_{12}H_{14}O_4(O\cdot NO_2)_6$ ，無爆發性者為三硝酸酯 $C_{12}H_{17}O_7(O\cdot NO_2)_3$ 四硝酸酯 $C_{12}H_{16}O_6(O\cdot NO_2)_4$ 之混合物。

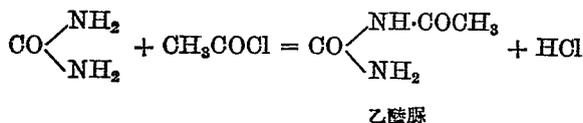
硝化纖維與硝基甘油相混可製無煙火藥(Smokeless powder)，又與樟腦混和可製賽璐珞(Celluloid)等，其應用甚廣。又以乙醇與硫酸之混合物，處理纖維素所得之乙醚纖維質(Acetyl cellulose)不溶於水，而能溶於各種有機溶劑，故可用以製人造絲，與硝化纖維素同。

工業上以木材與亞硫酸氫鈣就高壓下加熱，或以藥與氫氧化鈉加熱等法，製出多量纖維素，以供造紙之用。

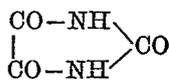
第十五章 脲酸及其關聯體

§82. 醯脲(Ureides) 以醯取代脲中之氫則生醯脲,前已備論。

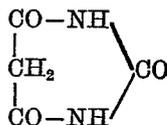
此類醯脲,其氨基之氫更可為醯所取代;例如以乙醯取代而成之乙醯脲 CH_3CONH_2 ,若再以醯取代,則成含有二醯之脲 $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{COCH}_3$ 。尿素雖為碳酸之醯脲,而其氨基之氫更為他種之醯所取代,則成他醯之脲;例如氯化乙醯作用於脲,則生乙醯脲。



今若不用乙酸,而用乙二酸,丙二酸等二羧酸作用於脲以製醯脲,則生成者為環狀化合物,其式如下:



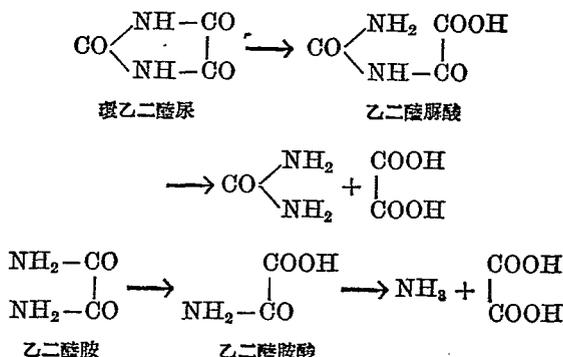
環乙二醯脲



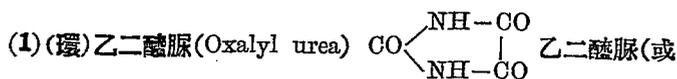
環丙二醯脲

此種成環狀之二羧酸之醯脲,總名曰二羧醯脲。

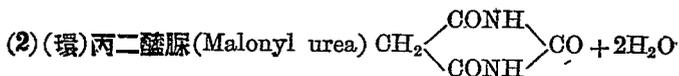
醯脲都為結晶性之化合物,遇稀薄之鹼類則起水析,分解為尿素及二羧酸,分解之時中途且生成醯脲酸(Ureido-acid),亦猶乙二醯脲之水析,先生乙二醯脲酸,然後方變為乙二酸與氨也。



茲就二三主要醯脲分述於次：



名 Parabanic acid)以硝酸氧化脲酸而生成；合成上用脲酸及草酸，與氧氯化磷共熱而製之；熔點為 243° 之晶體，能溶於水與醇，不能溶於醚。因其化合於羰基之二個 NH 上之氫，得為金屬所取代，一若酸之反應，故有 Parabanic acid 之名。遇鹼類或氫氧化鋇則起水析，先成乙二醯脲酸，然後分解為乙二酸及尿素(變化式見前)。乙二醯脲酸為晶狀粉末，溶解度甚小。



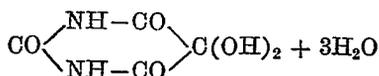
(或名 Babituric acid)將縮水式「二羥丙二醯脲」(Alloxantin)與濃硫酸共熱而生成，合成上則以丙二酸及尿素，與氧氯化磷共熱而製之。能溶於水，析出時成大晶體。丙二酸之 CH₂ 之氫，易為金屬，硝

基等所取代，而此環脲之 CH_2 之氫，亦易為各種之基所取代，生成

種種之衍生物；其中如氨基丙二醯脲 $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH-CO} \\ \text{NH-CO} \end{matrix} \text{CHNH}_2$ ，通

名曰烏拉密兒 (Uramil)，乃將硝基化合物還元而製之。烏拉密兒為富有光澤之針狀晶體，能微溶於水，露於空氣中則漸帶赤色；遇強鹼則反應而成鹽有如酸類；若以硝酸氧化之則成二羥丙二醯脲(見下文)。

(3) (環)二羥丙二醯脲(Alloxan or Mesoxalyl urea)

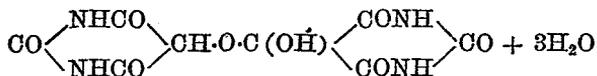


用硝酸或鹵素，徐徐使脲酸或縮水貳「二羥丙二醯脲」(Alloxantin) 氧化而生成。由熱液析出者成柱狀大晶體，在空氣中能風化，易溶於水，具強酸性反應；觸及皮膚則留赤色斑點，遇鐵鹽則變藍青色。加鹽酸少許及氨於其溶液，則發二氧化碳而生乙二醯脲之醯胺白色沈澱，是項反應常用於二羥丙二醯脲之定性。

二羥丙二醯脲為製醯脲之重要原料，使之還元則成縮水貳「二羥丙二醯脲」。以此縮水醯脲與濃硫酸共熱，則生乙二醯脲；若用以還原(因羥胺之作用而生之紫脲酸——Violuric acid)則生烏拉密兒。

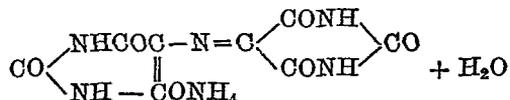
§83. 貳醯脲(Diureides) 前節所述皆為一分子之尿素化合物；其有由二分子之尿素成環狀而化合者，曰貳醯脲。

(1) 縮水貳「二羥丙二醯脲」(Alloxantin)

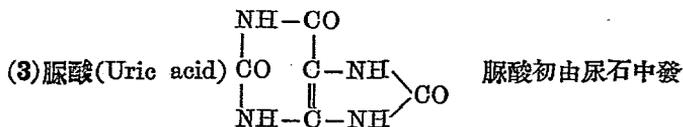


二羥丙二醯脲用二氯化錫，鋅及鹽酸等使其還元，則同時起二分子之縮合作用，成縮水式「二羥丙二醯脲」；用稀硝酸以處理脲酸亦能生成。由熱液中析出時成柱狀小晶體；遇含氮之空氣能變為赤色。具酸性反應，作用於氮與三氯化鐵，則變青色。

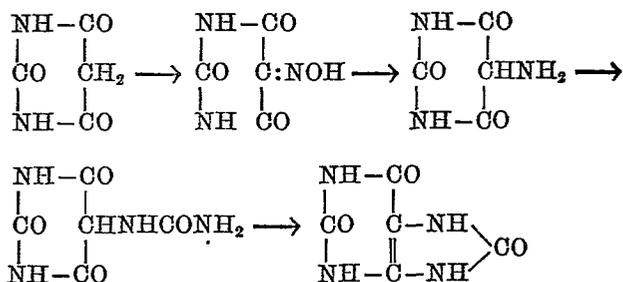
(2) 紫酸銨 (Ammonium purpurate)



通名紫貳脲 (Murexide) 以稀硝酸氧化脲酸而蒸發之，加氮於其殘滓，則可得紫赤色之溶液；是謂紫貳脲反應 (Murexide reaction)，可用於脲酸之定性。此外以二羥丙二醯脲及烏拉密兒混為氮溶液時亦能生成，為綠色晶體。



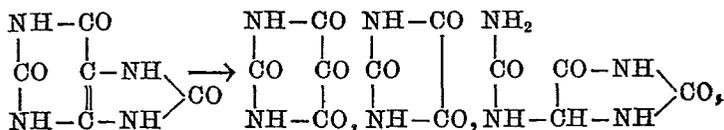
見，故有此名；常存於肉食動物，鳥類，蛇等之尿中，而鳥糞石 (Guano) 中有含 25% 者，故多採之為原料。合成上亦有種種方法，今述其一如下：先取亞硝酸作用於丙二醯脲，使變為紫脲酸，然後使之還元變為氨基丙二醯脲，即烏拉密兒，將此烏拉密兒作用於氰酸鉀，則因添加 HOCN 而成擬尿酸 (Pseudo-uric acid)，於是之以與鹽酸共同沸煮，或與草酸共同熔融以脫水，則變為脲酸，茲以式表示之如下：



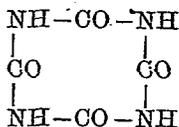
凝尿酸

紫脲酸因脛胺之作用於丙二醯脲而生成，已如前述，故以二羥丙二醯脲爲原料，可以合成脲酸；若用甲基二羥丙二醯脲等以代二羥丙二醯脲，亦得合成甲基脲酸。

脲酸爲小晶狀之粉末，對於水之溶解度極小，不溶於醇，醚。加硝酸於其中而蒸發之，所得殘滓加以氨則呈紫赤色，是曰紫式脲反應，前已備述。對於熱頗不安定，易分解爲尿素，氨，碳酐等。對於氧化，則因氧化劑之性質及其他之支配，可生一定之反應；即用硝酸氧化之則生乙二醯脲及二羥丙二醯脲；用氯酸鉀及鹽酸處理之則變爲二羥丙二醯脲及尿素；用鹼性溶液使其作用於高錳酸鉀或碘，則生尿膜素 (Allantoin)；又以二氧化二氫氧化其鈉鹽，則成(環)四碳醯亞胺 (Tetracarboimide)。



尿膜素



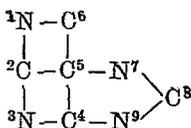
(環)四碳鏈亞胺

脲酸爲弱二鹽基酸，可造各種之鹽，其鹽對於水之溶解度多極小，

唯鉀鹽較大；1,4-二氮陸圓(Piperazine)之鹽 $\text{NH} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{NH}$,

$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_4$ 則更大(17° 時，溶解於五十倍之水)。

§84. 嘌呤及其衍生物 脲酸類之化合物，皆以如



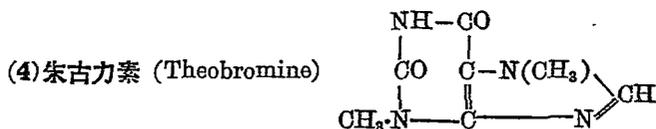
之原子團爲其核。具有此原子團之化合物，其最簡單者，曰嘌呤(Purin)，或稱脲酸母，可以



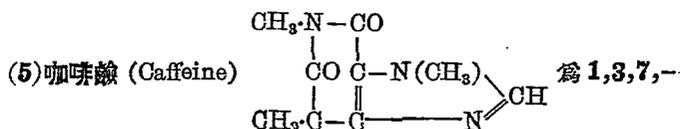
表示其結構式。脲酸及脲酸類之化合物，皆可視爲嘌呤之衍生物，而據以命名。因命名時對於碳，氮之位置有區別之必要，故如上式加標1, 2, 3, 4 等數字以別之。

(1)嘌呤(Purin) $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4$ 以氧氯化磷處理脲酸時，據普通之反應，羰基之氧爲氯所取代，而其取代物，失卻氯化氫成爲三氯嘌呤，使

$KClO_3 + HCl$ 氧化，則成乙二醯脲，亞氨基脲，及炭酐。



為 3,7-二甲基 2,6-二氧代嘧啶存在於朱古力 (Cacao, Theobromacacao) 之種子中，合成上以尿黃素使其甲基化而製之。為晶狀粉末，有苦味，難溶於水與醇，雖呈中性反應而能與酸化合；使其甲基化時，可使再與一個甲基化合而成咖啡素。



三甲基 2,6-二氧代嘧啶，茶中含之較多。含結晶水一分子而結晶，在 239° 熔融。稍有苦味，與強酸化合則成鹽，可用為興奮劑。

此外嘧啶之衍生物尚有次尿黃素 (Hypoxanthine) 即 3-氧代嘧啶，腺素 (Adenine) 即 6-氨基嘧啶等，茲略之。

第十六章 蛋白質類

概說 蛋白質類 (Proteins) 廣存於動植物界，與脂肪及醣類，同為吾人之重要營養素，吾人平日雖常與之接觸，而其化學的組成至為複雜，且不安定，稍攪動之立即變質，不能用普通所用之物質精製法，如結晶法，蒸餾法等，以處理之；因此種種關係，故蛋白質之化學尚停滯於幼稚之域，不能與脂肪，醣類之化學比擬也。

蛋白質之主要成分為碳，氮，氫，氧，硫五種。此五元素之比，因蛋白質之種類不同而有多少之差異，惟結晶蛋白質，則與下述之分析結果多大同小異。

碳	51.5 %
氮	18.1 %
氫	6.8 %
氧	22.6 %
硫	1.0 %

蛋白質多為膠狀質，不溶於水，亦不溶於醇，醚，祇能溶於某種鹽溶液及動物體內之汁液中。其溶液具轉偏性，乃左旋體也。熱之，或加乙醇，無機酸等則呈所謂凝聚 (Coagulation) 之現象，初為濃密黏性之液狀物，終成白色不透明之塊。

蛋白質之分子量，據從來所測定者，其數為 15,000 或 26,200 等，在化合物中實屬罕有倫比，故其複雜可知；惟其若是之複雜，故其分

子內原子間之結合；必雜然紛存，終至形成多數之種類，可不待言；是以現今吾人所謂之蛋白質，實包含多種，茲就各種之共通反應述之如下：

蛋白質與稀鹽酸或稀硫酸或鹼共煮至沸，則起水析而變為氨基酸，碳酸及氨；而其氨基酸之種類，分量，隨蛋白質之種類不同而異；胃腸等中之酵素，如胃液素 (Pepsin)，胰液素 (Trypsin) 等亦能誘起相同之水析。蛋白質因胃液素，及鹽酸 (在胃液中) 之作用先成酸蛋白 (Acid-albumine)，然後經半化蛋白 (Albumose) 而變為消化蛋白 (Peptone)。酸蛋白不溶於水與鹽溶液，而溶於稀鹽酸；半化蛋白能溶於水與鹽溶液，已無凝聚性，可知與蛋白迥異；至於消化蛋白，水，酸，鹼，鹽溶液，均屬可溶，其溶液中縱使鹽飽和亦不沈澱 (蛋白質遇同一處理則沈澱)，惟與磷鎢酸 (Phosphotungstic acid) 化合則沈澱。綜上以觀，可知消化蛋白已失蛋白質之性狀，而甚與多縮氨基酸相近，茲將以上所述蛋白消化順序列之如次：

蛋白質 → 酸蛋白 → 半化蛋白 → 消化蛋白 → 多縮氨基酸
 → 二縮氨基酸 → 氨基酸。

蛋白質受細菌之作用而腐敗時，其生成物頗異於水析生成物，除生脂肪酸及其他之酸外，並成號稱毒素 (Toxine) 之猛毒鹽基性物質。

蛋白質對於種種試藥能起特獨之著色反應，茲試述其主要者如下：

(1) 米隆氏反應 (Millon's reaction) 與稍含亞硝酸之硝酸汞共熱時呈赤色。

(2) 貳縮尿反應 (Biuret reaction) 蛋白質溶液中加氫氧化鉀及硫酸銅時呈紫色。與濃鹽酸煮沸時亦成紫色之溶液。

(3) 黃蛋白反應 (Xanthoprotein reaction) 蛋白加強硝酸則變黃色，是種黃色遇氫氧化鈉則變赤褐，遇氨則成橙赤色。

(4) 蛋白之冰醋酸溶液中徐徐注加硫酸時，二液之接觸面呈赤，綠，紫色。

(5) 加 α -萘酚 (Naphthol) 之醇溶液，其上再加濃硫酸，則呈紫色；是項著色遇醇，醚，鹼類則變黃。若用百里香精 (Thymol) 以代 α -萘酚則變赤色。

此外，蛋白質遇磷鎢酸，磷鉬酸等得生沈澱，與氨基酸，多縮氨酸等相同；又與鞣質 (Tannin) 亦有造成沈澱之性。

§85. 主要蛋白質 蛋白質之研究尚屬幼穉，故尚未能達科學的分類之域；大略別之，可分為純蛋白質，類似蛋白質，複合蛋白質三類。

純蛋白質 (Simple proteins) 為單純之蛋白質，蛋白素 (Albumin)，纖維素 (Globuline)，酪素 (Casin) 等屬之。蛋白素為最普通之蛋白質，得由動植物中檢出，能溶於水與鹽溶液等，其溶液中若以如食鹽之鹽飽和之則分離。呈中性反應，熱之則凝聚。卵白 (Egg-albumin) 者，即其水溶液也。蛋白質之得變為晶狀者亦屬之。纖維素存於肌肉，血液等之中，雖不溶解於水，而能溶於稀薄鹽溶液；對於石蕊能顯酸之反應。酪素為由動物乳中檢出之蛋白質，成鈣鹽之形而溶解於乳中者。不溶於水，故加酸於乳，或乳將腐敗而帶酸味時，則因分解鈣鹽而生遊離之蛋白質，是以沈澱。

類似蛋白質(Albuminoid)如膠質(Gelatine)生絲素(Fibroin)角質(Keratin)等是。膠質爲軟骨,皮,結締組織等與水共熱而得之溶液,冷則凝聚成爲有彈性之軟塊,熱之則再溶解。氮之含量較多於純蛋白質,水析之則所生之甘膠(Glycocoll)亦較多於他蛋白質。生絲素爲絲之主成分,不能溶於稀薄之酸鹼,而能溶於濃厚者;中和之或加酒精時則再沈澱。角質得由角,毛,髮等之中檢出,不能溶於水,稀酸或鹼類,硫之含量特多。

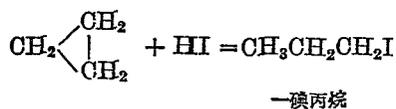
複合蛋白質(Conjugated proteins) 爲蛋白質與類似蛋白成分複雜之化合物結合而成者,血球素(Hæmoglobin)卽其例也。血球素爲通名血紅素(Globin)之蛋白質,與類似蛋白通名血褐色素(Hæmatin)含鐵之化合物結合而成;能與氧或一氧化碳等化合,其與氧化合者曰氧化血球素(Oxyhæmoglobin)。以酸作用於血球素則分離爲血紅素及血褐色素。

第二編 苯衍生物或芳香族

第一章 總論

§86, 苯與其他碳環狀體之關係 芳香族可以苯爲母體, 苯亦爲碳化氫, 卽後節所述之六碳環狀體 (Carbocyclic compounds) 也。環經含苯以外, 雖有由三碳, 四碳, 五碳等而成者, 然均絕尠衍生物, 且無甚重要; 惟由六碳所成之苯, 衍生物既多, 重要之化合物復不少, 且多爲吾人日常生活上所不可缺者。

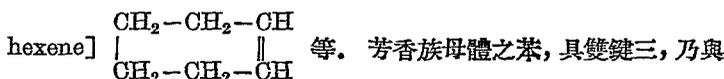
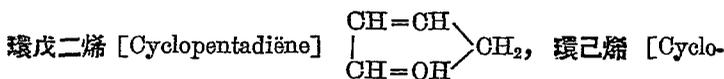
環經 (Carbocyclic hydrocarbons) 之由三碳而成者曰環丙烷 (Trimethylene [Cyclopropane]) $\text{CH}_2 \begin{matrix} \diagup \text{CH}_2 \\ | \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{matrix}$, 與丙烯相爲異構物, 無色之氣體也。易添加鹵素——碘化氫尤易——而開鍵, 成爲脂肪族經



與環丙烷同種之化合物, 有由四個甲烯而成之環丁烷 (Tetramethylene [Cyclobutane]), 五個甲烯而成之環戊烷 (Pentamethylene [Cyclopentane]), 六個甲烯而成之環己烷 (Hexamethylene [Cyclohexane]) 等, 統名之曰多碳環烷 (Polymethylenes)。環丙烷

之環頗不安定，其作用一若不飽和物，易因碘化氫等之添加而變為直鏈化合物，已如上述；然由五碳，六碳所成之環則頗安定（參照下節），故能如脂肪族烴生成各種衍生物。

環戊烷，環己烷皆同存於某種石油中，前者為沸點 50° 之液體，後者為熔點 6° ，沸點 81° 之液體。除上述環烴外，尚有飽環烴，如



環己烷對應之不飽環烴也。

37. 培原氏張力說 (Baeyer's Strain Theory) 環烴之成自三碳，四碳，五碳，六碳者，性有安定與否之分，培原 (A. V. Baeyer) 氏根據立體化學的見地，創立新說以解釋其理由，茲記之如下：本書 §20 所論立體化學，曾假定以碳素為正四面體之中心，而以其四鍵向四面體之角頂結合，則每二鍵各成 $109^\circ 28'$ 之角；於是如環丙烷，其連結三碳之線成正三角形，則成環之每二鍵各成 60° 之角，從之碳素因欲形成三碳之環，其二鍵之方向變更，強向內部屈撓 $\frac{1}{2}(109^\circ 28' - 60) = 24^\circ 44'$ ，是以化合物之內部發生一種張力，有如張弓者然，時有使其鍵回復常態之傾向，故其環不安定而易開鏈也。碳素之數為四個時，則屈撓之角度為 $\frac{1}{2}(190^\circ 28' - 90^\circ) = 9^\circ 44'$ ，五個時為 $\frac{1}{2}(109^\circ 28' - 108^\circ) = 0^\circ 44'$ 所生之張力即至微；及碳素為六個時，則反向外屈撓 $\frac{1}{2}(109^\circ 28' - 120^\circ) = -5^\circ 16'$ ，七個時屈撓 $\frac{1}{2}(109^\circ 28' - 128^\circ 34')$

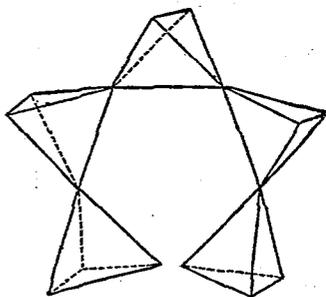
$= -9^{\circ}33'$ 。由是以觀，可知分子內部張力小者為五碳環及六碳環，故此二者最為安定；是為培原氏張力說。

不飽和物，較諸飽和物，多不安定，既易加入各種反應，復易分解，是皆為吾人所熟知，且於第一編中在在得見其實例也。對於此種原因，亦可根據立體化學的見地以求其說明；譬諸乙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 形成不飽和帶之鍵，其方向若認為屈撓 $\frac{1}{2} \times 109^{\circ} 28' = 54^{\circ} 44'$ 則分子內部張力至顯，其不安定也可得其解矣。又如乙炔 $\text{CH}\equiv\text{CH}$ 之有叁鍵者，其鍵所受屈撓更甚，分子內部張力益大，故更不安定而動輒發生爆發也。

碳素間之距離，就以上所論而言，並不因增加連鎖而亦增加，碳素三個連結時，兩端碳素之距離最大，及碳素增至四個，五個，則反接近，而尤以五個時兩端碳素之鍵

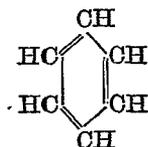
第二十四圖

幾相連接，如第二十四圖所示：是即五碳環易於生成之理也。張力說雖不能適用於多碳環狀體，然如 γ, δ 內酯 (Lactone)，或丁二酞，戊二酞等五碳或六碳環狀體，所以易於成立之理，由立體化學的見地觀之亦不難了解之也。

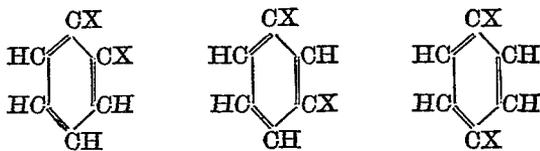


§88. 苯之結構 苯可視若芳香族烴之母體，其組成為 C_6H_6 ，就中六個之氫，可以種種之基取代之，與脂肪族烴同。氫之一個為他基所取代而成之一取代物 $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ ，無異構物存在，不論用何種方法製

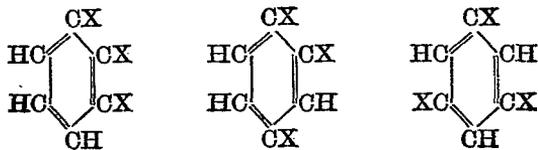
之，常生同一之物；然如取代二氫而成之二取代物 $C_6H_4X_2$ ，則有三種異構物，取代三氫而成之三取代物 $C_6H_3X_3$ ，亦有三種異構物。一取代物無異構物，考其理由，蓋因其氫各結合於不同之碳，形成六個 $\equiv CH$ 原子團，此種 CH 原子團在苯之分子內，應各占完全相等之地位，否則雖為一取代物亦應有異構物也。故假定各 CH 相互連結成一環狀，則對於上述條件可以滿足，以式表之則成下之結構式：



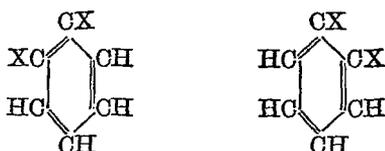
碳之原子價為四價，故上式之碳不可不假定為交相形成雙鍵，其理至明。是式曰刻庫勒氏六角形式 (Kekulé's Hexagonal formula) 廣為學者所採用。二取代物，三取代物之各有三種異構物，亦可用其式明示；即二取代物生以下三種：



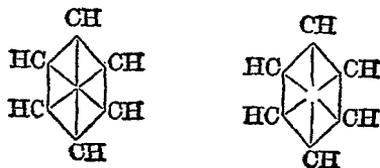
三取代物生以下三種：



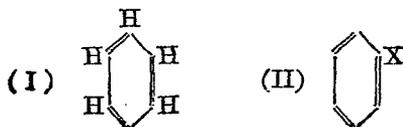
應用刻庫勒氏式以示取代物之結構，亦有與事實微有不符之處，如二取代物除以上所述外，設尚有二個X基隔雙鍵而化合者，則如



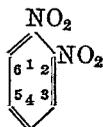
二式當互為異構物，而事實上並無是種異構物存在。又式中既有三個雙鍵則與不飽和物應有相類似之點，而事實上不然：苯之對於氧化作用等，反具極強之抵抗性。因欲補此種種不備，故有提出對角線式(Diagonal formula)者，有提出中心式(Central formula)者，對角線式即碳之一原子價成對角線而化合者，中心式即碳之一原子價集合於中心者，茲分表如下：



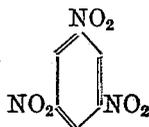
刻庫勒氏式雖有上述種種之缺點，而其用仍最廣，有簡略之如(I)式不記碳素者，亦有如(II)式并有去其氫而單寫取代基者。



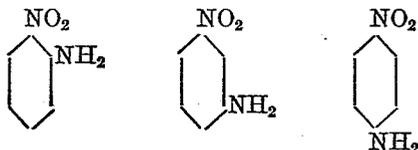
§89. 苯衍生物之異構物 苯之一取代物無異構物，二取代物，三取代物，則均有三種異構物，已如上述；此類異構物之命名，有以 1,2……6 等數字區別碳之位次因而將被取代之位次標示者，例如



名曰 1, 2-二硝基苯 ([1,2]- Nitrobenzene), 又如



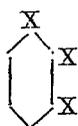
名曰 1,3,5-三硝基苯 [1,3,5]- Nitrobenzene)。又有稱 1,2 或 1,6 等相鄰之位置曰鄰位 (Ortho-position)，而名取代此二位之二取代物曰鄰位物 (Ortho-compounds)；稱 1, 3 等間隔一碳之位置曰間位 (Meta-position)，而名取代此二位之二取代物曰間位物 (Meta-compounds)；稱 1, 4 等對角之位置曰對位 (Para-position)，而名取代此二位之二取代物曰對位物 (Para-compounds)。



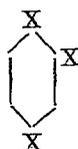
鄰(位)硝基氨苯(Ortho-nitro-aniline) 間(位)硝基氨苯 對(位)硝基氨苯

鄰位，間位，對位，常用 o, m, p 為簡寫，如上三式可記為 o-硝基氨苯，m-硝基氨苯，p-硝基氨苯。

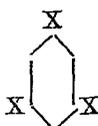
三取代物如 I 式之化合物曰近位物(Vicinal),簡寫爲 v; 如 II 式之結構不對稱者曰偏位物(Asymmetric),簡寫爲 a; 如 III 式之有對稱的結構者曰對稱位物(Symmetric),簡寫爲 s。



(I)



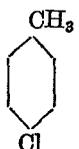
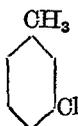
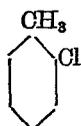
(II)



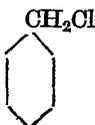
(III)

取代基若皆不相同,則由上所述可知異構物之數必增加,試檢索之結構式,當可明此事實也。

苯之同系物復能生多種異構物,譬諸甲苯(Toluene) $C_6H_5 \cdot CH_3$ 之一氯取代物。



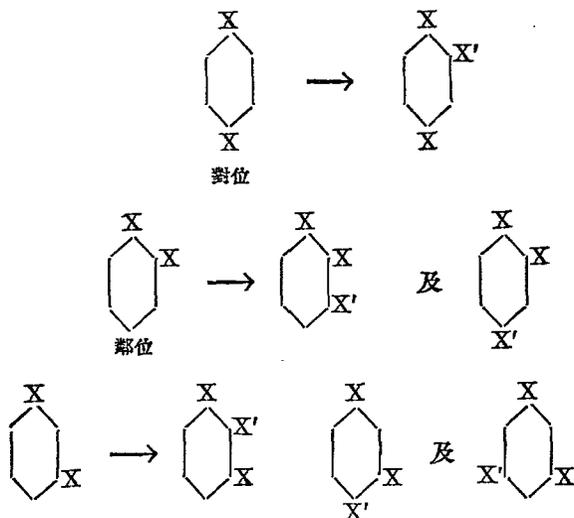
除上列鄰位間位,對位三種以外,尚能生如下式之異構物



此種化合物其氯不結合於苯核內之碳,而與核側之碳化合,故其性質迥異於前三者,反與脂肪族之鹵化烷基,如 CH_3Cl 之類相類似。

以下更進而述此類異構物之定位法。設有苯之二取代物,欲決

定其爲鄰位，爲間位，抑爲對位，則更輸入第三基於此化合物而察其能生若干異構物即可；若原化合物爲對位物，則僅能生一種三取代物，若爲鄰位物則能生二種，爲間位物則能生三種，茲示之於下：



三取代物定位之法亦與此略同。

§90. 取代之法則 苯核上之氫可以各種之基取代之，即因硝酸之作用爲硝基所取代，因鹵素之作用爲鹵素所取代；惟所取代之氫，其數之爲一，爲二或二以上，則因反應時之狀況而常不一定。又一取代物若新有基輸入而生二取代物時，大都鄰位，間位，對位三種同時並生，惟三種之中必有一爲主，餘則隨同副產；其主產者之爲鄰位物，爲間位物或爲對位物，則爲原來存在之基之性質所支配；例如輸入氯於硝基苯(Nitrobenzene) $C_6H_5NO_2$ 時，主生間(位)硝基氯苯，輸硝基入

一氯苯 (Monochlor-benzene) C_6H_5Cl 時，主生對(位)硝基氯苯，普通鹵素，硝基，磺醯等對於鹵素，羥基，氨基，甲基主取對位，雖亦有少鄰位物隨之而生，而間位物則絕少。反之，以鹵素，硝基，磺醯輸入豫有硝基，磺醯，羧基之物，則主生間位物，而鮮生鄰位，對位物者。

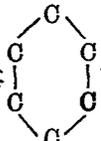
上述取代之差異僅屬一例，普通對位物與鄰位物雖有相似之處，而間位物則與二者迥異，此種關係雖不能用刻庫勒氏式說明，若探對角線式則可得解釋之，蓋在對位及鄰位之二碳同為直接化合者，間位之碳則否，故生若是之異同也。

§91. 芳香族化合物之特色 苯衍生物中具芳香者頗多，故是族之化合物曰芳香族化合物 (Aromatic compounds)。芳香族與脂肪族，其結構不同，故其性質自異，茲列舉其主要之差異如下：

(1) 脂肪族化合物皆可視為甲烷之衍生物，芳香族化合物皆可視為苯之衍生物，故必含有苯核。

(2) 脂肪族化合物之不飽和者，多不安定，易因氧化等化學反應，由不飽和帶分解，變成碳素較少之化合物。苯則雖不飽和(據刻庫勒氏式)而頗安定，縱受氧化作用等不易破其環狀，即各物質雖起種種

變化，而其



環由此化合物以移於他化合物，仍依然如故，鮮

有分解或破壞者。

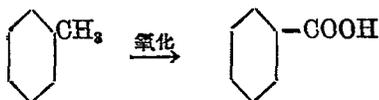
(3) 由苯而生之一價基即苯基 (Phenyl radical) C_6H_5- ，

較之脂肪族之烷基，其為陰性 (Negative) 也顯，故烷基之氫氧化物——醇類——為中性化合物，而苯基之氫氧化物則呈酸之反應。

(4) 六碳之結成苯核也雖極鞏固，而化合於碳之氫，較之脂肪族脛上之氫易於取代；例如以濃硝酸或濃硫酸作用於石蠟之類，殆無反應，反之，苯核上之氫若受此等濃酸之作用，則易為硝基或磺基所取代；其他如鹵素亦易取代之。

脂肪族脛上之氫，可以二價基一個取代其二，而苯核上之氫則不可。

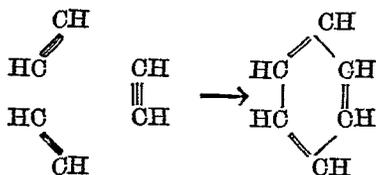
(5) 脂肪族脛之烷基頗難直接氧化以變成羧基，化合於苯核之烷基 (普通稱之曰側鏈——Side chain) 則較易。



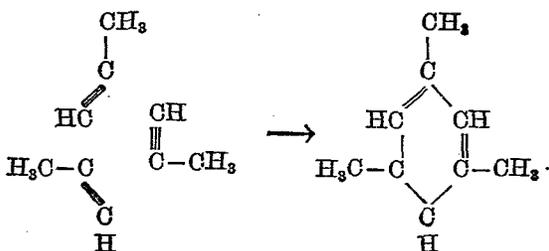
(6) 脂肪族之偶氮化合物 (Azo-compounds) 其氮與一碳化合形成如 $\begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array} \text{C}-$ 之基，芳香族之偶氮化合物則與二個相異苯核之碳化合，時或與一苯核及碳以外之他基結合，其式如下：



§92. 苯核之生成及破壞 鏈狀化合物變為環狀而生苯或其衍生物之反應，大部由於不飽和物，或具不飽和基如 $\text{C}=\text{O}$ 等之化合物之聚合；例如通乙炔於赤熱管中而使聚合則變為苯。

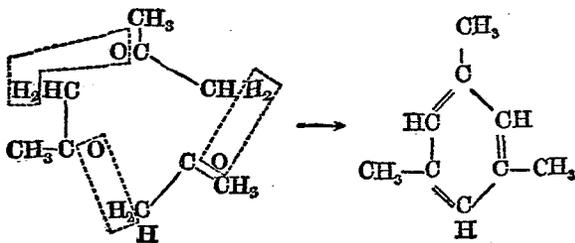


又如乙炔之同系物丙炔(Allylene [Propine])與稀硫酸共熱而蒸餾時，則聚合而成 1,3,5-三甲苯(對三甲苯)。



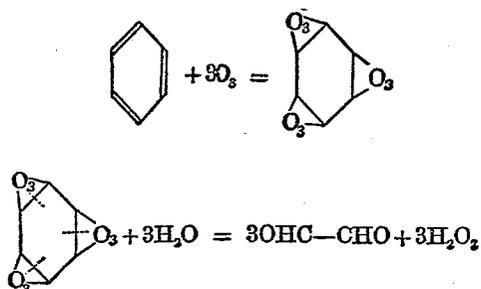
酮類之聚合已如前編所述，而此種聚合作用往往能生成苯核。

例如丙酮與稀硫酸共熱而蒸餾之，則成對三甲苯。

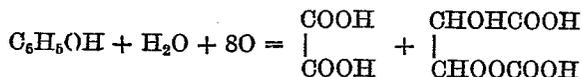


碳素以高錳酸鉀氧化之，則成苯「六甲酸」(通名密石酸 Mellitic acid) $\text{C}_6(\text{CO}_2\text{H})_6$ ；又乾餾石炭，褐炭等可生苯，甲苯等芳香族烴，或酚等芳香族氫氧化物，是皆高熱聚合之結果也。

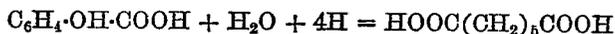
破壞苯核以變成脂肪族化合物，則用氧化，還元等法，例如以苯反應於臭氧而成臭氧化物，再以水分解之而變為乙二醛，是亦不外乎一種氧化作用也。



對於氧化，還元等之破壞作用，則苯較難，而其衍生物如酚或鄰羥苯甲酸(水楊酸)等較易；例如酚因高錳酸鉀而起氧化時，則破其苯核而變為乙二酸及 2, 3-二羥丁二酸(酒石酸)。



又鄰羥苯甲酸因強力之還元作用，可變成含有同數碳之脂肪族二元酸，即庚二酸(正脂酸)。



苯核因還元作用而破壞時，先添加氫而成環己烷；因環己烷之環不能若苯環之安定，故起分解。

第二章 苯族環烴

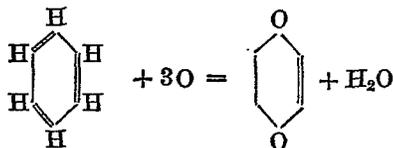
§93. 苯及石炭焦油 苯 (Benzene; Phene) 可視為芳香族化合物之母體，合成上可藉乙炔之聚合而生成，已如前述，而乾餾石炭之際亦能生成，故知煤氣及石炭焦油中亦有存在，工業上即由煤氣及石炭焦油中製出之。惟由焦油製得者，常有少量之一硫二烯伍圓 (Thiophene 噻吩) 含於其中，而難使分離，故化學上欲得純粹之苯，可用苯甲酸(安息酸)與石灰共熱等法以製之。市場上出售時，均特標明不含一硫二烯伍圓。

由石炭焦油製出之時，先將焦油分餾，集其低沸點之部分，用下法洗滌，然後再分餾之，集其近於苯之沸點者，用冷劑冷卻，使其冰結以精製之。由苯甲酸與石灰而生成之反應如下：



苯為可動性液體，具特臭，沸點為 80° ，用冷劑冷卻之，能結晶，在 5° 時熔融；殆不溶於水，而能混溶於醇，醚；各種有機物如脂肪，樹脂等易為所溶，故常用為重要之溶劑；點以火則發強光燄而燃燒。

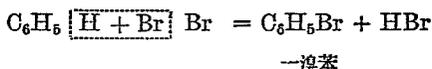
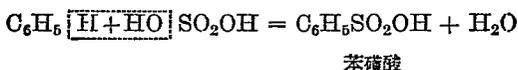
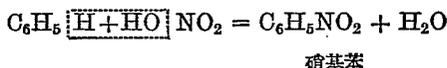
性甚安定，頗能抵抗氧化作用，惟受二氧化二銀與硝酸之作用，或電解氧化則變為苯二醌(Quinone)。



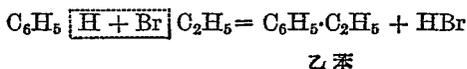
又作用於臭氧而成臭氧化苯 (Ozobenzene), 再在水分解之, 則變爲乙二醛, 隨苯環之破壞而被氧化(參照前節)。

用鎳爲催化劑與氫共熱至 200° , 則還元而成環己烷 (Hexamethylene)。

因氫之取代較易, 故受濃硝酸, 濃硫酸, 鹵素之作用, 得變成硝基苯, 苯磺酸 (Benzene sulphonic acid), 鹵代苯。



又遇有三氯化鋁存在時, 作用於鹵化烷基, 則可使起烷基之取代。



石炭焦油 乾餾石炭所生之焦油 (Coal tar) 中, 含物之富, 罕有倫比, 自苯, 及其同系物與夫藉聚合而生之複雜碳化氫等始, 以至石炭酸及其他酚類, 吡啶鹽基, 噻吩等既雜且多之化合物, 無不含之; 凡此諸物質實爲芳香體唯一之泉源, 一切有機色素 香料, 各種藥品, 多以此爲原料因而衍生以製出之。

分餾焦油別爲輕油, 中油, 重油三種, 溫度在 150° 以下餾出者曰輕油 (Light oil), 以其輕於水故名, 在 $150^{\circ} - 200^{\circ}$ 時餾出之部分曰中油 (Middle oil), 其比重與水相近似, 在 $200^{\circ} - 270^{\circ}$ 時集得之部分曰

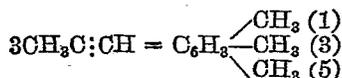
重油 (Heavy oil), 其比重大於水, 270° 以上直至 400° 蒸餾所得者主含綠油腦 (蒽) 故曰綠油腦油 (Anthracene oil), 或簡稱曰綠油 (Green oil) 以其色綠故也。以上各部分既經餾出之後, 約餘六成許之殘滓, 是曰瀝青 (Pitch)。

苯及同系物主在輕油之中, 先洗以濃硫酸, 以除去烯類之不饱和物及吡啶等鹼性物, 再洗以氫氧化鈉, 以除去酚類之酸性化合物, 然後更行分餾以區分之。

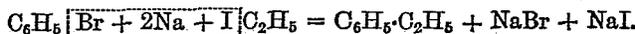
§94. 苯之同系物 C_nH_{2n-6} 以烷基取代苯之氫而成之化合物中, 其一取代物祇有一種, 二取代物, 三取代物均有三種異構物, 因之苯之同系物其種類頗多; 且有隨苯同存於石炭焦油中者。

此類環經之命名, 德文均以 ol 為語尾, 如苯曰 Benzol, 甲苯曰 Toluol, 二甲苯曰 Xylol; 英文則均以 ene 為語尾, 如苯曰 Benzene, 甲苯曰 Toluene, 二甲苯曰 Xylene。

〔一般生成法〕 (1) 由乙炔同系物之聚合而生成, 例如丙炔與稀硫酸同蒸餾, 則生對稱三甲苯 (Mesitylene)。



(2) 鹵化烷基與鹵代苯基*之醚溶液用鈉使生作用而製成之。



一溴苯

碘乙烷

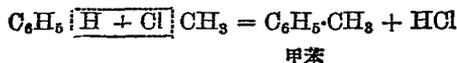
乙苯

是曰菲替喜氏反應 (Fittig's reaction), 與用於脂肪族經之合成之符

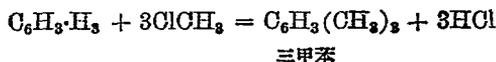
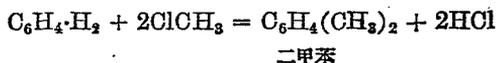
*芳香族之烷基, 如 C_6H_5 曰苯基 Aryl。

次氏反應(Würtz's reaction)相類似。

(3) 芳香族烴，遇有三氯化鋁存在時，可用鹵化烷基之烷基化；新時之三氯化鋁，其作用如催化劑。

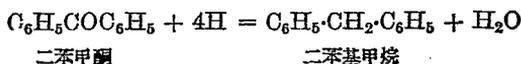


因反應時之狀況，其變化尚能進行，而起二個以上之烷基化。

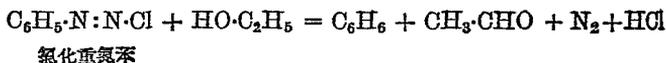


是曰佛里特爾及克刺夫脫氏反應(Friedel and Craft's reaction)。

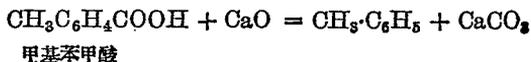
(4) 有因芳香酮類之還元而生成者。



(5) 重氮化合物反應於醇類亦能生成。



(6) 以芳香族羧酸與石灰或鹼石灰共熱時亦能生成。



〔性質〕 多為液狀化合物，具特臭，雖不溶於水而能混溶於醇醚。苯善抵抗氧化，然其同系物則易受氧化，不論側鏈之多少皆可變為羧基；故檢查氧化後生成物之羧基數及其位次，可以推知原來所存在側鏈之數及其位次。還元時——如受鎳之催化而還元時，則生六氫化

物(Hexahydro-)，與苯相同；因硫酸，硝酸，鹵素而起之取代，亦與苯同；惟鹵素之取代，時或起於苯核，時或起於側鏈，溫度高時大概起側鏈之取代，則可斷言。

甲苯 (Toluene; Methyl Benzene) $C_6H_5 \cdot CH_3$ 主由石炭焦油中製出之，為沸點 100° 之液體，工業上重要之物質也。

二甲苯 (Xylene; Dimethyl Benzene) $C_6H_4(CH_3)_2$ 有三種，中以間位物為工業上重要之物，存在於焦油中，沸點為 139° 之液體也。

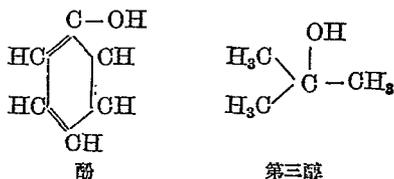
三甲苯 (Trimethyl Benzene) $C_6H_3(CH_3)_3$ 有三種，中如 1,2,4-三甲苯通名麝香質 (Pseudo-cumene)，沸點為 170° ，1,3,5-三甲苯即對稱三甲苯 (Mesitylene)，沸點為 165° ，皆存於石炭焦油中。

二甲·甲基苯 (Isopropyl Benzene) $C_6H_5CH(CH_3)_2$ 通名茴香質 (Cumene) 由溴化二甲·甲基苯與苯依佛里特爾及克刺夫脫氏反應而製得之，沸點為 153° 之液體也。

甲異丙苯 (Methyl Isopropyl Benzene) $C_6H_4(CH_3)C_3H_7$ 亦有三種，其中之對位物，通名聚繖花質 (Cymene)，存於種種植物性揮發油中，取樟腦與五氧化二磷共熱，又用硫酸脫除松脂油之水時，均能生成，具快臭， 175° 時沸騰。

第三章 一元酚類及其衍生物

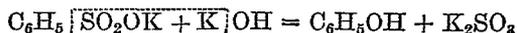
§95. 一元酚類 直接化合於苯核之氫，以羟基取代之而成之化合物，曰苯酚類，簡稱曰酚類(Phenols)。其結構類似第三醇類，羟基結合之碳，無氫與之化合，如：



其一般的性質有迥異於醇類者，故不稱之曰醇，而特名曰酚。若羟基不與苯核直接化合，而化合於側鏈之羟基，例如苯甲醇 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ ，其結構及性質，均純為醇類，是曰芳香醇(Aromatic Alcohols)。

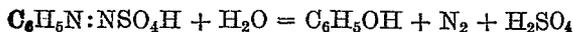
酚類可由石炭，褐炭，木材等之乾餾而生成，又有隨蛋白質等之腐敗而生成者。

〔一般生成法〕 (1) 芳香族磺酸與氫氧化鈉，或氫氧化鉀同時熔融。是項操作，通稱鹼類熔融(Alkali-fusion)，用為酚之製造法。



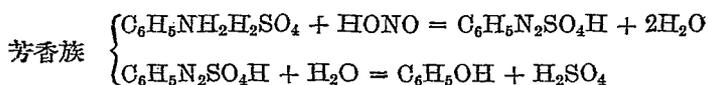
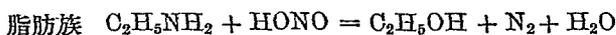
苯磺酸鉀

(2) 以重氮化合物，——硫酸鹽，與水或硫酸銅之水溶液共熱。



在脂肪族，胺類之氨基，因亞硝酸之作用，即為羟基所取代而生醇類，

而芳香族之胺類，則先造成重氮化合物爲中間體，以之與水相反應，然後始成酚類。



〔性質〕 脂肪族醇類之低級者多爲液體，而酚類則其最低級之 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ，已爲熔點 43° 之固體。酚類較諸醇類，其 C_6H_5- 基之陰性大，故屬於酸之性質較顯著，善溶於鹼類中而以羥基之氫與金屬相取代，而成如 $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ 等之化合物，是曰酚鹽 (Phenolate)。酚之爲酸也，尤以陰性基——如鹵素，硝基等——輸入苯基時，益形顯著，如三硝基酚 (Trinitrophenol) $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$ ，完全呈酸之反應。又酚類羥基之氫，較之於醇類羥基之氫，除金屬以外，復易爲烷基，酸基等所取代。

普通酚類對於各種反應，不若苯等環經之安定，非特易起硝基，鹵素等之取代，即對於氧化之抵抗亦至弱。因鎳之催化作用能與氫化合，而成六氫化合物，與苯等無稍異。

酚類有能起種種色反應之性，譬如加三氯化鐵則呈紫色及其他之色，遇亞硝酸鉀之濃硫酸溶液，則現濃綠色，青色等；第二項之著色反應，曰利伯曼氏反應 (Liebermann's reaction)。

(苯)酚 (Phenol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 通名石炭酸 (Carbolic acid) 爲酚類中之最簡單者，存於石炭焦油中，主由其中製出；惟藉苯磺酸之鹼類熔融亦可製之。

酚爲無色晶體，具特臭，熔點爲 43° ，沸點爲 183° ，能隨水蒸汽而蒸發，貯藏過久，則因空氣之作用而著赤色，能溶於十五倍之水，而尤易溶於醇，醚；性毒而能防腐，遇三氯化鐵則現紫色，加入溴水即與溴相取代，而沈澱 2,4,6-三溴酚 (Tribromphenol)；是項最後反應有用之於酚類之定性者。溶解於鹼類而成酚鹽，若再以炭酞使之飽和，則復能遊離。

木油精 (Cresol) $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ 學名甲酚 (Methyl phenol or Methyl hydroxy benzene) 有三種異構物，均存在於石炭焦油中，又由木材乾餾液中亦能檢得。其沸點三者均相近，鄰位物爲 188° ，間位物爲 201° ，對位物爲 198° 。

木油精可作消毒劑用，所謂來沙兒 (Lysol) 者即木油精之肥皂溶液也。

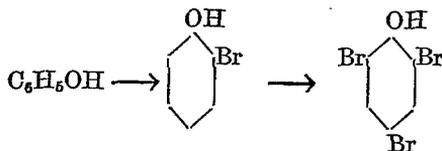
百里香精 (Thymol) $\text{C}_8\text{H}_7[6]\text{C}_6\text{H}_3$ $\begin{matrix} \text{[1]OH} \\ \text{[3]CH}_3 \end{matrix}$ 學名 3-甲 6-異

丙酚 ([3]-Methyl [6]-isopropyl phenol)，存於植物性揮發油中，熔點爲 51° 之晶體，可用作防腐劑。受碘及氫氧化鉀之作用能生二碘化物，醫藥上常用此碘化物以代三碘甲烷。

葛縷子精 (Carvacrol) $\text{C}_8\text{H}_7[5]\text{C}_6\text{H}_3$ $\begin{matrix} \text{[1]OH} \\ \text{[2]CH}_3 \end{matrix}$ 學名 2-甲 5-

異丙酚 ([2]-Methyl [5]-Isopropyl phenol)，爲百里香精之異構物，亦存於植物性揮發油中，取樟腦與碘共熱時能生成，沸點爲 236° 之液體也。

§96. 鹵代酚 (Halogen phenols) 及酚醚 (Phenol Ethers) 酚之鹵化, 較羥基之鹵化, 更屬容易; 單注以溴水即生三溴化物, 已如前節所述, 是種取代先起於鄰位, 進而至於對位。



鹵素為陰性之基, 故鹵代酚之酸性更著於酚, 是以三氯酚能分解碳酸鹼類而發生碳酸。如以加里熔融處理時, 則鹵素為羥基所取代而成多元酚。

	沸點		沸點
o—氯酚	176°	o—溴酚	195°
m—氯酚	212°	m—溴酚	235°
p—氯酚	217°	p—溴酚	238°

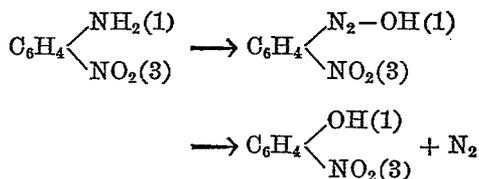
酚醚類 (Phenol ethers) 以鹵化烷基使反應於酚錫, 則多成醚類。甲氧基苯 [Methoxy benzene], 通名甲苯醚 (Methyl phenyl ether 又名 Anisol) $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$, 沸點為 152°。乙氧基苯 [Ethoxy benzene], 通名乙苯醚 (Ethyl phenyl ether 又名 Phenetol), $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, 沸點為 172°。

§97. 硝基酚 (Nitro phenols) 及亞硝基酚 (Nitroso phenols) 酚之硝基, 取代亦甚易, 且反應於鄰位及對位。例如一硝基酚, 以稀硝酸作用於酚亦能生成; 斯時所生成者為鄰位與對位之混合物, 以蒸

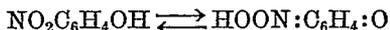
氣蒸餾處理之，則祇有鄰位者餾出而易於分離。間(位)硝基酚不能用

硝基化法直接製出，乃藉間(位)硝基苯胺 $C_6H_4 \begin{cases} NH_2(1) \\ NO_2(3) \end{cases}$ 之重氮

反應而製之。



一硝基酚(Mono-nitro phenols)為微帶黃色之物質(熔點 $o-45^\circ$, $m-96^\circ$, $p-114^\circ$)，以其為酸，故可製鹽，其鹽具濃黃色，而其酯則有無色者與黃色者二種，黃色者性不安定，能自變為無色者，又在常溫時能為水所皂化。故硝基酚可視為互變異構物而常保有下列之平衡：



左方所表者純然為硝基酚，其色為無色；右方所表者，乃硝基酚之酸型(Acid-form)，用之為酸而造鹽時，即採此式，而其色黃。其鹽全屬此型，故其色濃黃，其酯則雙型皆具，故其酸型者不安定。

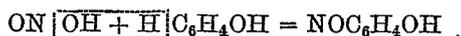
苦味酸(Picric acid) $(1)OHC_6H_2 \begin{cases} NO_2(2) \\ NO_2(4) \\ NO_2(6) \end{cases}$ 學名 **2.4.6-三硝**

基酚(2.4.6-Tri-nitro phenol)將酚硝基化，或將2.4.6-三硝基苯氧化而製成之。為黃色結晶，在 122° 時熔融，有苦味。溶解於熱水或酒精，能將動物性纖維染為黃色。酸性頗強，可製種種鹽類，其中如鉍鹽最富爆發性，遇熱或受打擊則爆發，故軍事上用作爆裂藥。

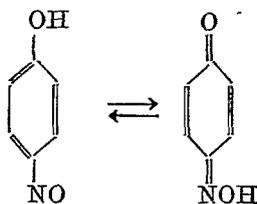
亞硝基酚有鄰位與對位二種，其中以對位者為最普通。

對亞硝基酚 (Para-nitroso phenol) C_6H_4 $\begin{cases} OH(1) \\ NO(4) \end{cases}$ 以亞硝酸

作用於酚而生成，又可藉鹽酸脛胺與苯二酮(醌)之醇溶液或水溶液之反應而生成。



由上述二種反應以求對亞硝基酚之結構，可得亞硝基酚式與醌肟(Quinone oxime or Quinoxime)式二種，二者恐為互變異構物。



其醌類有二，質各不同，式與上述二式相當。亞硝基酚烷化時生成相當於第二式之 $O:C_6H_4:NOCH_3$ ，對甲氧基苯胺 (Para-anisol hydroxylamine) 以氯化鐵氧化之，則生 $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NO$ 相當於第一式。

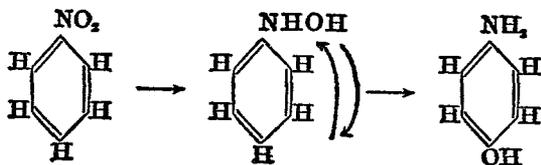
對亞硝基酚由熱水中結晶成無色之針狀物，由醚中結晶成綠褐色之片狀物，其溶液與鹽均著色。

§98. 氨基酚及偶氮酚 氨基酚 (Amidophenol) 可藉硝基酚或亞硝基酚之還元而生成，有鄰位，間位，對位三種，中以對位者為最

重要。

對氨基酚 (Para-amidophenol) $C_6H_4 \begin{cases} OH(1) \\ NH_2(4) \end{cases}$ 製之之法，可將

對硝基酚還元，或用稍濃之硫酸溶液將硝基苯電解而還元。硝基苯之還元也，先成苯胍 (Phenyl hydroxylamine) 因硫酸而發生轉位，氮與羥基轉換其位置而成氨基酚。



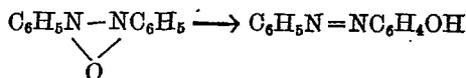
對氨基酚熱則昇華，在 84° 時分解而熔融。其乙基醚 $NH_2C_6H_4 \cdot OC_2H_5$ 通名乙氧氨基苯 (Phenetidine)，與冰醋酸共煮至沸則成 1-乙氧 4-乙酰胺苯 (p-Acetamidophenetol) $CH_3CONHC_6H_4OC_2H_5$ ，通名苯乙醯酯 (Phenacetine)，用作解熱劑。

含有氨基二個以上之氨基酚，為數亦多，其中如 2,4-二氨基酚

之鹽酸鹽 $C_6H_3 \begin{cases} OH(1) \\ NH_2 \cdot HCl(2) \\ NH_2 \cdot HCl(4) \end{cases}$ 西名阿彌陀 (Amidol) 用作照相現

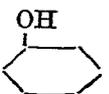
像藥。

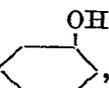
偶氮酚 (Azophenol) $C_6H_5N:NC_6H_4OH$ 又名羥偶氮苯 (Oxyazo benzene) 以重氮鹽作用於酚而製之。其最有興味之生成法，為氧化偶氮化合物之轉位法，即偶氮氧化合物與硫酸共熱而轉位，以成羥偶氮化合物。

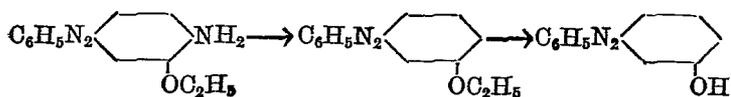
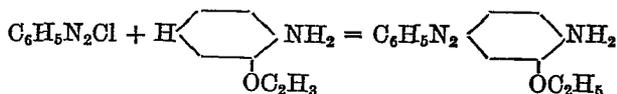


偶氮苯(Azoxy benzene) 羟偶氮苯(Oxyazo benzene)

對羟偶氮苯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$  OH 爲橙黃色之針狀晶，其熔點爲 148° 。

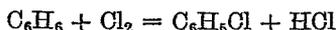
鄰羟偶氮苯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$  OH 熔點爲 83° ，能與水汽同蒸發。

間羟偶氮苯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$  OH ，將鄰氨基苯乙醚作用於氯化重氮苯後除去氨基而鹼化以製出之(參照重氮化合物之部)。爲黃色結晶，熔點 115° 。

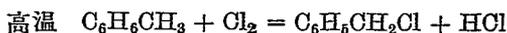
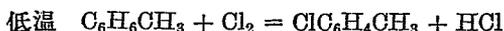


第四章 鹵代烴類

§99. 鹵化苯基之生成法及性質 苯核上雖不能添加鹵素，而取代作用則甚易起。鹵化苯基之生成，有藉鹵素之直接作用者。



時或因促進其反應，有加碘或鹵化鋁等為催化劑者。所宜注意者，若使鹵素作用之溫度過高，則取代作用主起於側鏈，而不及苯核之氫，故欲使取代苯核之氫，溫度宜低，並加催化劑以促進之。

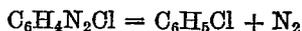


鹵化烷基，雖可藉五氯化磷作用於醇類之反應以製之，



惟於芳香族之酚，則五氯化磷之作用，其進行也不能若上式之單純。

亦有用重氮反應為生成法者，即重氮鹽因有氯化亞銅，溴化亞銅之存在而分解以成鹵苯。



〔性質〕 鹵化苯基為不溶於水之化合物，具有一種臭氣，鹵素之結合，多甚鞏固。脂肪族之鹵化烷基，其鹵素因鹼類之作用得代以羥基，因氨之作用得易成氨基，因氰化鉀之作用得變為氰基等，比較的皆易起反應；然芳香族之鹵化物，凡鹵素直接結合於苯核者，絕不發

種類此之變化；惟受鈉汞齊或碘化氫之還元作用，得以氫代鹵素。



鹵化苯基之中，最有興味者，如 C_6H_5I 之碘化物，使與氯作用則氯結合於碘而成氯碘化苯基 (Phenylidochloride) $C_6H_5ICl_2$ 。此物為黃色針狀晶體，若和水或鹼類而振盪之，則氯為氧所代而成亞碘基苯 (Iodosobenzene), C_6H_5IO 。亞碘基苯更和水而煮沸，則變為碘基苯 (Iodobenzene)。 $C_6H_5IO_2$ 若以之與亞碘基苯混合，和入濕潤之氧化銀而振盪之，則起下之反應而生氫氧化二苯基鎂 (Diphenyl iodonium hydroxide)。

$C_6H_5 \cdot IO + C_6H_5 \cdot IO + AgOH = (C_6H_5)_2 \cdot I(OH) + AgIO_3$ 是種氫氧化物為具強鹼性之化合物，與酸作用而成鹽，一如氫氧化銨等。

茲舉主要鹵化苯基之沸點熔點如次：

熔 沸	$\overset{o-}{\text{熔 沸}}$	$\overset{m-}{\text{熔 沸}}$	$\overset{p-}{\text{熔 沸}}$
$C_6H_5Cl - 132^\circ$	$C_6H_4Cl_2 - 180^\circ$	$- 172^\circ$	$53^\circ 172^\circ$
$C_6H_5Br - 155^\circ$	$C_6H_4Br_2 - 224^\circ$	$- 219^\circ$	$89^\circ 219^\circ$
$C_6H_5I - 188^\circ$	$C_6H_4I_2 27^\circ 286^\circ$	$40^\circ 285^\circ$	$129^\circ 285^\circ$

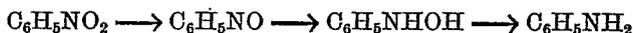
	$\overset{o-}{\text{熔 沸}}$	$\overset{m-}{\text{熔 沸}}$	$\overset{p-}{\text{熔 沸}}$
$CH_3C_6H_4Cl$	$- 156^\circ$	$- 150^\circ$	$- 163^\circ$
$CH_3C_6H_4Br$	$- 181^\circ$	$- 183^\circ$	$28^\circ 184^\circ$
$CH_3C_6H_4I$	$- 254^\circ$	$- 204^\circ$	$35^\circ 211^\circ$

第五章 苯基之氮化合物

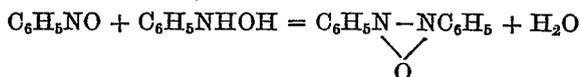
§100. 硝基化合物 芳香族烴，受硝酸或硝酸與硫酸混合物之作用，易使硝基取代苯核之氫而成硝基化合物；惟因硝酸之濃淡，反應時間之長短，溫度之高低等而所取代之硝基其數有異同。

硝基芳香物多帶黃色，殆不溶於水而溶於醇，醚或濃硝酸。其重要之性質為藉還元作用而生種種氮化合物；其還元物中有為工業上極需要者，故製出多量以為製造此等工業品之原料。

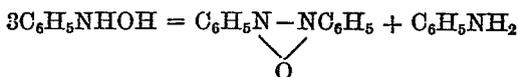
硝基化合物受還元作用，先成亞硝基化合物，再成胂類，然後成苯胺。



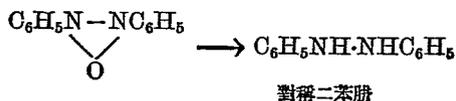
其間因亞硝基化合物與胂之反應，生成二分子體之偶氮氧化合物。



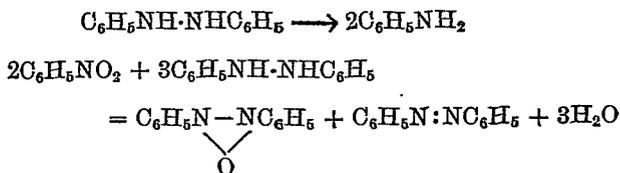
又溶液為鹼性時，易起下列副反應



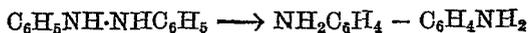
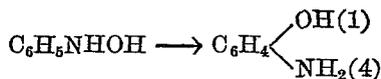
而生偶氮氧化合物與苯胺。如是所生成之偶氮氧化合物，更受還元作用，則如下式所示而成胂類。



而此肼類一面還元而成苯胺，同時一面與硝基化合物反應而成二分子體之偶氮化合物。



此外若溶液為酸性，則因胺之轉位而生對氨基酚；又因肼之轉位而生聯苯胺(Benzidine)；



茲復將以上所述彙記之，硝基芳香物受還元作用先生成

R·NO 亞硝基化合物，

R·NHOH 胺類，

R·NH₂ 胺類；

更因副反應生成

R·N-N·R 偶氧化合物，

R·N:N·R 偶氮化合物，

R·NH·NH·R 肼類，

NH₂C₆H₄·C₆H₄NH₂ 聯苯胺，

等二分子體，及 HOC₆H₄NH₂ 對氨基酚。

硝基苯 (Nitrobenzene) $C_6H_5NO_2$ 以硝酸作用於苯而製之；工業上則用硝酸與硫酸之混合液。乃製苯胺及偶氮化合物之原料也。

硝基苯為黃色液體，折射光線之力頗強， 209° 時沸騰，具有類似苦扁桃油之臭；雖有毒而可用作肥皂等之香料；還元固易，然可用作氧化劑；作用於胼類而生偶氮化合物等，即其氧化反應之一例也。

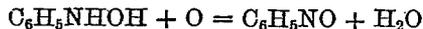
1,3 二硝基苯 (m-Dinitrobenzene) C_6H_4 $\begin{cases} NO_2(1) \\ NO_2(3) \end{cases}$ 將苯與發

煙硝酸久熱，或與硝酸硫酸混合液稍溫，則與少量之鄰位，對位者同時生成，為三異構物中最重要之化合物，熔點為 90° ，乃間苯二胺之原料也。

硝基甲苯 (Nitrotoluene) $NO_2C_6H_4CH_3$ 有三異構物，其中鄰位與對位者，藉硝酸直接作用於甲苯而製之，鄰位者沸點 218° ，對位者沸點 230° ，熔點 54° ，二者均為工業上製造甲苯胺 (Toluidines) 之重要原料。

三硝基甲苯 (Trinitrotoluene) $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$ 甲苯之硝化益進，則生 2,4,6-三硝基甲苯，為熔點 82° 之晶體，有如苦味酸之爆發性，故亦用作爆裂藥，歐洲大戰時，簡名之曰 T. N. T.，製出不少。

§101. 亞硝基化合物 在酸性溶液中甚易還元，因硝基化合物之還元雖能生成，然其作用仍前進以成胼，故欲由此製成之，終極困難；普通多藉胼類之氧化而製之。

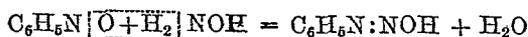
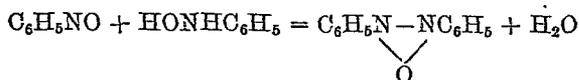
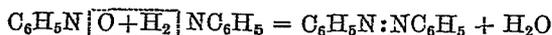


將硝基化合物製成硫酸鎂或硫酸鈉等中性鹽溶液，不用間隔，而行電

析，則陰極上先成之胂，在陽極受氧化而成亞硝基化合物。

亞硝基化合物爲晶狀體，固狀時雖無色，若熔融或溶解之則顯青色，是蓋因固狀時爲二分子體，液狀時乃解離而成一分子體故也。

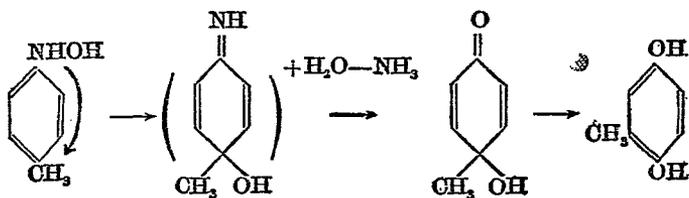
亞硝基化合物，與苯胺苯胂反應，則生偶氮苯，偶氮氧苯，或與胂成脲狀化合物。



亞硝基苯 (Nitrosobenzene) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ 由苯胂之氧化或硝基苯之電析還元而生成。爲熔點 68° 之晶體，極不安定，若製成苯溶液而曝諸日光則完全分解。

§102. 苯胂 亦極不安定之化合物，遇鹼卽起變化；若將硝基化合物還元而製之，務用中性溶液，卽應用鋅與氯化銨之混合物或鋁汞齊等爲還元劑。電析還元時亦同，卽應使用加銨鹽之氨溶液或加多量乙酸鈉之乙酸溶液。

苯胂富於還元性，與羥氮同，能將銀液或 Fehling 氏液還元。又在鹼性液中，因能吸收空氣中之氧而自行氧化，一部分變爲亞硝基化合物，故結果能生成偶氮氧化合物，其反應已詳前節。若在酸性溶液中則起前述之轉位而成對氨基酚，若其對位有甲基存在，更能起複雜之轉位與變化，終至其氮成氮而分離。



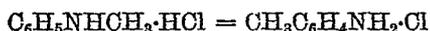
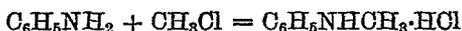
苯胺 (Phenyl hydroxylamine) C_6H_5NHOH 為熔點 87° 之晶體，保存過久，則徐徐變化，能起如鹽基之作用，與酸化合而成如 $C_6H_5NHOH \cdot HCl$ 之鹽，此外其羥基之氫亦有如酸之作用，而為金屬所取代，即其醚溶液使與鈉起作用，能成如 C_6H_5NHONa 之鹽。又此種胺類之 NH ，其氫為亞硝基所取代而成之亞硝基苯胺之銨鹽， $C_6H_5N-ONH_2$ ，分析上廣用之為銅鐵等之沈澱劑，特名之曰銅鐵劑 (Cupferron)。

§103. 芳香胺類 苯胺類，即芳香族胺類，與脂肪族胺類同，亦有第一胺類 RNH_2 ，第二胺類 R_2NH ，第三胺類 R_3N 三種；此外更有苯基與烷基同時存在之苯基烷基胺類，如 $C_6H_5 \cdot NHCH_3$ ，及苯核之氫為二個以上之氨基所取代之二胺類，三胺類如 $C_6H_4(NH_2)_2$ ， $C_6H_3(NH_2)_3$ 。而苯之同系物，復有側鏈上烷基之氫為氨基所取代而成胺之類，如 $C_6H_5CH_2NH_2$ ，故芳香族胺類較之脂肪族胺類，其種類更多也。

(1) 第一苯胺類 本節所述苯胺類，乃 NH_2 直接結合於苯核者；至於如 $C_6H_5CH_2NH_2$ ，則本節從略。

〔生成法〕 硝基化合物之還元，爲苯胺類所廣用之生成法，工業上亦多應用之；所用還元劑，在鹼性溶液爲硫化銨，酸性溶液爲鋅與鹽酸或錫與鹽酸等；工業上用廉價之鐵與鹽酸而還元，亦有用電析法者。

苯胺類之同系物有以苯胺類與鹵化烷基共熱而成者。例如苯胺與氯甲烷共熱，先成甲胺之鹽酸鹽，更熱至 340° 附近，則起轉位，其甲基移於苯核，成爲苯胺之同系物。



〔性質〕 大都爲無色之化合物，然露於空氣中漸次能着色。具有一種臭氣，雖能與強酸化合而成鹽，而其鹼性極弱，遠不如烷基胺，故不呈鹼性反應。多不溶解於水，而有與水蒸汽同時蒸發之性。其化學的性質多與烷基胺相類似，例如與鹵化烷基化合物而成銨化合物，與三氯甲烷及氫氧化鉀之醇溶液共熱則成肟類（霍夫曼氏反應）。其與烷基胺特異之點，如與鹼金屬共熱，則發生氫，而變爲 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHK}$ 或 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NK}_2$ 等化合物；及其氨基之氫易爲醯基所取代而變爲結晶性較大之化合物；作用於亞硝酸，其氨基不爲經基所取代，而即成中間體重氮化合物之類，皆是也。

苯胺 (Aniline; Phenylamine; [Aminobenzene]) 苯胺由硝基苯之還元而生成，工業上以鐵與鹽酸爲還元劑。

苯胺爲油狀液體，俗稱靛油，具有一種臭氣，沸點爲 184°，微能溶於水，原本無色，露於空氣中漸變爲褐色，有毒。

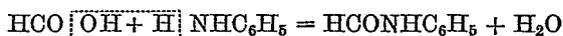
苯胺為對於氧化劑不安定之化合物，而能生各種氧化物。即在常溫時使與高錳酸鉀作用，則起與硝基化合物之還元過程相反之氧化反應，變為硝基苯，使與鉻酸作用則變為醌，與氯酸鹽作用則成苯胺黑。加漂白粉於苯胺則變紫色，又加硫酸與鉻酸鉀溶液則先變赤色，次呈濃青色；此二反應亦均為氧化反應，而其著色也至銳敏，故得應用於苯胺之定性。

苯胺可用作製造種種色素之原料，故俗稱生色精，醫藥上所用之退熱藥如 Antipyrine, Antifebrin 等，亦以此為製造之原料。

苯胺與脂肪酸能形成二種化合物，一與醯胺相當，即脂肪酸之羥基為 NHC_6H_5 基所取代者，一則脂肪酸之烷基上之氫為 NHC_6H_5 基所取代者；前者曰醯苯胺 (Acidanilide)，醯胺之苯基衍生物也，後者曰苯胺酸 (Anilido-acid) 氨基酸之衍生物也。今就此二種化合物，擇其主要者記其一二如下：

脂肪酸醯苯胺 以酸之酯，酐，氧氯化物等作用於苯胺而製之；時或以苯胺鹽直接與酸共熱，亦能生成。其最普通者為乙酸及甲酸之醯苯胺。

甲醯苯胺 (Formanilide) $\text{HCONHC}_6\text{H}_5$ 將苯胺與甲酸煮沸而生成。

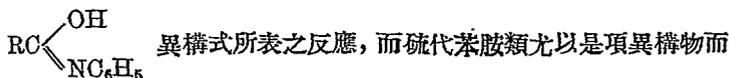


為熔點 46° 之晶體，善溶於水，醇，與醚。

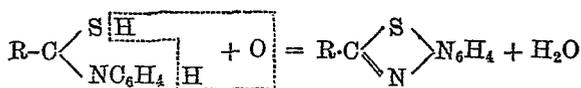
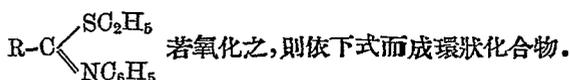
乙醯苯胺 (Acetanilide) $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_5$ 以苯胺與冰醋酸煮沸而生成，為白色晶體， 114° 時熔融，用作解熱劑，特名曰解熱冰

(Antifebrin).

甲醯苯胺或乙醯苯胺與五硫化二磷共熱，則生與此對應之硫代苯胺類 (Thio-anilide)。苯胺類，亦如醯胺之部 (§50) 所述，常起如



反應者為多，即烷化時成苯基亞氮硫酯 (Phenyl-imido-thio-ester)



苯胺酸 苯胺酸中之最普通者為苯胺乙酸 (Anilido-acetic acid) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{COOH}$ ，是乃以苯胺與氧乙酸及水共熱而生成。

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{H} + \text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{COOH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{COOH} + \text{HCl}$
 苯胺乙酸為氨基乙酸，即糖膠之苯基衍生物，故又曰苯基糖膠 (Phenyl glycine)。為熔點 127° 之晶體，與醯胺鈉混熔，則成 β 靛吡 (Indoxyl)，靛吡在空氣中自能氧化而成靛藍 (§145)。故苯基乙酸為合成人造靛藍之原料。

甲苯基胺 (Toluidine) $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ 有鄰位，對位，間位三種異構物，均以相對應之硝基甲苯還元而製之。鄰位及間位者均為液體，前者之沸點為 197° ，後者為 199° ，對位者常溫時為固體， 45° 時熔融， 198° 時沸騰。其性質大都與苯胺相似。氧化之則因 NH_2 先受變化，故欲氧化側鏈 CH_3 ，須先將乙醯入於氨基，而變為 NHCOC_2H_5 ，然後

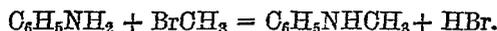
再施氧化之法。

鄰位及對位甲基胺為色素工業上重要原料。

較甲基胺再高一級之胺曰二甲苯基胺(Xylidine) $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ，有異構物六，且皆存在。

(2) 第二、第三苯胺類 苯胺類之屬於第二、第三種者有二，一為含有一個苯基及一個或二個烷基者，一為含有二個以上苯基者；前者曰苯基烷基胺類(Arylalkylamines)，後者曰多苯基胺類(Polyaryl-amines)。

苯基烷基胺將第一苯基胺烷基化而成，即以溴化或碘化烷基作用於第一苯基胺，



甲基苯胺(Methylaniline) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$ (沸點 192°) 及二甲苯胺(Dimethylamine) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (沸點 192°) 為苯基胺類中之主要者，皆以鹽酸苯胺與木精共熱至 200° ，或以氯化甲基通於煮沸之苯胺而生成。苯胺色素工業上之重要物也。

二苯胺(Diphenylamine) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ 為多苯基胺中之最簡單者，以鹽酸苯胺與苯胺共熱至 140° 而生成。



為熔點 54° 之晶體，不能溶於水而能溶於醇，醚，因其具有陰性苯基二個，故其鹽基性極弱，NH 之氫能為鹼金屬所取代，故所有之反應如酸類。

三苯胺(Triphenylamine) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ 是種第三胺類係將二苯

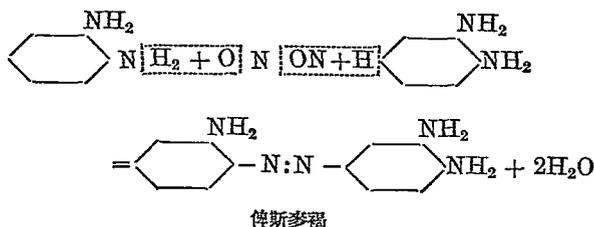
酸與苯共熱而生成。為熔點 127° 之晶體，幾無鹽基性，不能成鹽。與硫酸共熱則溶解於其中而呈濃青色。

(3) 苯二胺類 (Aryldiamines) 苯核上可得取代之氫有六，故如胺類能有含二個以上之 NH₂ 者；其含有二個者，曰二胺類。

二胺類中最普通者曰苯二胺(Phenylenediamine)NH₂C₆H₄NH₂，有鄰位，間位，對位三種，雖皆為無色晶體，而在空氣中則變褐色。皆可以相對應之二硝基化物還元而製之。

鄰苯二胺為熔點 102° 之晶體，遇氧化鐵則變暗赤色，氧化之則成苯二亞胺(1)NH:C₆H₄:NH(2)。

間苯二胺為熔點 63° 之晶體，反應於亞硝酸，有變為俾斯麥褐 (Bismarck brown) 之特性。

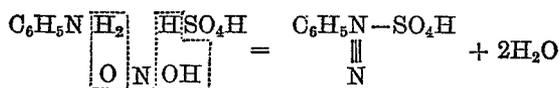
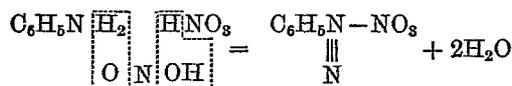
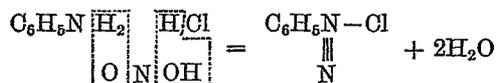


對苯二胺，熔點為 147°，對於氧化作用極不安定，因空氣中之氧變為暗赤色之化合物。是種二胺類，其氨基之氫自為甲基所取代者始，有種種衍生物，為數甚多。

§104. 重氮化合物 (Diazo-compounds) 脂肪族之第一胺類遇亞硝酸而分解，即變為醇類，而芳香族之第一胺類，其氨基若為羥基所取代，則先生成重氮化合物以為其中間體。此類重氮化合物非特

在學術上至有意味，且於有機化合物之合成上及色素工業上亦極重要者也。

製重氮化合物時，以苯胺鹽和入少量之水而成糊狀，逐漸冰冷而通以亞硝酸氣，及液既澄清，則加入醇，醚而使洗滌。



均為白色晶體極不安定，在空氣中即分解，而以濕空氣中為尤甚，加熱或打擊則起激烈之爆發。大都具鹽之性質，能溶於水，不溶於醚而稍溶於醇。由上述生成反應式，可知苯基銨鹽之三氫原子，為三價之氮一原子所取代，而仍具銨鹽之結構，故亦稱（金屬性）重氮鹽（Diazonium salt）。

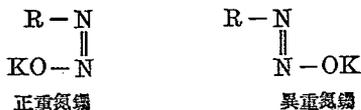
重氮鹽，性不安定，不堪保存，已如上述，故冰冷苯胺鹽之溶液，隨加攪拌隨加亞硝酸鉀以製成溶液，而用於合成，或其他。芳香族之第一胺類，藉是種操作以變成重氮化合物之作用，曰重氮化（Diazotization）。

重氮化合物之結構，雖尚廣用 $\text{R}\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{X}$ （R 代苯基，X 表 Cl, NO_3 , OH 等陰性根）式，然其性質類似銨鹽，就此點而論，則其結構式

當爲 $R - \overset{\parallel}{N} - X$ 。加鹼類於此等鹽類，雖生鹽基性之氮氧化物，而其

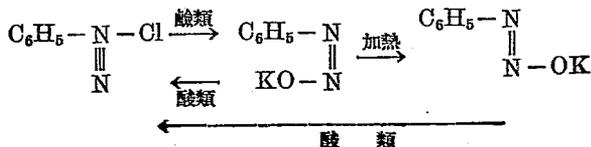
式如 $R - \overset{\parallel}{N} - OH$ ，然皆極不安定，立即變爲 $R \cdot N : N - OH$ ，如是所得之

氮氧化物，其反應如酸，羥基之氮以金屬取代之成重氮鏷(Diazotate)。此種重氮鏷，加以熱，或用濃鹼類處理，則其組成上雖無變化，而性質甚鈍，變成之物不復有重氮鏷之特有反應；於是原來之重氮鏷曰正重氮鏷，其變性者曰異重氮鏷，二者恐爲幾何異構物，而有如下之結構式：

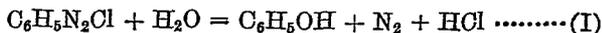


如正構鏷結合於氮之二基(R 與 OK)在同側者曰同側型(Syn-form)，其在異側者曰異側型(Anti-form)。不論正構與異構，作用於酸，均復原而成重氮鹽。

綜合以上所述，所謂重氮化合物者，從其存在之狀況，應取三種不同之結構式。以亞硝酸作用於苯胺鹽之酸性溶液而生成者爲重氮鹽，藉鹼類之作用變爲正重氮鏷，再加以熱復變爲安定的異重氮鏷，以式表之如下：

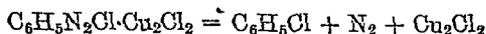
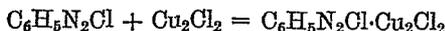


〔性質〕 應用於合成化學之重氮化合物，其反應得大別爲二，(I)一卽所謂重氮分解 (Diazo-decomposition)，乃使氮游離，同時復生成鹵素，氰，羥基等苯基化合物之反應，(II)一卽所謂重氮偶合 (Coupling)，乃作用於酚，苯胺類等生成偶氮化合物之反應。

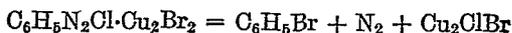


由第一反應而合成之主要化合物，爲鹵化苯基，氰化苯基，酚，芳香族烴等。

製取鹵化苯基，氰化苯基時，以重氮鹽之溶液與鹵化亞銅，氰化亞銅共熱，如是則亞銅鹽與重氮鹽先行化合，然後分解而爲鹵化苯基與苯腈，因而亞銅鹽再行游離，故亞銅鹽之作用，實與催化劑相等。



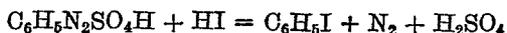
若用溴化亞銅則生溴苯。



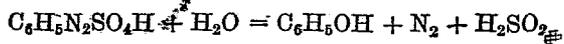
若用氰化亞銅則生 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ，其反應亦與上同。

上述重氮反應乃用亞銅鹽之催化作用者，是曰桑德邁爾氏反應。(Sandmeyer's reaction)。

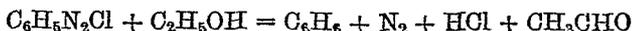
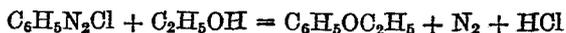
鹵化苯基中之碘苯以重氮鹽與碘化氫共熱，易於生成，加銅粉以爲催化劑則更佳。



重氮鹽與水共熱，則重氮基爲羥基所取代而成酚。



用醇以代水，則依下之反應式生成苯醚，且有生成碳化氫之副反應。

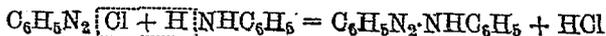


在取代陰性基(如鹵素)之苯基重氮鹽則碳化氫生成之量尤多。

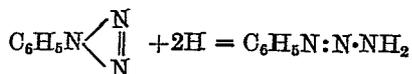


此最後之反應，常用為除去結合於苯核之 NO_2 或 NH_2 之法。

重氮氨基化合物 (Diazoamido-compound) 以重氮化合物作用於氨，第一胺類，第二胺類等則成重氮氨基化合物。



重氮氨基化合物之最簡單者，為重氮苯胺(Diazobenzene amide) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{N}\cdot\text{NH}_2$ 用氯化亞錫將重氮苯亞胺還元而製之



重氮鹽與氨之作用，主生 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{N})_2\text{NH}$ 而不生上述之胺。在熔點 50° 時分解，貯藏之即發生氮而成苯胺。

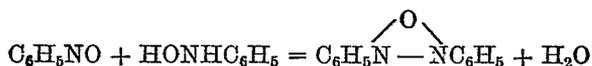
重氮氨基苯 (Diazoamidobenzene) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{N}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$ 以硝酸重氮鹽與苯胺相混而生，為有金黃色光澤之晶體， 96° 時熔融，再熱則爆發，善溶於熱醇或醚內。重氮氨基化合物之性質，以受少量苯胺鹽之作用而轉位為最著，轉位復變為氨基偶氮苯。



斯時氨基對於重氮基取對位之位次，而此轉位之速度與形成苯胺鹽之酸之強弱成正比。

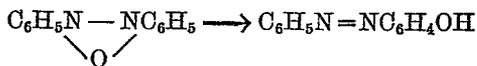
§105. 偶氮氧化合物及偶氮化合物

(I) 硝基化合物還元時，中途因所生還元物相互之反應，生成偶氮氧化合物，是物非還元之直接生成物，乃由硝基化合物還元而生之亞硝基化合物與胺類相互反應起下列之作用而生成者：

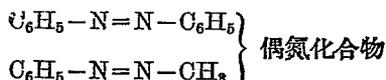
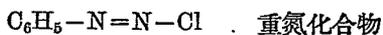


是種反應得藉羥游子之接觸作用而促進，故欲得偶氮氧化合物而將硝基化合物還元，多用鹼性溶液。用電析還元法，亦得變硝基化合物為偶氮氧化合物，斯時所用之溶液亦多採乙酸鈉或氫氧化鈉等具有鹼性者。

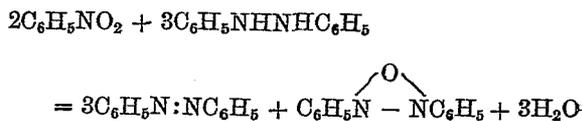
偶氮氧苯 (Azoxybenzene) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$ 為偶氮氧化合物中之最普通者，晶體色黃，熔點 36° ，不溶於水，而能溶於醇，醚，受濃硫酸之作用，一部分轉位而成對偶氮氧苯。



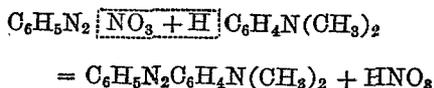
(II) 偶氮化合物亦有 $\cdot\text{N}:\text{N}\cdot$ 氮原子團，與重氮化合物同。重氮化合物之氮原子團祇化合於一個碳素，偶氮化合物則化合於二個碳素，是其異點。



製作之法，亦藉鹼性溶液中硝基化合物之還元；是項還元亦如 (I) 所述，先製成偶氮氧化合物，復還元而成胺類，然後以之反應於硝基化合物，則起下之作用變為偶氮化合物：



此外尚有一重要生成法，即對於重氮鹽之酚或二烷基苯胺等之反應，例如以硝酸重氮鹽作用於二甲基苯胺則成偶氮化合物如下式：



〔性質〕 偶氮化合物皆具濃厚之色，性頗安定，適與重氮化合物相反；以之與氯，硝酸，硫酸等相反應，得直接與鹵素，硝基，磺酸等化合。所謂偶氮色素，皆為一種偶氮化合物。今就偶氮化合物之主要者，記之於下：

偶氮苯 (Azobenzene) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_5$ 晶體橙赤色，熔點 68° ，能溶於醇，醚，還元之則成苯胺，更因轉位而成聯苯胺。



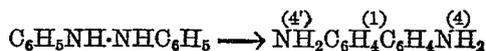
對氨基偶氮苯 (p-Amidoazobenzene) $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}:\text{N}(1)\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2(4)$ 由重氮氨基苯之轉位 (見前節) 而製之，或由對硝基偶氮苯之還元亦得生成。晶體色黃，熔點 127° 。偶氮苯不能與酸及鹽基化合，故不能溶解於水，因之無從用作色素，而氨基偶氮苯，因有氨基與酸化合，得變為可染毛，綢等之色素。所謂金橙色素 (Chrysoidine) 乃 2-4-

二氨基偶氮苯之鹽酸鹽，此外苯核上具有磺醯等之偶氮色素，為數頗多。

§106. 聯氮化合物 聯氮 $\text{NH}_2\cdot\text{NH}_2$ 之氫以苯基取代之，所生之胼類(Hydrazine) 如 $\text{RNH}\cdot\text{NH}_2$ 祇有一個苯基者曰苯胼類(Aryl hydrazines)，如 $\text{RNH}\cdot\text{NHR}$ 二個苯基各與相異之氮化合物者曰二苯胼類。

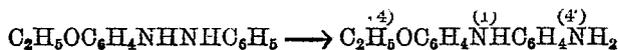
二苯胼類由硝基化合物或偶氮化合物在鹼性溶液中還元而生成，其最普通者為對稱二苯胼。

對稱二苯胼(Hydrazobenzene or Sym.-Liphenylhydrazine) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$ 為無色晶體，熔點 131° ，熱至熔點以上則分解。溶於醇，醚，臭若樟腦，極易氧化，在空氣中亦能變為偶氮苯，無鹽基性，與酸雖不化合，而受酸之作用則轉位，二個苯核相互結合，同時氨基移於對位。



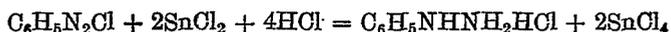
如是而生之對二氨基二苯基 (p-Diamido-diphenyl) 曰聯苯胺 (Benzidine)，是種轉位曰聯苯胺轉位 (Benzidine rearrangement)。聯苯胺亦為色素工業之重要原料，主由上述之轉位反應而製之。

如對乙氧二苯胼 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\overset{(1)}{\text{NHNHC}_6\text{H}_5}$ (Ethoxy hydrazobenzene) 其對位之一既為他基所占，故其轉位止於半途，祇有一個氨基移於對位。



是曰半聯苯胺轉位(Semidine rearrangement)。

肼類中有一苯基與氮化合者，如 R_1NHNH_2 ，有二苯基與氮化合者，如 $R_2N \cdot NH_2$ ，而以前者為多，將重氮鹽化合物還元而製之。

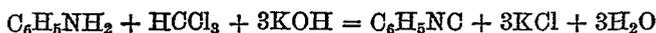


肼類為鹽基性化合物，與酸化合而成鹽，易於氧化，與二苯肼類同，在空氣中能變褐色，又能將 Fehling 氏液還元。其最普通者為苯肼。

苯肼(Phenyl hydrazine) $C_6H_5NH \cdot NH_2$ 為熔點 20° 之晶體，可用為第一編所述酮醛等之試藥，工業上多用為製造退熱藥 Antipyrene 之原料。

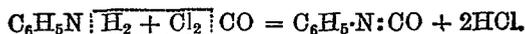
§107. 異腈類，異氰酸酯等

(1) 苯腈或異苯甲腈 $C_6H_5 \cdot N : C$ 異苯甲腈可視為苯胺之氫為碳所取代者，特稱曰腈 (Carbylamine)，又與腈為異構物，故又曰異腈 (Isonitrile)。以苯胺與三氯甲烷之混合物，與氫氧化鉀之醇溶液共熱而生成。

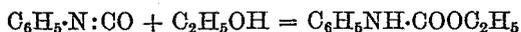
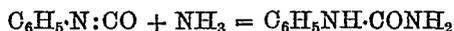


雖為無色液體，而能漸帶青色，終至變成樹脂狀，具極難堪之臭氣，有毒，熱之達 220° ，C 與 N 轉換其位置而成普通之腈，使之還元則成苯胺，而起種種之添加反應，為不飽和物之特色。

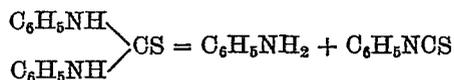
(2) 氰酸苯酯(Phenyl cyanate) $C_6H_5 \cdot N : CO$ 以苯胺作用於二氯化碳基(Phosgen)而生成。



爲有刺激性臭之液體，166° 時沸騰。能起各種添加反應，例如與氨化合而成苯脲，與鹼類作用而成苯碳酰胺酸鹽，又與酒精化合而成碳酰胺酸苯酯。



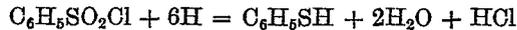
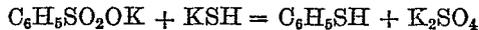
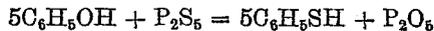
(3) 異硫氰基化苯酯 (Pheny isothiocyanic ester) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{CS}$ 是酯，以其與芥子油爲同種之化合物，故又名曰苯基芥子油 (Phenyl mustard oil)，以酸分解二苯基硫脲時，與苯胺同成。



爲油狀體，其臭與芥子油相似，沸點 222°，與氮化合，成一苯基硫脲，添加於苯胺則生二苯基硫脲，用鋅與鹽酸使之還元，則變爲苯胺及硫甲醛。

第六章 苯基之硫化合物

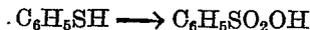
§108. 硫酚類 醇類之氧爲硫所取代而生硫醇類，同理酚之氧爲硫爲所取代而生硫酚類(Thiophenols)。其生成法有種種，以五硫化二磷處理酚類，或以苯基磺酸鉀作用於硫氫化鉀，或將氯化苯磺醯還元均可。



C_6H_5SH 爲硫酚類之最低級者，單稱硫酚，爲具不快臭之液體，沸點：169°，亦若硫醇能成有 $(C_6H_5S)_2Hg$ 組成之汞鹽，甚易氧化，而成二硫化物，如 $C_6H_5S-SC_6H_5$ ，故常用爲還元劑。

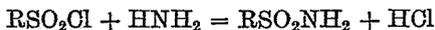
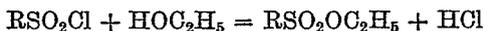
因硫酚之氧化而生之二硫化物，爲熔點 61° 之固體，與此相應之一硫化物 $(C_6H_5)_2S$ 亦存在，爲無色液體，沸點：292°，具不快臭，以硫與三氯化鋁作用於苯而製之。

§109. 苯磺酸類 苯核之氫因硫酸之作用易爲磺基 (Sulpho-radical) 所取代，而成所謂磺酸類 (Sulphonic acids)，是項反應曰磺基取代 (Sulphonation)；普通均用發煙硫酸以行之。因硫酚氧化亦能生成磺酸類，故知磺酸之硫乃直接結合於碳者。



磺酸類多能溶於水而難結晶，其鈉鹽得由食鹽溶液以沈澱之。

以五氯化磷處理之，則 OH 爲 Cl 所取代而成氯化磺醯與羧酸類，其氯化物受酒精，氨之作用，或成酯類，或成胺類。



與鹼類混溶時則失其磺醯而代以羥基生成酚類；是項反應，工業上有重要之應用；由蒽醌以製茜根素即利用之。



又與氰化鉀共熱而蒸餾之，則生苯腈。



多數著色芳香化合物，雖有可以用作色素之各種性質，惟以不溶於水而乏使用之途，若以磺醯取代反應處理之，有得變爲可溶性之良好色素者，例如氨基偶氮堿 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ 僅能微溶於水，故無從用以染色，然若有磺醯加入，則可成種種色素，如本節之末所列舉。

將磺酸類之氯化物製成醚溶液，而用鋅粉以還元之，則成亞磺酸類(Sulphinic acids) RSO_2H 。

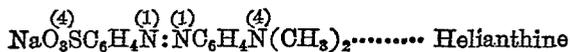
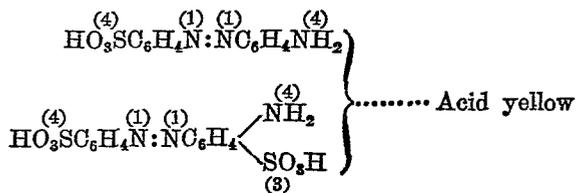
苯磺酸(Benzene Sulphonic Acid) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OH}$ 熔點爲 66° ，能溶於水，并得形成各種鹽類。

甲苯磺酸(Toluene Sulphonic Acids) $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OH}$ 有三種異構物，以硫酸處理甲苯而生成者，爲鄰位及對位二種。

氨苯磺酸(Amidobenzene Sulphonic Acids) $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OH}$ 亦有三種異構物，以發煙硫酸處理苯胺而得者主爲對位物，名曰磺

苯胺酸(Sulphanilic acid), 乃色素工業上重要之化合物也, 含有結晶水二分子, 露於空氣中則風化。

氨基偶氮苯之磺酸衍生物, 用作色素者, 茲記其二三如下:



第七章 芳香族之金屬,磷,砷化合物

§110. 苯基之金屬化合物 碘苯或溴苯之醚溶液中加鎂,則成鎂化合物,其組成如 C_6H_5MgX 之醚溶液,與脂肪族同。其化學反應與 C_2H_5MgX 等無大異。不含鹵素如 $(C_6H_5)_2Mg$ 之鎂化合物,乃以鎂作用於相對應之汞化合物而製成,性頗不安定,能在空氣中自燃,遇水則起急激之分解。

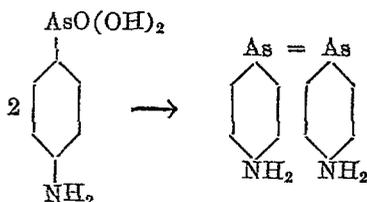
汞之苯基化合物 $(C_6H_5)_2Hg$ 以鈉汞齊作用於溴苯之苯溶液而生成,為熔點 120° 之無色晶體,作用於鹵素則成 $(C_6H_5)HgBr$ 。鉛亦有苯基化合物,其組成為 $(C_6H_5)_4Pb$,鉛之為四價,與脂肪族之烷基鉛相同。

§111. 磷及砷之苯基化合物 磷之芳香有機化合物極與氮之有機化合物相類似,初為磷化氫(磷)之衍生物 $C_6H_5PH_2$, $(C_6H_5)_2PH$, $(C_6H_5)_3P$,亦有可以視若氧化物者,如 $C_6H_5PO_2$ 及 $C_6H_5P:PC_6H_5$ 等,最後一種與氮之偶氮化合物相當,故可名之曰偶磷苯 (Phosphobenzene)。

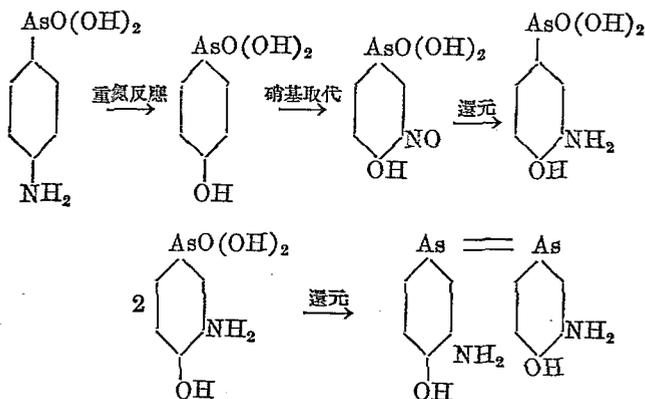
砷與磷同,能形成同種之化合物,如 $(C_6H_5)_3As$ 可視為砷(Arsine) AsH_3 之衍生物,苯砷酸 $C_6H_5AsO(OH)_2$,二苯砷酸 $(C_6H_5)_2AsOOH$ 可視為砷酸之衍生物,更有相當於偶氮化合物之偶砷苯 (Arsenobenzene) $C_6H_5As:AsC_6H_5$ 等。

砷酸之苯胺酯熱至 220° 時生成苯砷酸之對氨基化合物,用錫與

鹽酸使之還元，則成雙對二氨基重砷苯 (Paraparadiamido diarsenobenzene)，其式如下：



對氨基苯砷酸不即還元，而先藉重氮反應變氨基為羥基，再硝化之以加入硝基，則硝基對於羥基為鄰位，復還元之使變為氨基，更強使還元，則成雙對二羥雙間二氨基偶砷苯 (Paraparadioxy metadiamidoarsenobenzene)，其式如次：



此最後之偶砷苯，其二氯化氫鹽，即著名之驅梅毒特效藥殺伐散 (Salvarsan)，一名六零六(606)。

錫，銻，鉍，碲，砷之苯基化合物，雖皆存在，茲皆略之。

第八章 芳香族醇類及其氧化物

§112. 芳香族醇類 芳香族烴，其苯核之氫爲羥基所取代者曰酚，因其性質有與醇類殊異者，故作是稱，前已備述之矣。然苯核側鏈上之烷基，其氫若爲羥基所取代，其組成與酚雖同，而其性質則全異，惟與脂肪族之醇類至相類似，故名之曰芳香族醇類 (Aromatic alcohols)。

其生成法亦多與脂肪族醇類相同，得由對應醛類酮類之還元，不飽芳香醇類之氫素添加，芳香胺類與亞硝酸之作用等而生成。在脂肪族，羧酸之直接還元，雖不至生成醇類 (多價醇酸內酯不在此限)；而在芳香族，得由羧酸及其酯類之直接還元而生醇類。

苄醇 (Benzyl alcohol) $C_6H_5CH_2OH$ 苄醇，即苯甲醇 [Phen-methylol]，以苯甲基特稱苄基 (Benzyl)，故名。由苯醛 (苯甲醛) 之還元，或用水或鹼類分解氯甲苯而製之。爲無色液體，能溶於醇醚， 206° 時沸騰，其羥基易於移動，以之與鹵素共熱，則與鹵素交代而成鹵代甲苯。

一氯甲苯 (Mono-chlor methyl benzene) $C_6H_5CH_2Cl$ 一名氯化苄基 (Benzyl chloride) 沸點爲 176° 之液體，其氯易爲他基所取代，故合成化學上廣用之，例如與水共熱，則仍變爲苄醇，與水及硝酸鉛共熱，則成苯甲醛 (苄醛) 及苯甲酸。

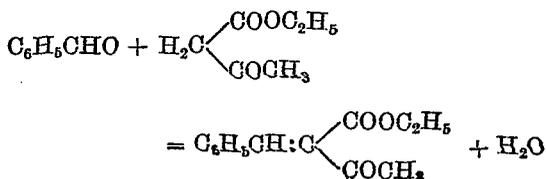
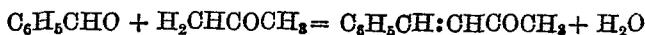
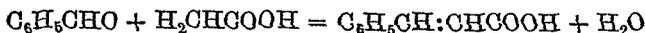
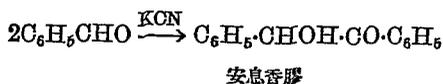


以一氯甲苯作用於氨之醇溶液時，能成第一，第二，第三胺類，其反應與鹵化烷基同；其中第一胺類 $C_6H_5CH_2NH_2$ 單稱苄胺 (Benzylamine or Amino methyl benzene) 沸點 187° 之強鹽基也，善溶於水，能由空氣中吸收二氧化碳。

以苄胺代氨而使作用於一氯甲苯則成苄基苯胺 (Benzylaniline) $C_6H_5CH_2NHC_6H_5$ ，熔點為 32° 之晶體也。

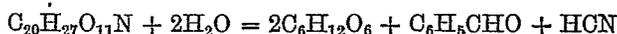
§113. 芳香族醛類 為芳香醇類之最初氧化物，其生成法與脂肪族醛類無異；性質亦多與脂肪族醛類相近。以之還元則成醇類，更氧化之則成羧酸，又能還元銀鹽而生銀鏡；此外與亞硫酸氫鈉添加，或與胺類，苯肼反應，以製肟類，脞類。

所異於脂肪族醛類者，乃在不成聚合體 (如 Para-, Meta-)，作用於氰化鉀之醇溶液，則能變為如安息香膠 (Benzoin) 之二分子體，與脂肪族醛類，酮類，酸類，酯類等縮合，能變為不飽醛類，酮類，酸類等。



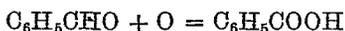
是類生成不飽和物之縮合反應，得藉氯化氫，氯化鋅，硫酸，氫氧化鋇，乙酸鉀等之催化作用以引起之。

苯醛 (Benzaldehyde) C_6H_5CHO 爲芳香醛類中之最低級者，成配醣物類苦杏仁素 (Amygdalin) 存在於苦杏仁 (Bitter almond) 中，隨果實之成熟，因同果實中所存苦杏仁酵素 (Emulsin) 之作用起水析，而將此配醣物分解爲葡萄糖，苯醛及氰化氫。



將此配醣物與稀酸共煮至沸，則亦能起水析而生成。

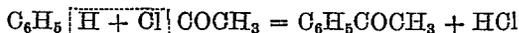
苯醛之存於苦杏仁中也如是，故亦可稱苦杏仁油 (Bitter almond oil)，爲無色液體，折射光線之力頗強，臭若苦杏仁， 179° 時沸騰，善溶於醇，醚，亦能稍溶於水，在空氣中能自然氧化而成苯甲酸。



可以用作香料，工業上以硝酸鉛氧化一氯甲苯而製之。

§114. 芳香族酮類 芳香族酮類有二種，一爲酮基與一個苯核與烷基化合者，一爲與二個苯核結合者，前者曰混成酮 (Mixed ketones)，與前節所述醇，醛有直接關係者，即係此類混成酮，是以本節主就混成酮及其衍生物而記之。

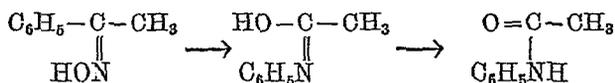
其生成法大都與脂肪族酮類相同，由與相對應之第二醇類之氧化，羧酸鈣鹽之乾餾等皆能生成酮類。芳香族烴，於有氯化鋁存在時，作用於氯化醚亦能生成酮類。



多爲無色液體，不若芳香族其他化合物之有快臭，其化學反應雖

與脂肪族酮類大同小異，然結合於苯核之酮元不能與亞硫酸氫鈉添加。

苯乙酮 (Acetophenone [Phenyl ethanone) $C_6H_5COCH_3$ ，乾燥苯甲酸鈣與乙酸鈣之混合物，或以氯化乙醚作用於苯 (加氯化鋁) 而製之。為熔點 20° 之晶體，有名為催眠酮 (Hyponone) 而用作催眠藥者。由酮類以造各種衍生物時，就中與胺類反應而成之脲類，製為冰醋酸溶液，使作用於硫酸或鹽酸則其苯基由碳轉移於氮，結果生成乙醯苯胺 $C_6H_5NHCOCH_3$ ，是種轉位為芳香酮類之脲所常見，名曰培克曼氏轉位 (Beckmann's rearrangement)。



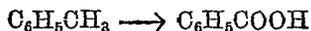
§115. 芳香族一羧酸 苯羧酸雖祇有一種而無異構物，而甲苯

羧酸 C_6H_5
 $\begin{cases} CH_3 \\ COOH \end{cases}$
則於鄰位，間位，對位，三種異構物外，復有一鹽

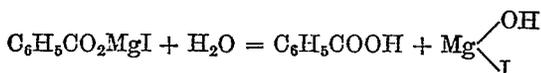
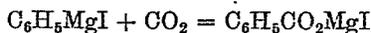
基酸 $C_6H_5CH_2COOH$ 存在，此最後之酸，其羧基不直接結合於苯核而結合於側鏈。

〔生成法〕 與脂肪酸同，由相對應之醇類，醛類氧化而生成；羧基之在側鏈者，其法與脂肪酸大略相同，故今就羧基直接結合於苯核者而述之。

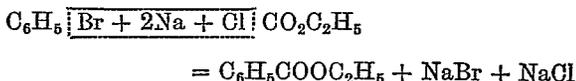
(a) 苯之同系物以銘酸氧化之，則其側鏈不論大小皆變為羧基而生羧酸。



(b) 鹵化苯基鎂與碳酸之化合物用酸分解之。



(c) 氯碳酸酯與溴化苯基之混合物，以鈉作用之亦生羧酸。



〔性質〕 芳香酸多與他物化合或成遊離狀而存在於自然界，而尤以植物界為多。為晶狀固體，對於水之溶解度甚小，其與脂肪酸之異點，如藉還元而變為醛類，醇類，烴類；以之與蘇打石灰（單用石灰亦可）共熱，則失碳酸而成烴。至於能成鹽，酯及其他之衍生物，則多與脂肪酸無異。

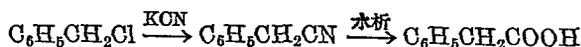
苯甲酸 (Phenyl Methane Acid) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 通名安息醜 (Benzoic acid) 為芳香酸中之簡單者，以遊離之狀態存在於各種樹脂中，而以安息香 (Benzoin) 中為特多；又馬尿中之馬尿酸乃安息酸之化合物，以之與鹽酸共熱使起水解，則生安息酸。二者均可用作苯甲酸之製造原料，此外以一氯甲苯與稀硝酸共熱而氧化之，亦得製成。



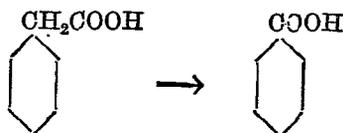
色白，為富有光澤之鱗狀晶體，熔點： 120° ，對於冷水之溶解度雖小而善溶於熱水，熱之則昇華，且有與水蒸汽同行揮發之性，其蒸氣具有一種臭氣，稍帶刺激性。

苯甲酸之同系物得大別爲二種，一爲羧基結合於苯核者，一爲結合於側鏈者，前者，就意義言，固真爲苯甲酸之同系物，後者寧謂爲脂肪酸之同系物，故有苯基脂肪酸(Aryl fatty acid)之稱，茲記苯乙酸及苯丙酸以爲例。

苯乙酸 (Phenyl ethane acid) $C_6H_5CH_2COOH$ 是酸可視爲乙酸之甲基之氫爲苯基所取代者，得由一氯甲苯按照下列順序以生成之。



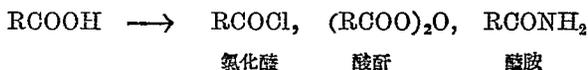
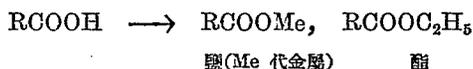
熔點 76° 之晶體也，乙酸對於氧化雖爲安定的化合物，而是酸則因有 CH_2COOH 基爲苯核之側鏈，是項側鏈常因氧化易成羧基而變爲苯甲酸。



苯丙酸(β -Phenylpropionic acid) $C_6H_5CH_2CH_2COOH$ 通名加氫桂皮酸(Hydrocinnamic acid)，可將苯丙烯酸——桂皮酸——還元而生成。爲熔點 47° 之晶體，氧化之則變爲苯甲酸，與苯乙酸同。

§116. 芳香族一羧酸之衍生物 芳香酸，脂肪酸既皆同具羧基，故由此羧基之變化所衍生物之種類，性質等，二者之間亦無甚差異；即芳香酸，亦與脂肪酸同，羧基之氫爲他基所取代能生鹽類，酯類，羧基上之氫基爲他基所取代能生氧氯化物，酸酐，醯胺等，又羧基之氧

爲硫，羥亞胺所取代能生硫代酸，羥肟酸等。



關於鹽，酯之記載茲姑從略，而就其餘衍生物之主要者述之。

(1) 氯化苯甲醯 (Benzoyl chloride) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ 是乃芳香族氯化醯中之主要者，以五氯化磷作用於苯甲酸鈉而製之。爲沸點 198° 具刺激性臭之液體，極易起反應之化合物也。即羥基之氫，胺基之氫等爲苯甲醯所取代能生苯甲醯衍生物，故廣用爲輸入苯甲醯於種種化合物之試藥。

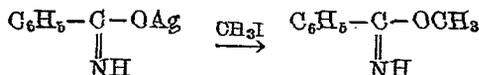
(2) 苯甲酐 (Benzoic anhydride) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5$ 以氯化苯甲醯作用於苯甲酸鈉而生成。以其組成恰如苯甲酸二分子失去水一分子而生成者，故通名安息酐。

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa} + \text{ClCOC}_6\text{H}_5 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5 + \text{NaCl}$$

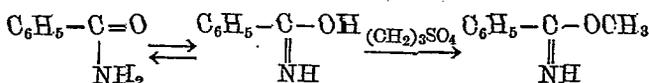
爲熔點 42° 之晶體，作用於他化合物，有輸入苯甲醯於其中之作用。

(3) 苯甲醯胺 (Benzamide) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$ 以苯甲醯輸入於氨而生之胺類有三種，其中具 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$ 之組成者，單稱苯甲醯胺，具 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{NH}$ 之組成者曰二苯甲醯胺 (Di-benzamide)，具 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_3\text{N}$ 之組成者曰三苯甲醯胺 (Tri-benzamide)。苯甲醯胺

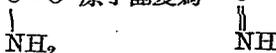
以氯化苯甲醯反應於氨或碳酸銨而製之。為熔點 130° 之晶體，善溶於熱水，醇，醚。苯甲醯胺雖具有氨基，鹽基之性極弱，而 NH_2 之氫反如酸中之氫能為金屬所取代，即苯甲醯胺之苯溶液，以鈉作用之則生 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNa}$ 。又苯甲醯胺之水溶液中，加硝酸銀與計算量之氫氧化鈉時，能沈澱 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHAg}$ 之銀化合物。是種銀化合物，以碘甲烷反應之而輸入甲基時，則甲基結合於氧而成苯甲醯亞胺酯，由是可知銀不結合於氮而結合於氧。



以硫酸二甲酯，將苯甲醯胺甲基化時，亦能生成亞胺酯如下：

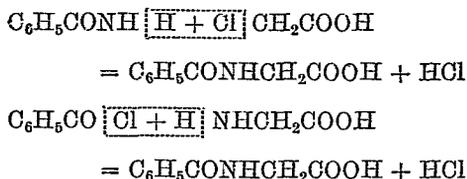


由此諸反應可知苯甲醯胺有互變異構的結構，除普通之胺式 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$ 外，復可用 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{NHOH}$ 式以表其結構。不特此也， $-\text{C}=\text{O}$ 原子團變為 $-\text{C}=\text{OH}$ 而反應，亦為常有之事實。



苯甲醯胺之衍生物，有苯甲醯苯胺 (Benzanilide) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC}_6\text{H}_5$ 亦稱苯基苯甲醯胺 (Phenyl-benzamide)。

(4) 苯甲醯氨基乙酸 (Benzoyl amino acetic acid) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{COOH}$ 通名馬尿酸 (Hippuric acid)，存在於牛，馬等草食獸之尿中，為量亦甚多。以苯甲醯胺作用於一氯乙酸而生成，又由氨基乙酸與氯化苯甲醯之反應亦能生成。

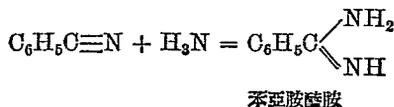
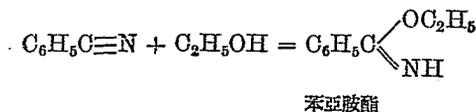


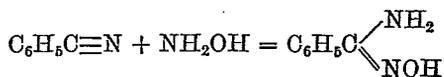
爲熔點 187° 之晶體，冷水中亦稍能溶解，而善溶於熱水，醇中，以之與鹼類共熱，或以無機酸作用之，則起水析變爲苯甲酸及氨基乙酸。

(5) 苯甲腈(Benzonitrile) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ 亦名氰苯(Cyanbenzene)，除用與脂肪酸之腈類相同之法以製之外，可將苯磺酸鉀與氰化鉀共熱而生成。



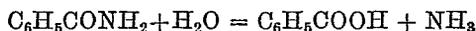
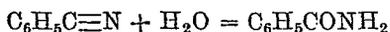
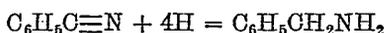
又取苯胺爲原料依桑德邁爾氏法藉重氮反應以製之，亦甚便利(參照 §103)。苯甲腈與其異構物異氰苯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C}$ 不同，爲具有類似苦杏仁油之快臭之液體，191° 時沸騰。具不飽和物之特性，能添加種種物質而生新化合物，故在合成化學上爲用甚多，例如添加醇類而成亞胺酯，與氨，苯胺化合而成亞胺醯胺類(Amidines)，添加胺類而成胺肟類(Amidoximes)





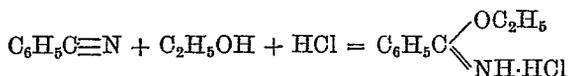
苯腈脒

此外與氫添加而成第一胺類，用鹼類或酸處理之先添加水而成脛胺，然後分解而變為羧酸。



又與自身之其他分子添加成三分子聚合體之三聚苯甲腈 (Cyanphenine) $\text{C}_3\text{N}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 。

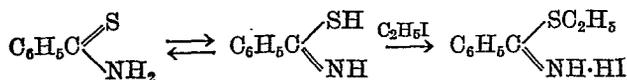
(6) 亞胺酯類 (Imido-esters) 以苯甲腈與醇製成醚溶液，通入氯化氫而使飽和，則苯甲腈亞胺酯之鹽酸鹽結晶而析出。



用碳酸鈉分解之，則可得遊離之苯甲腈亞胺酯 (Benzimido-ester)。

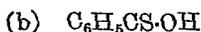
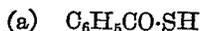
乙基酯為油狀體，沸點 102° ，具鹽基性。

(7) 硫苯甲腈胺 (Thiobenzamide) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSNH}_2$ 苯甲腈胺之巰基之氧，以硫取代之，則生硫苯甲腈胺。製之之法加氮於苯甲腈之醇溶液，并用硫化氫飽和之。為黃色針狀晶體， 116° 時熔融。用碘化烷基以加入烷基時，則成硫亞胺酯，顯示互變異構的結構。

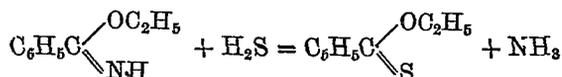


與此硫苯甲醯胺極相類似之化合物，為硫苯甲醯苯胺 (Thiobenzanilide) $C_6H_5CSNHC_6H_5$ 是為黃色柱狀晶體，熔點 98° ，以五硫化二磷處理苯甲醯苯胺而製之。

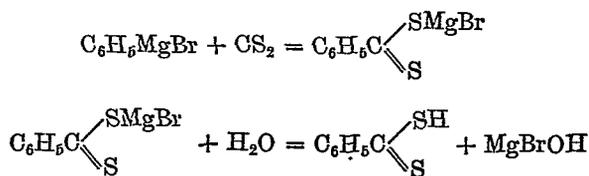
(8) 硫苯甲酸 (Thiobenzoic acid) 亦名硫代安息酸，共有三種，即



是也。(a) 以氯化苯甲醯作用於硫化鉀之醇溶液而生成；熔點 24° 之固體也。(b) 之酯類，以苯甲醯亞胺酯之醚溶液飽和硫化氫而生成。



(c) 以溴化苯基鎂作用於二硫化碳而生成。

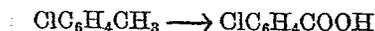


為油狀體，色帶紫赤，性不安定。

§117. 芳香族一羧酸之核取代物 芳香族烴苯核上之氫，得用鹵素，硝基，氨基，磺醯等取代，故芳香酸苯核上之氫，亦得以此諸基取代之；而此諸取代物中工業上重要者不尠。

(1) 鹵代苯甲酸 以鹵素作用於苯甲酸則主生間位物。將鄰位，

間位或對位鹵代甲苯氧化，可得相對應之鹵素取代之酸。

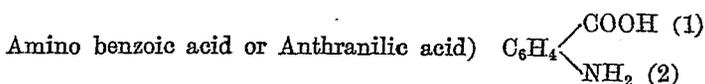


皆為熔點在 100° 以上之固體，以鹼類熔融處理之則成酚酸，有銅存在時作用於氨或胺類則成氨基苯甲酸（見下文）。

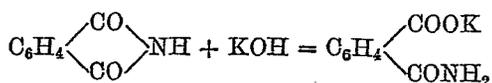
(2) 硝基苯甲酸 將苯甲酸硝基化時，主生間位物，故欲得鄰位或對位物，須將鄰位或對位硝基甲苯氧化之。

鄰硝基苯甲酸 (*o*-Nitrobenzoic acid) 為熔點 147° 之晶體，有甘味，稍溶於水；間位酸 141° 熔融，對位酸 238° 熔融，最不易溶。

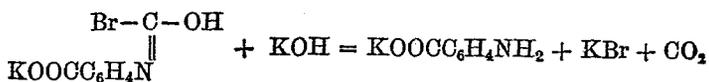
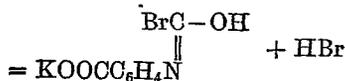
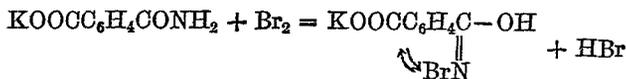
(3) 氨基苯甲酸 得藉相對應之硝基苯甲酸之還元而製之，酸性鹽基性兩者兼備，能與他酸或鹽基作用而成鹽。鄰氨基苯甲酸 (*o*-



熔點 145° ，能昇華，其溶液具甘味，發青色螢光，工業上用氫氧化鉀與溴處理苯二甲醯環亞胺(Phthalimide)而製之。

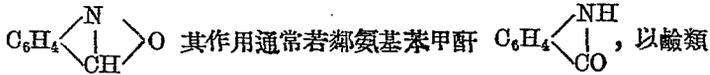


苯二甲醯環亞胺



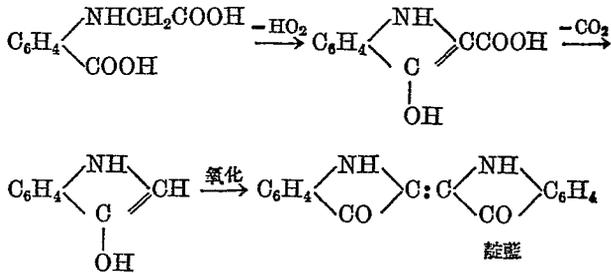
是項反應亦屬霍夫曼氏轉位，已見第一編 §50。

氨基苯甲酸環胺(Anthranil or o-Amidobenzoic acid lactam)



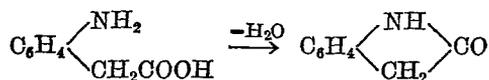
處理之，雖能變為鄰氨基苯甲酸，而由鄰氨基苯甲酸則不能製成氨基苯甲酸環胺，普通以錫及乙酸將鄰硝基苯醛還元而製之，為具一種臭氣之油，能與水同揮發。

氨基苯甲酸之氨基，其上之一氫為 CH_2COOH 所取代而生之氨基苯甲酸乙酸(Anthranilido-acetic acid)，亦曰苯胺乙酸·鄰甲酸(Phenyl glycine-o-carboxylic acid) $\text{HOOC} \overset{(2)}{\text{C}} \text{C}_6\text{H}_4 \overset{(1)}{\text{N}} \text{HCH}_2\text{COOH}$ ，可用為人造靛藍製造之原料；得由一氯乙酸與氨基苯甲酸以合成之。是酸與鹼類共熱則成 β 羥吲哚(Indoxyl)，然後變為靛藍。



β 羥吲哚

(4) 氨基苯基脂肪酸 與氨基苯甲酸為異構物，而苯核有氨基，側鏈有羧基者，曰氨基苯基脂肪酸(Amidophenyl fatty acids)，就中鄰位者不能遊離為酸，而成酸酐之傾向極大。

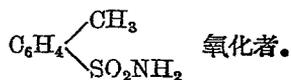


上式所示之鄰氨基苯基乙酸即縮水而變為環胺 (Lactam) 是曰氧吲啉 (Oxindol)。氧吲啉為固體，熔點為 120°，將鄰硝基苯基乙酸用錫及鹽酸還元而製之。

(5) 磺醯苯甲酸 以 SO_3 處理苯甲酸而輸入磺基主生間位物，至

於鄰位，對位物則將甲苯磺酸氧化以製之。其具有 $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{cases} \text{NH}$

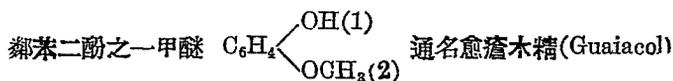
之結構，可視為鄰磺氨基苯甲酸之衍者，俗名糖精 (Saccharin)。其甜味較蔗糖強五百倍，工業上製出多量以為糖之代用品。普通所用之製造法，有用高錳酸鉀將鄰甲苯磺醯胺 (o-Toluene sulphonamide)



第九章 二元及多元酚類

§118. 二元酚類 苯二酚 (Di-hydroxy Benzenes) 中之鄰位物曰焦兒茶酚 (Pyrocatechin), 間位物曰樹脂酚 (Resorcin), 對位物曰雞納皮酚 (Hydroquinone)。其生成法與一元酚殆相同, 卽由氨基酚之重氮分解, 鹵代酚或鹵苯磺酸之加里熔融等以生成之。

鄰苯二酚 (o-Di-hydroxy-benzene [1, 2-Phendiol]) 卽焦兒茶酚 $\text{HO} \overset{(1)}{\text{C}_6\text{H}_4} \overset{(2)}{\text{OH}}$, 以各種樹脂處以加里熔融而生成, 特因乾縮兒茶 (Catechu) 可以取得, 故有是名。爲熔點 104° 之晶體, 善溶於水, 醇, 醚。亦能溶於鹼類, 其溶液露於空氣中能漸變色, 由綠而青且黑, 是乃因吸收空氣中之氧而起氧化故也。極易氧化, 羥基之二氫同時失去, 則成鄰醌 (o-quinone 見下節)。以其易於氧化, 故用作還元劑以處理銀液等, 易爲所還元。遇氯化鐵則變綠色, 是乃鄰位具有二羥基之化合物所稟之特性也。

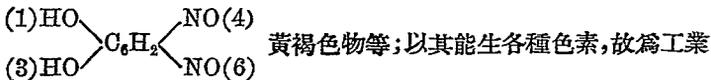


用作醫藥。存於乾縮樹木所生焦油中之焦油精 (Creosote) 內, 西印度之愈瘡木 (Guajacum) 樹脂, 乾縮之卽能製成, 熔點 28° 之晶體也。

間苯二酚 (m-Di-hydroxy-benzene [1, 3-Phendiol]) 卽樹脂酚 $\text{HO} \overset{(1)}{\text{C}_6\text{H}_4} \overset{(3)}{\text{OH}}$, 亦以各種樹脂處以加里熔融而生成; 工業上則由間

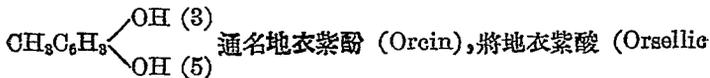
苯二磺酸而製之。爲柱狀晶體，熔點 118° ，能溶於水，醇，醚，味極甜。鄰苯二酚遇氧化鐵呈綠色，此則呈暗紫色；又前者遇乙酸鉛能生 $C_6H_4O_2Pb$ 之沈澱，間苯二酚則否。

間苯二酚與苯「二甲酐」(Phthalic anhydride) 共熱，則成螢光染料(Fluorescein)之色素，反應於亞硝酸鈉則成「類石蕊」(Lacmoid) 爲可作指示藥用之色素，又其酸性溶液，因亞硝酸戊酯(Amyl nitrite) 而成 4,6-二亞硝基間苯二酚 (Dinitroso-m-dihydroxy benzene)



上重要之原料品。

間苯二酚之同系物甲苯二酚 [3,5] (3, 5-Dihydroxy toluen)



acid) 與石灰共熱而生成，含結晶水一分子而結晶，有甘味，無水者 107° 時熔融。

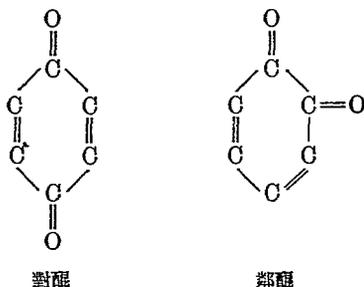
地衣紫酚之氨溶液，置於空氣中，能沈澱具 $C_{28}H_{24}N_2O_7$ 組成之赤褐色粉末，名曰地衣紫色素 (Orcin)，是種沈澱遇鹼能變赤色，遇酸則再沈澱，能與各種氧化金屬生沈澱色素 (Lake colour)。用作指示藥之石蕊 (Litmus)，卽爲此種色素。

對苯二酚 (p-Dihydroxy-benzene [1, 4-Phendiol]) 卽雞納皮酚 (Hydroquinone) (1) $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{OH}$ (4) 亦配成糖物類而存在於植物界，普通由醌之還元而製之。爲能溶於水，醇，醚之晶體， 169° 時

熔融，易於氧化，有變為對醌之性，呈還元劑之反應，故可用作照相現像液。

§119. 醌類(Quinones) 醌為苯二醌之簡稱。鄰位或對苯二醌氧化時，則失其羥基之氫而成醌；由鄰苯二醌而生者，曰鄰(位)醌，由對位物而生者曰對(位)醌，由間位物則不能成醌。

鄰(位)醌與對(位)醌有類似之性質，均具濃厚之色，氧化性極富，能如酮類形成肟類，而其環形不若苯核之安定，得因種種之反應而分解。綜合此諸性質，可定醌之結構式如下：



又醌既屬二酮類(Diketones)則採用上式，即無由可得間(位)醌之式，是與無間(位)醌存在之事實至相符合。

六碳環狀體，其碳之結合狀況與上式之醌相同者，甚多，故可總稱之曰醌型物(Quinoid compounds)。

鄰(位)醌(o-Benzoquinone) $\overset{(1)}{\text{O}}:\text{C}_6\text{H}_4:\overset{(2)}{\text{O}}$ 以氧化銀反應於鄰苯二醌之醚溶液而生成。初生時為無色，立即變為赤色，氧化性頗強，能使酸性碘化鉀液遊離碘素，又遇硫酸則被還元而成鄰苯二醌。

對(位)醌(p-Benzoquinone) $\overset{(1)}{\text{O}}:\text{C}_6\text{H}_4:\overset{(4)}{\text{O}}$ 普通單稱曰醌 (Quinone), 由苯, 對苯二酚, 氨基酚, 苯胺等之氧化而生成。苯胺藉重鉻酸所起之氧化反應, 可作其製法用。為黃色晶體, 有一種刺激性臭。熱之則昇華, 且與水蒸氣同揮發, 能溶於溫水, 醇, 醚, 有毒, 能使帶有酸性之碘化鉀液遊離碘素, 還元之則成對苯二酚。氧化對苯二酚或還元對(位)醌時, 則既變之一部與未變之部分發生反應生成富有光澤之綠色物, 其組成為 $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ 名曰苯醌合(對)苯二酚(Quinhydrone)。

§129. 醌型物(Quinoid compounds) 醌之氧, 一個或二個, 為 NOH 或 NH 等二價基所取代之化合物, 其數甚多。前者曰醌肟(Quinone oximes), 後者曰醌亞胺(Quinoneimines)。此外醌之亞胺基, 其上之氫為 C_6H_5 , Cl 等所取代而生之衍生物亦存在, 均有濃厚之色, 其作色素用者亦不少。

吲哚酚(Indophenol) 乃由醌類與醌氯亞胺(Quinone-chloroimine) $\text{ClN}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{O}$ 之縮合而得者, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{NC}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$ 為其最簡單者, 其鹼類溶液, 皆呈青色。

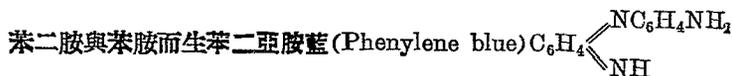
吲哚苯胺(Indo-aniline) 由醌氯亞胺與二甲苯胺類之縮合而生者, 具 $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$ 之組成, 皆屬濃青色。

醌一苯基二亞胺(Quinone monophenyl-di-imine) $\text{NH}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{NC}_6\text{H}_5$ 以二氧化鉛氧化對氨基二苯胺 $\overset{(4)}{\text{NH}_2}\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{(1)}{\text{NHC}_6\text{H}_5}$ 時

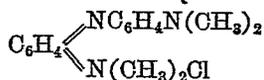
而生成。若受無機酸之作用，則二分子縮合而成綠色素，其組成爲複雜之醞型，即 $C_6H_5NHC_6H_4NHC_6H_4N:C_6H_4:NH$ ，名曰綠柱石色素 (Emeraldin)。

以種種氧化劑氧化苯胺而製得之苯胺黑 (Aniline black) 染料，其結構視綠柱石色素且更複雜，亦醞型物也。故將苯胺黑更強氧化之，得定量的變而爲醞。

醞型色素之中尙有所謂吲哚胺類 (Indamines) 者，將對苯二胺 (Paraphenylene diamine) 與苯胺類之混合物氧化而生成；例如由對



由二甲對苯二胺與二甲苯胺而生平氏綠 (Bindschedler's green)



§121. 三元及多元酚類 苯三酚有三異構物，即焦沒食子酚 (Pyrogallol)，藤黃精酚 (Phloroglucin)，羥基雞納皮酚 (Oxyhydroquinone)。

1,2,3-苯三酚 [1, 2, 3-Phentriol] $C_6H_3(OH)_3[1, 2, 3]$ 即焦沒食子酚，因加熱於沒食子酸 (Gallic acid) 而生成，故亦名焦沒食子酸 (Pyrogallic acid)。爲白色針狀晶體，熔點 132° ，能溶於水而難溶於醇，醚。其鹼性溶液，甚能吸收空氣中之氧，故可供氣體分析用，又可用照相現像藥。還元性極強，能由貴金屬鹽之溶液還元金屬。加三氯化鐵則呈青色。

1,3,5-苯三酚 [1,3,5-Phentriol] $C_6H_3(OH)_3$ [1, 3, 5] 即蘆黃精酚,種種樹脂類以加里熔融處理之而生成。含結晶水二分子而結晶,其無水者^註 218° 時熔融,有甘味,能溶於水,醇,醚。

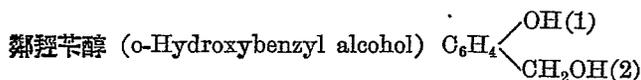
1,2,4-苯三酚 [2, 4, 5-Phentriol] $C_6H_3(OH)_3$ [1, 2, 4] 即鞣基雜納皮酚,由氧化對(位)醌之還元而生成,熔點 140° 之晶體也。

至於四元以上之酚類,無足詳記者,故從略。

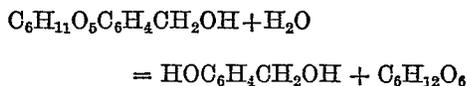
第十章 酚醇及其氧化物

§122. 酚醇及酚醛類 苯核與側鏈同具羥基之化合物，曰酚醇類(Phenol alcohols)，氧化之則其醇基發生變化變為醛，酮，羧酸等，均與脂肪族醇類無異。

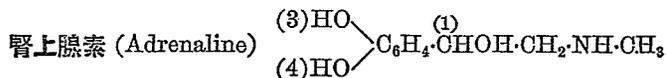
酚醇類由酚醛類之還元或氨基芳香醇類之重氮分解而生成。



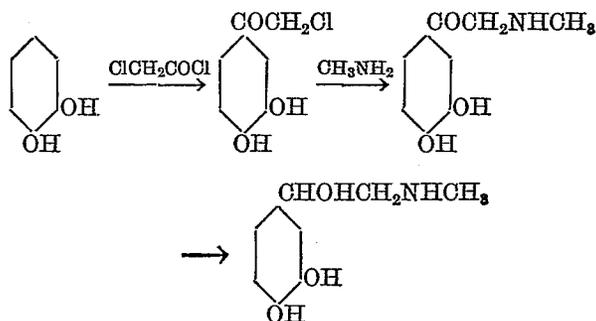
通名柳醇(Saligenin or Salicyl alcohol)，由所謂柳質(Salicin)之配糖物水析而生成。



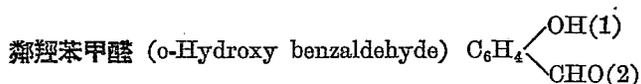
熔點 82° 之晶體也，能溶於溫水，醇，醚，遇三氯化鐵則呈濃青色，氧化之則先成相對應之醛，然後成羧酸。



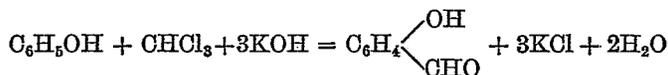
為酚醇之氨基衍生物，存於副腎中。合成上之製法，以氯化氯乙醯作用於鄰苯二酚，而製成氯乙醯鄰苯二酚，更使反應於甲胺，然後還元其果成物。



爲在 216° 附近熔融之固體，具轉偏極面性，於酸與鹼均能溶解，有使血壓變高之生理的作用。

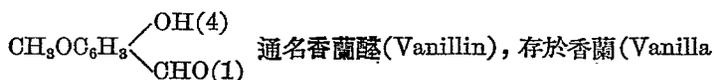


通名柳醛 (Salicyl aldehyde)，存於繡線菊 (Spiraea) 之揮發油中，由柳醇之氧化而生成，又以酚與三氯甲烷及氫氧化鉀共熱亦易生成。



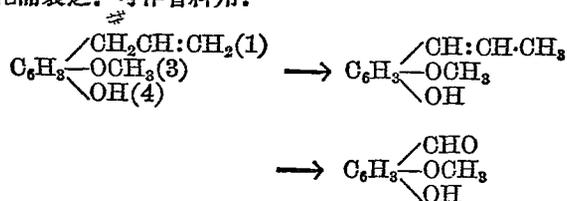
沸點爲 196° 之液體，亦能溶於水，其水溶液中加三氯化鐵則變紫色，又溶於鹼類則成濃黃色之液，觸及皮膚能使變黃是爲鄰羥醛之通性。

4-羥 3-甲氧苯醛 (4-Hydroxy 3-methoxy benzaldehyde) (3)

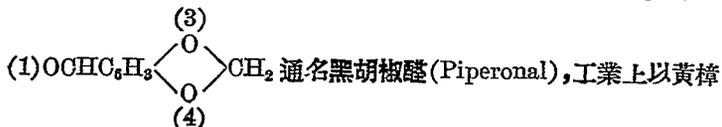


planifolia) 之果實中，將愈瘡木精及三氯甲烷，與氫氧化鉀共熱以合成之。工業上將丁香油 (Clove oil) 中所存多量之丁香油精 (Eugenol)

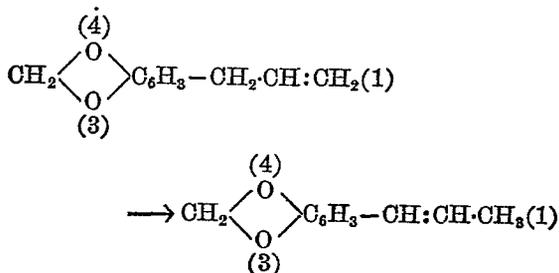
——4-羥 3-甲氧 γ -苯基丙烯 (4-Hydroxy 3-methoxy γ -phenyl propene) ——變為異丁香油精 (Iso-eugenol) ——4-羥 3-甲氧 α -苯基丙烯 (4-Hydroxy 3-methoxy α -phenyl propene) ——後，再行氧化而製之。可作香料用。

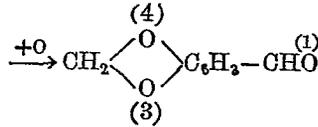


3-4-甲烯二氧苯醛 (3-4-Methylene di-oxy benzaldehyde)



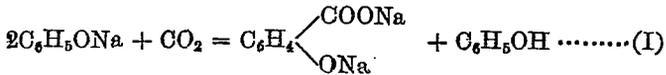
油 (Sassafras oil) 之主要成分黃樟精 (Safrol) ——3-4-二羥 γ -苯基丙烯 (3-4-di-hydroxy γ -phenyl propene) 之甲烯醚 ——變為異黃樟精 (Iso-safrol) ——3-4-二羥 α -苯基丙烯 (3-4-di-hydroxy α -phenyl propene) 之甲烯醚 ——然後用重鉻酸鉀，及硫酸氧化之而製成。





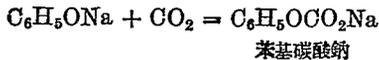
熔點為 37°，其芳香極似向日葵 (Heliotrope)，故又名向日葵精 (Heliotropine)，以為香料而售賣。

§123. 酚羧酸類 苯核上含有羥基與一羧基之化合物，曰酚一羧酸。生成之法，或加 OH 於豫含 COOH 之苯核，或加 COOH 於豫含 OH 者。加羥基於有羧基者時，與酚之生成法同，有氨基者施用重氮分解，有鹵素或磺基者，施用加里熔融。加羧基於有羥基者時，將含有烷基或醛基之酚施用加里熔融亦可，或於高溫時將碳酐作用於酚鹼類亦可。



鄰羥苯甲酸 (o-Hydroxy benzoic acid) (1) $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (2)

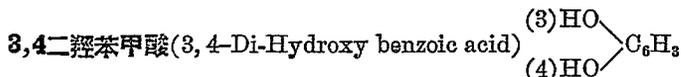
通名柳酸或水楊酸 (Salicylic acid)，與柳醛同存於繡線菊 (Spiraea ulmaria) 之花中，其生成法，已如上述之普遍法，工業上，在高壓下 120°—140° 時，將碳酐作用於酚鈉



120°—130° 時 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCO}_2\text{Na} = (1)\text{NaOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (2)

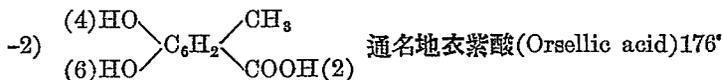
不加高壓而於 180°—200° 時操作之反應曰科爾培氏反應 (Kolbe's reaction)，舊時雖採是法，然有半分之酚不與於反應而餾出，由上述之 (I) 式可明。

爲熔點 155° 之無色晶體，兼有酸甜之味，冷水亦能稍溶，其溶液遇三氯化鐵則變紫色，富於防腐性，故可供食品飲料之防腐用。又其衍生物之用於醫藥上者爲數不少，例如其鈉鹽簡名「柳鈉」，乙醯衍生物 $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (熔點135°) 名曰阿斯匹林 (Aspirin)，柳醯柳酸 (Salicylo-salicylic acid) $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}\cdot\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ 名曰狄普洛薩爾 (Diplosal) 均作醫藥用；其他如薩羅耳 (Salol) 可作防腐藥，乃柳酸之苯酯 $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_5$ 也。



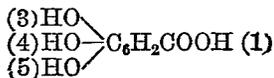
COOH(1) 通名兒茶酸 (Protocatechuic acid)，存在於植物界，以苯甲酸之鹵素或磺醯取代物施用加里熔融時而生成，由赤膠 (Kino) 之加里熔融得製出多量。爲黃色針狀晶體，含結晶水一分子，無水者 199° 時熔融，同時失去磺醯而成鄰苯二酚。遇三氯化鐵呈綠色。遇亞鐵鹽則呈紫色，銀鹽之氨溶液遇之則銀還元。

4,6-二羥甲基苯甲酸 (4,6-Dihydroxyl methyl benzoic acid)



時熔融，同時分解而失去磺醯，變爲地衣紫酚 (Orcin)，遇三氯化鐵則呈紫色。

3,4,5-三羥苯甲酸 (3,4,5-Tri-hydroxy benzoic acid)



通名沒食子酸 (Gallic acid), 存在於茶, 沒食子等植物中, 將鞣質與稀酸共煮而生成。以其由溴兒茶酸 (Bromo protocatechuic acid) 施加里熔融而生成, 故得明其結構。

沒食子酸為絹絲狀晶體, 含結晶子一分子, 220° 時熔融, 同時變為焦沒食子酸, 能溶於熱水, 醇, 醚, 其鹼性溶液能由空氣中吸氧而呈褐色, 遇三氯化鐵則生青黑色沈澱, 有還元金, 銀等之性, 故可用於攝影術。

鞣質 (Tannin) 或鞣酸 (Tannic acid), 存在於各種植物中, 而以五倍子中為量尤多, 其純粹者, 為有光澤之無定形固體, 雖能溶於水而難溶於醇, 醚, 遇氯化鐵能呈暗青色, 故可利用於墨水之製造。又為動物之皮所吸收則皮能變柔, 故有鞣質之名。加於膠類溶液能生沈澱。具轉偏極面性, 為右旋體, 其結構尚未充分明瞭, 惟其主成分為縮二沒食子酸 (Digallic acid) $(HO)_3C_6H_2COOC_6H_2(OH)_2 \cdot COOH$ 混有若干白色鞣質 (Leucotannin) $(HO)_3C_6H_2CHOHC_6H_2(OH)_2COOH$ 者, 故與稀酸共煮至沸, 則起水析而全變為沒食子酸。
 $(HO)_3C_6H_2COOC_6H_2(OH)_2COOH + H_2O = 2(HO)_3C_6H_2COOH$

在植物界, 化學的性質類似鞣酸而組成不同者為種類多, 均能溶於水, 有收斂性味, 遇三氯化鐵則呈青色以至綠色, 有沈澱膠類溶液之通性, 總名曰鞣質, 其組成各不同, 有為縮二沒食子酸與葡萄糖之化合物而如配醣物者, 又有為縮二沒食子酸與藤黃精酚之化合物者。

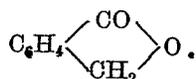
第十一章 醇酸及其氧化物

§124. 醇酸類 醇酸有二類，醇基與羧基均直接化合於苯核者，曰醇芳香酸類(Alcoholic aromatic acids)；脂肪族之醇酸其烷基之氫為苯核所取代者，曰苯基醇酸類(Aryl alcoholic acids)。

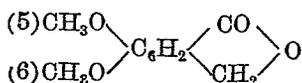
醇芳香酸類中，鄰位有醇基者，有立即縮水而變為酸酐之性，例如

鄰羥甲基苯甲酸(o-Hydroxy methyl benzoic acid) $C_6H_4 \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$ (1)

120° 時熔融，同時變為酸酐名曰鄰羥甲基苯甲酐(Phthalide)



鴉片中之罌粟素(Meconine)即此酐中之甲氧衍生物。

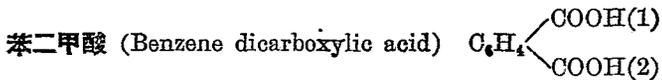


苯基醇酸類中之最著者為苯基羥乙酸 (Phenylglycolic acid) $C_6H_5 \cdot \text{CHOHCOOH}$ ，通名杏仁酸 (Mandelic acid)，具轉偏極面性，其為不轉偏性者，曰對位杏仁酸 (Paramandelic acid)，118° 時熔融。

苯基 2-羥丙酸(Phenyl lactic acid)即苯乳酸 $C_6H_5 \cdot \text{CH}_2\text{CHOHCOOH}$ 亦為苯基醇酸，其氨基衍生物曰陳乾酪質 (Tyrosine)，(4) $\text{HOC}_6H_4 \overset{(1)}{\text{CH}_2} \text{CHNH}_2 \cdot \text{COOH}$ ，—— α -氨基 β -(對羥苯基) 丙酸 (α -Amino β -[para-hydroxy-phenyl] propionic acid) —— 存於

肝臟，胰臟中，以蛋白質毛髮等動物質與鹽酸或硫酸共煮至沸而生成，又此等動物質腐敗之際亦能生成。

§125. 芳香二羧酸類，多羧酸類 醇芳香酸氧化時，則側鏈所含之醇基變為羧基，而成二羧酸。苯之二羧酸曰苯二甲酸 (Phthalic acids) 有鄰位，間位，對位物三種，其鄰位物易於縮水而成酸酐。



通名萘酸 (Phthalic acid) 鄰苯二甲酸由萘 (Naphthalene) 之氧化而生成，工業上亦用此方法以製之。為白色晶體，急熱之則在 213° 熔融，同時縮水而成鄰苯二甲酐 (Phthalic anhydride)，是酐為針狀晶體，得用昇華法精製之，與酚類縮合有造成所謂縮酚酐 (Phthalein) 之色素性。

間苯二甲酸稱通異苯二甲酸 (Isophthalic acid) 將間二甲苯氧化而製之，熔點在 300° 以上，不能成酐。

對苯二甲酸通名松萘酸 (Terephthalic acid)，將對二甲苯氧化而製之。熱之雖不熔而能昇華，水，醇，醚等中殆皆不溶，亦不能成酐。

苯三羧酸中，羧基在 1, 3, 5 位者曰對稱苯三甲酸 (Trimesic acid)，又六羧酸曰苯六甲酸，通名蜜石酸 (Millitic acid)。

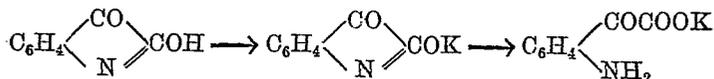
§126. 芳基酮酸類 具有第三醇基之醇芳香酸氧化時，則生種種之酮酸，例如苯基羧乙酸以硝酸氧化之，則得如 $C_6H_5 \cdot CO \cdot COOH$ 之酮酸。

苯基乙醛酸 (Phenyl glyoxylic acid) $C_6H_5CO \cdot COOH$ 亦名
 苯甲醯甲酸 (Benzoyl formic acid), 爲熔點 65° 之晶體, 其鄰位有
 氨基者, 曰菘藍酸 (Isatinic acid)。熱此酸之溶液則亦縮水而成環

胺 (Lactam); 是曰松藍質 (Isatin) 其結構如 $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown NH \end{matrix} \diagup CO$ 或

$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown N \end{matrix} \diagup COH$, 亦能由靛藍之氧化而生成。溶於鹼類則成如鹽

之化合物, 然後變爲菘藍酸鹽 (參照 §145)。



苯甲醯乙酸 (Benzoyl acetic acid) $C_6H_5COCH_2COOH$. 亦爲
 酮酸, 與丁酮酸爲同種之酸, 惟較安定, 製爲遊離狀, 事屬可能。熱至
 130° 以上則失 CO_2 而分解, 生成與丁酮酸酯同樣之酯 $C_6H_5COCH_2 \cdot$
 $COOC_2H_5$ 遇三氯化鐵則呈紫色。

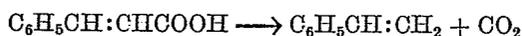
第十二章 芳香不飽和物

§127. 芳香不飽和類 烯系或炔系煙之氫，為苯核所取代之化合物中，就其簡單者記述二三如下：

苯基乙烯 (Phenyl Ethylene) $C_6H_5-CH:CH_2$ 通名蘇合香苯烯 (Styrol or Styrene)，存於石炭焦油中，又得以蘇合香 (Storax) 與水共蒸餾而製之。合成上以 α -溴乙苯與酒精加里溶液共熱而製之。

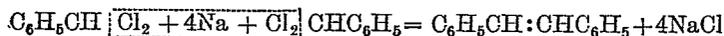


又以 β 苯基丙烯酸 (桂皮酸) 與石灰共熱亦能生成。

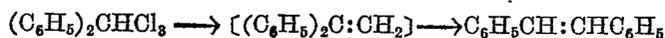


苯基乙烯為液體，折光光線之性頗強， 144° 時沸騰，由日光之作用聚合為 $(C_8H_8)_n$ 成間苯基乙烯，其化學的反應及衍生物之種類等與烯無異。

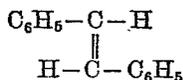
對稱二苯基乙烯 (Sym. Diphenyl ethen) $C_6H_5CH:CHC_6H_5$ 通名輝沸石苯烯 (Stilben)，以二氯甲苯與鈉共熱而生成。



此外其生成反應尚多，而就中最饒興味者，為三氯二苯基乙烷與鋅粉共熱而還元，或處以電析還元時而能生成之反應，而其一苯基與氫轉換其位次。



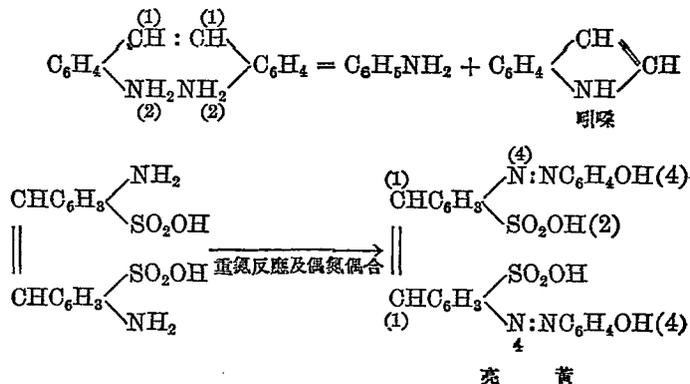
為富有光澤之晶體，熔點 124° ，有順，反二型，普通者為反型。



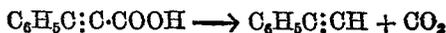
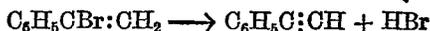
與此相對應之順型 $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{H} \end{array}$ 曰異輝沸石苯烯 (Isostilben),

以二苯基乙炔與鋅末及酒精共熱，或以輝沸石苯烯之苯溶液使觸於紫外線時而生成。

對稱二苯基乙炔之種種衍生物中 o, o'-二氨基二苯基乙炔因加熱而分解為苯胺及吲哚 (Indol)，又對二氨基鄰二磺酸與酚起重氮偶合則成亮黃 (Brilliant yellow) 色素。用作木棉染料之顯金黃 (Chrysophenine) 色素，乃亮黃之一乙醚也。



苯基乙炔 (Phenylacetylene) $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{CH}$ 以 α -溴苯乙炔與酒精加里共熱或將苯基丙炔酸 (見下文) 與水共熱而製之。



沸點 139° 之液體也，因有 $\equiv\text{CH}$ 基，故有形成銀、銅等金屬化合物之性，與乙炔同。

二苯基乙炔 (Diphenyl ethine) $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ 又名妥蘭 (Tolan)，以輝沸石苯烯之二溴化物與酒精加里共熱而生成，熔點 60° 之固體也。

§128. 芳基烯醇及其氧化物 芳基烯醇及其氧化物之醛、酮、酸等已知者為數不多，與烯醇同，多存在於植物界。

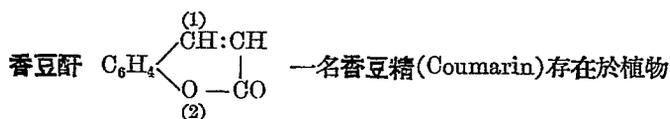
苯基丙烯醇 (Phenyl propenol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCH}_2\text{OH}$ 通名桂皮醇 (Cinnamic alcohol) 能與 β -苯基丙烯酸造成酯類，存於蘇合香中，為熔點 33° 之固體，因氧化而成醛、酸，與普通之醇類同。

β -苯基丙烯醛 (β -Phenyl acrylic aldehyde) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCHO}$ 通名桂皮醛 (Cinnamic aldehyde)，桂皮油之主成分也，為沸點 247° 之油狀體，能與水蒸汽共同蒸餾，在空氣中能自然氧化以成 β -苯基丙烯酸。

β -苯基丙烯酸 (β -Phenyl acrylic acid) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCOOH}$ 通名桂皮酸，除存於蘇合香中外，各種樹脂、樹膠 (Balsam) 中亦常見之，合成上以二氯甲苯與乙酸钠共熱而製之。

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \left[\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \right] \text{CHCOONa} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCOONa} + 2\text{HCl}$
是酸為針狀晶體，熔點 133°，稍能溶於冷水。其鹼性溶液受紫外線之作用，或以膠狀鈣為催化劑，而用氫使苯基丙炔〔2〕酸還元，則生異構物曰似桂皮酸 (Allocinnamic acid)，熔點 68°。桂皮酸與似桂皮酸為立體異構物，前者為反型，後者為順型。

鄰羥苯基丙烯酸 (o-Oxycinnamic acid) (2) $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COOH}$ 通名鄰香豆酸 (o-Coumaric acid) 亦存於植物界，將香豆精 (見下文) 與濃厚加里液或乙醇鈉共煮至沸而生成。能溶於熱水，酒精，熔點 70° 。單加以熱不能變為香豆精。



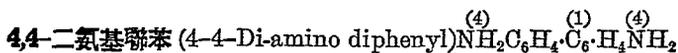
界，而以零陵香豆 (Tonka pea) 中為較多。合成上以乙醚鄰香豆酸加熱而製之，因具快臭，故可用作香料。

苯基丙炔酸 (Phenyl propiolic acid) $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{CCOOH}$ 將 $\alpha\beta$ 溴苯基丙烯酸與酒精加里共熱而生成。熔點為 136° ，與水共熱至 120° 亦能失 CO_2 而成苯基乙烯。是酸之(鄰)硝基衍生物得將硝基苯基丙烯酸之二溴化物，與酒精加里共熱而製之；是項硝基衍生物與鹼類共熱，則成苾藍質，又以鹼性葡萄糖等還元之，則易成靛藍，故為人造藍製造之一原料。

第十三章 二苯基,三苯基化合物

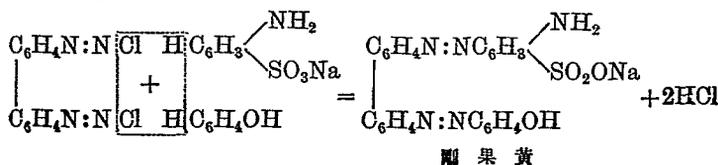
§129. 苯基苯及其衍生物 苯之氫可以烷基取代,亦可以苯基取代而成苯基苯之烴,由此環烴得生多數同系物及衍生物,與由苯以生各種衍生物,恰相類似。

苯基苯 (Diphenyl)C₆H₅·C₆H₅ 一名聯苯,石炭焦油中稍含有之,將碘苯與銅粉共熱至 230° 而生成。為熔點 71° 之固體,不若苯之安定,以鉻酸氧化之則成苯甲酸;其衍生物中,有為色素工業上重要化合物者,如 p₂-二氨基聯苯是。



一名聯苯胺 (Benzidine) 由其對應之二硝基體之還元而生成,工業上則就酸性溶液將偶氮苯還元而製之;是項還元反應已詳本篇 §105, 先生對稱二苯肼,然後由其轉位而成二氨基聯苯。熔點 122°, 能與強酸成鹽與苯胺等同,其硫酸鹽有難溶於水之性。

二氨基聯苯之氯化物,藉重氮反應而成四氮化物,使與氨基磺酸, 酚磺酸等作用時,則藉重氮偶合,生成聯苯胺偶氮色素 (Benzidine azo-colours)。由酚與磺苯胺酸之偶氮偶合得生之色素,曰剛果黃 (Congo yellow)。



偶合酚羧酸而得之 $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_5\text{OHCOONa} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_5\text{OHCOONa} \end{array}$ 色素，曰金氮黃

(Chrysamine)亦黃色染料也。

§130. 二苯基甲烷及其氧化物 環烴之二苯核不直接化合，而隔一碳原子以結合者，如二苯基甲烷 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 是，此種烴之氧化物，可視為醇類之 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHC}_6\text{H}_5$ ，酮類之 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$ 等亦皆存在。

二苯基甲烷 (Diphenyl methane) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 將氯甲苯與苯就有氯化鋁存在時使起反應即能生成；又將二苯甲酮用鋅與硫酸還元亦能生成。熔點 26° ，其臭如橙，氧化之則成二苯甲酮。

二苯基甲醇 (Benzhydrol or Diphenyl methanol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$
 C_6H_5 二苯甲酮用鈉汞齊還元而生成，熔點 68° 之固體也。

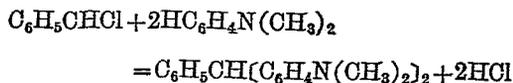
二苯甲酮 (Benzophenone or Diphenyl ketone) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$
由苯甲酸鈣之蒸餾或氯化苯甲醯與苯之反應而生成。有二種變形，一在 46° 時熔融，一在 26° 時熔融，與胺，苯胺等之反應與其他之醯類同。

§131. 三苯基甲烷及其衍生物 三苯基甲烷可視為玫瑰靛精 (Rosaniline)，金紅素 (Aurin)，縮酞酐 (Phthalein) 等色素之母體，非特在工業上為重要，即在學術上亦至有興味之化合物也。

三苯基甲烷 (Triphenyl methane) $\text{HC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 。二氯甲苯與苯於有氯化鋁存在時相反應而生成。為熔點 75° 之晶體，較苯多含結晶苯一分子而結晶以析出。易因氧化而成三苯基甲醇，與鉀共熱則

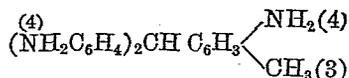
CH 之氫爲鉀所取代。

二氯甲苯與苯胺中加鋅粉而熱之，則生 p_2 -二氨基三苯基甲烷 $(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHC}_6\text{H}_5$ ，是物氨基之氫以甲基取代所成之 p_2 -四甲二氨基三苯基甲烷，得由苯甲醛與二甲苯胺之縮合而生成。



此最後所記之化合物爲片狀晶體，熔點 94° ，又能結爲熔點 152° 之針狀晶，易於氧化而成甲醇類，是種甲醇在鹽酸溶液中能成孔雀綠色素。由此關係， p_2 -四甲二氨基三苯基甲烷，可名無色孔雀綠 (Leuco-malachite green)。

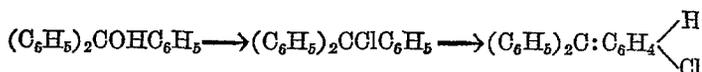
上述之無色孔雀綠雖爲二氨基化合物，而三氨基化合物亦爲色素之無色化合物 (Leuco-compounds)，例如 p_3 -三氨基二苯(間)甲苯基甲烷 (p_3 -Triamido-diphenyl-m-tolyl methane)



名曰無色靛精 (Leucaniline) 乃玫瑰靛精 (Rosaniline) 之無色鹽基 (Leucobase) 也。

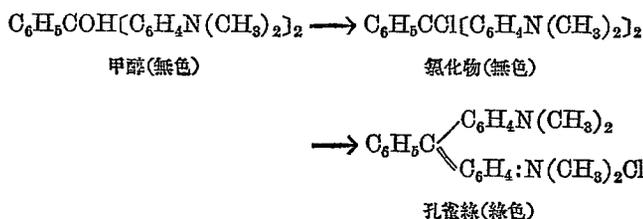
三苯基甲醇 (Triphenyl carbinol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}$ 由三苯基甲醇之氧化而生成，熔點 63° 。較之其他第三醇類，是物之 OH 加入各種反應之傾向尤強，就冰醋酸溶液中以鹽酸處理之，OH 亦能爲氯所取代而成氯化物，此種氯化物雖無色，而在液狀二氧化硫中則呈黃色，其他酸性硫酸鹽 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CSO}_4\text{H}$ 亦有濃厚之著色。由此諸點推

求，可知三苯基甲醇除成氯化物或硫酸鹽外，同時結構上復起下列之變化：



其一苯核若變為醜型者。是項苯核之一變為醜型之事實，得視為生成三苯基甲醇衍生物種種色素之原因，今更舉一例以明其間之關係。

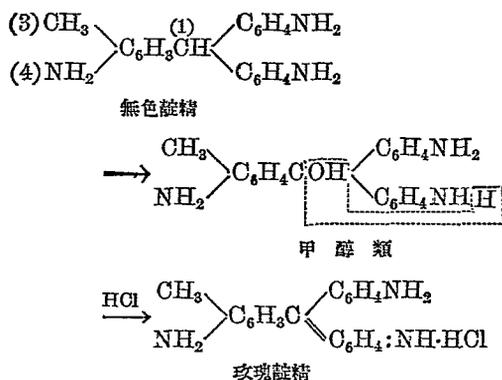
p_2 -四甲二氮三苯基甲醇 $C_6H_5CH [C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ ，熔點 132° 之無色晶體也，加鹽酸而溫之，則液變青色，生成所謂孔雀綠 (Malachite green)，茲表示其變化如下：



以是可知著色之發現，乃因結構之變化生成醜型故也。

工業上製孔雀綠時，先製其無色體四甲二氮三苯基甲烷 $C_6H_5CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ ，然後以其鹽酸鹽用二氧化鉛而氧化之。其甲基之以乙基代入者，亦為綠色色素是曰固形綠 (Solid green)。

玫瑰靛精 (Rosaniline) 以苯胺，鄰甲苯胺 (Toluidine) 對甲苯胺之混合物，用四氯化錫，硝基苯，砷酸等氧化之，則生靛精紅 (Fuchsin) 色素，其主成分為玫瑰靛精—— p_3 -三氮二苯(間)甲苯基甲醇之縮水物——之鹽酸鹽，其生成反應表之如下：



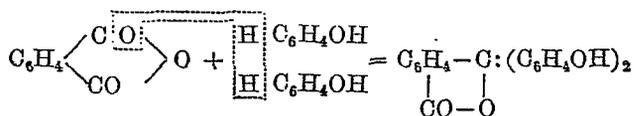
玫瑰靛精為有金屬光澤之晶體，其溶液呈赤色，染於毛，絹等則呈紫赤色，賴媒染劑之助亦能染色於木棉。

將苯胺與 p-甲苯胺之混合物氧化時，則先成 p₃-三氮三苯基甲烷，然後再成對玫瑰靛精 (Pararosaniline)。又玫瑰靛精，對玫瑰靛精等之 NH₂ 之氫以甲基，乙基等代入者，亦皆用作色素；所謂甲基紫 (Methyl violet) 色素，即六甲基對玫瑰靛精也。

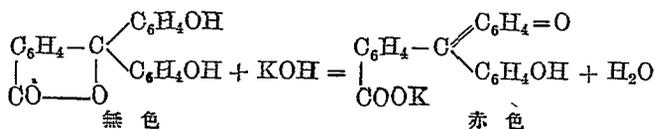
玫瑰靛精之 NH₂ 及 OH 代入者有金紅素 (Aurin) 及玫瑰油酸 (Rosolic acid)，金紅素之結構如 (HOC₆H₄)₂C:C₆H₄:O，玫瑰油酸乃金紅素之一苯核變為甲苯基者也。

縮酞酐類 (Phthalain) 苯二甲酐與酞類，與濃硫酸或乙二酸等脫水劑，加熱至 120° 許而使縮合，則所生之化合物，總稱曰縮酞酐類；雖多為無色物，而遇鹼則著濃厚之色，遇酸則再脫色。今以一縮「二酞苯二甲酐」(Di-hydroxy di-phenyl phthalide) 為例，述之如下：

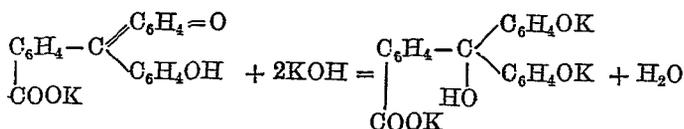
一縮「二酚苯二甲酐」，簡稱曰酚酞 (Phenolphthalein)，由苯二甲酐與酚中加濃硫酸，熱至 120° 而生成。



為無色晶體，熔點 250°，雖不溶於水而能溶於醇。加入鹼類則呈美麗之赤色，再加入酸類則即脫色，故容量分析上於鹼類定量之際，用為顯示酸鹼中和點之指示藥。遇鹼之所以變色，可視為其結構發生變化成為醜型，如下式所示：



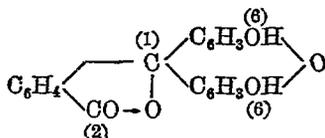
過加濃厚鹼類則赤色消滅而成無色，是亦因結構上復生變化，失其醜型故也。



若用酚類中之間苯二酚時，則其縮合體特名螢光染料 (Fluorescein)，以別於其他之縮酞酐類，是因其鹼性液之富有螢光 (Fluorescence) 也。

螢光染料 $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_6$ 將二分苯二甲酐及七分間苯二酚，與乙二

酞共熱至 115° 而製之。爲暗赤色粉末，其醇溶液呈黃赤色，發綠色螢光，而尤以其鹼性溶液之螢光爲最美麗。螢光染料具



之結構，至其著色之理與一縮「二酞苯二甲酞」之著色同，其一苯核成醌型，同時開放內酯之環生成有 COOH 基者。

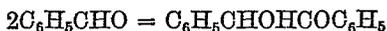
螢光染料之四溴取代物 $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{Br}_4\text{O}_5$ 曰洋紅 (Eosin)，市場上所售者爲其鈉鹽或鉀鹽，染於動物纖維則呈赤色，并帶黃赤色之螢光。

§132. 二苯基甲烷之同系物及其氧化物 前節所述爲二苯基甲烷，三苯基甲烷等，而可視爲其同系物之二苯基乙烷，或三苯基乙烷，以及其氧化物亦皆存在。本節專就二苯基乙烷及其氧化物述之如下：

二苯基乙烷 (Diphenyl ethane) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 一名聯苯 (Dibenzyl)，以鈉或銅處理氯甲苯而製之，或將對稱二苯基乙烯，苄醇苯甲酮，二苯甲醚等還元而製之，爲熔點 52° 之晶體，氧化之則成苯甲酸，受硝酸之作用則生種種之硝基化合物。而可作二苯基乙烷之氧化物觀者，有水合二苯基乙烯 (Stilbene hydrate) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ，二苯基乙二醇 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCHOHC}_6\text{H}_5$ ，苯基苄甲酮 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$ ，苄醇·苯甲酮 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOC}_6\text{H}_5$ ，二苯甲醚 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5$ 等。

苄醇苯甲酮 (ω -Benzyl alcohol phenyl ketone) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}\cdot$

COC_6H_5 一名安息香膠 (Benzoin), 將苯甲醛之醇溶液與氰化鉀共熱而生成。



熔點 134° 之晶體也。以氧化劑, 還元劑分別處理之, 得生種種氧化物或還元物, 例如以鉻酸氧化之則分解為苯甲醛及苯甲酸, 用硝酸或製為鹽酸溶液而電析氧化時則成二苯甲醯; 又用鈉汞齊以還元之, 則成二苯基乙二醇, 用鋅與鹽酸則成苯基甲酮。

二苯甲醯 (Dibenzoyl or Benzil) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5$ 一名二苯乙二醯為最易製得之二醯類, 由苯醇苯甲醯藉硝酸之氧化或電析氧化而生成。為黃色粒狀晶體, 熔點 90° , 以其為醯類故能形成肟類, 其二肟類為鎳之良好沈澱劑, 與二甲基乙二醯肟 (Dimethyl glyoxime) 同。

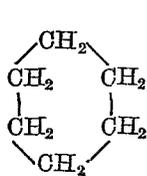
二苯基乙二醇 (Diphenyl ethandiol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCHOHC}_6\text{H}_5$

即加氫安息香膠 (Hydrobenzoin) 一名二聚苯醇基 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$)₂, 熔點 134° , 又有與此對應之異加氫安息香膠 (Isohydrobenzoin), 熔點 119° , 且得分割為轉偏性體。

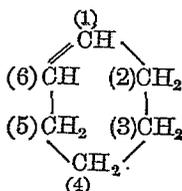
苯基苯甲醯 (Phenyl benzyl ketone) 一名減氫安息香膠 (Desoxybenzoin) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$, 熔點 60° 之固體也。

第十四章 氫化芳香族——香精類——香腦類

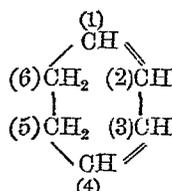
§133. 概說 氫芳香體 (Hydroaromatic substances) 中, 包含植物界之產品如香精類 (Terpenes), 香腦類 (Camphora) 等多數重要化合物, 此諸化合物與脂肪族之化合物異, 且雖具環狀之結構而與芳香族化合物亦不同, 以其無苯核也。六碳原子雖亦若苯之結成環形, 惟此則與二個以至六個氫原子化合而成所謂氫苯核。故氫芳香族若亦如他族以碳化氫為其母體而推考之, 則六氫苯, 四氫苯, 二氫苯實為此族之根元體。



(I)



(II)



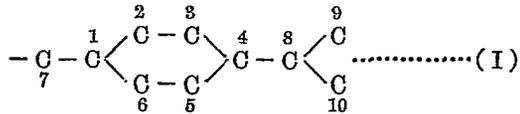
(III)

表示雙鍵結合之位次, 常加 Δ^1, Δ^2 等符號, Δ 表雙鍵帶, 數字表其位次; 附記 1 者, 表雙鍵帶在 1-2 之間, 附記 2 者表在 2-3 之間。例如上式之 II 為 Δ^1 四氫苯 (Δ^1 Tetrahydrobenzene) III 為 $\Delta^{1,3}$ 二氫苯 ($\Delta^{1,3}$ Dihydrobenzene)。國際命名法, 名六氫苯曰環己烷 (Cyclohexane), 四氫苯曰環己烯 (Cyclohexene), 二氫苯曰環己二烯 (Cyclohexadiene), 故上式之 III, 照此命名法, 應曰 $\Delta^{1,3}$ 環己二烯。

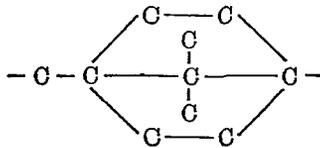
氫芳香族經中與香精類有直接之關係者, 為環己二烯類。

此類之烴變成醇，醛，羧酸等衍生物，及因其為不飽和物而形成種種添加體也，均與其他之烴無異。

§134. 香精族 (Terpenes) 氫芳香族烴之存在於植物界而具 $C_{10}H_{16}$ 之組成者，總稱曰香精族，其結構雖有種種之不同而互有共同之性質，即均存於揮發油中，與水蒸汽共蒸餾而出之無色液體，強於折射光線，多具轉偏極面性，沸點亦略相同，約在 $150^{\circ}-180^{\circ}$ 之間，對於氧化作用，均不安定，每因空氣中之氧而為所氧化，變為樹脂。其結構之間架皆相等，與(對)甲異丙苯 (o-Cymene) 之間架相同，含有如下之碳原子團，

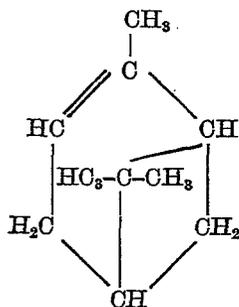


是種間架為此族所常見者，特以松字稱之，因此諸物多可自松類樹木取得也。如上式之成單環者具有二個雙鍵帶，如下式之成單環者具有一個雙鍵帶。

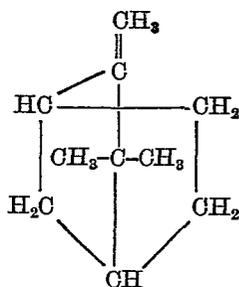


均不外二氫(對)甲異丙苯或其變形；以其具有雙鍵帶，故皆有與鹵素，鹵化氫，臭氧等起添加作用之性。

香精族烴為二氫(對)甲異丙苯或其變形，而其種類所以甚多者，雖因有轉偏性異構物或幾何異構物，然其主要原因乃在雙鍵帶位次



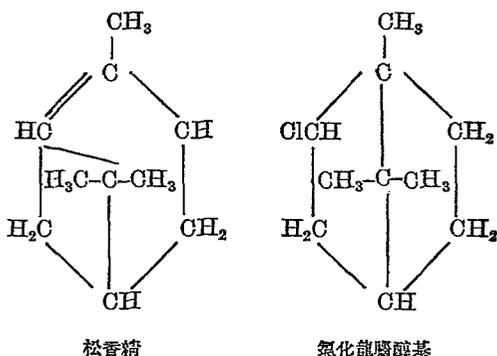
松香精



樟腦香精

松香精 (Pinene) 亦名一萜甙 (派讀如派) 是種香精類烴存在於針葉樹所分泌之揮發油，即松脂油 (Turpentine oil) 中，松樹等所分泌之液即溶有樹脂之松脂油也，以蒸氣蒸餾處理之時，松脂油與水蒸汽共同蒸發而樹脂則殘留，此種樹脂名曰松脂 (Colophonium)。松脂油為液體， $155^{\circ}-165^{\circ}$ 時沸騰，雖不溶於水而能溶於醇，醚，有溶解硫，磷，及彈性樹膠等之性，在空氣中吸氧而變質，成為樹脂狀，其主成分雖為松香精，然亦因產地而有不同，有為 l-松香精者，有為 d-松香精者。可供油畫料，假漆等製造之用，又可為人造樟腦之原料。

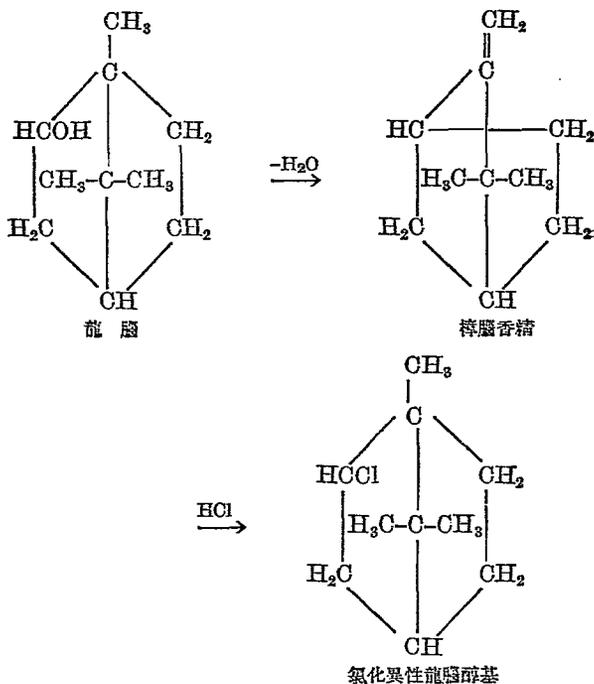
松香精因有雙鍵帶 (見前式)，故可添加鹵素，鹵化氫等，其與氯化氫化合者則改變其結構式，成為氯化龍腦醇基 (Bornyl chloride)，雖仍為複環狀，惟其形則與樟腦，龍腦等同。



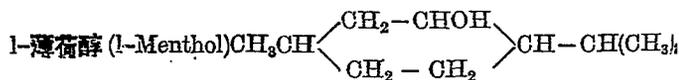
此種氫氯化物製取之法，須將松香精冷卻，然後通入乾燥之氯化氫氣體，如是生成之氯化龍腦醇基，亦名氫氯化松香精 (Pinene hydrochloride)，為白色晶體，熔點 131° ，臭若樟腦，故亦有名為模造樟腦者。

松香精與氯化氫添加，非特變為與樟腦類同種之結構，即作用於乙二酸，三氯乙酸等，亦起相同之變化，變為龍腦及異龍腦之酯，故利用此性質，得採松脂油為原料以行樟腦之人工的製造。

樟腦香精 (Camphene) 為惟一之固體香精類烴，熔點 $48^{\circ}-52^{\circ}$ ， 160° 前後沸騰。其結構式 (見前) 雖尚未充分確定，然據現今之所知，似與龍腦，樟腦等非同形，惟於二者之間，有極親之關係，龍腦與硫酸氫鉀熱至 200° 時則縮水而成樟腦香精，反之樟腦香精中通以乾燥的氯化氫氣體，則成氯化異龍腦醇基。



§136. 松香精醇類及酮類 香精類經之氫以羟基取代而成之醇類及其氧化物之酮類亦有種種，今記述其二三於下：

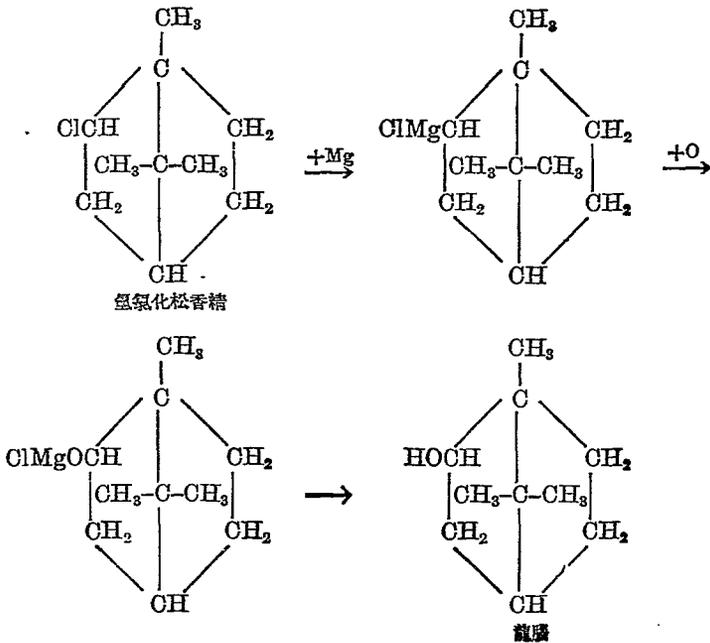


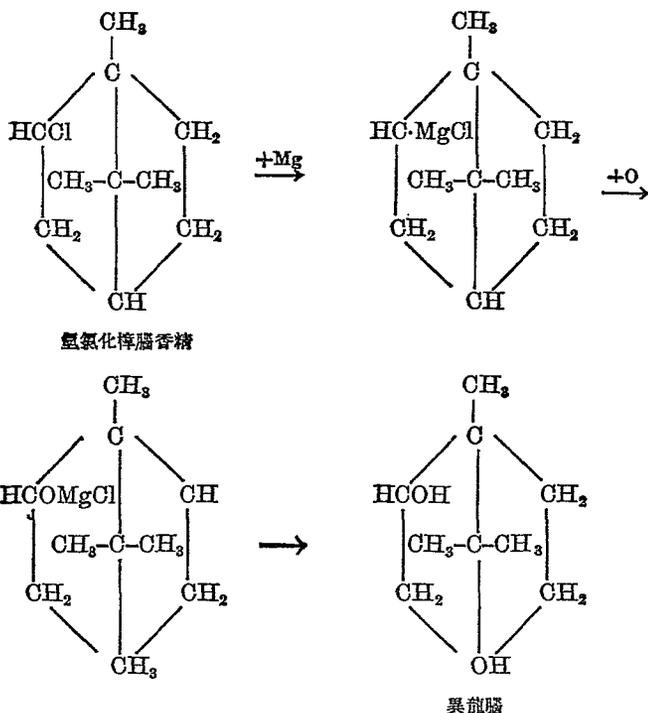
一名蒈醇(3)為薄荷油之主成分，亦曰薄荷腦，熔點 $42^\circ\text{--}44^\circ$ 之晶體， 212° 時沸騰。因屬第二醇類，故氧化之則成薄荷酮，還元之則成六氫甲異丙苯。

薄荷酮(Menthone) 與薄荷醇共存於薄荷油中，得由薄荷醇之

氧化而生成，為沸點 208° 之液體，有 d, l 等轉偏性體，因屬酮類，故與胺類作用，得製成脲類。

龍腦醇(Borneol) 簡曰龍腦，有 d, l 二種轉偏性體，均存於植物界，得用鈉與酒精將樟腦還元而製之，又如前所述以乙二酸等處理松香精時，則生成其酯類。熔點 203°，沸點 212°，與薄荷醇同為第二醇類，故因氧化變為酮類之樟腦。龍腦之立體異構物異龍腦 (Isoborneol) 亦存在。以鎂作用於松香精之氫氯化物則成氯化龍腦醇基鎂，更以之與氧作用，則成龍腦之鎂氯化物，於是再以酸分解之則生龍腦。以此同一操作施之於樟腦香精之氫氯化物，則生異龍腦以代龍腦。

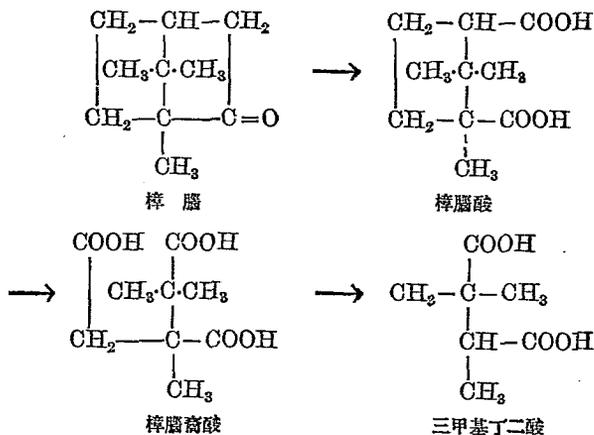




樟腦 (Camphor) 為香精類酮之最普通者，屬於 d-種，存於樟樹中，得藉水蒸汽蒸餾以抽出之。人工的製法已如前所述，先製成龍腦或異龍腦，然後氧化之而為樟腦，如是製成者多為不轉偏性體。為無色晶體。易於昇華，熔點 175°，以之與五氧化二磷同蒸餾，則成對甲異丙苯，與硝酸共煮至沸，則成 d-樟腦酸，樟腦裔酸等酸類。樟腦在工業上可供製造賽璐珞，無煙火藥等之用。

l-樟腦亦曰甘菊樟腦 (Matricaria camphor)，性與 d-種相似。

樟腦以硝酸氧化之，先成二鹽基酸之樟腦酸(Camphoric acid)，
 以次再變成樟腦裔酸(Camphoronic acid)，三甲基丁二酸；此諸變
 化，對於決定樟腦之結構式，實有大助者也。

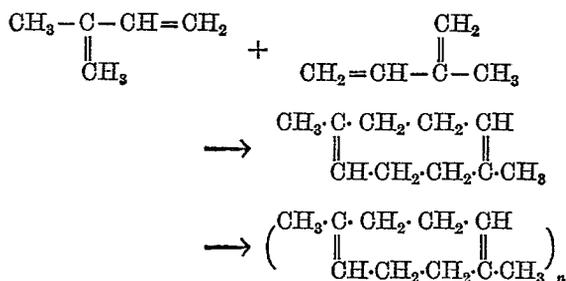


樟腦酸為習見之環狀二鹽基酸，熔點 187°，有能成酸酐之性。

§137. 倍半香精及彈性樹膠 香精類中有具 C₁₅H₂₄ 之組成者，
 是曰倍半香精(Sesquiterpene) 沸點在 250°-280° 之間，呈濃密之液
 狀，露於空氣中，有化成樹脂之性，其結構等等現多未知。醫藥上所
 用之白檀醇(Santalol)，即倍半香精類之醇類也。

彈性樹膠(Caoutchouc) 俗名橡膠由南美，印度等地所產種種
 植物之幹，分泌之乳狀液，用醚抽出之，可得油狀之物質，此油狀物因
 光線，水分，酸類等作用，聚合而成彈性之塊，其組成爲(C₅H₈)_n，能溶
 於苯，二硫化碳，三氯甲烷等，又與臭氧添加能成臭氧化物，將此臭氧
 化物以水分解之，則生戊酮醛 CH₃COCH₂CH₂CHO。

彈性樹膠蒸餾之時，能成 2-甲基 [1,3]-丁二烯 (Isoprene)，反之，聚合 2-甲基 [1,3]-丁二烯能變成彈性樹膠，由是以觀，2-甲基 [1,3]-丁二烯縮合而生之 1,5-二甲 [1,5] 辛二烯 ($\Delta^{1,5}$ -1,5-Dimethyl octadien)，更聚合之可成彈性樹膠。

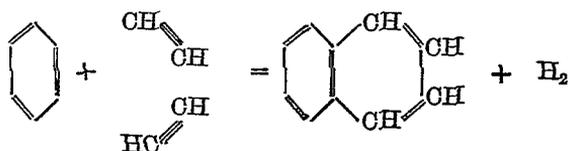


利用此種性質，彈性樹膠得用人工製成之。

彈性樹膠吸收硫黃，則成所謂和硫彈膠 (Vulcanized caoutchouc)，是物在比較的低溫時，亦不失其彈性，故得廣用於種種方面。

第十五章 萘及其衍生物

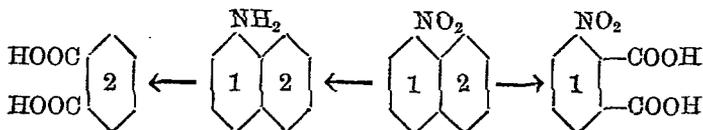
§138. 概說 萘 (Naphthalene), 即駢苯, 俗名焦油腦, 具 $C_{10}H_8$ 之組成, 可視為萘族之母體, 隨苯等而存在於石炭焦油中, 藉高溫時之聚合, 得由苯與乙炔之混合物而生萘, 亦猶由乙炔而變成苯也。



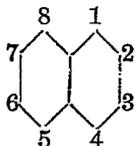
是項反應若用愛倫邁爾氏式 (Erlenmeyer's formula) 表示, 則萘之結構, 成自二苯核之縮合, 而有共同之二碳素, 至能明顯, 其式如下:



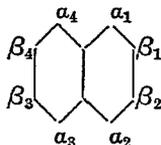
萘之成自二個不同苯核, 得由種種之反應以證明之, 今舉其一例。將萘硝化則成硝基萘, 氧化之則生硝基苯二甲酸, 是可示硝基之化於苯核。然硝基萘還元而成為氨基萘後, 氧化之則在前認為含有硝基之苯核, 分解而生不含任何基之苯二甲酸, 故可知萘除化合硝基之苯核外, 尚有別一苯核存在也。



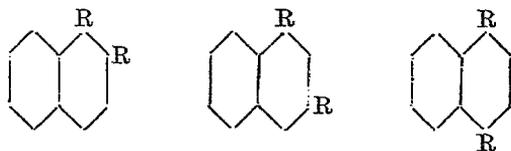
萘有可取代之氫八個，故因欲表示其取代物之結構，特於各碳素標記 1, 2, 3, …… 等數字，以區別其位次如下：



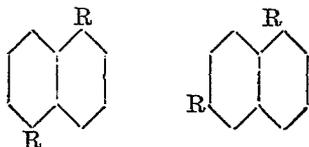
八個碳素之中 1, 4, 5, 8 四個，對於式之全體在同一地位 2, 3, 6, 7 亦然，故前四者以 α 表之，後四者以 β 表之；更因細別之故，復以 $\alpha_1\alpha_2\cdots\beta_1\beta_2\cdots$ 等以區別之。



苯之二取代物，雖祇有鄰位，間位，對位三異構物，而萘之二取代物則有十種，通常雖用 1:2, 2:3, …… 等數字以區別，時亦有用鄰位，間位，對位等名稱者，中以鄰，間，對，週四種使用最廣。

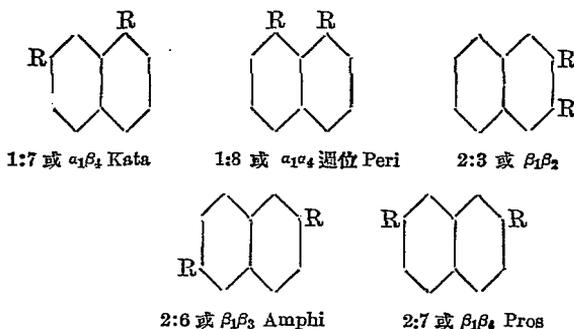


1:2 或 $\alpha\beta$ 鄰位 Ortho 1:3 或 $\alpha_1\beta_2$ 間位 Meta 1:4 或 $\alpha_1\alpha_2$ 對位 Para

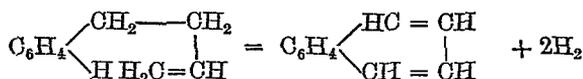


1:5 或 $\alpha_1\alpha_3$ Ana

1:6 或 $\alpha_1\beta_3$ Epi



§139. 萘族煙類 萘存在於石炭焦油 180°—300° 時縮出之部分，藉水蒸汽與其他物質分離，而使昇華以精製之。用化學的合成法以生成之法亦有種種，例如前節所述高熱苯與乙炔之混合物亦可，或以苯基丁烯通於赤熱之石灰上亦可。



爲片狀晶體，熔點 79°，沸點 218°，能溶於熱醇及醚，富揮發性，具一種之特臭，因鹵素，硝酸，硫酸而鹵化，硝基化，磺基化等皆與苯同；與氫添加而變爲氫化物較苯易，用沸騰之醇液藉鈉而變成 Δ^2 二氫化苯。強氧化之，則經種種之中間體而成苯二甲酸。

萘除用作防臭劑，殺蟲劑等外，工業上復用作染料，苯二甲酸等之原料。

萘之同系物雖有種種，然無特別重要者，今記述其二三種之沸點如下：



α -乙基萘 α -Ethyl-naphthalene	258°
α -苯基萘 α -Phenyl-naphthalene	325°
β -甲基萘 β -Methyl-naphthalene	241°
β -乙基萘 β -Ethyl-naphthalene	251°
β -苯基萘 β -Phenyl-naphthalene	347°

§140. 萘之取代物，衍生物 萘之取代物等其種類與苯之取代物等大都無所異，茲就其主要者述之。

(1) 萘酚類 (Naphthols) 苯族烴之羥基取代物曰酚，故萘之羥基取代物得名曰萘酚。一元之(萘)酚，祇有一種，而萘酚則有二種，其羥基在 α 位者曰 α 萘酚 (α -Naphthol)，在 β 位者曰 β 萘酚 (β -Naphthol)。與(萘)酚共存於石炭焦油中，生成之法得藉萘磺酸之鹼類熔融或萘胺之重氮分解等。比之於酚，其 OH 易於加入各種反應，且易與氮作用成爲胺類，其他如變爲醚類等亦較容易。

α 萘酚爲針狀晶體，熔點 94° ，沸點 279° ，雖難溶於水而能溶於醇，醚，具酚狀臭，有揮發性，其水溶液中加三氯化鐵則生紫色之二聚萘酚 (Dinaphthol) ($C_{10}H_6OH$)₂ 沈澱，遇鹼性之碘液則呈紫色。

β 萘酚爲片狀晶體，熔點 122° ，沸點 286° ，能溶解於熱水，遇氯化鐵則呈綠色，而生二聚萘酚之沈澱，遇碘液不著色。

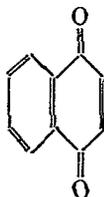
萘酚之磺酸衍生物及硝基化物有多數存在，又有萘酚藉偶氮偶合與苯磺酸等化合而成之種種化合物。此諸化合物中在染料上爲重要者不少，故萘酚之磺酸衍生物，得多量製出以爲染料工業之中間體而各命以特別之名以發賣，茲記其二三如次：

石氏 α 酸 (Schäffer's α -acid) $C_{10}H_6 \cdot OH_2^{(1)} \cdot SO_2 \cdot OH^{(2)}$ (α -萘酚-2-磺酸)

石氏 β 酸 (Schäffer's β -acid) $C_{10}H_6 \cdot OH \cdot SO_2 \cdot OH^{(2)} \cdot OH^{(6)}$ (β -萘酚-6-磺酸)

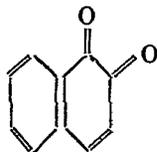
R 酸 (R-acid) $C_{10}H_6 \cdot OH^{(2)} \cdot SO_3H^{(3)} \cdot SO_2 \cdot OH^{(6)}$ (β 萘酚-3:6-二磺酸)

(2) 萘醌類 (Naphthoquinones) 萘之有萘醌，亦猶苯之有醌，理論上雖得謂有十種相異之醌，然普通存在者僅為 α -萘醌及 β -萘醌。 α -萘醌為對位醌類，其結構如



由萘二胺或萘二酚之氧化而生成，以鉻酸直接將萘氧化亦能生成。為黃色柱狀晶體，熔點 125° ，具有一種醌臭，有與水蒸汽同蒸發或昇華之性。是類醌之 5,6-二羥化合物與茜素 (參照後節) 有同樣之結構，亦如茜素之可為色素，名曰萘茜素 (Naphthazarin)。

β -萘醌為鄰位醌類，其結構如

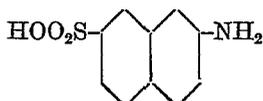


β 氨基 α 萘醌用三氯化鐵氧化之而生成，為赤色針狀晶體，無臭，亦無揮發性。

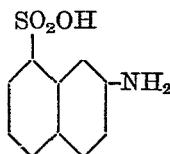
(3) 其他之取代物 萘之鹵素取代物，由鹵素之直接反應，或由

氨基化合物之重氮分解而生成，又由硝基化合物藉硝酸之作用而生成也，則與苯無異。

萘胺由硝基化合物還元，或萘酚與氯化鋅，氨共熱而製之。 α -萘胺(α -Naphthylamine)爲針狀晶體，熔點 50° ，在空氣中能變赤色，易於昇華，具不快臭； β -萘胺則無臭， 112° 時熔融。以濃硫酸反應於萘胺，則由 α -萘胺先成 1,4 氨基磺酸，是曰萘磺胺酸 (Naphthionic acid)。由 β 萘胺亦能生種種之磺酸，均爲色素工業上重要之物，各命以特名而發賣，例如



曰 δ 酸 (δ -acid),

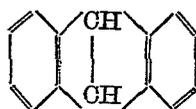


曰 α 酸 (α -acid) 之類，是也。

苯有苯醇，萘亦有如 $C_{10}H_7CH_2OH$ 之醇，氧化之則成羧酸 $C_{10}H_7COOH$ 與脂肪族醇類同，是曰萘甲酸 (Naphthoic acid)，羧基在 α 位者曰 α 萘甲酸，在 β 位者曰 β 萘甲酸，前者之熔點爲 160° ，後者爲 182° 。

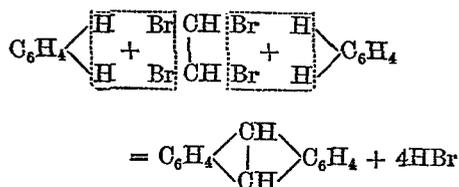
第十六章 蒽及其衍生物

§141. 蒽(Anthracene) $C_{14}H_{10}$ 一名參苯, 俗名綠油腦, 爲石炭焦油沸點較高部分中之烴, 其結構較萘更複雜, 卽萘之二苯核公有二碳素而直接結合, 蒽之二苯核則隔一碳素而成雙鍵結合如次:

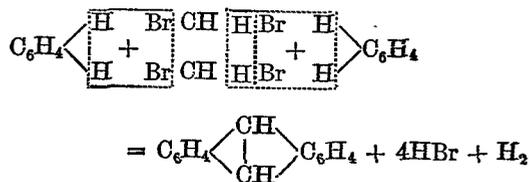


此結構式之正確, 參看下述生成反應自可明瞭。

苯與四溴乙烷混合, 於有三氯化鋁存在時而加熱則生蒽。

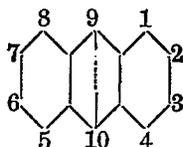


以二溴甲烷代四溴乙烷而使作用於苯亦能生蒽。

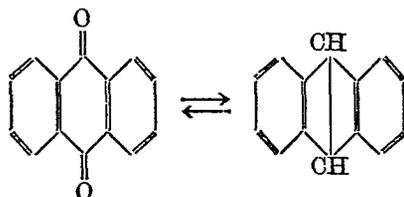


蒽爲無色晶體, 熔點 213° , 沸點 351° , 呈青色螢光, 難溶於醇, 醚, 而善溶於苯。

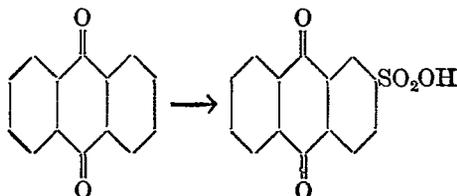
蒽除 1, 4, 5, 8 之 α 位, 2, 3, 6, 7 之 β 位外, 尚有 9, 10 之第三種位置, 是為 γ 位, 取代 γ 位而生之化合物, 亦曰中位 (Meso-) 物。

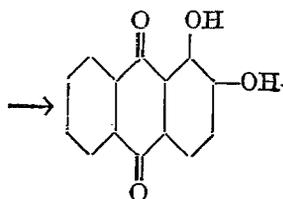


§142. 蒽醌及蒽酚 蒽醌 (Anthraquinone) 由蒽之氧化而生成, 色素工業上重要之化合物也。為黃色針狀晶體, 熔點 285° , 能昇華, 對於氧化作用極能抵抗, 而還元之則仍變為蒽。



以蒽作用於發煙硫酸時, 主生 2-蒽醌磺酸, 以之與氫化鈉, 在 $180^{\circ}-200^{\circ}$ 加壓而熔融, 則生 1, 2 二羥蒽醌之鈉鹽, 因用鹽酸分解之, 即成 1, 2-二羥蒽醌, 通名茜素 (Alizarin)。





茜素

茜素爲古來由洋茜之根攝取之色素，在洋茜中有配醣物茜草酸 (Ruberythric acid) 者，藉酵素之作用起水析而生茜素。

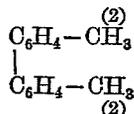


爲橙赤色針狀晶體，熔點 290°，亦能溶於醇，醚，溶於鹼類則呈紫赤色，作用於石灰，氧化鋇則生青色沈澱，此類沈澱皆沈澱色素 (Lake colours) 也。

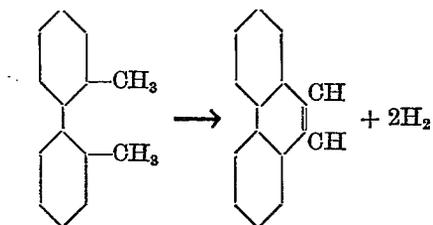
茜素尙有硝基氨基衍生物存在，均可作色素用。

1, 2, 4-三羥蒽醌，卽所謂紫色精 (Purpurin) 色素，熔點 253°，溶解於鹼類則呈赤色。遇石灰，氧化鋇則生紫赤色之沈澱，以明礬爲媒染劑而染色，則顯美麗之赤色。

多環烴如菲 (Phenanthrene) $C_{14}H_{10}$ ，爲蒽之異構物，同存於石炭焦油中，以鄰二-甲苯 (o-Di-tolyl)



通於赤熱管中而生成，故其構造如下：

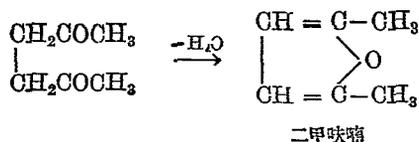


爲無色晶體，熔點 99°，能溶於苯及醚，生成顯現青色螢光之溶液。

第三編 雜環狀體

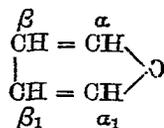
第一章 呋喃, 噻吩, 吡咯及其縮合物

§143. 呋喃, 噻吩及吡咯類 呋喃 (Furfrane or Furfurane) 一名一氧二烯伍圈, 為由四碳一氧而成之五節雜環狀體, 可視為呋喃族之母體; 存在於乾餾松樹所得之焦油中。用脫水劑處理 γ -二酮化物而生成之。



呋喃為液體, 沸點 32°, 具有一種臭氣。以鹽酸濕潤之松樹片遇之著綠色, 作用於菘藍素 (見下節) 與硫酸顯紫色, 是為呋喃之特性。遇鹽酸能起急激之反應, 變成褐色無定形之塊。

呋喃之一取代物有二種異構物, 是因碳之位次有二種而起; 普通以氧為基點, 碳之近於氧者為 α 位, 遠者為 β 位。



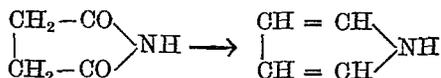
至其生成種種同系物或取代物也, 則與碳化氫類無異。

噻吩 (Thiophene) C_4H_4S 一名一硫二烯伍圈，可視為硫代呋喃 (Thiofurfurane)，以五硫化磷作用於二酮化物而生成。其物理的性質與苯酷似，由煤焦油製出之苯，常有幾分混合；為沸點 84° 之液體，臭與苯相似，遇菘藍素與硫酸顯暗青色。

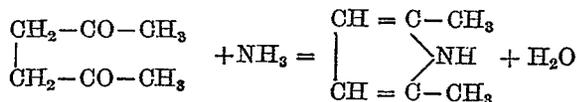
吡咯 (Pyrrol) $C_4H_4 \cdot NH$ 一名一氮二烯伍圈，由呋喃之氧為 NH 所取代而成，其性質通常雖與呋喃相似，惟因可以取代之氫有三種，故其一取代物有三異構物；其中亞氨基之氫被取代者，名曰 N- 或 n-

衍生物，例如
$$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} \\ | \\ \text{CH} = \text{CH} \end{array} \text{NCH}_3$$
 名曰 N-甲基吡咯。

吡咯存在於煤焦油，骨焦油中，以丁二醯亞胺與鋅末蒸餾而生成。



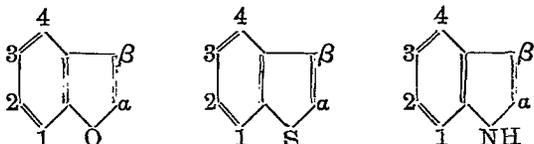
又以二酮類作用於氨時亦能生成。



為沸點 131° 之液體，露於空氣中則變為褐色，以鹽酸濕潤之松樹片遇之呈赤色，遇菘藍素與硫酸呈藍青色。因有亞氨基，故顯弱鹼基性，能徐溶於鹽酸，以之與固狀氫氧化鉀共熱，則亞氨基之氫為鉀所取代，而生 C_4H_4NK 化合物。

吡咯於有鹼類存在時，反應於碘，能成四碘化物 C_4I_4NH ；名曰沃度兒 (Iodol)，作防腐藥用，為黃褐色晶體，熔點 140° 。

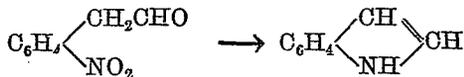
§144. 吡咯之苯縮合物 苯核與吡咯縮合則成靛，吡喃等化合物亦能與苯縮合成多環物。



苯與吡咯之縮合物曰苯駢吡咯，簡名叫靛(Indol)，通名靛基質，與靛藍等有至密之關係，殊屬重要。縮合物之碳，其位次之區別，普通在苯核上者用 1, 2, 3, 4 等數字，在吡咯核上者用 α , β 。

吡咯(Indol)學名苯駢吡咯 $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH \\ \diagdown NH \end{matrix} = CH$ ，存在於煤焦油中，

以鈉汞齊還元羥吡咯(見下述)，或以氧吡咯與鋅末共熱而生成，又將鄰硝基苯乙醛或鄰硝基 β 苯丙烯酸還元時亦能生成。



為具有光澤之片狀晶體，熔點 52° ，有一種臭氣，能與水蒸汽同蒸發；用鹽酸與酒精濕潤之松樹片遇之能著赤色，亞氨基之氫得被金屬取代。又因有亞氨基故呈弱鹽基性，與吡咯同。

吡咯之同系物甚多，其中如 β 甲基吡咯，特稱曰糞質(SkatoI)，熔點為 95° ，存於人糞中，臭若人糞，蛋白質分解時能生成之。

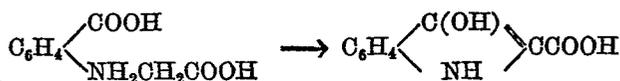
羥吡咯(Indoxyl) $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(OH) \\ \diagdown NH \end{matrix} = CH$ 學名 β -羥苯駢吡咯

以羥吡咯酸與水共熱而生成。為黃色晶體，熔點 85° ，能溶於水，其鹼

性溶液吸收空氣中之氧能變藍青色。

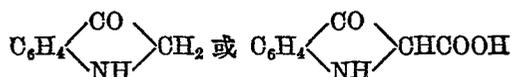
靛吡酸 (Indoxylic acid) $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(OH) \\ \diagdown NH \end{matrix} \diagup CCOOH$ 由苯

基氨基乙酸(鄰)甲酸(Phenylglycine-o-carboxylic acid) 與鹼類共熱而生成。



熔點 123°, 能溶於鹼類, 與水共熱則失去 CO_2 而成靛吡, 其醃露於空氣中而與鹼類共熱, 則變為靛藍。

靛吡, 靛吡酸有以



之醃形而反應者, 是曰擬靛吡式 (Pseudo-indoxyl formula)。式

中之 $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown NH \end{matrix} \diagup C=$ 二價基曰靛吡元 (Indogen); 或曰靛元。

靛吡 (Oxindol) $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown NH \end{matrix} \diagup CO$ 二靛吡 (Dioxindol)

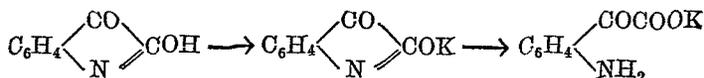
$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH(OH) \\ \diagdown NH \end{matrix} \diagup CO$ 皆由靛藍素之還元而生成; 氧化之則二者均

仍變為靛藍素。

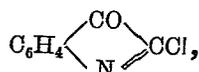
靛藍素 (Isatin) $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown NH \end{matrix} \diagup CO$ 或 $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown N \end{matrix} \diagup COH,$

以硝酸氧化靛藍而生成；又以靛藍素 α -氨基苯基(見下述) 與稀酸共煮至沸而生成之法常用作製法。

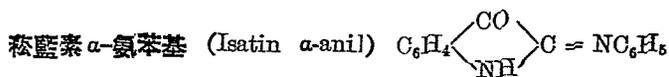
靛藍素為橙赤色柱狀晶體，熔點 201° ，溶解於鹼類而成如鹽之化合物，然後再變為靛藍素酸鹽。



靛藍素之苯溶液與五氯化磷共熱，則生氯化靛藍素。



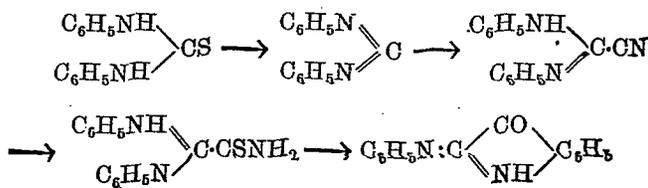
為熔點 180° 之固體，用碘化氫或鋅末以還元之則成靛藍。



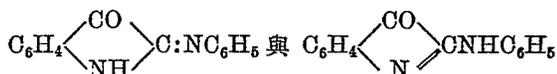
由脛吡啶與硝基苯之作用而生成。工業上，以鹽基性碳酸鉛處理二

苯基硫脲，變為二苯基碳二亞胺 $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ 再以硫化鉍作用於其

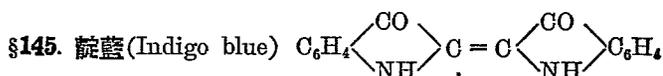
氰化氫添加物，變之為硫脲物，再與濃硫酸共熱，然後生成靛藍素 α -氨基苯基。



靛藍素氮苯基有



二種，前者為黃褐色片狀晶體，後者為紫色柱狀晶體，加熱後由第一種變為第二種。



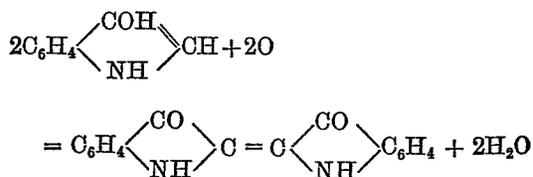
靛藍雖亦為吲哚與苯之縮合體，惟因為重要化合物，故特分節以記述之。

靛藍由種種藍草中所含配醣物——藍精 (Indican) ——之水析而生成。此種水析作用之發生，或藉酵素，或藉稀酸，先生葡萄糖及羥吲哚，而羥吲哚露於空氣中自然氧化而成靛藍。

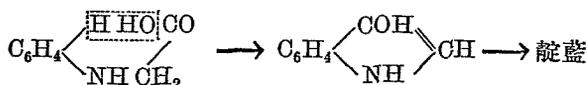
古來印度常用上法製出多量之靛藍，自德國之人造法，漸次隆盛，古法已為所壓倒。天然靛藍中，除靛藍以外尚混有靛褐，靛赤等種種色素，得用稀乙酸，氫氧化鉀，酒精等，順次洗滌以除去之。

靛藍之合成法有種種，今記述其二三如下：

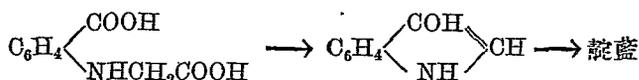
(1) 氧化羥吲哚而製之。



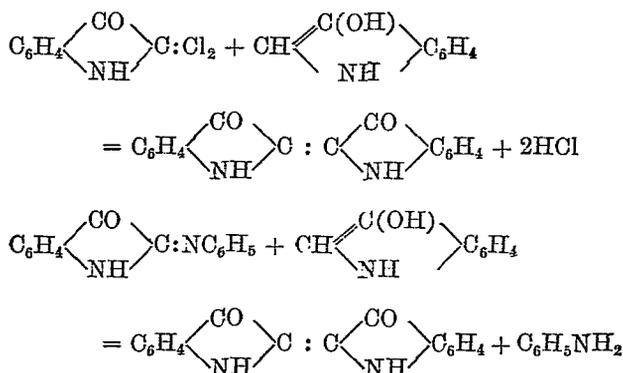
由上述反應以製靛藍時，加醯胺鈉於苯氨基乙酸而處以加里熔融。



或以溴及氫氧化鉀處理苯二甲酸之亞胺物，變之為鄰氨基苯甲酸 (§116)，再以一氯乙酸作用於此，製之成苯基氨基乙酸鄰甲酸，以之與氫氧化鉀相混而熔融，然後生成靛吡。

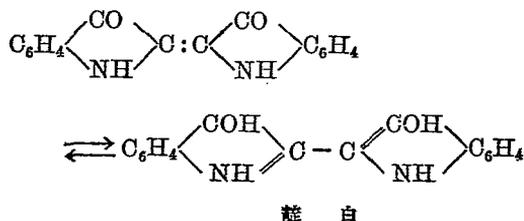


(2) 靛藍素之氯化物，或 α -氨基苯基之苯溶液或冰醋酸溶液，使與靛吡縮合。



〔性質〕 靛藍為暗青色之塊，使之昇華則成具銅赤色金屬光澤之柱狀晶體，不溶於水，醇，醚，稀酸，鹼類等，而能溶於苯胺，熔融之石蠟，松脂油，熔融之苯二甲酐等，無味無臭。以鋅末，鹼類或低亞硫酸鹽(Hydrosulphite)還元之，則酮基為 COH 所代，而成無色化合物，名曰靛白 (Indigo white)。靛白能溶於醇，醚，鹼類等，吸收空氣

中之氧，能自行氧化而變為靛藍。

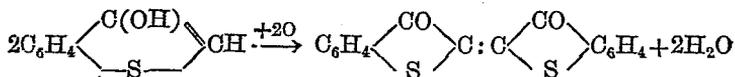


故靛藍雖不溶於普通之溶媒，而仍可用之以染色，即因其具有上述之性質也。

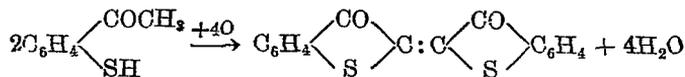
形成靛藍之苯核上加入鹵素等之衍生物亦存在，均可作色素用。

§146. 類似靛藍之化合物 化合物之結構，類似靛藍而可用作染料者，為數不少，茲記述其二三如下：

(1) 硫靛藍(Thio-indigo) 靛藍之 NH 為 S 所取代之化合物，曰硫靛藍。以鹼類溶液將 β-羥基吲嗪吩(β-oxythionaphtene) 氧化而製之。



或以鹼類液將 o-乙酰硫酚氧化亦可。



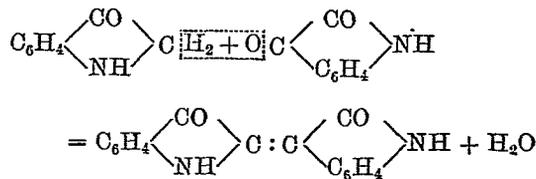
由鹵基苯溶液能結針狀晶，具赤褐色之光澤，並能昇華。用鋅末鹼類或低亞硫酸鹽還元之，亦與靛藍相似，酮基變為 COH 而成硫靛白(Thio-indigo white)。硫靛白溶於鹼類，在空氣中自能氧化而變

爲原來之靛藍，故得利用此種還元氧化作用以行染色，染成之色爲紫赤色。

硫靛藍之苯核上加入鹵素，烷基，烷氧基等之衍生物亦存在，均可作染料用，惟其色彩則有多少差異。

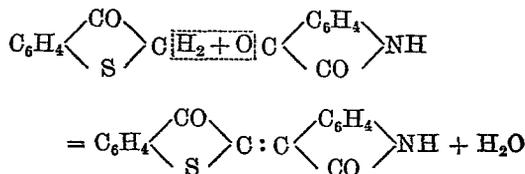
(2) 擬靛藍色素 (Indigoid colours) 靛藍爲一靛元與他一靛元結合而成；若一靛元，與靛元以外之基相結合，其縮合物亦具備染料之性質，與靛藍相似；此類色素總稱曰擬靛藍色素。今舉其一二如下：

菘藍素與鞣吡啶在鹼類溶液中縮合而生靛紅 (Indirubin) 色素。



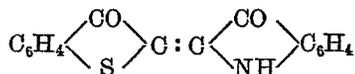
此種靛紅存在於天然靛藍中。

又菘藍素與β-羥基吡啶 (β-Oxythionaphtene) 相縮合，則成硫靛緋 (Thioindigo scarlet)。

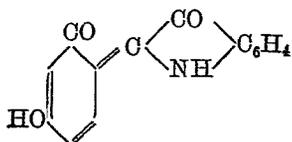


又菘藍素之氯化物反應於β-羥基吡啶，則成α-羥基吡啶α-

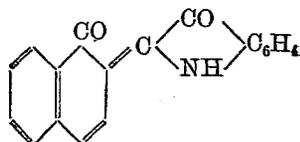
吲哚藍(α-Thionaphtene α-indol indigo) 之紫色素, 商品名之曰
汽巴紫(Ciba violet), 其構造如下:



此外, 氯化菘藍素, 菘藍素氨基苯基與萘酚, 1,3 萘二酚等酚類縮合, 能生青紫色之擬靛藍類, 其構造如次:



4-羥基-α-吲哚藍

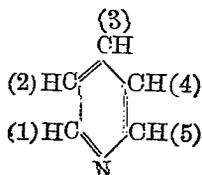


2-萘-α-吲哚藍

第二章 吡啶族

§147. 吡啶鹽基 四碳一氮所成之五節環狀體爲吡咯；五碳一氮所成之六節環狀體，亦有存在，可視爲苯之一 -CH= 爲氮所取代而成者，是曰吡啶(Pyridin)。學名一氮三烯陸圍。其組成爲 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ，生物中所含鹽基性物質，卽生物鹼類(Alkaloid)之母體也。含氮有機物乾餾之際常能生成，故存於煤焦油，骨焦油等之中。

吡啶之環，與苯環同，頗安定，不因氧化等化學作用而易於破壞，其結構式常採與苯相似之庫勒氏式



此結構式，碳之位次，對於氮而言，可得三種：(1)與(5)之位置爲 α 位，(2)與(4)爲 β 位，(3)爲 γ 位，故稱其取代物可用 1, 2.....5 等數字以區別，亦可用 α, β, γ 以命其衍生物之名。

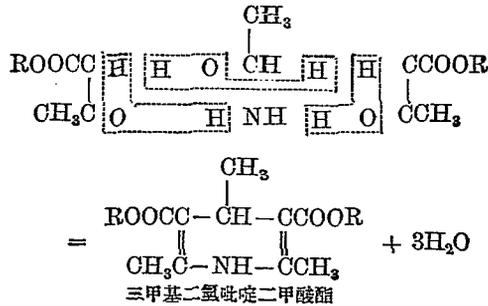


〔生成法〕(1) 乙炔在高溫時聚合，能生苯；而乙炔與氰化氫之

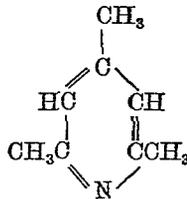
混合物通於赤熱管中，能生吡啶。



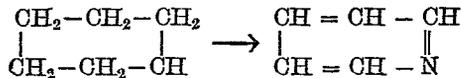
(2) β 酮羧酸酯類與醛類，氮相縮合，則生吡啶衍生物；例如丁酮(2)酸作用於乙醛，氮，則生三甲基二氫吡啶羧酸酯。



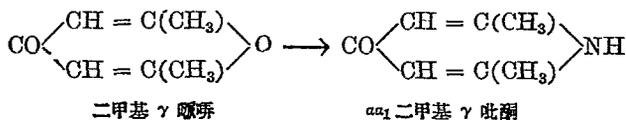
是項生成物以硝酸氧化之，則失去二原子之氫變為吡啶之環，於是鹼化之，並加熱，則失去 CO_2 變為三甲基吡啶，即



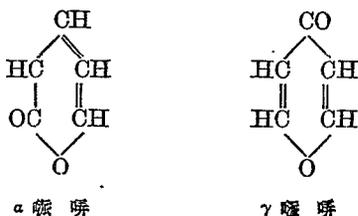
(3) 將六氫吡啶氧化時即成吡啶。



(4) 嘧啶化合物 (Pyrone compound) 與氮共熱則成嘧啶環，其氧為 NH 所代，則成羥吡啶，即吡酮化物(見下述)。



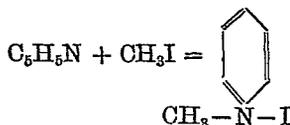
嘧啶為由五碳一氧而成之環狀體，學名二氧二烯陸圍，碳之在 α 位或 γ 位者變成酮元，其構造如次：



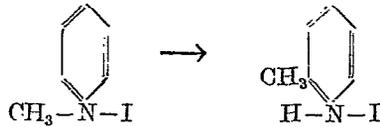
(5) 吡咯之環因種種反應得變成吡啶之環；例如吡咯與三氯甲烷或三溴甲烷及乙醇鈉共熱，則成 β 位取代鹵素之吡啶。

〔性質〕吡啶鹽基(Pyridine base)皆為無色液體，具有特殊的不快臭氣。吡啶之本體，雖能溶於水，而其高級同系物則為不溶性。與酸化合則成類似銨鹽之鹽，是曰吡啶鹽(Pyridinium salt)。又具與無機鹽類化合之性，如 $\text{HgCl}_2, \text{AuCl}_3, \text{CdCl}_2$ 等多能與之化合。

與碘化烷基能起急激之化合，變為烷基吡啶鹽。



此種烷基吡啶鹽，熱至 300° 以上，則烷基離氮而移於位 α 位或 γ 位之碳，變為吡啶之同系物，是實富有興味之反應也。



吡啶之環，對於氧化雖甚安定，而其側鏈因高錳酸鉀等之作用，變為羧基而成羧酸也無異於苯化合物。且其羧酸與石灰共熱，則失 CO_2 ，亦與苯羧酸相同。

用鈉與酒精等還元劑而還元之，則添加氫於雙鍵帶成六氫吡啶化物，遇碘化氫則更進一層還元，破壞環形而生脂肪族烴，如吡啶之成戊烷 C_5H_{12} 是。

苯核與吡啶核顯著之異點，在後者之具鹽基性，且不若苯核之易起鹵素，硝基，磺基等取代作用。

吡啶 存在於骨焦油，煤焦油中，無色液體，沸點 115° ，與鹽酸能成潮解性鹽； $\text{C}_5\text{H}_5\text{NCH}_3\text{I}$ 為熔點 117° 之晶體。其化學的性質，則已見於一般的性質矣。

吡啶之同族體中，如甲基吡啶(Picolines)，二甲基吡啶(Lutidines)，三甲基吡啶(Collidines)等，有由生物鹼類乾餾之際而生成者；如 β 甲基吡啶，因番木鱈鹼之蒸餾而生成； β 乙基吡啶，因雞那霜，木鱈鹼等之蒸餾而生成。

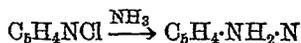
§148. 吡啶之衍生物 吡啶亦如苯類能生種種之衍生物，茲記其主要者如下：

(1) 鹵素，硝基，磺基衍生物 鹵素之取代，不若苯核之易，常以五氯化磷作用於脛衍生物而製之。

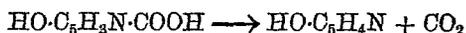
磺基取代，藉發煙硫酸之直接反應而起。

硝基取代雖亦困難，而吡啶核豫含氨基，羥基等者，比較的易於硝化。

苯核上之氨基，雖得常藉硝基之還元而生成，而吡啶核上之氨基則須以氨作用於豫含鹵素者。

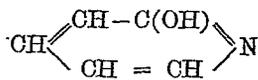


(2) 羧吡啶(Oxypyridines) 藉羧吡啶羧酸之分解而生成。

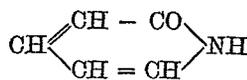


雖如酚可作為酸，而吡啶本身為鹽基，故不論與他酸或鹽基相反應，均得成鹽類。

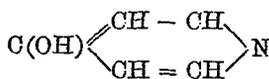
羧吡啶與酚，其最顯之異點，在 α 或 γ 羧化合物，每呈酮化合物之反應；是種酮型之化合物；曰一氮二烯陸園酮，簡稱曰吡酮(Pyridone)。



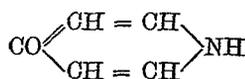
α 羧吡啶



α 吡酮



γ 羧吡啶



γ 吡酮

(3) 吡啶羧酸 (Pyridine carboxylic acids) 將吡啶同系物氧化，其側鏈變為羧基時能生成；其為何種羧酸，若既決定，則其側鏈之位次與數，可得而明，生物鹼類等之研究上常利用之。

吡啶羧酸與石灰共熱，則失 CO_2 變為吡啶；又用鈉汞齊以還元之，則失其氮而成為脂肪酸之內酯，即 $-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}=\text{}$ 原子團變而為 $-\text{C}'\text{O}-\text{O}-\text{CH}_2-$ 。又其鹼溶液與碘化烷基共熱，每變為蓆菜素(Betaine)。

吡啶羧酸之命名，有附生物鹼之名者；例如 2-吡啶羧酸以其由菸鹼而生成，故命其名曰菸鹼酸。茲舉主要之酸名及其熔點於次：

1-吡啶羧酸，即 甲基吡啶酸 (Picolinic acid)	熔點：136°
2-吡啶羧酸，即 菸鹼酸 (Nicotinic acid)	熔點：229°
3-吡啶羧酸，即 異菸鹼酸 (Isonicotinic acid)	熔點：304°
1,2-吡啶羧酸，即 喹啉酸 (Quinolinic acid)	熔點：109°
2,3-吡啶羧酸，即 金雞分酸 (Cinchomeric acid)	熔點：266°

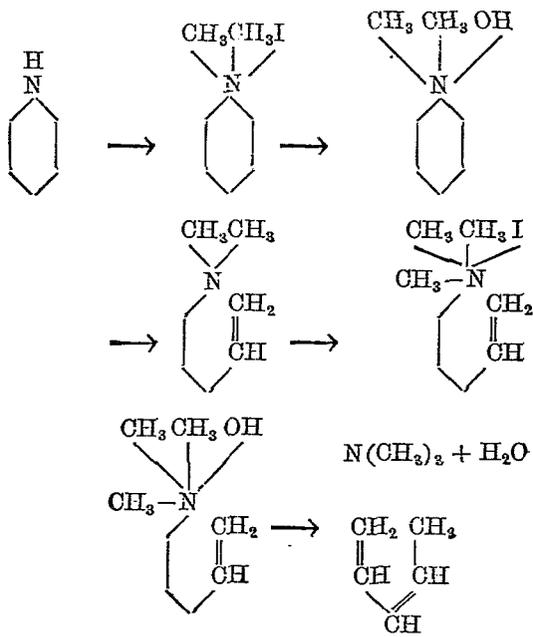
羧酸而含羥基者，即羥吡啶羧酸，藉氮之作用於吡啶羧酸(Pyridone carboxylic acid) 而生成；以其可特記者少，故略之。

(4) **加氫吡啶** (Hydropyridine) 吡啶類用鈉與醇，或電解還元以還元時，則成種種加氫化合物，而主成六氫吡啶。

六氫吡啶 (Hexahydropyridine or Piperidine) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ 藉吡啶之還元而生成；存在於胡椒之中，與胡椒酸(Peperic acid) 化合，成為所謂胡椒鹼(Peperine)。有一種之臭，為沸點 106° 之液體，能溶於水與醇。

六氫吡啶用一碘甲烷處理時，變為碘化二甲基六氫吡啶鹽；用氧化銀處理時，變為氫氧化六氫吡啶鹽，是種氫氧化物蒸餾時，失水而成戊烯(4)基二甲胺(Δ_4 -Pentenyl dimethylamine)。此種胺類更使

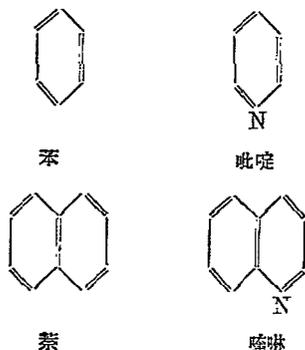
與一碘甲烷化合，再用氧化銀處理之，得再變為氫氧化物，反覆蒸餾則氮變成三甲胺而分離，於是生成全不含氮之烴。是為霍夫曼氏三甲胺分離反應，研究生物鹼類時常利用之。



戊二烯-2-4

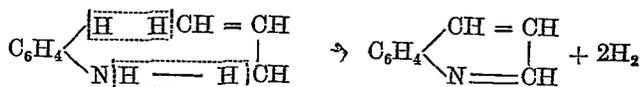
第三章 喹啉族

§149. 喹啉鹽基 喹啉 (Quinoline) 學名苯駢吡啶, 喹啉之於吡啶, 亦猶萘之於苯, 其關係恰相同; 若以萘為苯駢苯 (Benzobenzene) 則喹啉自為苯駢吡啶 (Benzopyridine), 故吡啶可視為苯環之一 $-\text{CH}=\text{}$ 以 N 取代者, 喹啉可視為萘之 α 位之一 $-\text{CH}=\text{}$ 以 N 取代者。

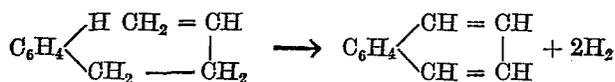


喹啉之具有如是之結構, 得自其合成法以明之。

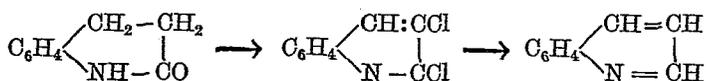
〔合成法〕(1) 喹啉得於高溫時熱丙烯基苯胺 (Allylaniline) 而生成之。



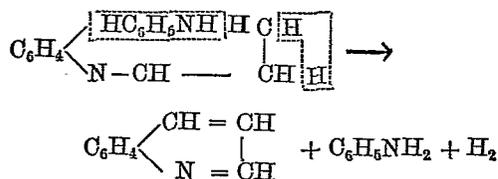
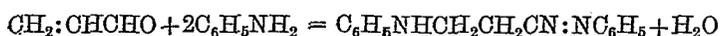
是項反應與由丁烯基苯 (Phenyl butylene) 之生成萘, 完全相同。



(2) 以五氯化磷處理苯丙酸環胺(Hydrocarbostyryl or Lactam of Amidohydrocinnamic acid) 使成二氯化物，即 α, β 二氯喹啉 (α, β -dichloroquinoline)，然後用碘化氫以還元之。



(3) 苯胺，丙三醇，硫酸三者相混，以硝基苯或砷酸為氧化劑加於其中，熱至 140° 而生成，若用甲苯胺或其他之同系物以代苯胺，則可製種種喹啉鹽基；是項反應先由丙三醇生丙烯(2)醛，此物作用於苯胺，成縮丙烯醛苯胺，然後始變為環狀。



是曰斯克洛普氏反應(Skraup's reaction)。

〔性質〕 喹啉類存在於骨油，煤焦油等之中，與生物鹼類之關係至切，故多由其氧化或蒸餾等以生成之。為有刺激臭之液體，雖難溶於水而善溶於醇醚，不論與酸與鹽基均能成鹽類，與吡啶類同。又與碘化烷基化合，則成喹啉鹽(Quinolinium salt)。對於硝酸，鉻酸雖屬安定，而遇高錳酸鉀則破壞其苯核而生吡啶羧酸。吡啶核之有側

鏈者，得藉銘酸以氧化其側鏈，而成喹啉羧酸。

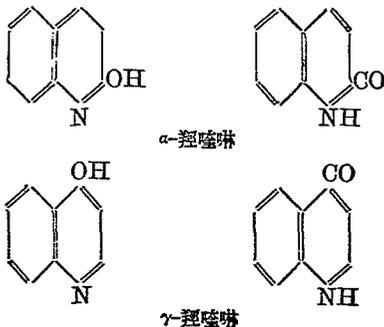
對於還元之反應，多與吡啶無異，吡啶核先添加氫而成四氫化物。

喹啉 C_9H_7N 為本族之母體，乃無色液體，折光線之力甚強，沸點為 239° ，有防腐性。富同系物，甲基喹啉共有七種異構物，其中如 α -甲基喹啉 (Quinaldine)，乃沸點 247° 之液體也。

§150. 喹啉衍生物 喹啉之同系物既多，故其衍生物亦不少；是蓋因其可取代之氫共有七個存在，且此七個之氫於喹啉核之地位亦各異故也。

(1) 鹵素，硝基，磺基等取代物 鹵素，硝基，磺基等對於喹啉之苯核可以直接取代，固屬當然，惟對於吡啶之直接取代則均多困難；故欲引入鹵素，須採間接法，如以五氯化磷作用於其羰衍生物等；又引入氨基時，不藉硝基化合物之還元而以氮作用於鹵素取代物。

(2) 羥喹啉 (Oxyquinoline) 喹啉之羥衍生物有二種，OH 在苯核上者與萘酚相似，在吡啶核上者與羥吡啶相似，即羥喹啉之中，其 α 與 γ 羥衍生物，與羥吡啶相同，亦能呈酮型之反應，故常用酮式以表示之者。



α -羥喹啉 (Carbostyrl) 由 *o*-硝基苯丙烯酸之還元而生成，熔點 199° 之晶體也。與酸及鹼類，雖均能成鹽類，惟其鹽性不安定，易為水所分解。

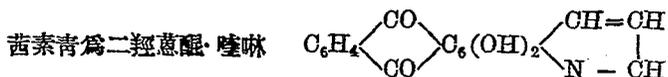
γ -羥喹啉 (Kynurine) 由生物鹼類之金雞那氧化而生成。

(3) 喹啉羧酸 (Quinoline carboxylic acids) 由烷基喹啉之氧化而生成； γ 烷基化物最易受氧化， β 種次之， α 種最難。

喹啉羧酸 亦有因用以生成之生物鹼類之名而命名者，例如 γ -喹啉羧酸，名曰雞那酸 (Cinchonic acid) 是。

(4) 加氫喹啉 喹啉或其衍生物，用鈉與酒精還元，則吡啶核先與氫四原子化合，而生四氫喹啉。是質之反應，純然若第二胺類，不起霍夫曼氏分解 (見六氫吡啶項下)。

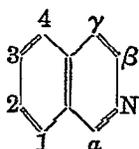
(5) 喹啉色素 喹啉衍生物，備具色素之性質者不少，茲以茜素青 (Alizarin blue) 為例，記述如下：



以丙三醇混於 β 硝基或 β 氨基茜素，與硫酸共熱而製之。為青紫色針狀晶體，熔點 270° 。

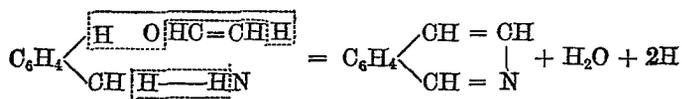
第四章 異噻啉族

§151. 異噻啉鹽基 苯核與苯核，共有二個相鄰之碳，縮合而成嘧啶，不論任何二個相鄰之碳引入縮合，其結果常相同；惟苯核與吡啶核之間，若起同樣之縮合，則生二種不同之化合物，一為 $\alpha\beta$ 位之碳縮合者，一為 $\beta\gamma$ 位之碳縮合者，前者曰噻啉，後者曰異噻啉。故異噻啉之結構式可表之如次：



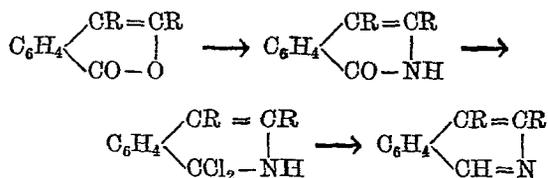
式中苯核上碳之位置，用 1, 2, 3, 4 等數字以區別，與噻啉同，吡啶核上者，則如上式以 α, β, γ 區別之。

〔生成法〕(1) 以苯甲基氨基乙醛，與硫酸共熱而製之。



(2) 內酯之式，如 $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{C} \text{R} = \text{C} \text{R} \\ | \\ \text{C} \text{O} - \text{O} \end{array}$ 者，以氨處理之，則造成環形

之氧，為亞氨基所代，而成異噻啉之酮，再以五氯化磷處理是酮，使成二氯化物，然後用碘化氫使之還元，則變為異噻啉。

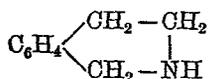


〔性質〕 喹啉爲是族之母體，其性質大致與異喹啉相似，亦存在於煤焦油中，爲與生物鹼類有密切關係之鹽基，而於鴉片鹼類爲尤甚。沸點爲 24°，與酸化合則成鹽，又與碘化烷基化合則成銨鹽，皆與喹啉無異。以高錳酸鉀氧化之，則一部分破壞苯核，變爲金雞分酸 (Cinchomeronic acid)，又一部分破壞吡啶核，生成苯二甲酸 (Phthalic acid)。

異喹啉亦能生成種種同系物，衍生物，與喹啉所生者相似。

§152. 異喹啉衍生物 羥喹啉普通可以酮式表示，羥異喹啉 (Isocarboxytril) 亦有相當於酮式之結構，如前節生成法(2)所述，以某種之內酯作用於氮而生成之。具有酮型者，得命名之曰異喹啉 (Isoquinolone)。

異喹啉或其衍生物，用錫與鹽酸，或鈉與酒精等以還元時，則錫四原子加於吡啶核，成爲四錫異喹啉，



是質爲強鹽基，能自空氣中吸收二氧化碳。

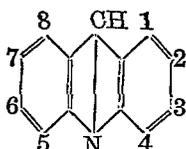
此外由異喹啉以生成羧酸或其他之衍生物，均與喹啉無異。

異喹啉亦能生成種種色素，例如異喹啉與 α-甲基喹啉相混，使之

作用於三氯甲苯 $C_6H_5CCl_3$ 則生赤色之色素名曰喹啉紅(Quinoline red)。

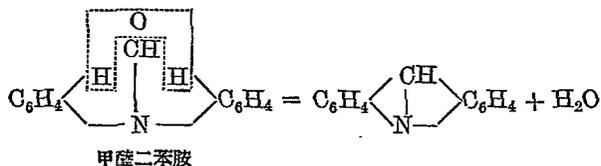
第五章 吡啶族及其他之雜環狀體

§153. 吡啶 (Acridine) 吡啶學名兩苯駢吡啶，為與蔥相當之雜環狀體，即蔥之中央之一 $-\text{CH}=\text{}$ 為 N 所代而成者也；其結構式如下：

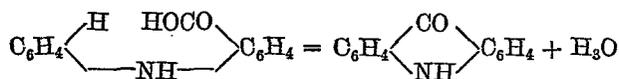


觀上記結構，可知吡啶，不外一個吡啶核，於其 α, β 位，縮合二苯核而成之化合物；區別碳之位置用 1, 2, 3, ……8 數字，中央之碳稱曰中位 (Meso)。

〔生成法〕(1) 醴二苯胺與如二氯化鋅之脫水劑共熱而使縮合。



(2) 中位羥吡啶，即吡啶酮 (Acridone)，用硫酸脫苯基(鄰)氨基苯甲酸之水而製之。



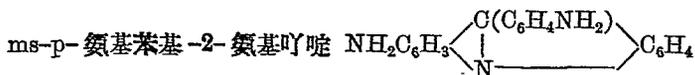
〔性質〕吡啶族，普通均為甚安定之化合物，鹽基性雖較弱於喹啉，

異喹啉，而與碘化烷基化合變為碘化烷基吡啶鹽 (Alkylacridium iodide)。是族之母體吡啶 $C_{12}H_9N$ ，存在於煤焦油中，固體，熔點 110° ，有昇華性，其溶液發青色之螢光。氧化之時破壞一方之苯環變為喹啉二羧酸，即吡啶酸 (Acridic acid)。

吡啶 (Acridone) $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown NH \end{matrix} C_6H_4$ 如生成法所述，由苯基鄰

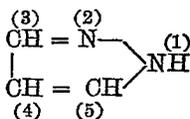
氨基苯甲酸之脫水而生成。熔點 354° 之固體也。

吡啶之結構與蔥類似，而生成色素之性質等亦相類似；例如

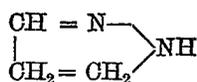


之鹽，為黃色色素，染於動物纖維，色極美麗。其溶液呈赤色，發黃綠色之螢光。此外為他種氨基化合物，可以為色素者尚多。

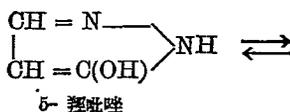
§154. 其他之含氮雜環狀體 含有二氮之五節環狀體，有吡唑 (Pyrazole)，學名二氮二烯伍圈。吡唑之還元物有二氫吡唑 (Pyrazoline)，吡唑之羥衍生物而具酮型者有吡唑酮 (Pyrazolone)。茲記三者之構造式如下：



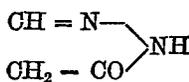
吡 唑



二 氮 吡 唑



5- 羥吡 唑



5- 吡 唑 酮

第六章 生物鹼類

§155. 生物鹼之意義 含氮鹽基之存於生物界者，自古以來泛稱曰生物鹼類 (Alkaloids)；是類化合物之結構，隨有機化學之發達，漸臻明顯，因知有為純粹屬於脂肪族者，亦有屬於芳香族者，遂將此類化合物由生物鹼類刪除，而各隸於所屬之族類；僅就吡啶，喹啉，異喹啉等雜環狀體之衍生物而能得諸生物界之鹽基，稱曰生物鹼類。

生物鹼類大都存在於植物之果實，種子，皮，葉之中，且多與蘋果酸，鞣酸等酸化合；可用稀鹽酸或稀硫酸由其中抽出之。抽出液為生物鹼類之鹽酸鹽或硫酸鹽溶液，加入鹼類則生物鹼類沈澱而析出。生物鹼類含碳，氫，氮，氧者，大都為固體，而無揮發性；其不含氧而僅含碳氫氮三元素者，多為液體而有揮發性；如毒人參鹼，菸鹼是。難溶於水，而善溶於酒精；呈強鹼性反應；為轉偏極面性體，且多左旋體。與酸化合而能變成一種銨鹽者，有與四氯化鉑形成複鹽之性。

生物鹼類之水溶液（或其鹽之水溶液）加入磷鉬酸，鞣酸，苦味酸，碘化汞鉀等，則生物鹼類，均能沈澱；又遇氯水，溴水，硝酸，濃硫酸等有呈種種色反應之性。

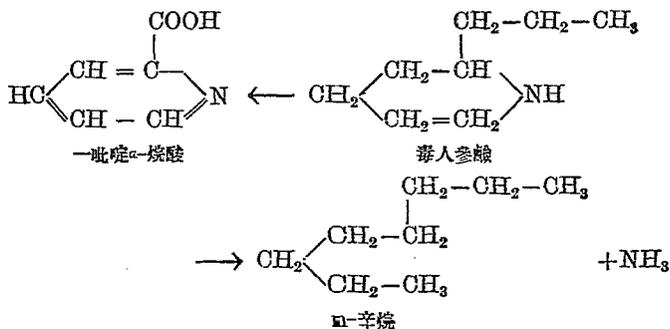
生植物鹼類大都能呈強烈的生理作用，且多具劇毒。

§156. 吡啶族生物鹼類 生物鹼類之含有吡啶核，且可視為吡啶之衍生物者，略舉於下：

(1) 毒人參鹼 (Coniine) $C_8H_{17}N$ 存於毒人參 *Conium macula-*

tum) 之種子中, 右旋性之無色液體, 沸點 167°, 有麻醉臭, 具猛毒。稍能溶於水之一酸鹽基也, 其鹽善溶於水。

以碘化氫還元之, 則失去氮變為 n-辛烷, 氧化時變為吡啶 α-羧酸, 故可知其結構式為 α n-丙基六氫吡啶。

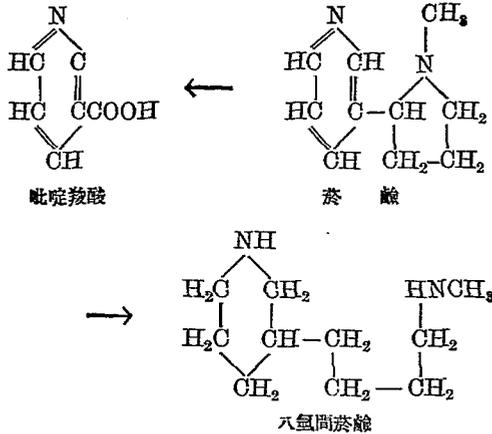


(2) 菸鹼 (Nicotine) $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$ 存於菸草 (Nicotiana tabacum) 之葉中, 常與蘋果酸等有機酸化合; 其含有量雖隨菸草之品質而不定, 乾燥葉中平均含 0.8%, 品質愈壞, 含量愈多。菸鹼乃無色液體, 沸點 246°, 為左旋體, 善溶於水, 有一種刺激性之臭, 及可燃性之味, 具猛毒。

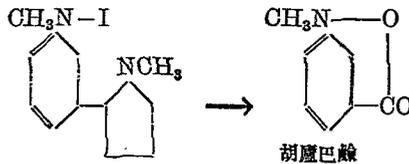
用弱氧化劑氧化菸鹼時, 失卻氮四原子變為吡啶基甲基吡咯是曰減氮菸鹼 (Nicotyrine)。若用強氧化劑氧化時吡咯核被破壞, 變為 β-吡啶羧酸。

用鈉與酒精將菸鹼還元時, 吡咯之環開放, 變為 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NHCH}_3$, 吡啶環與之共變為六氫吡啶之環, 生成八氫 (間) 菸鹼 (Octahydro-metanicotine), 其上之六氫吡啶之 β 位, 具

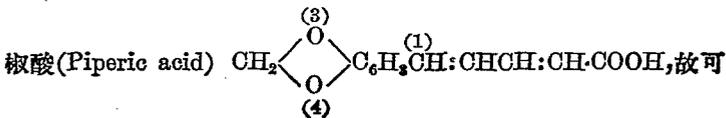
有上述之甲氨基丁基。由是可知吡咯核之 α 位與吡啶核之 β 位相結合。



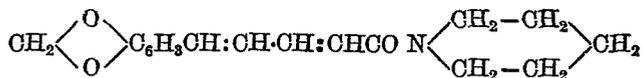
菸鹼之吡啶核上之氮，與一碘甲烷結合者，氧化時生成菸鹼酸 (Nicotinic acid) 之內酯 (Betaine)，是曰胡蘆巴鹼 (Trigonelline)，亦自然界常見植物鹼類之一種也。



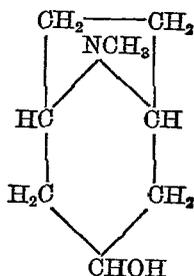
(3) 胡椒鹼 (Piperine) $C_{17}H_{19}NO_2$ 存於胡椒類 (Piper nigrum) 之果實中，因其與酒精加里共熱時，能成六氫吡啶與不飽芳香酸之胡椒酸 (Piperic acid)



明其結構如次：熔點 128°，遇濃硫酸變暗赤色。

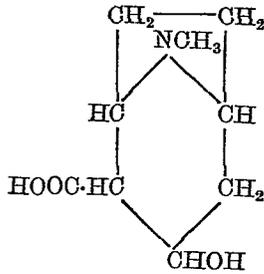


§157. 顛茄醇族生物鹼類 本族之生物鹼類，皆可作為鹽基性化合物顛茄醇(Tropine)之衍生物，故有是名。顛茄醇為複環狀體，乃 n-甲基 γ 羥六氫吡啶之 α, α₁ 位之碳結合於 -CH₂CH₂- 者，其結構可用下表表之：



是為一種第二醇類，故與酸結合有形成酯類之性。是項鹽基性酯類，總稱曰顛茄醇酯 (Tropeine)，生物鹼類中之古柯鹼 (Cocaine) 顛茄鹼 (Atropine)，鬧羊花鹼 (Hyoscyamine) 等，皆顛茄醇酯也。

顛茄醇為晶體，熔點 62°，除上述之顛茄醇酯外，復能生成種種衍生物，例如 l-莨菪酸 (l-Eegonine)，即 l-古柯鹼分解生成物之一，為顛茄醇羧酸，熔點 205°，普通含結晶水一分子而結晶，其結構式如次：

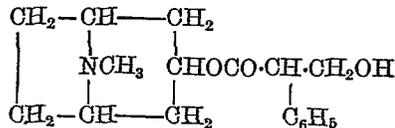


顛茄醇族之主要生物鹼類，茲述之如下：

(1) 顛茄鹼 (Atropine) $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3$ 此種鹼類見於植物 *Atropa belladonna* 中，雖屬自然界之產物，而為旋光體，實即 (d+l)-阿托品鹼 (d+l- Hyoscyamine) 也。l-阿托品鹼存於阿托品 (*Hyoscyamus niger*) 中。

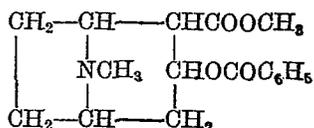
顛茄鹼具猛毒，其溶液注入眼中有擴大瞳孔之性，醫術上常使用之。

顛茄鹼與鹽酸或重土水共熱，則成 i-顛茄醇及 (d+l)-顛茄酸 (d+l- Tropanic acid) $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$ ，故其結構應如下式：



(2) l-古柯鹼 (Cocaine) $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ 存於古柯葉 (Coca-leaves) 中，乃古柯生物鹼類 (Coca-alkaloid) 之一種，晶體，熔點 98° ，殆不溶於水，惟其鹽酸鹽則善溶解，有局部麻醉之生理作用。以之與水共煮

至沸，則成苯甲醯萌發酸(Benzoyl ecgonine)與甲醇；以鹽酸處理之，分解為萌發酸，苯甲酸及甲醇；據此諸反應可知其結構應為苯甲醯萌發酸之甲基酯。



顛茄古柯鹼(Tropa-cocaine)為古柯植物鹼類之一，亦顛茄醇之苯甲醯衍生物也。

§158. 喹啉族生物鹼類 本族生物鹼類有存於雞那皮(Cinchona-bark)中之雞那鹽基，如雞那霜(Quinine)，金雞那霜(Cinchonine)，有存於番木鱈(Strychnos nux vomica)中之番木鱈鹽基，如番木鱈鹼(Strychnine)木鱈鹼(Brucine)等。

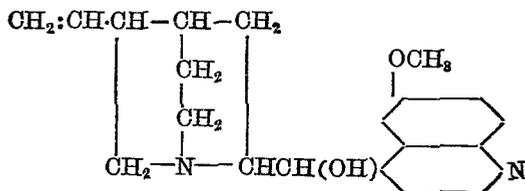
(1)雞那霜(Quinine) $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ 亦名治瘧鹼，用稀硫酸由雞那皮中浸出，以再結晶法精製；或用石灰處理雞那皮以遊離鹽基後，用石油苯抽出之。其抽出液中加過剩之稀硫酸，雞那霜變為酸性硫酸鹽而成水溶液，然後用碳酸鈉以中和過剩之硫酸，冷卻後用使硫酸雞那霜結晶之法製出之。

雞那霜為絹絲狀之針狀晶體，含結晶水三分子， 173° 時熔融；乃二酸鹽基，味苦，具鹼性；其硫酸溶液發青色螢光。市售品為硫酸鹽 $(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 或鹽酸鹽 $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 為治瘧之特效藥。硫酸雞那霜之醋酸溶液加碘酞時能生具有 $(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{HI} \cdot \text{I}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 組成之化合物是曰蘇刺帕次化物

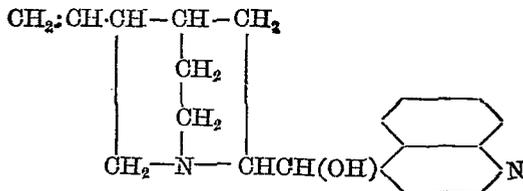
(Herapathite) ——以發明家赫刺帕次(Dr. Herapath)得名——為綠色板狀晶體，並有金黃色光澤。

(2)金雞那霜 (Cinchonine) $C_{19}H_{22}N_2O$ 此種生物鹼類亦存於雞那皮中，由酒精中結成白色柱狀之晶，能昇華而變為針狀，熔點 265° 。生理的作用與雞那霜同，惟較弱耳。

雞那霜與金雞那霜其結構全相同，茲示之如次：

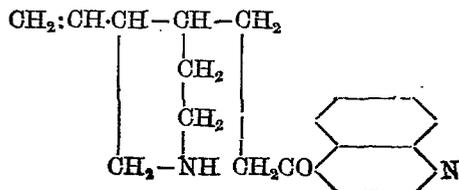


雞那霜



金雞那霜

金雞那霜與稀醋酸沸煮過久則六氫吡啶之環破裂，同時變成第二醇基及酮基，生成有劇毒之金雞毒素 (Cinchotoxine)，是乃至富興味之事實也。



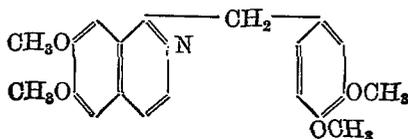
雞那霜亦能起同樣之變化。金雞毒素之熔點為 59°。

(3) 番木鱈鹼 (Strychnine) $C_{21}H_{22}N_2O_2$ 此種生物鹼類與木鱈鹼 (Brucine) $C_{21}H_{20}(OCH_3)_2N_2O_2$ 同存於番木鱈 (Strychnos nuxvomica) 之種子中。番木鱈鹼為不飽一酸鹽基，呈鹼性反應，毒性頗猛烈，味苦，284° 時熔融。木鱈鹼之熔點為 178°，其毒性較弱於番木鱈鹼。結構尚未能充分明瞭，惟知木鱈鹼為番木鱈鹼之甲氧基 (Methoxy) 衍生物。

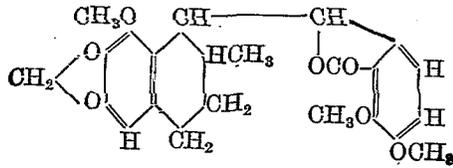
§159. 異喹啉族生物鹼類 是族生物鹼類，最主要者為鴉片鹽基 (Opium base)，鴉片中，自嗎啡始，含有多種生物鹼類；均為異喹啉之衍生物，惟嗎啡之結構，尚未十分明瞭。

(1) 嗎啡 (Morphine) $C_{17}H_{17}NO(OH)_2 \cdot H_2O$ 嗎啡亦名罌粟鹼，在鴉片中約占 12%，由酒精結成柱狀小晶體，味苦，為一酸鹽基，呈鹼性，其鹽酸鹽含結晶水三分子，結成絹絲狀晶。醫藥上用作麻醉劑，乃吾人所熟知者也。用一碘甲烷或硫酸甲烷以烷化之，則成科丁 (Codein) ——亦名甲基罌粟鹼 (Methyl morphine)—— $C_{17}H_{17}NO(OCH_3)OH$ ，亦為鴉片生物鹼類之一，其熔點為 150°。

鴉片植物鹼類中，其結構之已明者有二十碳罌粟鹼 (Papaverine) $C_{20}H_{21}NO_4$ 廿二碳罌粟鹼 (Narcotine) $C_{22}H_{23}NO_7$ 等，其熔點前者為 148°，後者為 176°，其結構式如次：



二十碳罌粟鹼



廿一環糖栗糖

中華民國二十六年十二月
初版

(54429)

有機化學精義一冊

每冊實價國幣壹元伍角
外埠酌加運費匯費

原著者 松井元與

譯述者 薛德炯

發行人 王雲五
上海河南路

印刷所 商務印書館
上海河南路

發行所 商務印書館
上海及各埠

版 翻
權 印
所 必
有 究

(本書校對者 逕)

